

УДК 541.64:539.199:547.962.94

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИБРОИНА ПРИ РАСТВОРЕНИИ ЕГО В ГЕКСАФТОРИЗОПРОПАНОЛЕ

© 2005 г. Е. С. Сашина*, Н. П. Новоселов*, D. Vorbach**, F. Meister**

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна
191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

**Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstrasse 97 Rudolstadt D-07407

Поступила в редакцию 11.11.2004 г.

Принята в печать 25.05.2005 г.

Методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, сканирующей калориметрии изучены конформационные переходы фиброна природного шелка Bombyx mori при регенерации из растворов неорганических и органических растворителей: водного раствора бромида лития, гексафторизопропанола, N-метилморфолин-N-оксида. Обнаружено, что природа растворителя оказывает меньшее влияние на формирование надмолекулярного порядка, чем термообработка и обработка полярными органическими жидкостями, что показано на примере растворов в гексафторизопропаноле.

Природные полимеры (целлюлоза, фиброн и другие) используются человечеством многие века. Ученые ищут новые формы и возможности переработки этих волокон, в том числе отходов, с целью повторного применения. Так, из отходов шелкопроизводства через получение концентрированных растворов природного полимера фиброна можно вторично производить волокна и пленки с ценными потребительскими и биомедицинскими свойствами.

Получение пригодных для формования растворов фиброна шелка является непростой задачей. Ввиду особенностей молекулярного и надмолекулярного строения фиброна, высокой ММ полимера (до 3.5×10^5) очень немногие растворители пригодны для получения растворов. Известно, что фиброн растворяется в концентрированных водных растворах ряда неорганических солей: LiBr, LiCN, NaSCN, ZnCl₂, LiCNS, CuCl₂, Ca(CNS)₂, в медноаммиачном растворе (CuSO₄ + NH₄OH), в водных растворах фосфорной и других кислот. Органических растворителей фиброна известно очень мало. Фирмой "Du Pont" предложен способ растворения фиброна в гексафторизопропаноле [1]. Согласно этому способу, предварительно активированный фиброн растворяется до 30 мас. % без существенного измене-

ния ММ полимера, что важно для технологии его переработки. Нами показано, что фиброн растворяется также в N-метилморфолин-N-оксиде и в смесях на его основе [2], при этом можно достичь достаточно высоких концентраций полимера в растворе.

Регенерация полимера из раствора осуществляется путем испарения растворителя или осаждением полимера в нерастворитель. Можно полагать, что природа растворителя и совокупность химических и других факторов, действующих на макромолекулу при растворении и регенерации, во многом определяют надмолекулярное и конформационное строение полимера.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование конформационного состояния фиброна, регенерированного из известных органических и неорганических растворителей и влияния осадителя и температуры на эти изменения. Поскольку натуральный шелк имеет уникальные свойства, в первую очередь высокую прочность, целесообразно выбрать из возможных способов регенерации фиброна из растворов такой, который наиболее полно обеспечил бы сохранение этих свойств, обусловленных в первую очередь конформационным и надмолекулярным строением полимера.

E-mail: organika@sutd.ru (Сашина Елена Сергеевна).

Для природного фиброна характерны три вида конформации: для кристаллических участков α -спиральная и β -складчатая (рис. 1), для аморфных участков – свернутые случайным образом макромолекулы. Синтезируемый железом шелкопрядом жидкий шелк – это водный раствор, концентрация которого 26 об. % фиброна. Его макромолекулы находятся в случайной и α -спиральной конформациях (silk I), т.е. свернуты в спирали, зафиксированные внутримолекулярными водородными связями; гидрофобные участки вынесены наружу [3, 4]. При прядении шелковой нити шелкопрядом происходит конформационный переход макромолекул фиброна в водонерастворимую форму silk II (β -конформация), в которой макромолекулы уложены антипараллельно и связаны как внутри-, так и межмолекулярными водородными связями. Механический сдвиг при прядении способствует разрыву внутримолекулярных связей, фиксирующих α -спиральную конформацию, и разворачиванию макромолекул. При этом реализуются внутри- и межмолекулярные связи, в том числе и межмолекулярные гидрофобные связи. Для гидрофобных участков макромолекул эта структура энергетически наиболее выгодна [5]. Природные волокна Bombyx mori имеют $56 \pm 5\%$ макромолекул в β - и $13 \pm 5\%$ в α -конформации, т.е. общее содержание ориентированных участков природного полимера может достигать ~70% [6]. Для остальных участков характерны случайные конформации макромолекул. Согласно работе [7], макромолекулы фиброна в водно-солевом растворе находятся в неупорядоченной конформации. Есть данные [6, 8], что в концентрированном растворе в гексафторизопропаноле 50% макромолекул фиброна имеют конформацию α -спирали и 24% макромолекул β -конформацию.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований был взят фиброн шелка Bombyx mori после удаления серцина, жировых, восковых и минеральных веществ по методике [9], нарезанный в виде коротких волокон, их диаметр 34.6 мкм и длина 3.6 мм. В качестве растворителей использовали 6 М водный раствор бромида лития, гексафторизопропанол (ГФИП) и N-метилморфолин-N-оксид (ММО), все химреактивы фирмы "MERCK-Schuchardt". Поскольку основной интерес представляет сравнение конфор-

