



Получено: 16.01.2025 г. | Принято: 26.01.2025 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2025.18.1.16.29>

Научная статья

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФИБРОИНА ШЕЛКА И СТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ НОСИМОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Е.В.Панфилова¹, к.т.н., доц., ORCID: 0000-0001-7944-2765 / panfilova.e.v@bmstu.ru

К.В.Мозер¹, асс., ORCID: 0009-0002-1681-7966

А.А.Мальцев², науч. сотр., ORCID: 0000-0002-5378-174X

Аннотация. Биополимер фиброин шелка является одним из перспективных материалов органической электроники. Для него характерна оптическая прозрачность, достаточная для белков термическая стабильность, биосовместимость и высокая прочность на разрыв. Структуры на основе фиброина шелка могут быть использованы для изготовления сенсорных элементов носимой электроники. Их свойства определяются конформацией белковой структуры, которая зависит от методов и режимов формирования регенерированного фиброина из его нативной формы. В данном проекте разработан процесс формирования раствора, пленок фиброина шелка и фотонно-кристаллических структур на их основе.

Ключевые слова: биополимеры, фиброин, шелк, белковые структуры, фотонно-кристаллические структуры

Для цитирования: Е.В. Панфилова, К.В. Мозер, А.А. Мальцев. Технология получения фиброина шелка и структур на его основе для изделий носимой электроники. НАНОИНДУСТРИЯ. 2025. Т. 18. № 1. С. 16–29. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2025.18.1.16.29>.

Received: 16.01.2025 | Accepted: 26.01.2025 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2025.18.1.16.29>

Original paper

TECHNOLOGY FOR PRODUCING SILK FIBROIN AND STRUCTURES BASED ON IT FOR WEARABLE ELECTRONICS PRODUCTS

E.V.Panfilova¹, Cand. of Sci. (Tech), Docent, ORCID: 0000-0001-7944-2765 / panfilova.e.v@bmstu.ru

K.V.Mozer¹, Assistant, ORCID: 0000-0001-9689-1837

A.A.Maltsev², Researcher, ORCID: 0000-0002-5378-174X

Abstract. Silk fibroin biopolymer is one of the promising materials for organic electronics. It is characterized by optical transparency, thermal stability sufficient for proteins, biocompatibility and high tensile strength. Silk fibroin-based structures can be used to manufacture sensor elements of wearable electronics. Their properties are determined by the conformation of the protein structure, which depends on the methods and modes of formation of regenerated fibroin from its native form. In this project, a process for the formation of silk fibroin solution, films and photonic crystal structures based on them was developed.

Keywords: biopolymers, fibroin, silk, protein structures, photonic crystal structures

¹ Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия / Bauman Moscow State Technical University (National Research university), Moscow, Russia

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия / Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS, Moscow, Russia



For citation: E.V. Panfilova, K.V. Mozer, A.A. Maltsev. Technology for producing silk fibroin and structures based on it for wearable electronics products. NANOINDUSTRY. 2025. Vol. 18. No. 1. PP. 16-29. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2025.18.1.16.29>.

ВВЕДЕНИЕ

Носимая гибкая электроника – это активно развивающееся направление электроники [1]. Отличительной особенностью ее можно назвать малые габариты устройств, их гибкость и легкость, а также использование органических материалов как в качестве материала подложки, так и в качестве функциональных слоев. В связи с этим носимые электронные устройства могут применяться для измерения параметров человеческого тела, таких как температура, химический анализ биологических жидкостей, давление, пульс. Спрос на данный вид электронных устройств постоянно растет [2], что накладывает требования к их производству и утилизации для сокращения отходов и снижения вреда, вносимого в окружающую среду. Функциональные структуры должны быть биосовместимыми, механически прочными, экологичными в производстве и легко утилизируемыми.

Этим требованиям отвечают биополимеры, в частности фиброин шелка. Фиброин – это фибриллярный белок. Чаще всего его получают из коконов тутового шелкопряда *Bombyx mori* (рис.1) путем очистки коконов от склеивающего волокна белка серицина.

Натуральный шелк в промышленных масштабах производят, как правило, для текстильной промышленности, однако он интересен и для производства медицинской носимой электроники. Фиброин состоит из двух цепей – тяжелой (350–370 кДа) и легкой (25 кДа). Тяжелая на 90% состоит из гидрофобных аминокислотных остатков (Gly ~43–46%, Ala ~25–30%, Ser ~12%) [3] (рис.2). Рыхлые области фиброина состоят, в основном, из полярных аминокислотных остатков [4].

Материал обладает уникальными свойствами, которые могут быть различными для трех основных видов конформаций: α -спирали, β -складки и рандомные витки и повороты. В нативном состоянии 50–60% фиброина состоит из β -фазы [5], которая характеризует кристаллические области полимера и определяет его прочность и жесткость. Спираль (α -конформация – аморфная пептидная цепь) обеспечивают эластичность шелка. Волокна фиброина обладают прочностью на разрыв 610–690 МПа, модулем упругости 15–17 ГПа [6]. Этот белок термостабилен: температура его денатурации выше 127 °С. Пленки из регенерированного фиброина оптически прозрачны:

INTRODUCTION

Wearable flexible electronics is an actively developing field of electronics [1]. Its distinctive feature is the small size of devices, their flexibility and lightness, as well as the use of organic materials as both substrate material and functional layers. In this regard, wearable electronic devices can be used to measure human body parameters such as temperature, chemical analysis of biological fluids, pressure, and pulse. The demand for this type of electronic devices is constantly growing [2], which imposes requirements for their production and utilisation to reduce waste and harm to the environment. Functional structures should be biocompatible, mechanically robust, environmentally friendly in production and easily recyclable.

Biopolymers, in particular silk fibroin, fulfil these requirements. Fibroin is a fibrillar protein. It is most often obtained from the cocoons of the mulberry silkworm *Bombyx mori* (Fig.1) by purifying the cocoons from the fibre-binding protein sericin.

Natural silk is produced on an industrial scale, usually for textile industry, but it is also interesting for medical wearable electronics production. Fibroin consists of two chains, a heavy chain (350–370 kDa) and a light chain (25 kDa). The heavy chain is composed of 90% of fibroin's fibrophobic amino acid residues (Gly ~43–46%, Ala ~25–30%, Ser ~12%) [3] (Fig.2). The friable regions of fibroin consist mainly of polar amino acid residues [4].

This material has unique properties that can be varied for three main types of conformations: α -helices, β -folds, and random turns and twists. In the native state, 50–60% of fibroin consists of β phase [5], which characterises the crystalline regions of the polymer and determines its strength and stiffness. Spirals (α conformation – amorphous peptide chain) provide silk elasticity. Fibroin fibres have a tensile strength

