

УДК 621.38

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА И КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ВКЛЮЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ФИБРОИНА**

*Зиновьева Анастасия Игоревна*

*Студент 4 курса,  
кафедра «Электронные технологии в машиностроении»  
Московский государственный технический университет*

*Научный руководитель: Е.В. Панфилова,  
кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в  
машиностроении»*

Фиброин шёлка (SF), полученный из коконов тутового шелкопряда (*Bombyx mori*), привлекает всё больше внимания в качестве биоматериала для гибкой электроники, благодаря уникальным механическим свойствам, термической стабильности, оптическим свойствам, биоразлагаемости, биосовместимости и возможности получения разных структур (плёнки, гидрогели, микросферы, нановолокна). Первичная структура SF с высокой молярной массой обычно состоит из аминокислотной последовательности Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala, которая может кристаллизоваться и увеличивать жесткость SF и прочность на растяжение. В результате считается, что жесткость и хрупкость сухих пленок SF вызваны кристаллической структурой SF  $\beta$ -складок. Однако это можно устранить путём смешивания фиброина шёлка с другими природными или синтетическими полимерами, такими как целлюлоза, хитозан, альгинат натрия и т.д. Введение наночастиц (NPs) в материалы на основе фиброина шёлка обеспечивает улучшение механических, электрических, тепловых, флуоресцентных, оптический свойств полимера, что позволяет расширить его область применения.

NPs можно разделить на неорганические/керамические наночастицы (силикаты, карбонат кальция, фосфат кальция), металлические/металлооксидные наночастицы (золото, серебро, оксид железа), наночастицы на основе углерода (углеродные нанотрубки, графен) и полимерные НП (природные, синтетические). [1]. Помимо их применения в оптоэлектронике или косметике, наночастицы используются в качестве системы доставки лекарств, антибактериальных агентов, и диагностических биосенсоров. [2], [3], [4], [5]. Важной проблемой является их потенциальная токсичность [6], очень малый размер позволяют им напрямую взаимодействовать или легко проникать в клетки и ткани, что приводит к негативному воздействию на биологическую структуру и функцию, даже к необратимому повреждению. Чтобы избежать агрегации и снизить токсичность, эффективно введение наночастиц в полимерную матрицу, такие композиты могут быть спроектированы и оптимизированы в соответствии с различными требованиями. [7].

Введение NPs в SF матрицу может быть реализовано следующими методами: непосредственное смешивание, совместная полимеризация *in situ* и метод кормления шелкопряда. В первом методе NPs добавляют в раствор SF, затем из полученной смеси формируют пленки, нановолокна, каркасы или гидрогели. В этих композитах NPs связываются с макромолекулами SF путем физического взаимодействия. Метод совместно полимеризации *in situ* позволяет проводить одноэтапную подготовку нанокompозитов на основе фиброина шёлка. [8]. В этом процессе наночастицы генерируются в матрице SF. Преимущество этого метода заключается в том, что он предотвращает агрегацию частиц и поддерживает хорошее пространственное распределение в полимерной матрице. Армированные наночастицами шелковые волокна могут быть получены путем

непосредственного кормления шелкопряда листьями шелковицы, содержащими наноматериалы, такие как металлические NPs (серебро [8],[9],[10],[11]), металлооксидные NPs (диоксид титанат [12], оксид цинка [13], оксид меди [14]) и NPs на основе углерода (углеродные нанотрубки [14], [15], оксид графена [16],[17]). Этот метод обеспечивает естественный способ получения волокон фиброина шёлка, легированных наночастицами, но в большинстве случаев его применение ограничено формой волокна. [8]. Выбор метода получения нанокомпозитов на основе фиброина шёлка зависит в основном от требований к свойствам получаемого продукта.

В данной работе проведен анализ способов получения нанокомпозитных плёнок на основе фиброина шёлка. Также, рассматривается и изучается влияние материала и концентрации наночастиц включения на плёнки фиброина шёлка. Описаны свойства нанокомпозитов SF-NPs и приведены возможные области применения.

Путем непосредственного смешивания, синтеза in-situ и метода кормления шелкопряда можно успешно подготовить различные формы композитов SF-NPs с потенциальными или практическими применениями, которые обобщены в таблице 1. С одной стороны, включение NPs наделяет SF многочисленными улучшенными свойствами, с другой стороны, SF обеспечивает матрицу для NPs, позволяющую избежать агрегации и снизить токсичность. Большое количество NPs не означает лучших результатов по физико-химическим свойствам, что свидетельствует о важности рационального процента NPs в материалах на основе фиброина шёлка для поддержания баланса структуры и функций.