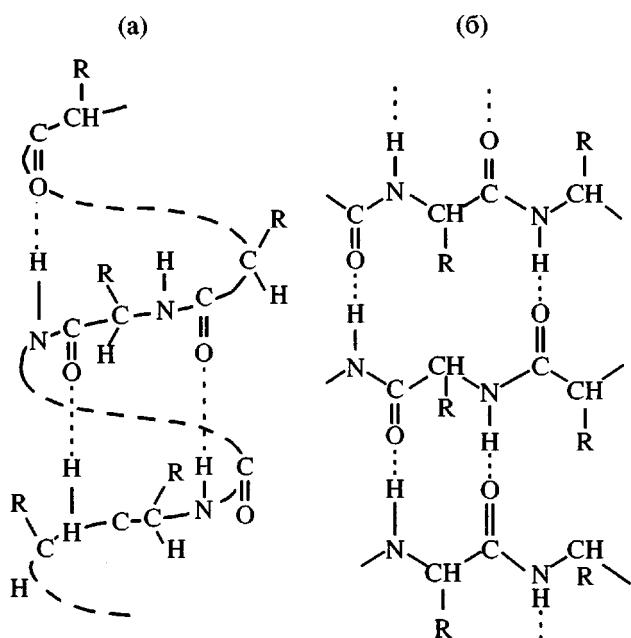


Рис. 1. Конформации фиброна: а – α -спираль, б – β -конформация.

мационного состояния макромолекул фиброна, сольватированного различными растворителями, исследование проводили для разбавленных растворов концентрацией не более 4 мас. %. Раствор фиброна в 6 М водном растворе LiBr получали при 40°C, после охлаждения заливали в пакеты из полупроницаемого целлофана Spectra/Por1 Membrane MWCO диаметром 21 мм и помещали в дистиллированную воду. Диализ осуществляли при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 суток, периодически меняя воду. После диализа бромид лития в растворе не обнаружен. Для получения раствора фиброна в ГФИП диализованный водный раствор фиброна высушивали при комнатной температуре в виде пленки, затем вакуумировали при 40°C в течение 4–6 ч. Навеску пленки фиброна растворяли в ГФИП при 25°C до концентрации 4%. Для получения раствора фиброна в ММО исходный растворитель в форме моногидрата подсушивали над пятиокисью фосфора до содержания воды 0.8 моль на моль аминоксида. Растворение проводили при 100°C. Растворы фиброна в воде и ГФИП наливали в чашки Петри и при комнатной температуре вакуумировали до испарения растворителя. Раствор в ММО наносили на фторопластовые пластины и после затвердевания раствора выдерживали в метаноле до 30 мин, затем пленку промывали большим количеством воды для уда-

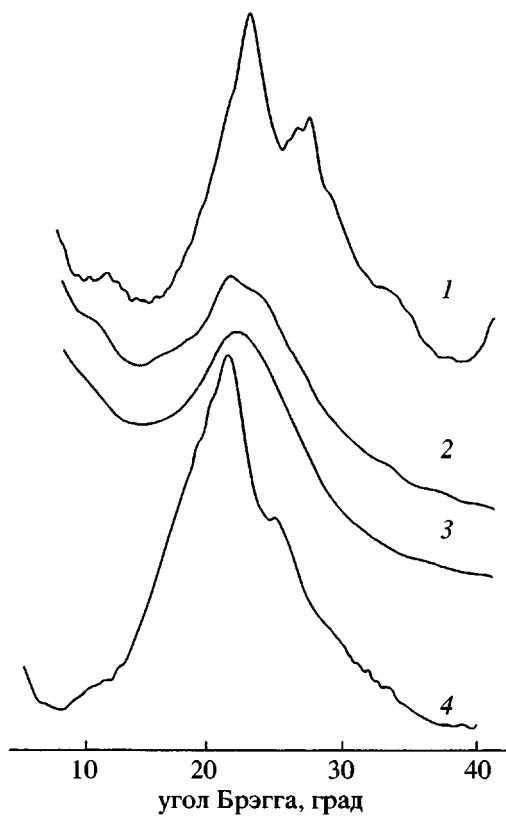


Рис. 2. Дифрактограмма природного фибронина (1) и пленок фибронина, регенерированного из растворов в LiBr после диализа (2), в ГФИП (3), в ММО (4).