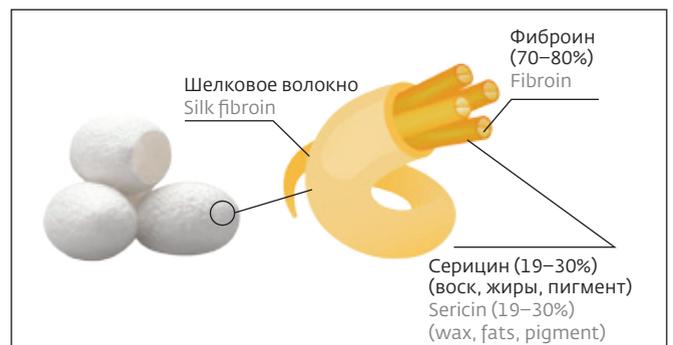


Рис.1. Шелковое волокно
Fig.1. Silk fibroin

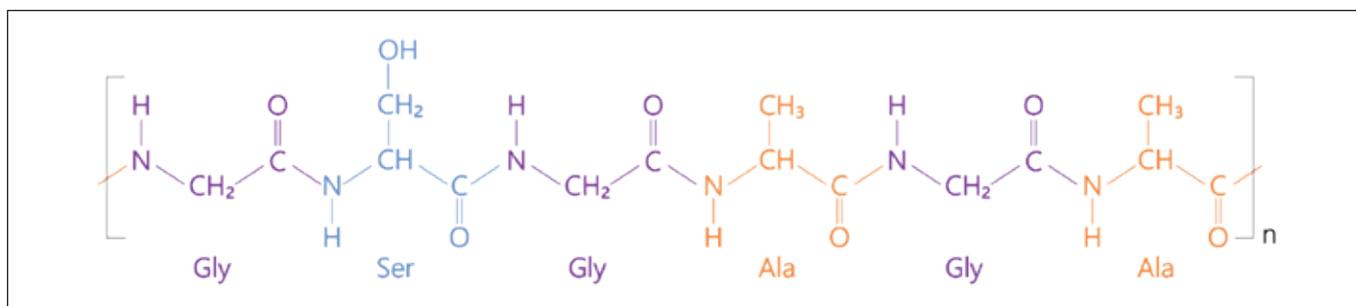


Рис.2. Первичная структура тяжелой цепи фиброина

Fig.2. Primary structure of the fibroin heavy chain

обладают 90–95% пропускания видимого спектра излучения, коэффициент преломления в видимом спектре $n_D = 1,54$ [7]. Фиброин обладает биосовместимостью и биоразлагаемостью [8]. Наличие в фиброине активных функциональных участков, таких как первичная аминогруппа, облегчает включение в него различных проводящих элементов, таких как проводящие полимеры, наполнители на основе углерода и металлические интерфейсы [9]. Таким образом, фиброин, являющийся по своей природе изолятором, может быть наделен электропроводящими свойствами. Помимо этого, воздействуя на полярные группы макромолекул фиброина посредством внешних стимулов, таких как водяной пар, метиловый/этиловый спирт, температура, ультразвук, pH, УФ-излучение, можно изменять и контролировать белковую структуру [10].

В электронных устройствах фиброин может использоваться в различных формах: гидрогели, нановолокна, пленки, частицы, губки [11] (рис.3). В [12] рассматривается применение гидрогеля на основе фиброина, поливинилового спирта и буры для изготовления искусственной кожи и трибоэлектрических генераторов. Добавление шелка в гидрогели поливинилового спирта улучшило их стабильность, а также значительно увеличило влагопоглощение.

Варианты использования фиброина шелка в качестве функционального материала разнообразны и многочисленны. В [13] представлен вариант применения фиброина в качестве

of 610–690 MPa and an elastic modulus of 15–17 MPa [6]. This protein is thermostable; its denaturation temperature is higher than 127 °C. Films from regenerated fibroin are optically transparent: they have 90–95% transmittance of the visible spectrum of radiation, refractive index in the visible spectrum $n_D = 1.54$ [7]. Fibroin is biocompatible and biodegradable [8]. The presence of active functional sites in fibroin, such as primary amino group, facilitates incorporation of various conductive elements such as conductive polymers, carbon-based fillers, and metal interfaces [9]. Thus, fibroin, which is inherently an insulator, can be endowed with electrically conductive properties. In addition, by acting on the polar groups of fibroin macromolecules through external stimuli such as water vapour, methyl/ethyl alcohol, temperature, ultrasound, pH, and UV radiation, the protein structure can be modified and controlled [10].

In electronic devices, fibroin can be used in various forms: hydrogels, nanofibres, films, particles, and sponges [11] (Fig.3). In [12] application of a hydrogel based on fibroin, polyvinyl alcohol and borax for manufacturing of artificial leather and triboelectric generators is considered. The addition of silk to polyvinyl alcohol hydrogels improved their stability and also significantly increased the moisture absorption.

The options for using silk fibroin as a functional material are varied and numerous. In [13] a variant of fibroin application as an optical waveguide on CR-39 polymer substrate is presented. The obtained fibroin waveguide had a transparency of 85% in

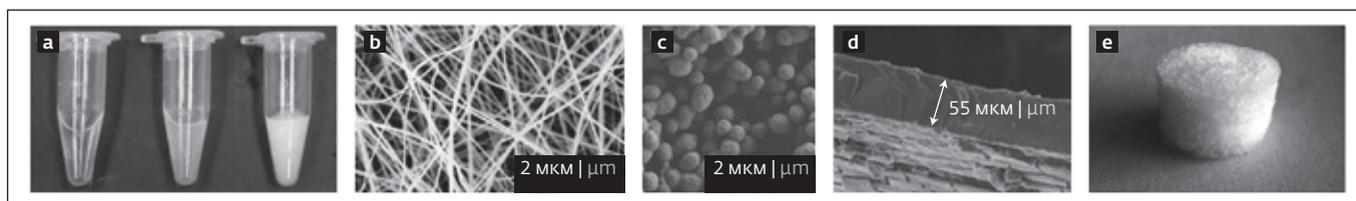


Рис.3. Структуры на основе фиброина: а – гидрогели; б – нановолокна; в – частицы; д – пленки; е – губки

Fig.3. Fibroin-based structures: a – hydrogels; b – nanofibers; c – particles; d – films; e – sponges



оптического волновода на полимерной подложке CR-39. Полученный фиброинный волновод обладал прозрачностью 85% в области видимого света и низкими оптическими потерями, как в области видимого спектра, так и в ИК-области. Для химического анализа биологических жидкостей необходима высокая чувствительность к биомаркерам. В [14] предложен электрохимический датчик на основе углеродной ткани и легированного азотом шелка (SilkNCT). По сравнению с обычными электродными материалами, SilkNCT демонстрирует внутреннюю иерархическую и пористую сетчатую тканую структуру, что обеспечивает хороший контакт с реагентами и эффективный перенос электронов. В [15] описан датчик влажности на основе фиброина. В [16] показано, что изменчивость пленок фиброина под воздействием внешних факторов может быть использована в устройствах кодирования информации.

В связи с биосовместимостью и биodeградацией фиброина шелка активно исследуется направление, связанное с применением и созданием на его основе "умных" сенсорных структур, например, для измерения внутриглазного давления или анализа состава биологической жидкости. Пропитка коллоидного фотонного кристалла раствором фиброина и последующее получение инверсной фотонно-кристаллической структуры расширяет возможности регулировки фотонной запрещенной зоны при изменении влажности, давления [17] и силы механического воздействия. В [18] мы проанализировали спектрофотометрический метод измерения продольной деформации гибкой фотонно-кристаллической структуры фиброина шелка (рис.4). Показано, что приемлемые значения неопределенности таких измерений (менее 10%) открывают перспективы их использования в электронике и медицине.

В представляемом проекте отработана технология получения раствора фиброина шелка и его твердой фазы с преобладанием β -конформации, а также показана возможность формирования белковой фотонно-кристаллической структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Процесс получения водного раствора фиброина состоит из этапов подготовки коконов, дегуммирования с последующей промывкой и сушкой, растворения, диализа, центрифугирования и фильтрации для удаления нерастворенного осадка (рис.5). Выбор способов и режимов их реализации в лабораторных условиях осуществлялся на основе анализа информации из литературных источников и исследования природы процессов.

