

Г. И. КУТЯНИН

СВАРИВАНИЕ СУХОГО КОЛЛАГЕНА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 XI 1951)

Начальная температура сваривания коллагена дермы в воде является характерным показателем термостойкости обводненной кожи, зависящим от интенсивности «сшивания» белковых цепей при дублении. Явление сваривания состоит в самопроизвольном укорачивании коллагеновых волокон вдоль их оси при достижении определенной температуры. Вместе с укорачиванием волокон происходит сокращение размеров и всего образца дермы, подвергаемого нагреванию.

Современные знания о структуре белков позволяют рассматривать процесс сваривания коллагена как следствие частичного разрыва связей между отдельными белковыми цепями, в результате которого облегчается переход относительно вытянутых цепей в новое сокращенное и более изогнутое состояние. Этот переход совершается под действием внутрицепочечных сил в тот момент, когда взаимодействие между цепями ослаблено тепловым движением и становится неспособным противодействовать этим силам, стремящимся придать цепочечным молекулам термодинамически наиболее вероятную изогнутую форму. Наиболее полно явление сваривания обводненного коллагена описано А. Н. Михайловым (1).

Опытами автора * установлено, что сухой коллаген как в недубленном, так и выдубленном состоянии также способен свариваться. Эффект, аналогичный свариванию обводненного коллагена недубленной дермы, происходящий при температуре около 70°, для полностью обезвоженного состояния его достигается лишь при температуре около 210°, которая и характеризует его термическую устойчивость. Разность в 140°, очевидно, соответствует различию в интенсивности межмолекулярного (межцепочечного) взаимодействия в структуре обезвоженного и обводненного состояний недубленного коллагена.

Для получения данных, характеризующих поведение коллагена при нагревании в сухом состоянии, нами был применен прибор (конструкции Федорова) для определения температуры сваривания обводненной кожи (2). Разница состояла лишь в том, что полоска кожи, укрепленная в приборе и находящаяся под постоянным натяжением груза в 5 г, опускалась не в стакан с водой, а в железный цилиндр с расплавленным легкоплавким сплавом (типа сплава Вуда). Цилиндр со сплавом нагревали со скоростью 3—4° в минуту и по движению стрелки прибора через определенные интервалы температуры отмечали величину усадки длины образца в единицах шкалы прибора. По полученным данным строились кривые усадки дубленного и недубленного коллагена при нагре-

* Сообщение автора на конференции по белку в АН СССР 21 XII 1950 г.

вании в пределах от 80 до 260°. При этом была обнаружена удивительная близость температур, в пределах которых наблюдается явление сваривания сухого коллагена как в недубленном, так и выдубленном состоянии, несмотря на то, что температуры сваривания исследованных образцов в обводненном состоянии резко отличались друг от друга.

Для выяснения влияния дубления на термостойкость сухого коллагена были поставлены опыты на образцах дермы одной и той же (коровьей) шкуры. Образцы были вырезаны из небольшого однородного куска нейтральной дермы, подготовленной к дублению. Одна параллельная группа образцов была испытана до дубления, а две другие — в вы-

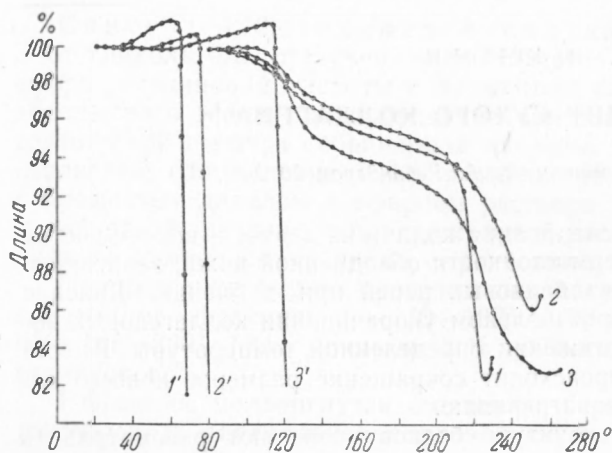


Рис. 1. Кривые усадки длины образцов коллагена при нагревании их в безводном (1, 2, 3) и обводненном (1', 2', 3') состояниях. 1 и 1' — недубленный коллаген; 2 и 2' — коллаген, выдубленный растительными танидами; 3 и 3' — коллаген, выдубленный основными солями хрома

цов недубленного коллагена и выдубленных растительными танидами производилось в воде, а выдубленных хромовыми солями — в глицерине.

Рассмотрение полученных кривых показывает, что дубление как растительными танидами, так и солями хрома в особенности приводит к резкому возрастанию температуры сваривания обводненного коллагена. В первом случае повышение температуры сваривания составляет 12°, а во втором 51°. В то же время при сваривании в сухом состоянии независимо от вида дубления отсутствует какая-либо заметная разница в температуре, при которой начинается резкое сокращение длины образцов. Все кривые усадки сухого коллагена имеют аналогичную форму. Наличие первого перегиба обусловлено усадкой, связанной с постепенным удалением остатков влаги из воздушно-сухих образцов, которое заканчивается при температуре около 170°. Дальнейшее нагревание приводит к резкой усадке, которая начинается во всех случаях при температуре около 210°. Некоторое различие в кривых наблюдается лишь при температуре, при которой сваривание (усадка) заканчивается и начинается удлинение образцов (текучесть), сопровождающееся термическим разложением коллагена. Эта область перехода, соответствующая минимуму на кривых, кажется, находится в зависимости от интенсивности дубления. Раньше всего она появляется у недубленного коллагена, затем у выдубленного растительными танидами и позднее всех у коллагена, выдубленного солями хрома.