ления ММО и высушивали в вакууме до равновесной влажности. Толщина пленок составляла 0.04–0.06 мм.

Рентгеновское рассеяние наблюдали на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы “Bruker”, ИК-спектры пленок записывали на ИК-спектрометре IFS 25 той же фирмы. Образец природных волокон прессовали в форме таблетки. Термический анализ выполняли на сканирующем калориметре “Mettler Toledo Star” при нагревании от 25 до 450°C со скоростью 10 град/мин в среде азота при подаче азота 50 мл/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов природного фибронина шелка Bombyx mori, а также регенерированного из растворов бромид лития – вода, ГФИП и ММО. На дифрактограмме природного фибронина (кривая 1) имеются четко выраженные пики при угле $2\theta = 20.6^\circ$,

который относится к рефлексам (201) и характеризует межплоскостное расстояние, соответствующее 4.3 Å. Этот пик и небольшие четкие рефлексы при 9.5° ; 24.6° и 25.3° свидетельствуют о β -конформации макромолекул фибронина; небольшой пик около 12° характеризует организованные участки с α -спиральной конформацией макромолекул [10–15]. Регенерированный из водно-солевого раствора в виде пленки фибронин имеет размытое гало при 20.5° , свойственное преимущественно аморфным участкам полимера (кривая 2). По едва выраженным рефлексам при 9.5° (9.40 Å) и 22.0° (4.01 Å) можно предполагать наличие незначительного количества β -складчатой и α -спиральной конформаций макромолекул соответственно. Дифрактограмма образца фибронина, регенерированного из ГФИП (кривая 3), лишь незначительно отличается от дифрактограммы образца, полученного из водно-солевого раствора. Регенерированный из ММО фибронин имеет, судя по дифрактограмме 4, более упорядоченную структуру по сравнению с двумя предыдущими образцами регенерированного полимера, которая приближается к природному материалу. Так, размытое гало при 20.5° превращается в выраженный пик, который, как и небольшой пик при 24.7° характерен для упорядоченной структуры с β -складчатой конформацией.

В табл. 1 приведено отнесение полос поглощения на ИК-спектрах исследуемых образцов. Анализ литературных данных показывает [16–20], что α - и β -конформационные структуры достаточно легко различимы по характерным частотам поглощения в ИК-спектрах. Для спектров поглощения характерно наличие полос Амида I ($C=O$), Амида II ($N-H$ связанные, $C-N$), Амида III ($C-N$, $N-H$ связанные, CH_3-C) в определенных интервалах частот [16, 17]. При переходе от спиральной к складчатой конформационной структуре частота Амида I с максимумом, как правило, около 1660 cm^{-1} уменьшается до 1630 cm^{-1} , полоса Амида II с максимумом около 1540 cm^{-1} – до 1530 cm^{-1} , частота поглощения Амида III, наоборот, возрастает в среднем с 1235 до 1265 cm^{-1} . Полоса около 1385 cm^{-1} , присутствующая в спиральной структуре, в складчатой исчезает. Различить α -конформацию и случайно свернутую конформацию методом ИК-спектроскопии считается более сложной задачей. По отнесению полос поглощения изучаемых образцов (табл. 1) можно

Таблица 1. Характеристики ИК-спектров природного и регенерированного фиброна

Полоса	Природный фиброн		Регенерированный фиброн					
	Частота поглощения, см^{-1}	Отнесение к конформации	Частота по- глощения, см^{-1}	Отнесение к конформации	Частота по- глощения, см^{-1}	Отнесение к конформации	Частота по- глощения, см^{-1}	Отнесение к конформации
			из раствора бромид лития – вода	из ГФИП	из ММО	из ММО	из ММО	из ММО
Амид I	1697	β					1657	
	1658	α	1650	α	1642	α	1619	β
	1649	α	сл. плечо	α				
	1631	β	1643					
Амид II	1530 пл.	β	1540	α	1540	α	1513	β
	1503	β			1513	β	1513	β
Амид III	1227	Случайная	1218	Случайная	1213	Случайная	1260	β
			1380	α	1377	α		

судить о том, что регенерированный из водно-солевого раствора и ГФИП фиброн имеет аморфные и упорядоченные участки, построенные в основном из макромолекул в α -спиральной конформации. Кристаллические участки природного фиброна построены в большей степени из β -, а также из α -упорядоченных макромолекул. То же можно сказать о регенерированном из ММО полимере.