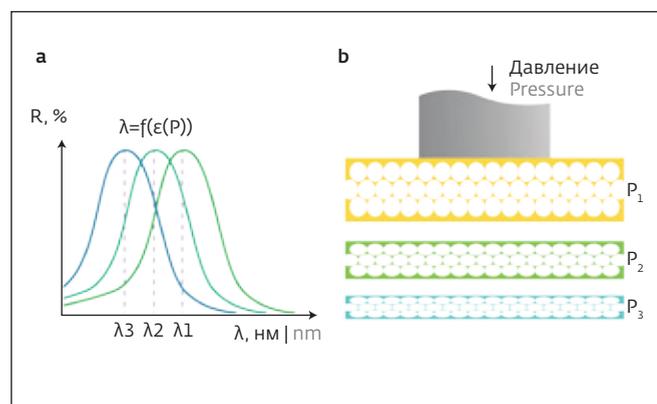


Рис.4. Измерение продольных деформаций с помощью фотонно-кристаллической пленки фиброина: а – изменение положения фотонной запрещенной зоны; б – деформация структуры

Fig.4. Measurement of longitudinal deformations using a photonic crystal film of fibroin: a – change in the position of the photonic band gap; b – deformation of the structure

the visible light region and low optical losses both in the visible spectrum and in the IR region. Chemical analysis of biological fluids requires high sensitivity to biomarkers. In [14], an electrochemical sensor based on carbon cloth and nitrogen-doped silk (SilkNCT) was proposed. Compared with conventional electrode materials, SilkNCT, exhibits an internal hierarchical and porous mesh woven structure, which provides good contact with reagents and efficient electron transfer. A fibroin-based moisture sensor is described in [15]. In [16] it is shown that fibroin films variability under external factors influence can be used in information coding devices. In connection with biocompatibility and biodegradation of silk fibroin, application and creation of "smart" sensor structures based on it, for example, for measuring intraocular pressure or analysing composition of biological fluid, is being actively studied. Impregnation of colloidal photonic crystal with fibroin solution and subsequent obtaining of inverse photonic-crystalline structure expands the possibilities of adjusting the photonic forbidden zone under changing humidity, pressure [17] and mechanical force. In [18], we analysed a spectrophotometric method for measuring the longitudinal strain of the flexible photonic crystal structure of silk fibroin (Fig.4). It was shown that acceptable values of uncertainty of such measurements (less than 10%) open prospects for their use in electronics and medicine.

In the presented project the technology of obtaining silk fibroin solution and its solid phase with predominance of β conformation has been worked out, and possibility of protein photonic crystal structure formation has been shown.

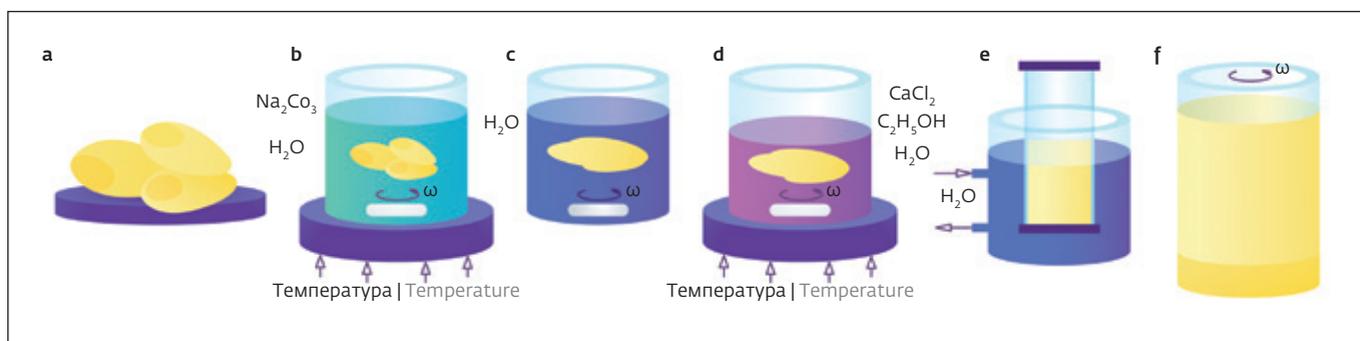


Рис.5. Технология получения водного раствора фиброина: а – подготовка; б – очистка; в – промывка; д – растворение; е – диализ; ф – центрифугирование

Fig.5. Technology for obtaining an aqueous fibroin solution: a – preparation; b – purification; c – washing; d – dissolution; e – dialysis; f – centrifugation

Этап дегуммирования необходим для очистки коконов от серицина. Процесс может быть реализован физическими, химическими, физико-химическими и биологическими методами [19]. В процессе дегуммирования важно не только удалить склеивающий волокна белок, но и не разрушить длинные цепи фиброина. Дегуммирование приводит к деградации тяжелой цепи фиброина от молекулярной массы 350–390 кДа до широкого распределения масс от средней молекулярной массы около 150 кДа до небольших фрагментов 40–50 кДа [20], что в дальнейшем влияет на механические свойства получаемых структур и материалов. Наиболее распространенным методом является очистка коконов в щелочной или нейтральной среде при повышенной температуре. В качестве среды может выступать кальцинированная сода (Na_2CO_3), хозяйственное или нейтральное мыло.

Поскольку фиброин на 3/4 состоит из неполярных гидрофобных аминокислот, он является устойчивым к большинству растворителей. Для растворения фиброина необходимо разрушить сильные водородные связи, тем самым, переведя его из гидрофобной β -структуры в гидрофильную α -структуру. Чтобы разорвать водородные связи между макромолекулами, ионы растворителя должны провзаимодействовать с полярными и заряженными группами боковых цепей фиброина. Для этого необходимо подобрать такой растворитель, который сможет эффективно проникнуть в молекулу белка. В табл.1 представлены использующиеся на практике для растворения фиброина жидкости.

Основным недостатком соледержащих водных, водно-органических и органических растворов фиброина является длительное время приготовления: фиброин необходимо

MATERIALS AND METHODS

The process of preparing an aqueous solution of fibroin consists of the steps of cocoons preparation, degumming followed by washing and drying, dissolution, dialysis, centrifugation and filtration to remove the undissolved precipitate (Fig.5). The choice of methods and modes of their implementation in laboratory conditions was carried out on the basis of analysing information from literature sources and studying the nature of the processes.

The degumming step is necessary to purify cocoons from sericin. The process can be realised by physical, chemical, physicochemical and biological methods [19]. During the degumming process, it is important not only to remove the fibre-binding protein, but also not to destroy the long fibroin chains. Degumming leads to degradation of the heavy chain of fibroin from a molecular mass of 350–390 kDa to a wide mass distribution from an average molecular mass of about 150 kDa to small fragments of 40–50 kDa [20], which further affects the mechanical properties of the resulting structures and materials. The most common method is to clean the cocoons in an alkaline or neutral medium at elevated temperature. The medium can be soda ash (Na_2CO_3), laundry soap or neutral soap.

Since fibroin is 3/4 composed of non-polar hydrophobic amino acids, it is resistant to most solvents. To dissolve fibroin, it is necessary to break the strong hydrogen bonds, thereby converting it from a hydrophobic β -structure to a hydrophilic α -structure. To break the hydrogen bonds between macromolecules, solvent ions must interact with polar and charged groups of fibroin side chains. For this purpose, it is necessary to choose a solvent that can effectively penetrate into a protein molecule. Table 1 shows the liquids used in practice for fibroin dissolution.

