

П. И. ЗУБОВ, З. И. ЖУРКИНА и член-корреспондент АН СССР В. А. КАРГИН

СТРОЕНИЕ СТУДНЕЙ ПОЛУЧЕНИЕ ГЛОБУЛЯРНОЙ ЖЕЛАТИНЫ

Из изучения механических свойств студней желатины вытекает, что высококонцентрированные студни ведут себя как упруго-вязкие системы с типичными для них релаксационными явлениями.

Нами (1, 2) показано, что при переходе от концентрированных студней к разбавленным происходит изменение релаксационной картины. Так, уже 20% студень желатины при деформации на частотном приборе (3) не обнаруживает зависимости величины деформации от скорости деформации в интервале от 1 до 1000 колебаний в минуту.

Следовательно, время релаксации такого студня очень мало; этот факт указывает на отсутствие перемещения цепных молекул друг относительно друга, ибо перемещение больших молекул в вязкой среде неизбежно связано с появлением больших периодов релаксации. Из отсутствия перемещения цепных молекул мы можем сделать заключение также о наличии в студнеобразных системах прочных локальных связей, возникающих между цепями полимера.

Известно, что образование структуры студня возможно уже из 1% растворов. Образование подобных связей естественно ожидать и в более разбавленных растворах.

Вообще образование связей может происходить как между различными цепями, так и между полярными группами в пределах одной гибкой цепной молекулы. Количество связей одного и другого типа (межмолекулярных и внутримолекулярных) определяется лишь вероятностью встречи полярных групп, находящихся в разных и одних и тех же цепях. Вероятность образования межмолекулярных связей быстро убывает с уменьшением концентрации раствора, в то время как образование внутримолекулярных связей не зависит от концентрации. Следовательно, в очень разбавленных растворах вместо межмолекулярного взаимодействия, наблюдающегося при образовании сетки студня, должно иметь место лишь внутримолекулярное взаимодействие в пределах одной или нескольких молекул. Иными словами, в предельно разбавленных растворах при соответствующих условиях мы можем ожидать образования глобулярных структур. Образование таких структур должно сказаться на свойствах самого полимера, в первую очередь, на его растворимости.

Полярные группы белка будут взаимно связаны в образующейся глобуле и уже не смогут образовывать связей между ними. Следовательно, глобулярные элементы должны растворяться в холодной воде. Это предположение нами было экспериментально проверено.

Обычным путем (1, 2) был получен 0,2% раствор желатины и охлажден до температуры 5°, затем раствор при этой температуре выпаривался под вакуумом до полного удаления воды. Полученная таким пу-

тем желатина обнаружила, в отличие от обычной желатины, растворяющейся выше 30°, способность к постепенному растворению в холодной воде (10—15°). При нагревании 2—3% раствора этой желатины до 20—22° наблюдается быстрый переход раствора в студнеобразное состояние. Очевидно, при этой температуре средняя продолжительность жизни для связи между полярными группами уже сравнительно невелика, и связи могут распадаться и возникать вновь. При этом из-за высокой концентрации раствора количество возникающих межмолекулярных связей будет превышать количество внутримолекулярных, что и приведет к застудневанию раствора. При низкой температуре растворы застудневают очень медленно.

Нами была изучена температурная зависимость вязкости растворов глобулярной желатины. При этом установлено, что во всех случаях имеет место отрицательный температурный коэффициент вязкости. Из этого можно заключить, что глобулы желатины представляют собой не отдельные молекулы, а частицы или агрегаты молекул, разрушающиеся при повышении температуры.

Таким образом, каждая молекула является своеобразной микромоделью студня, а само явление образования глобулярной желатины можно рассматривать как процесс «микростудневания» цепей. Тот факт, что раствор глобулярной желатины при нагревании до 20—22° переходит в студнеобразное состояние, свидетельствует о слабой прочности глобул, а следовательно, и слабой энергии внутримолекулярного взаимодействия.

Наибольшей устойчивостью глобулы обладают при низких температурах, но и при этих условиях они очень чувствительны к химическим воздействиям, что подтверждается, в частности, тем, что кривые электрохимического титрования, полученные нами методом стеклянного электрода, совершенно идентичны как у обычной, так и глобулярной желатины.

Устойчивость глобул можно повысить путем дублирования глобулярных растворов. Такие опыты нами были проведены; растворы желатины перед выпариванием обрабатывались хиноном. После такой обработки мы получали незастудневающую желатину с очень небольшим температурным коэффициентом вязкости.

В табл. I приводятся сравнительные данные по температурной зависимости относительной вязкости 0,8% раствора незадубленной желатины и желатины, задубленной 5% хинона (по отношению к весу желатины).

Хинон вводился в раствор, как и ранее (1, 2), в виде спиртового раствора.

Таблица I

Состояние желатины	Температура в °C								
	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Задубленная	1,20	1,10	0,94	0,55	0,44	0,34	0,32	0,3	0,3
Незадубленная	—	—	4,37	1,77	1,73	0,47	0,44	0,4	0,4

Из табл. I видно, что относительная вязкость задубленной желатины при повышении температуры от 10 до 50° уменьшилась лишь в 4 раза, что свидетельствует о слабом взаимодействии между частицами, ибо величина уменьшения вязкости в этом температурном интервале

почти сравнима с уменьшением вязкости воды (вязкость воды уменьшается более, чем в 2 раза).

Что касается незадубленной желатины, то ее вязкость до 20° в нашем вискозиметре не могла быть измерена; в интервале температур от 20 до 50° вязкость незадубленной желатины уменьшается, как это видно из таблицы, больше чем в 10 раз.

Следует указать, что измерение вязкости производилось: незадубленной желатины через 24 часа, а задубленной — через 48 час. после приготовления раствора, потому что 0,8% раствор незадубленной желатины через 48 час. переходил в студнеобразное состояние.

Считаем необходимым отметить, что эти данные находятся в противоречии с утверждениями С. М. Липатова (4) и Д. Л. Талмуда (5) о том, что взаимодействие между цепями и внутри цепи определяется гидрофобными участками. В самом деле, если бы это утверждение соответствовало действительности, то после дубления вязкость желатиновых растворов должна не уменьшаться, а расти, ибо дубление связано с блокировкой полярных групп и увеличением гидрофобных участков цепных молекул.

З а к л ю ч е н и е

Из изложенного явствует, что получение глобулярных структур из линейных высокополимеров на желатине воспроизводится без химического воздействия на систему, а лишь при помощи охлаждения разбавленных растворов и удаления из них под вакуумом растворителя.

Глобулы желатины, получающиеся таким путем, представляют собой слабо устойчивые агрегаты цепей, легко распадающиеся при нагревании. Для повышения устойчивости глобул требуется введение новых, более прочных связей, создаваемых при дублении.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
9 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. И. Зубов, З. Н. Журкина и В. А. Каргин, Коллоидн. журн., 2, 109 (1947). ² П. И. Зубов, З. Н. Журкина и В. А. Каргин, Коллоидн. журн., 5, 367 (1947). ³ А. Александров и Ю. Лазуркин, ЖТФ, 1249 (1939). ⁴ С. М. Липатов, Физико-химия коллоидов, 1948. ⁵ Д. Л. Талмуд, Советские сообщения по белку АН СССР, 18, 1948.