Характеризовать аморфную и кристаллическую структуру фиброна можно также при помощи метода ДСК [19, 21–24]. Кривые ДСК природного и регенерированного фиброна представлены на рис. 3. На кривой ДСК природного фиброна (кривая 1) имеются лишь два заметных эндотермических эффекта: первый, наблюдаемый до 100°C, связан с удалением адсорбированной воды, а второй – в интервале 300–400°C – с разрушением ориентированной β -структуры. Регенерированный из ГФИП (кривая 2) фиброн, кроме указанных эндо-эффеクトов, имеет эндо-экзо-переход в интервале 100–200°C, связанный со стеклованием аморфной части фиброна с последующим переходом аморфной составляющей при нагревании в β -структуру. Эндо-пик при 246°C характеризует молекулярное движение в α -кристаллах [24]. Термодеструкция образца начинается при более низкой температуре по сравнению с природным полимером. Образец фиброна из водно-солевого раствора (кривая 3) также имеет эндо-эффект в области 100–250°C, характерный для аморфных участков. Кривая 4 тепловыделе-

ния регенерированного из ММО фиброна напоминает таковую природного полимера, с той лишь разницей, что наблюдается очень незначительный эндо-экзо-переход аморфных участков, а термодеструкция начинается при 276°C. Последнее объясняется тем, что кристаллическая β -структура регенерированного фиброна не ориентирована.

Таким образом, по совокупности приведенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. При растворении природного

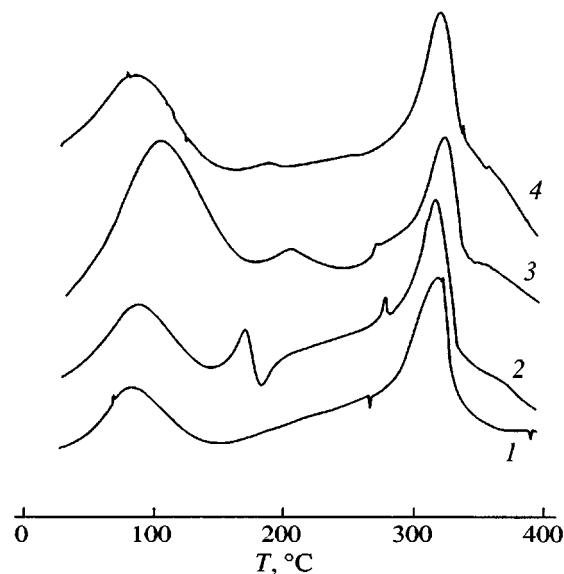


Рис. 3. ДСК природного фиброна (1) и пленок фиброна, регенерированного из растворов в ГФИП (2), в LiBr после диализа (3), в ММО (4).

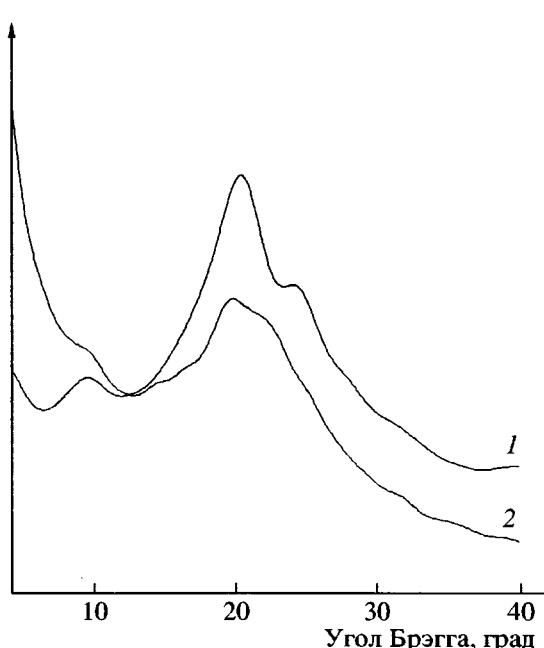


Рис. 4. Дифрактограмма пленок фиброна, регенерированного из раствора в бромиде лития после диализа: 1 – термообработанная при 100°C, 2 – без термообработки.