The main disadvantage of saline-containing aqueous, aqueous-organic and organic solutions of fibroin is the long preparation time: fibroin has to be pre-activated



Таблица 1. Растворители фиброина шелка

Table 1. Silk fibroin solvents

Растворитель Solvent	Вид растворителя ^а Solvent type ^а	Концентрация, (М) Concentration	Время растворения, ч Dissolution time, h	Температура растворения, (°С) Dissolution temperature	Диализ Dialysis	Источник Source
LiBr	В	9,3	4–5	60–80	+	[21]
LiCl	В	9,3	4–5	60–80	+	[4]
LiSCN	В	9,3	4–5	60–80	+	[4]
CaCl ₂	В	7	4–5	60–80	+	[22]
Ca(NO ₃) ₂	В	10	4–5	60–80	+	[22]
NaSCN	В	7,7	4–5	60–80	+	[4]
LiCl+DMF	В/О	2,5	2–3	40–50	+	[23]
CaCl ₂ +EtOH	В/О	1	3–4	50–60	+	[24–26]
CaCl ₂ +MeOH	В/О	1	2–3	50–60	+	[27]
ТВАОН	О	25%	2–2,5	25	–	[28]
HFIP	О	99%	2–2,5	25	+	[5, 29]
BMIM	ИЖ	99%	4	100	–	[30, 31]
EMIM	ИЖ	99%	4	100	–	[30, 31]

В таблице: В – водный растворитель, В/О – водноорганический, О – органический, ИЖ – ионная жидкость.
In the table: B - aqueous solvent, B/O - aqueous-organic, O - organic, ИЖ - ionic liquid.

предварительно активировать посредством солевого раствора, после получения раствора необходимо диализировать для удаления растворителей, немалые временные затраты также требуются для регенерации растворителей с целью их повторного использования [4]. При применении ионных жидкостей растворимость фиброина зависит в большей степени от природы аниона. Ионы, имеющие большую способность к образованию водородных связей, растворяют фиброин лучшим образом. Недостатком данных растворителей является их свойство сорбировать воду из атмосферы, что негативно сказывается на процессе [28].

Этап диализа необходим для удаления соли в случае использования водного или водно-органического растворителя. В качестве мембраны обычно используется целлюлозный диализный мешок с диаметром пор 12–14 кДа. В качестве буферного раствора

by means of a saline solution, once obtained, the solutions have to be dialysed to remove solvents, considerable time cost is also required to regenerate the solvents in order to reuse them [4]. When ionic liquids are used, solubility of fibroin depends more on the anion nature. Ions with a greater ability to form hydrogen bonds dissolve fibroin better. The disadvantage of these solvents is their property of sorbing water from the atmosphere, which negatively affects the process [28].

A dialysis step is necessary to remove salt if an aqueous or aqueous-organic solvent is used. A cellulose dialysis bag with a pore diameter of 12–14 kDa is typically used as the membrane. The buffer solution is distilled or bidistilled water.

Fibroin-based films are prepared by drop casting on a substrate, centrifugation, and printing methods [32]. The protein molecule of fibroin is prone to the self-organisation process and can be subjected to controlled functionalisation in the film [33]. Fig.6 shows external influences both stimulating the growth of the crystalline

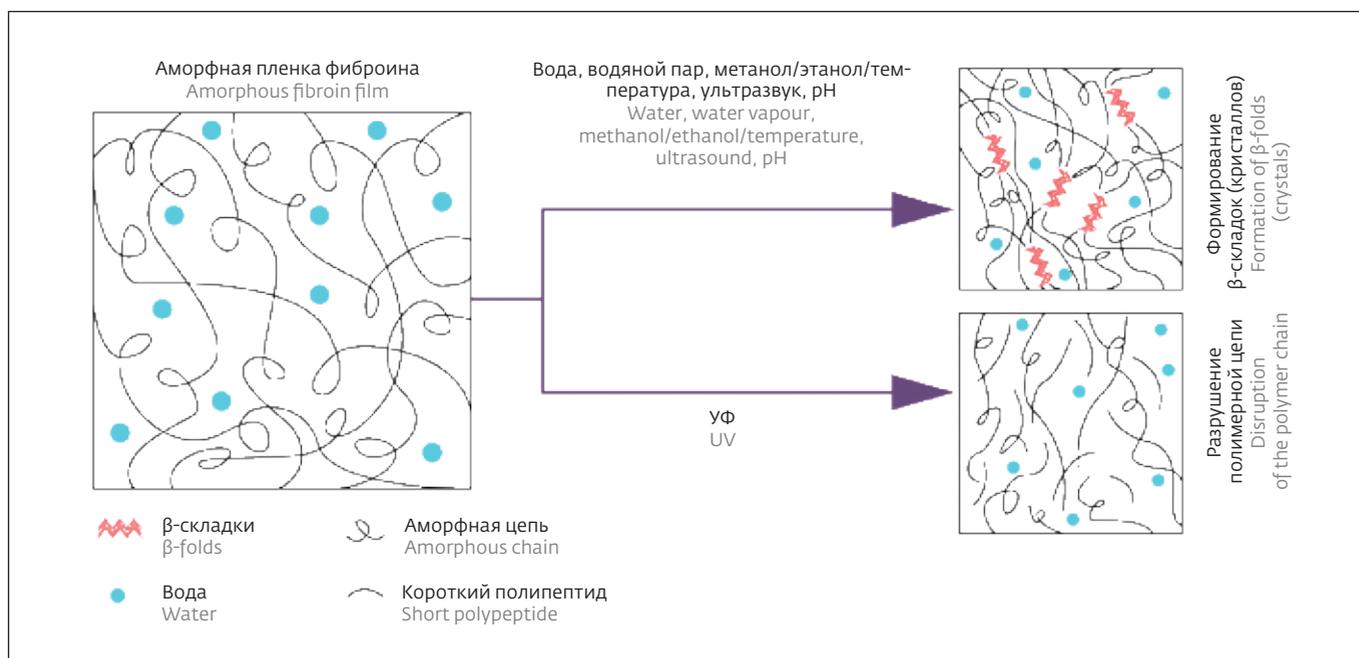


Рис.6. Влияние внешних воздействий на структуру пленок фиброина

Fig.6. Effect of external influences on the structure of fibroin films

выступает дистиллированная или бидистиллированная вода.

Пленки на основе фиброина получают методами капельного литья на подложку, центрифугирования и методами печати [32]. Белковая молекула фиброина склонна к процессу самоорганизации и может быть подвергнута управляемой функционализации в пленке [33]. На рис. 6 показаны внешние воздействия, как стимулирующие рост кристаллической фазы (водяной пар, температура и др.), так и разрушающие длинные цепи фиброина (УФ).

При повышении температуры выше 40 °C уменьшается стабильность многих полипептидов, что приводит к разворачиванию свернутых глобул или спиралей молекул. Для макромолекулы фиброина характерно увеличение конформационной подвижности и дестабилизации спиральной конформации при повышении температуры. В результате данного процесса активные группы компенсируют свой потенциал к образованию Н-связей, взаимодействуя с соседними молекулами. Таким образом внутримолекулярные связи переключаются на межмолекулярные и гидрофобные группы, складываются в β-структуру, которая является более энергетически выгодной [5]. Для температур чуть выше области стеклования скорость роста кристаллов имеет тенденцию быть низкой, и их конечная стабильная кристалличность в состоянии равновесия

phase (water vapour, temperature, etc.) and destroying the long chains of fibroin (UV).