Таблица 1. Нанокомпозитные плёнки SF/NPs и их потенциальное применение

Нанокомпозитная плёнка	Улучшенные свойства	Область применения
SF/TiO <sub>2</sub> (диоксид титана)	Механические свойства, тепловые свойства, снижение растворимости в воде	Гибкая электроника
SF/ZnO (оксид цинка)	Оптические свойства, электропроводность	Оптоэлектроника
SF/CuO (оксид меди)	Оптические свойства, электропроводность	Оптоэлектроника
SF/Ag (серебро)	Механические свойства, оптические свойства, тепловые свойства, электропроводность,	Биосенсоры, гибкая электроника, имплантируемые термоэлектрические беспроводные коммутационные устройства, оптоэлектроника, фотоника
SF/HTlc (гидротальцитоподобные соединения)	Механические свойства, оптические свойства,	Оптоэлектроника, фотоника
SF/BaTiO <sub>3</sub> (титанат бария)	Диэлектрические свойства	Гибкая электроника
SF/Au (золото)	Электропроводность	Биосенсоры, гибкая электроника
SF/GO (оксид графена)	Механические свойства, термическая стабильность	Биосенсоры, гибкая электроника
SF/MWCNT (многостенные углеродные нанотрубки)	Биосовместимость, механические свойства	Биосенсоры, гибкая электроника
SF/CdTe QDs	Флуоресцентное свойство	Биовизуализация
SF-SWCNT	Биосовместимость, механические свойства, электропроводимость	Биосенсоры

Очевидно, нанокompозитные плёнки SF-NPs обладают большим потенциалом для применения в гибких электронных устройствах, имплантируемых устройствах для биомониторинга, носимой сенсорной электроники для биозондирования.

## Литература

1. Sonia Merino, Cristina Martín, Kostas Kostarelos, Maurizio Prato, and Ester Vázquez. *Nanocomposite Hydrogels: 3D Polymer–Nanoparticle Synergies for On-Demand Drug Delivery*. ACS Nano, 2015 9 (5), pp. 4686-4697.
2. Yannan Yang, Min Zhang, Hao Song, and Chengzhong Yu. *Silica-Based Nanoparticles for Biomedical Applications: From Nanocarriers to Biomodulators*. Accounts of Chemical Research, 2020 53 (8), pp. 1545-1556.
3. C. Zhou, Y. Hong, X. Zhang. *Applications of nanostructured calcium phosphate in tissue engineering*[J]. Biomaterials Science, 1 (10) (2013), pp. 1012-1028.
4. L. Dykman, N. Khlebtsov. *Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives*[J]. Chem. Soc. Rev., 41 (6) (2012), pp. 2256-2282.
5. R. Alshehri, A.M. Ilyas, A. Hasan. *Carbon nanotubes in biomedical applications: factors, mechanisms and remedies of toxicity*[J]. J. Med. Chem., 59 (18) (2016), pp. 8149-8167.
6. S. Sharifi, S. Behzadi, S. Laurent. *Toxicity of nanomaterials*[J]. Chem. Soc. Rev., 41 (6) (2012), pp. 2323-2343.
7. Y. Zare, I. Shabani. *Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications*[J]. Mater. Sci. Eng. C, 60 (2016), pp. 195-203.
8. Zongpu Xu, Liyang Shi, Mingying Yang, Liangjun Zhu. *Preparation and biomedical applications of silk fibroin-nanoparticles composites with enhanced properties*. A review, Materials Science and Engineering. Vol. 95, 2019, pp. 302-311.
9. L. Cheng, H. Huang, S. Chen, et al. *Characterization of silkworm larvae growth and properties of silk fibres after direct feeding of copper or silver nanoparticles*[J]. Mater. Des., 129 (2017), pp. 125-134.
10. Shivananda, C.S., Lakshmeesha Rao, B. & Sangappa. *Structural, thermal and electrical properties of silk fibroin–silver nanoparticles composite films*. J Mater Sci: Mater Electron 31, 2020, pp. 41–51.
11. C.S. Shivananda, R. Madhukumar, B. Narayana, K. Byrappa, P. Renu, Y. Wang, Y. Sangappa, *Preparation and characterisation of silk fibroin–silver nanoparticles (SF–AgNPs) composite films*. Mater. Res. Innov. 21,2017, pp. 210–214.
12. L. Cai, H. Shao, X. Hu, et al. *Reinforced and ultraviolet resistant silks from silkworms fed with titanium dioxide nanoparticles*[J]. ACS Sustain. Chem. Eng., 3 (10) (2015), pp. 2551-2557.
13. Yadav, R., Purwar, R. *Tailoring of electrical and optical properties of regenerated silk fibroin films with metal oxides*. J Mater Sci: Mater Electron 31, 2020, pp. 17784–17797.
14. Pan, C., Xie, Q., Hu, Z. et al. *Mechanical and biological properties of silk fibroin/carbon nanotube nanocomposite films*. Fibers Polym 16,2015, pp. 1781–1787.
15. C. Dionigi, T. Posati, V. Benfenati, et al. *A nanostructured conductive bio-composite of silk fibroin–single walled carbon nanotubes*[J]. J. Mater. Chem. B, 2 (10) (2014), p. 1424.
16. Ali Abdulkhani, Maryam Daliri Sousefi, Alireza Ashori, Ghanbar Ebrahimi. *Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/silk fibroin/graphene oxide nanocomposite films*. Polymer Testing. Vol. 52, 2016, pp. 218-224.
17. Hu, K., Gupta, M.K., Kulkarni, D.D. and Tsukruk, V.V. *Ultra-Robust Graphene Oxide-Silk Fibroin Nanocomposite Membranes*. Adv. Mater., 25, 2013, pp. 2301-2307.