фиброна в водно-солевом растворе существенно уменьшается относительная доля кристаллических регионов, и особенно составленных из β -макромолекул. Регенерированный полимер при исследованных условиях регенерации имеет преимущественно аморфную структуру и в небольшой степени участки с упорядоченными в форме спирали макромолекулами; регенерированный из ММО фибронин – более упорядоченную, в основном складчатую, структуру, существенно приближенную к природной. Возможно, в данном растворителе не происходит значительного изменения конформации. Однако более вероятными причинами являются высокая температура растворения и особенности регенерации: ММО можно удалить лишь при помощи осадителя, в качестве которого использовали метанол. Известно, что и термообработка и обработка фиброна полярными органическими жидкостями может приводить к $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу [25]. Для экспериментального подтверждения высказанного предположения регенерированный фибронин сушили при повышенной температуре. На дифрактограмме образца регенерированного из водно-солевого раствора фиброна, высушеннего при 100°C (рис. 4, кривая 1), свойственный

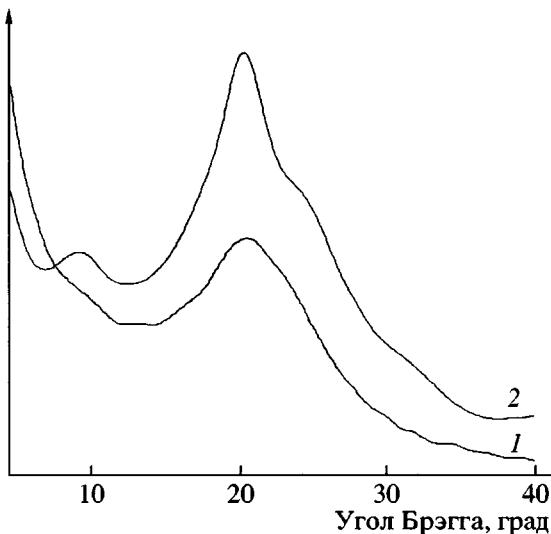


Рис. 5. Дифрактограмма пленок фиброна, регенерированного из раствора в ГФИП: 1 – без термообработки, 2 – термообработанная при 70°C.

α -конформации рефлекс, при 22° исчезает, размытое гало около 20° превращается в более выраженный пик. Характерный для β -конформации рефлекс около 9.5° после термообработки становится интенсивным и смещается до 9.7° (межатомное расстояние уменьшается с 9.40 до 9.05 Å), появляется новый рефлекс при 24.2° (3.68 Å), характерный для β -конформации.

На рис. 5 приведены дифрактограммы необработанной и термообработанной пленки полимера (кривые 1 и 2 соответственно). При термообработке при 70°C образца, регенерированного из ГФИП, также наблюдали конформационный переход к β -структуре: рефлекс 20.3° (4.35 Å) для термообработанной пленки стал интенсивным, появились пики при 9.1° (9.82 Å) и 24.9° (3.55 Å), относящиеся к β -конформации. Можно сделать вывод, что независимо от природы растворителя термообработка приводит к конформационным переходам $\alpha \rightarrow \beta$ и случайно свернутая $\rightarrow \beta$. Известно [26], что при повышении температуры более 40°C уменьшается стабильность многих природных и синтетических полипептидов и происходит разворачивание свернутых глобул или спиралей макромолекул. Судя по полученным результатам, для фиброна также характерно увеличение конформационной подвижности и дестабилизация спиральной конформации макромолекул при повышении температуры. В результате