When temperature rises above 40 °C, stability of many polypeptides decreases, resulting in the unfolding of coiled globules or spirals of molecules. The fibroin macromolecule is characterised by an increase in conformational mobility and destabilisation of the helical conformation with increasing temperature. As a result of this process, active groups compensate their potential to form H-bonds by interacting with neighbouring molecules. Thus, intramolecular bonds switch to intermolecular bonds and hydrophobic groups fold into a β-structure, which is more energetically favourable [5]. For temperatures just above the glass transition region, the crystal growth rate tends to be low and their final stable crystallinity at equilibrium is also small. When moving to the region of higher temperatures, the kinetics of crystal growth changes, and a higher degree of crystallinity can be achieved in a shorter time [34]. When treated with alcohols (methanol, ethanol), the change in conformation is due to the peculiarity of the polypeptide structure – the double character of the C-N bond in fibroin strictly restricts rotation around it. The interaction of ions or polar molecules with CO or NH groups favours electron density transfer, a decrease in the strength of the double bond and an increase in mobility [5].

As crystallinity increases, flexibility of the film decreases. Increased plasticity can be achieved by steam treatment and by adding plasticisers to the film. When



Таблица 2. Пластификаторы фиброина шелка

Table 2. Silk fibroin plasticisers

Пленка (обозначение) Film (designation)	SF	SF/Ca3O	SF/Gly3O	SF/Gly2O-Ca5	
Пластификатор Plasticizer	–	Хлорид кальция Calcium chloride	Глицерин Glycerine	Глицерин Glycerine	Хлорид кальция Calcium chloride
Содержание, масс. % Content, mass. %	–	30	30	20	5
Температура кристаллизации, °С Crystallisation temperature	147	110	90	94	
Предел прочности, МПа Ultimate strength, MPa	44–62	23–47	11–14	16–18	
Модуль упругости, ГПа Modulus of elasticity, GPa	3,5–8	0,013–0,019	0,060–0,080	0,047–0,083	
Растяжимость, % Stretchability	<20	>400	>360	<500	
Источник Source	[36]	[37]	[38]	[39]	

также мала. При переходе в область более высоких температур кинетика роста кристаллов изменяется, и более высокая степень кристалличности может быть достигнута за более короткое время [34]. При обработке спиртами (метанолом, этанолом) изменение конформации обусловлено особенностью строения полипептида – двойной характер связи С–N в фиброине жестко ограничивает вращение вокруг нее. Взаимодействие ионов или полярных молекул с группами СО или NH способствует переносу электронной плотности, уменьшению силы двойной связи и увеличению подвижности [5].

С ростом кристалличности снижается гибкость пленки. Повышения пластичности можно достичь обработкой паром, а также добавляя в пленку пластификаторы. При обработке водяным паром молекулы воды проникают в сеть макромолекул и пластифицируют систему. Главным результатом введения как водяного пара, так и пластификатора является понижение температуры стеклования (T_g). С увеличением содержания пластификатора температура стеклования равномерно снижается до некоторого значения концентрации пластификатора в полимере. В присутствии пластификатора

treated with water vapour, water molecules penetrate the network of macromolecules and plasticise the system. The main effect of introducing both water vapour and plasticiser is to lower the glass transition temperature (T_g). With increasing plasticiser content, the glass transition temperature decreases uniformly up to some value of plasticiser concentration in the polymer. In presence of plasticiser, the polymer retains highly elastic properties at lower temperature [35]. Glycerol, calcium chloride, glucose (dextrose) can act as a plasticiser for fibroin. Table 2 shows the mechanical characteristics of plasticised fibroin films depending on the plasticiser and its content in the film.

RESULTS AND DISCUSSION

Obtaining silk fibroin solution in laboratory conditions was carried out in several steps (Fig.7). To transfer the protein from the native state with β conformations to the water-soluble state, a three-component solution of calcium chloride, ethyl alcohol, and water with a molar ratio of 1:2:8 was used as a medium capable of penetrating into the structure and destroying it to a helical state.

In order to work out the formation technology of homogeneous solid-phase structures with β conformation, 7 film samples of fibroin were formed by drop

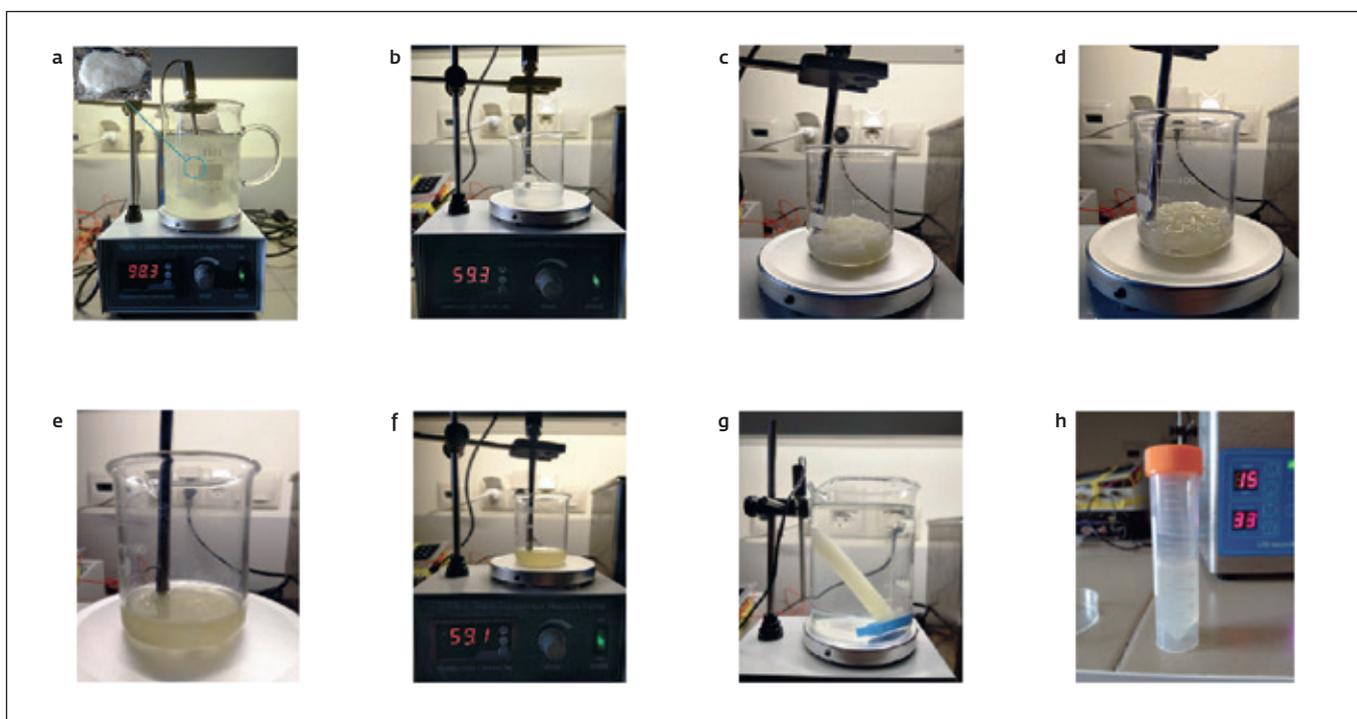


Рис.7. Процесс формирования раствора фиброина шелка: а – этап дегуммирования; б...ф – этап растворения в течение времени, т; г – этап диализа; h – готовый раствор

Fig.7. The process of forming a silk fibroin solution: a – degumming stage; б...f – dissolution stage over time, t; g – dialysis stage; h – prepared solution

полимер сохраняет высокоэластичные свойства при более низкой температуре [35]. В качестве пластификатора фиброина может выступать глицерин, хлорид кальция, глюкоза (декстроза). В табл.2 представлены механические характеристики пластифицированных пленок фиброина в зависимости от пластификатора и его содержания в пленке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение раствора фиброина шелка в лабораторных условиях осуществлялось в несколько этапов (рис.7). Для перевода белка из нативного состояния с β -конформациями в водорастворимое в качестве среды, способной проникнуть в структуру и разрушить ее до α -спирального состояния, использовался трехкомпонентный раствор хлорида кальция, этилового спирта и воды с мольным соотношением 1 : 2 : 8.