Таким образом, рассмотрение кривых усадки приводит к выводу, что дубление не оказывает влияния на термостойкость абсолютно сухого

дубленном состоянии. Дубление производилось растительными танидами (экстрактом древесины дуба) и основными солями хрома. На рис. 1 изображены кривые усадки длины (в среднем по группе) приготовленных образцов при сваривании их в сухом состоянии в металлическом сплаве.

Для сравнения приведены кривые усадки длины таких же образцов при сваривании их в обводненном состоянии. Последние кривые изображены на рисунке неполностью. В обоих случаях величина усадки выражена в процентах от начальной длины образцов. Сваривание обводненных образ-

коллагена. Следовательно, поперечные связи, образующиеся между полипептидными цепями коллагена в процессе дубления, обуславливают только гидротермическую устойчивость кожи, т. е. стойкость ее к одно-временному действию воды и тепла. Чем более прочные и водоустойчивые связи образуются между белковыми цепями при дублении, тем выше термостойкость обводненного коллагена. Термическая же устойчивость безводного коллагена этими поперечными связями не обусловлена, так как температурная область сваривания его одинакова как до, так и после дубления.

Очевидно, что за термическую устойчивость в этом случае ответственны одни и те же межцепочечные связи, содержащиеся и в дубленном и недубленном коллагене. Так как различие в термостойкости обводненного и безводного коллагена может быть объяснено только за счет тех поперечных связей, которые не устойчивы к действию воды, т. е. электрoвалентных и, возможно, водородных связей, то, повидимому, эти связи и являются ответственными за отсутствие различия в температуре сваривания безводного дубленного и недубленного коллагена. Такое своеобразное поведение сухого коллагена указывает на то, что молекулы дубителя образуют в процессе дубления лишь весьма ограниченное число поперечных связей между смежными полипептидными цепями коллагена. Вероятность образования при дублении лишь ограниченного числа поперечных связей подчеркивалось ранее С. И. Соколовым (3).

Эти связи создаются, вероятно, между активными группами тех участков соседних цепей, которые входят в неупорядоченные области структуры коллагена, тогда как участки цепей с упорядоченным расположением остаются неизменными. Поэтому в образовавшейся сравнительно редкой пространственной сетке дубленного коллагена значительные участки цепей между поперечными связями сохраняют свойства первоначальных цепочечных молекул. Взаимодействие этих участков с такими же участками соседних цепей осуществляется, главным образом, через водородные и электрoвалентные связи, а поэтому интенсивность взаимодействия цепей в значительной степени зависит от содержания влаги.

В обводненном коллагене эти связи ослаблены и взаимодействие цепочечных молекул определяется поперечными связями, образованными дубящим веществом. Наоборот, при удалении воды взаимодействие участков между поперечными связями усиливается за счет восстановления разрушенных или ослабленных влагой водородных и электрoвалентных связей. Возникающие более короткие участки цепей между этими связями оказываются поэтому в кинетическом отношении совершенно одинаковыми как в дубленном, так и недубленном коллагене. В обоих случаях цепи становятся одинаково жесткими. Это и обуславливает независимость температурной области сваривания сухого коллагена от дубления.

Представление об образовании при дублении редкой пространственной сетки с участками цепей, обладающими свойствами первоначальных цепочечных молекул, находится в полном согласии с изменениями химических и физико-механических свойств коллагена в процессе дубления. В то же время это представление позволяет понять ряд трудно объяснимых фактов, установленных с помощью рентгенографии и при изучении гидратации дубленного и недубленного коллагена. В частности, становится понятным сохранение после дубления основных интерференций, отмечаемых на рентгенограммах коллагена, а также аналогичное изменение рентгеновской картины дубленного и недубленного коллагена при размачивании.

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о возможности рассмотрения явления сваривания коллагена с точки зрения представлений, развиваемых В. А. Каргиным и его сотрудниками (4, 5). В свете этих представлений сваривание коллагена является частным

случае общего явления изменения физического состояния высокомолекулярных веществ в зависимости от температуры. Очевидно, что температура сваривания безводного коллагена тождественна температуре размягчения, или температуре застеклования T_g типичных высокополимеров. Так же как и T_g , температура сваривания безводного коллагена зависит не от молекулярного веса, а от особенностей кинетически подвижных участков цепи или изгибаемых отрезков — сегментов. Понижение термостойкости коллагена при увлажнении аналогично сдвигу T_g в область более низких температур при введении в полимер пластификатов.

Температура, аналогичная T_f высокополимеров, вследствие высокой жесткости цепей безводного коллагена, очевидно, лежит в непосредственной близости от температуры сваривания и, вероятно, совпадает с началом текучести (удлинения образцов) и разложения белка. Как показывают кривые рис. 1, величина этой температуры, повидимому, находится в прямой зависимости от интенсивности «сшивания» полипептидных цепей при дублении, или, иначе говоря, от увеличения молекулярного веса, что оправдывает сравнение этой характерной температуры с T_f высокополимеров.

Отличие в поведении коллагена при высокой температуре от других высокомолекулярных веществ обусловлено особенностями строения его цепей, содержащих большое число полярных групп. Вследствие этого происходящие при повышенной температуре изменения физических свойств сопровождаются и химическими изменениями коллагена, что и является причиной неполной обратимости явления сваривания.

Автор благодарит акад. П. А. Ребиндера и проф. А. Н. Михайлова за интерес к работе и ценные замечания.

Поступило
14 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, 1949.
² Всесоюзный единый метод исследования в кож. производстве (ВЕМ), Физико-механич. анализ кожи, 1935, стр. 52. ³ С. И. Соколов, Сборн. Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления, 1941, стр. 3. ⁴ В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ДАН, 52, 2 (1948). ⁵ В. А. Каргин и Г. И. Соколова, ЖФХ, 23, в. 5, 530 (1949).