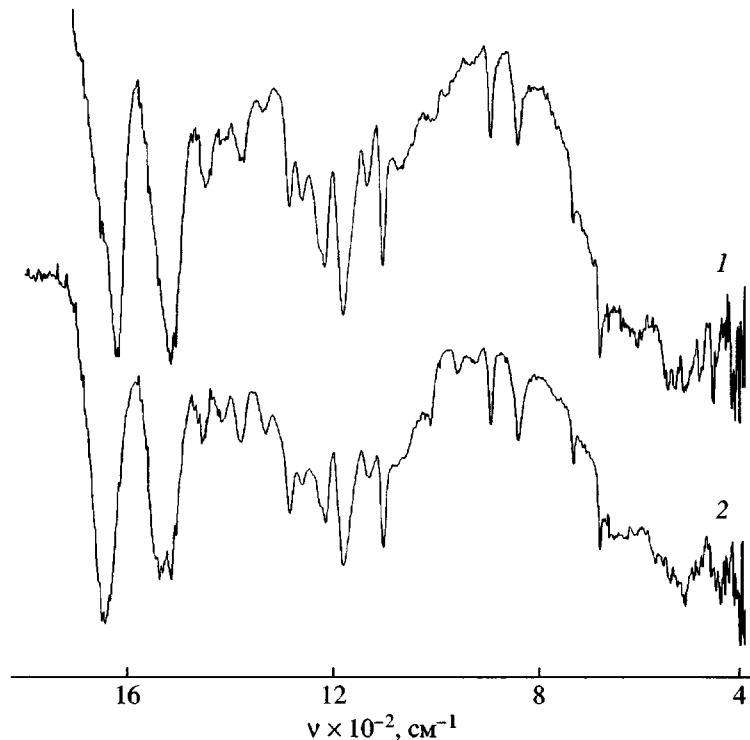


Рис. 6. ИК-спектры пленок фиброна из раствора в ГФИП, необработанной (1) и обработанной метанолом (2).

активные группы компенсируют свой потенциал к образованию Н-связей, взаимодействуя с соседними молекулами. При разворачивании спирали макромолекулы “переключают” часть внутримолекулярных Н-связей на межмолекулярные, а гидрофобные группы складываются внутри плоскостей, и β -состояние энергетически становится более выгодным.

Проследим влияние метанола на конформацию фиброна при регенерации. Проводили обработку образцов непосредственно после удаления растворителя погружением в метанол на время не менее 15 мин. На рис. 6 представлены ИК-спектры необработанного и обработанного метанолом регенерированного из ГФИП фиброна. В спектре обработанного образца обнаруживаются полосы поглощения при 1619 , 1513 cm^{-1} ; очень слабая полоса 1260 cm^{-1} после воздействия метанола становится более интенсивной. Эти факты, а также исчезновение интенсивной полосы поглощения при 1377 cm^{-1} однозначно характеризует появление упорядоченной β -структуры [21, 27–29].

На кривой ДСК обработанной метанолом пленки (рис. 7, кривая 2) имеются лишь два заметных эндотермических пика: первый при 71°C связан с удалением адсорбированной воды; второй

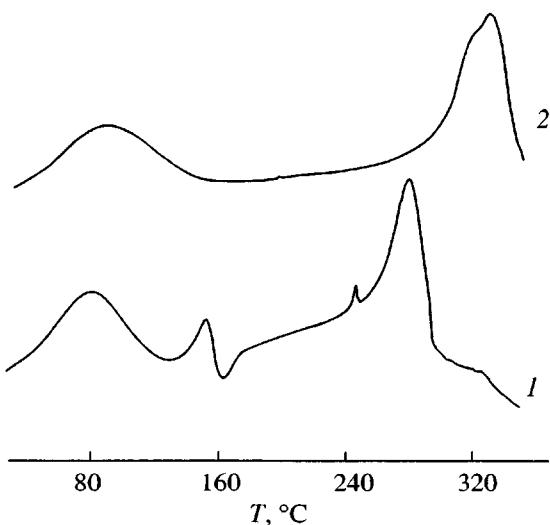
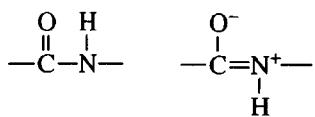


Рис. 7. ДСК пленок фиброна, регенерированного из раствора в ГФИП, необработанной (1) и обработанной метанолом (2).

при 281°C – с началом термодеструкции неориентированной β -структурой. О незначительном содержании аморфной части полимера после воздействия метанола можно судить по очень слабому эндо-эффекту в области 166°C, относящемуся к стеклованию аморфных участков.

Объяснить влияние метанола на изменение конформации макромолекул при взаимодействии можно с учетом особенностей строения полипептидной группы. Связи C–N в пептидных группах фибронаина имеют в значительной степени характер двойной связи из-за равновесия между двумя структурами



Это жестко ограничивает вращение вокруг связи C–N; для упорядоченных областей полипептидов более выгодна *транс*-конформация пептидной группы [30]. Взаимодействие ионов или полярных молекул с пептидными группами CO или NH способствует переносу электронной плотности, уменьшает характер двойной связи и увеличивает свободу вращения. Взаимодействие полярных растворителей с пептидными группами основной цепи приводит к дестабилизации конформации макромолекулы. Результатом может быть переход отрезка в *цик*-конформацию. При уменьшении резонансной стабильности происходит реагирование пептидных групп и разрушение упорядоченной структуры. В работе [30] приведены результаты экспериментальных исследований оптического вращения, доказывающие изменение структурной трансформации в разбавленных растворах синтетического поли-L-пролина при взаимодействии имидной группы с ионами соли, причем в переходном состоянии наблюдается равновесие между *цик*- и *транс*-конформациями.