С целью отработки технологии формирования однородных твердофазных структур с β -конформацией капельным методом было сформировано семь пленочных образцов фиброина. Особенности процесса их получения описаны в табл.3. Рост складок контролировался качественно по углу смачивания и количественно

методом. The peculiarities of the process of their obtaining are described in Table 3. The fold growth was controlled qualitatively by wetting angle and quantitatively by IR spectrometry by bands of amide I, which is responsible for the secondary structure of the protein. The ratio of α and β conformations in the structures was estimated by the ratio of the areas of the corresponding peaks (Fig.8). The studies showed that the protein is represented predominantly by the β sheet structure, the ratio of conformations for the tested samples takes values from 0.17 to 0.57. Sample No.2 has the most ordered structure (the content of the disordered part of the film is 0.11), which appeared due to strong interchain interactions, as evidenced by the shift of the main bands to the region of lower wave numbers. And it also has one of the highest contents of β conformations: 0.73. This sample was heated at 40 °C in the presence of water vapour and after drying was further stretched over a water bath to orient the crystallites along the film. In contrast, sample No. 7 is characterised by a high content of α -helicals, indicating a greater plasticity of the film resulting from the interaction of Ca^{2+} with the protein.

The introduction of fibroin solution into three-dimensional colloidal photonic crystals obtained by the method described in [40] was carried out by impregnation followed by drying at 55 °C and treatment with ethyl alcohol



Таблица 3. Свойства образцов пленочного фиброина

Table 3. Properties of film fibroin samples

№	Особенности формирования образца Peculiarities of sample formation	Соотношение а и b конформаций Ratio of a to b conformations	Доля поворотов Percentage of turns
1	Сушка на воздухе при 40 °С Air drying at 40 °С	0,36	0,13
2	Сушка в камере с водяным паром при 70 °С с последующим вытягиванием пленки над водяным паром Drying in a water vapour chamber at 70 °С followed by film stretching over water vapour	0,27	0,11
3	Сушка в камере с водяным паром при 70°С Drying in a water vapour chamber at 70 °С	0,17	0,28
4	Пластификация глицерином, 10% Plasticisation with glycerine, 10%	0,34	0,20
5	Пластификация глицерином, 30% Plasticisation with glycerine, 30%	0,43	0,14
6	Пластификация CaCl ₂ , 15%, сушка на воздухе при 40 °С Plasticization CaCl ₂ , 15%, air drying at 40 °С	0,34	0,09
7	Пластификация CaCl ₂ , 30%, сушка на воздухе при 40 °С Plasticization CaCl ₂ , 30%, air drying at 40 °С	0,57	0,24

методом ИК-спектроскопии по полосам амида I, отвечающего за вторичную структуру белка. Соотношение α - и β -конформаций в структурах оценивалось по соотношению площадей соответствующих пиков (рис.8). Исследования показали, что белок представлен преимущественно структурой β -листа, соотношение конформаций для испытанных образцов принимает значения от 0,17 до 0,57. Образец № 2 имеет наиболее упорядоченную структуру (содержание неупорядоченной части пленки равно 0,11), возникшую по причине сильных межцепочечных взаимодействий, о чем свидетельствует смещение основных полос в область более низких волновых чисел. И у него же обнаружено одно из самых высоких содержаний β -конформаций – 0,73. Этот образец был подвергнут нагреву при 40 °С в присутствии водяного пара и после высыхания дополнительно вытягивался над водяной баней для ориентации кристаллитов вдоль пленки. Образец № 7, напротив, характеризуется высоким содержанием α -спиралей, что указывает на большую пластичность пленки, возникающую как следствие взаимодействия Ca²⁺ с белком.

Внедрение раствора фиброина в трехмерные коллоидные фотонные кристаллы, получаемые описанным в [40] образом, осуществлялось методом пропитки с последующей сушкой при температуре 55 °С и обработкой этиловым спиртом в течение 1 ч. В результате были получены структуры с отчетливо визуализируемой ФЗЗ (рис.9). Заполнение межсферических пустот фотонного

for 1 hour. As a result, structures with clearly visualisable PVZ were obtained (Fig.9). Filling the interspherical voids of the photonic crystal with fibroin expectedly led to a shift of the forbidden zone λ_b towards the IR region.

Studies have shown that composite structure is most successfully formed at a fibroin solution concentration of 3.5%. In this case, viscosity of the solution allows it, on the one hand, to penetrate into the voids of the colloidal lattice and, on the other hand, to form a solid-phase framework inside the matrix of the photonic crystal.

CONCLUSIONS

"Smart" structures based on silk fibroin represent a promising class of materials for fabrication of sensor structures and MEMS for their use in electronics, biophotonics and medicine. The technological solutions obtained in this work can be applied to obtain solutions and solid-phase protein structures in such products prototypes production. Continuation of the work will be devoted to refining technology of inverting and obtaining inverse photonic crystals from silk fibroin.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