Компьютерное моделирование взаимодействия спиртов с разной длиной радикала, количеством гидроксильных групп и наличием галогенов в составе спирта (метанол, этанол, бутанол, пентанол, этиандиол, трифторметанол, ГФИП) с протеином, состоящим из семи остатков аминокислот, показало [31], что образование водородных связей между молекулой спирта и группой CO пептида имеет два противоположных эффекта: индуцирует закручивание вытянутых макромолекул

пептида в α -спираль и одновременно разворачивание макромолекул, находящихся в свернутом состоянии. Согласно результатам расчетов методом молекулярной динамики [32], разворачивание спирали трипептида аланина в метаноле и трифторметаноле способствует уменьшению энталпии, поскольку спирты более активно взаимодействуют с развернутым пептидом. Межмолекулярное взаимодействие пептид–пептид в любом растворителе больше в случае развернутого пептида, что вполне закономерно. Но энтропийная составляющая изменения свободной энергии при разворачивании увеличивается ($-T\Delta S$), и для трифторметанола, например, термодинамически более выгодной является спиральная конформация. Однако в случае метанола увеличение энтропии минимально и он в большей степени инициирует разворачивание пептида¹.

Нами проведено сравнительное исследование влияния различных полярных жидкостей на формирование складчатой структуры, наиболее привлекательной с точки зрения физико-механических свойств полимера. В качестве осадителей взяты метанол, этанол, изопропанол, диоксан и ацетон. Дифрактограммы всех обработанных пленок похожи, однако небольшие расхождения в положении слабых рефлексов, характерных для той или иной конформации, имеют место (табл. 2). Так, ацетон оказался менее эффективен в индуцировании β -конформации. Многочисленные исследования растворов различных природных и синтетических полипептидов и их низкомолекулярных моделей показали, что порядок влияния спиртов на закручивание α -спирали следующий: ГФИП > трифторметанол > изопропанол > этанол > метанол [25]. В связи с этим понятно, почему спиральная конформация макромолекул фибронаина в ГФИП при удалении последнего дестабилизируется и в окружении молекул метанола переходит в β -конформацию. Из исследованных нами растворителей именно в случае с метанолом наблюдается наиболее заметный $\alpha \rightarrow \beta$ переход, этанол и изопропанол индуцируют этот переход меньше, поскольку выше их способность закручивать полипептид в спираль. Диоксан, и осо-

¹ Для смешанных растворителей баланс термодинамических факторов в каждом случае зависит не только от природы компонентов растворителя, но и от их соотношения, например, действие водных растворов спиртов при увеличении концентрации спирта более 20 мол. % меняется на противоположное.

Таблица 2. Рефлексы рентгеновской дифракции пленок регенерированного из ГФИП фибролина после обработки различными полярными растворителями

Полярный растворитель	Рефлексы		Отнесение структуры
	2Θ, град	межатомное расстояние, Å	
Без обработки	9.5	9.4	β
	20.0	4.5	β
	22.0	4.0	α
Метанол	9.5	9.4	β
	20.3	4.4	β
	24.9	3.6	β
Этанол	20.5	4.3	β
Изопропанол	20.4	4.3	β
Диоксан	20.6	4.3	β
Ацетон	20.0	4.5	β
	22.4	3.9	α

бенно ацетон, в отличие от спиртов являются акцепторами Н-связей, поэтому могут взаимодействовать лишь с группами NH. Количество групп C=O и NH в структуре полипептидов приблизительно одинаково, однако группа CO сильный акцептор водородных связей, а NH – слабый донор. Если растворитель является сильным донором Н-связей, он конкурирует с пептидными Н-связями за образование связей друг с другом в спирале; если растворитель более слабый акцептор водорода, чем группа CO, пептидные связи оказываются эффективней, и молекула остается в спиральной конформации. Это подтверждается следующим фактом: в водном растворе фибролина практически одинаковое количество групп C=O (89% от общего числа) и NH (88% от всех) имеют Н-связи, причем из них одинаковое количество групп CO и NH (по 11%) связаны с боковыми цепями. При этом из всех Н-связей CO-групп 43% – связи с водой и 46% – с группами NH главной цепи; а из всех Н-связей NH-групп 21% – с водой и 68% – с группами CO главной цепи [26]. Видно, что вода сильнее вдвое больше групп C=O, чем NH, хотя является одновременно и донором, и акцептором Н-связей. Вероятно, поэтому диоксан и особенно ацетон в меньшей степени инициируют разворачивание спиралей и переход к β-складчатой структуре при контакте с макромолекулярными цепями фибролина.

ВЫВОДЫ

По данным ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и ДСК, регенерированный из растворов фибролин содержит меньше упорядоченных участков по сравнению с исходным и является в большей степени аморфным.

На конформацию макромолекул регенерированного фибролина природа растворителя оказывает меньшее влияние, чем термическая или химическая обработка полярными органическими жидкостями. Термообработка и обработка полярными жидкостями приводят к конформационному переходу случайно свернутых макромолекул и α-спиралей в β-конформацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pat. WO 93/15244. Fiber Spinnable Solutions of Silk-form Fibroin. D01F 4/02. 5.08.1993.
- Пат. 2217530 Россия. Способ растворения натурального шелка. D 01 C 3/02, D 01 F 4/02. 27.11.2003.
- Valluzzi R., Gido S.P. // Biopolymers. 1997. V. 42. № 4. P. 705.
- Takanashi Y., Gehoh M., Yuzuriha K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 4. P. 889.
- Lazo N.D., Downing D.T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 23. P. 4700.
- Trabbić K.A., Yager P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 462.
- Magoshi J., Magoshi Y., Nakamura S. // Silk Polymers: Material Science and Biotechnology/Ed. by Kaplan D. Washington: Am. Chem. Soc., 1994. P. 292.
- Livak O., Blye A., Shah N., Jelinski L.W. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 2947.
- Mathur A.B., Tonelli A., Rathke T., Hudson S. // Biopolymers. 1997. V. 42. № 1. P. 61.
- Tsukada M. // J. Seric. Sci. Jpn. 1986. V. 55. № 2. P. 126.
- Nam J., Park Y.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 15. P. 3008.
- Park S.J., Lee K.Y., Ha W.S., Park S.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 13. P. 2571.
- Noishiki Y., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S., Magoshi J. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 17. P. 3425.
- Magoshi J., Magoshi Y., Nakamura S. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1985. V. 41. № 1. P. 187.

15. Freddi G., Monti P., Nagura M., Gotoh Y., Tsukada M. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 4. P. 841.
16. Miyazawa T., Shimanouchi T., Mizuchima S. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 611.
17. Asai M., Tsuboi M., Shimanouchi T., Mizushima S. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 2. P. 322.
18. Venyaminov S.Yu., Kalnin N.N. // Biopolymers. 1990. V. 30. № 7. P. 1259.
19. Magoshi J., Mizuide M., Magoshi Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 515.
20. Freddi G., Pessina G., Tsukada M. // Int. J. Biol. Macromol. 1999. V. 24. № 2. P. 251.
21. Nam J., Park Y.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 15. P. 3008.
22. Motta A., Fambri L., Migliaresi C. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 8. P. 1658.
23. Kweon H., Park Y.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 4. P. 750.
24. Kweon H., Woo S.O., Park Y.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 11. P. 2271.
25. Hirota N., Mizuni K., Goto Y. // Protein Sci. 1997. V. 6. № 3. P. 416.
26. Dill K.A. // Biochemistry. 1990. V. 29. № 31. P. 7133.
27. Matsumoto K., Uejima H., Iwasaki T., Sano Y., Sumino H. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. № 3. P. 503.
28. Sun Y., Shao Z., Hu P., Yu T. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 72. № 6. P. 1405.
29. Bhat N.V., Nadiger G.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 5. P. 921.
30. Mandelkern B.L., Halpin J.C., Diorio A.F., Posner A.S. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 5. P. 1383.
31. Dwyer D.S. // Biopolymers. 1999. V. 49. № 7. P. 635.
32. Brooks C.L.III, Nilsson L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 48. P. 11034.

Conformational Changes in Fibroin upon Its Dissolution in Hexafluoroisopropanol

E. S. Sashina*, N. P. Novoselov*, D. Vorbach, and F. Meister****

* St. Petersburg State University of Technology and Design,
Bol'shaya Morskaya ul. 18, St. Petersburg, 191186 Russia

** Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstrasse 97, Rudolfstadt D-07407

Abstract—Conformational changes of natural silk *Bombyx mori* fibroin upon its regeneration from solutions of organic and inorganic solvents (an aqueous solution of lithium bromide, hexafluoroisopropanol, and *N*-methylmorpholine-*N*-oxide) were studied by X-ray diffraction, IR spectroscopy, and scanning calorimetry. The formation of supramolecular order was found to be less sensitive to the nature of solvent as compared to the effect of thermal treatment and treatment with polar organic solvents. This conclusion was confirmed by experiments on solutions in hexafluoroisopropanol.