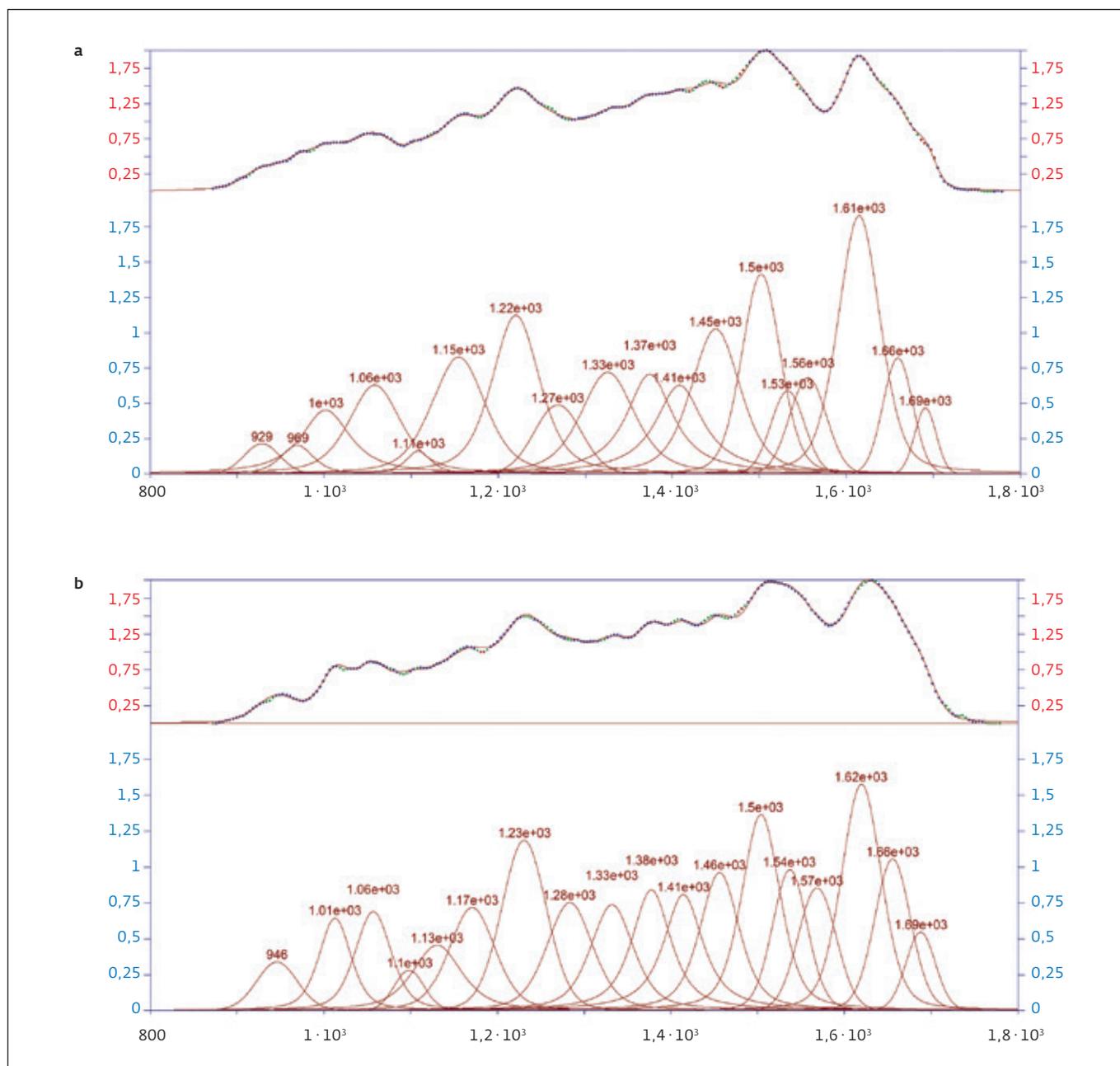


Рис.8. Результаты ИК-спектрометрии: а – образец №2; б – образец №7

Fig.8. IR spectrometry results: a – sample no. 2; b – sample no. 7

кристалла фибрином ожидаемо привело к сдвигу запрещенной зоны λ_b в сторону ИК-области.

Исследования показали, что успешнее всего композитная структура формируется при концентрации раствора фибрина 3,5%. В этом случае вязкость раствора позволяет ему, с одной стороны, проникать в пустоты коллоидной решетки и, с другой стороны, образовывать твердофазный каркас внутри матрицы фотонного кристалла.

ВЫВОДЫ

"Умные" структуры на основе фибрина шелка представляют собой перспективный класс материалов для изготовления сенсорных структур и МЭМС для использования их в электронике, биофотонике и медицине. Полученные в работе технологические решения могут быть применены для получения растворов и твердофазных белковых структур в производстве опытных образцов таких изделий.

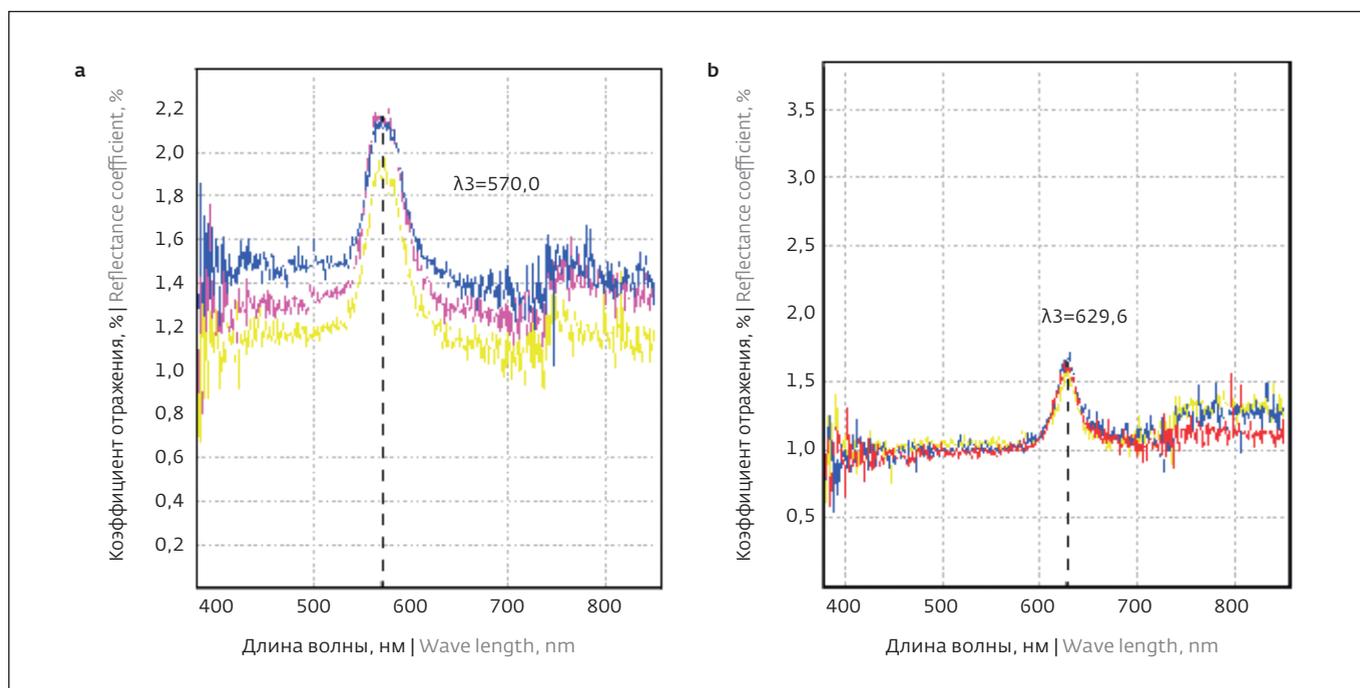


Рис.9. Спектры отражения фотонно-кристаллических структур: а – исходный фотонный кристалл, сформированный из микросфер диоксида кремния диаметром 280 нм; б – композитная структура

Fig.9. Reflectance spectra of photonic crystal structures: a – the original photonic crystal formed from silicon dioxide microspheres with a diameter of 280 nm; b – composite structure

Продолжение работы будет посвящено обработке технологии инвертирования и получения обратных фотонных кристаллов из фибрина шелка.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой

работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.



НОВАЯ МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА



МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР

направление подготовки «Материаловедение и технологии материалов»

В процессе обучения студенты получают опыт разработки и исследования наноматериалов и изделий на их основе, создания и эксплуатации лабораторных и промышленных установок для производства микро- и нанoeлектроники.

МГТУ им. Н. Э. Баумана
кафедра «Электронные технологии в машиностроении»

<https://www.mt11.bmstu.ru/> panfilova.e.v@bmstu.ru





ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. **Stoppa M., Chiolerio A.** Wearable electronics and smart textiles: A critical review. *Sensors*. 2014. Vol. 14. No. 7. PP. 11957–11992.
2. **Das R., He X., Ghaffarzadeh K.** Flexible, Printed and Organic Electronics 2020–2030: Forecasts, Technologies, Markets: Market Data and Technology and Application Appraisal: Providing the Complete Picture. IDTechEx. 2020.
3. **Koh L.D. et al.** Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials. *Progress in Polymer Science*. 2015. Vol. 46. PP. 86–110.
4. **Sashina E.S. et al.** Structure and solubility of natural silk fibroin. *Russian journal of applied chemistry*. 2006. Vol. 79. PP. 869–876.
5. **Сашина Е.С., Новоселов Н.П.** Конформационные изменения фиброина при растворении его в гексафторизопропанол. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2005. Т. 47. № 10.
6. **Агапова О.И.** Биоинженерные конструкции на основе фиброина шелка и спидроина для регенеративной медицины и тканевой инженерии (обзор). *Современные технологии в медицине*. 2017. Т. 9. № 2. С. 190–206.
7. **Bucciarelli A. et al.** A comparative study of the refractive index of silk protein thin films towards biomaterial based optical devices. *Optical Materials*. 2018. Vol. 78. PP. 407–414.
8. **Xu Z. et al.** Flexible, biocompatible, degradable silk fibroin based display. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 464. P. 142477.
9. **Fu F., Liu D., Wu Y.** Silk-based conductive materials for smart biointerfaces. *Smart Medicine*. 2023. Vol. 2. No. 2. P. e20230004.
10. **Guidetti G., Wang Y., Omenetto F.G.** Active optics with silk: Silk structural changes as enablers of active optical devices. *Nanophotonics*. 2020. Vol. 10. No. 1. PP. 137–148.
11. **Shi C. et al.** New silk road: from mesoscopic reconstruction/functionalization to flexible meso-electronics/photronics based on cocoon silk materials. *Advanced Materials*. 2021. Vol. 33. No. 50. P. 2005910.
12. **Yang N. et al.** Polyvinyl alcohol/silk fibroin/borax hydrogel ionotronics: a highly stretchable, self-healable, and biocompatible sensing platform. *ACS applied materials & interfaces*. 2019. Vol. 11. No. 26. PP. 23632–23638.
13. **Prajzler V. et al.** All-polymer silk-fibroin optical planar waveguides. *Optical Materials*. 2021. Vol. 114. P. 110932.
14. **He W. et al.** Integrated textile sensor patch for real-time and multiplex sweat analysis. *Science advances*. 2019. Vol. 5. No. 11. P. eaax0649.
15. **Zheng Y. et al.** A flexible humidity sensor based on natural biocompatible silk fibroin films. *Advanced Materials Technologies*. 2021. Vol. 6. No. 1. P. 2001053.
16. **Wang Y. et al.** Controlling silk fibroin conformation for dynamic, responsive, multifunctional, micropatterned surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2019. Vol. 116. No. 43. PP. 21361–21368.
17. **Wang Y. et al.** Modulation of multiscale 3D lattices through conformational control: painting silk inverse opals with water and light. *Advanced Materials*. 2017. Vol. 29. No. 38. P. 1702769.
18. **Mozer K.V., Panfilova E.V.** Modeling and uncertainty of measurement the deformation of a flexible photonic crystal structure. *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing. 2023. Vol. 2833. No. 1.
19. **Wang R. et al.** Degumming of raw silk via steam treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 203. PP. 492–497.
20. **Partlow B.P. et al.** Silk fibroin degradation related to rheological and mechanical properties. *Macromolecular bioscience*. 2016. Vol. 16. No. 5. PP. 666–675.
21. **Sah M.K., Pramanik K.** Regenerated silk fibroin from *B. mori* silkcocoon for tissue engineering applications. *International journal of environmental science and development*. 2010. Vol. 1. No. 5. P. 404.
22. **Mhuka V. et al.** Fabrication and structural characterization of electrospun nanofibres from *Gonometa Postica* and *Gonometa Rufobrunnae* regenerated silk fibroin. *Macromolecular Research*. 2013. Vol. 21. No. 9. PP. 995–1003.
23. Ориентационное структурообразование фиброина шелка с анизотропными свойствами в растворах: дис. . канд./д-ра физ. мат. наук. Институт хим. и физ. полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2008.
24. **Zhang M., Weng Y.J., Zhang Y.Q.** Accelerated desalting and purification of silk fibroin in a $\text{CaCl}_2\text{-EtOH-H}_2\text{O}$ ternary system by excess isopropanol extraction. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2021. Vol. 96. No. 5. PP. 1176–1186.
25. **Li S. et al.** Microwave-assisted fast and efficient dissolution of silkworm silk for constructing fibroin-based biomaterials. *Chemical Engineering Science*. 2018. Vol. 189. PP. 286–295.
26. **Cheng G. et al.** Differences in regenerated silk fibroin prepared with different solvent systems: From structures to conformational changes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. No. 22.
27. **Shen T. et al.** Dissolution behavior of silk fibroin in a low concentration $\text{CaCl}_2\text{-methanol}$ solvent: From



- morphology to nanostructure. International journal of biological macromolecules. 2018. Vol. 113. PP. 458-463.
28. **Medronho B.** *et al.* Silk fibroin dissolution in tetrabutylammonium hydroxide aqueous solution. *Biomacromolecules*. 2019. Vol. 20. No. 11. PP. 4107-4116.
 29. **Zhu Z.H., Ohgo K., Asakura T.** Preparation and characterization of regenerated Bombyx mori silk fibroin fiber with high strength. *Express Polym Lett*. 2008. Vol. 12. No. 2. PP. 885-889.
 30. **Phillips D.M.** *et al.* Dissolution and regeneration of Bombyx mori silk fibroin using ionic liquids. *Journal of the American chemical society*. 2004. Vol. 126. No. 44. PP. 14350-14351.
 31. **Mantz R.A.** *et al.* Dissolution of biopolymers using ionic liquids. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 2007. Vol. 62. No. 5-6. PP. 275-280.
 32. **Wang C.** *et al.* Silk-based advanced materials for soft electronics. *Accounts of Chemical Research*. 2019. Vol. 52. No. 10. PP. 2916-2927.
 33. **Lu Q.** *et al.* Silk self-assembly mechanisms and control from thermodynamics to kinetics. *Biomacromolecules*. 2012. Vol. 13. No. 3. PP. 826-832.
 34. **Hu X.** *et al.* Regulation of silk material structure by temperature-controlled water vapor annealing. *Biomacromolecules*. 2011. Vol. 12. No. 5. PP. 1686-1696.
 35. **Бартеньев Г.М., Френкель С.Я.** Физика полимеров. Химия. 1990. Р. 432.
 36. **Yun H.** *et al.* Stencil nano lithography based on a nanoscale polymer shadow mask: Towards organic nanoelectronics. *Scientific reports*. 2015. Vol. 5. No. 1. P. 10220.
 37. **Brown J.E.** *et al.* Thermal and structural properties of silk biomaterials plasticized by glycerol. *Biomacromolecules*. 2016. Vol. 17. No. 12. PP. 3911-3921.
 38. **Tran H.A.** *et al.* Emerging silk fibroin materials and their applications: new functionality arising from innovations in silk crosslinking. *Materials Today*. 2023. Vol. 65. PP. 244-259.
 39. **Yao Y.** *et al.* Spinning regenerated silk fibers with improved toughness by plasticizing with low molecular weight silk. *Biomacromolecules*. 2020. Vol. 22. No. 2. PP. 788-799.
 40. **Панфилова Е.В., Дюбанов В.А., Ибрагимов А.Р., Шрамко Д.Ю.** Лабораторный комплекс для получения коллоидных фотонно-кристаллических структур. Часть 1. *НАНОИНДУСТРИЯ*. 2024. Т. 17. № 3-4. С. 190-199. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.3-4.190.198>.



NI-TECH

2025

9-11 апреля

Международная выставка инноваций и конкурс научных разработок

ИННОВАЦИИ

КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»
Петербургское шоссе, 64




16+ РЕКЛАМА hitech-expo.ru

Деловая программа:

- Санкт-Петербургский промышленный конгресс
- Биржа импортозамещения

КРЕДИТ ЗАЩИТЫ

• аддитивные технологии • беспроводные технологии • биотехнологии • фармакология • промышленные информационные технологии • наноматериалы • безопасность: биометрия, датчики, детекторы, электронные анализаторы, разработка и подготовка инженерных кадров; методология обучения, управление разработок, венчурное финансирование