

용해도 파라미터의 분자동역학 계산을 통한 천연 실크 소재의 혼화성 연구

임근안* · 최강민** · 임정우*** · 김영래*** · 박치훈*[†] · 장해남*

*경상국립대학교 미래융복합기술연구소 에너지공학과, **비이제이실크, ***퍼듀대학교 바이오메디컬공학과
(2021년 4월 14일 접수, 2021년 4월 25일 수정, 2021년 4월 25일 채택)

Study of Miscibility of Natural Silk by Molecular Dynamics Calculation of Solubility Parameter

Keunan Im*, Kang-min Choi**, Jung Woo Leem***, Young L. Kim***, Chi Hoon Park*[†], and Hae Nam Jang*[†]

*Department of Energy Engineering, Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52725, Korea
**BJ Silk, Jinju 52834, Korea

***Weldon School of Biomedical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, USA

(Received April 14, 2021, Revised April 25, 2021, Accepted April 25, 2021)

요약: 최근 들어 여러 산업 분야에 활발히 사용되고 있는 고분자 분리막은 화학구조의 제어나 제막공정에서의 물리적 특성 제어뿐만 아니라 다양한 소재와 혼합된 복합막 제조를 통해서 고유의 특성을 부여할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 분리막 제조 시에 누에(*Bombyx mori*)가 생산한 친환경 천연소재로 활용 가능성이 넓은 실크 고분자의 복합막 제조 시 다른 소재와의 혼화성 지표로 사용할 수 있는 용해도 파라미터를 분자동역학을 이용하여 계산하였다. 역시 친환경성 및 생체적합성을 갖고 있는 polyvinylalcohol (PVA)의 용해도 파라미터를 분자동역학을 이용하여 계산 후 서로 비교하였을 때 두 고분자 소재가 비슷한 용해도 파라미터 값을 갖는 것을 확인하였다. 결론적으로, 두 고분자가 서로 잘 혼합될 수 있음을 이론적으로 증명하였고, 실제 실험을 통해서도 이를 확인할 수 있었다.

Abstract: In recent years, polymer membranes, which are actively used in various industrial fields, have the advantage of being able to impart unique properties through the control of chemical structures and physical properties in the film-fabrication process, as well as through fabricating blend membranes mixed with various materials. In this study, the solubility parameter, which can be used as an index of miscibility with other materials, was calculated using molecular dynamics using a silkworm (*Bombyx mori*) silk polymer which has a wide potential to be used as an eco-friendly natural material. When the solubility parameter of polyvinylalcohol (PVA), which is also environmentally friendly and biocompatible, was calculated by molecular dynamics and compared with each other, it was confirmed that the two polymer materials had similar solubility parameter values. In conclusion, it was theoretically proved that the two polymers could blend well with each other, which was confirmed through experiments.

Keywords: molecular dynamics, solubility parameter, silk, blend membrane, electrospinning

1. 서론

고분자 분리막은 최근 들어 수처리[1], 기체분리[2], 전해질막[3] 등 에너지 및 환경 분야에 다양하게 응용되고 있다. 이는 고분자 합성 기술의 발달로 원하는 기능성 작용기를 화학구조에 도입하기 용이하여 친수성이나 소수성과 같은 특성의 제어가 가능해졌고, 가교 및 가지 구조 등의 주쇄 구조 변화를 통해 원하는 기계적

물성이나 물리적/화학적 안정성을 제어할 수 있기 때문이다[4]. 이러한 화학적 구조 변화를 이용한 분리 특성 변화에 더하여 고분자 분리막에서는 분리막을 제조하는 제막공정에서도 다양한 제조 인자들을 조정하여 최종 제조된 고분자 분리막의 구조를 조절하고 원하는 분리 특성을 부여할 수 있다는 장점이 있다[5]. 일반적인 고분자 소재 제막공정은 매우 다양한 방법들이 존재하고 있지만, 크게 용매를 사용하여 고분자 용액을 제조한 후

[†]Corresponding author(e-mail: chp@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-5601-065X>)

에 이를 이용하여 분리막을 제조하는 방법, 열과 압력 등을 가하여 고분자를 용액 상태로 변화시킨 후에 이를 사출 등의 방법을 이용하여 분리막 형태로 제조하는 방법 등이 있다[6]. 뿐만 아니라 고분자 용액을 비용매조에 넣어 상변화에 따른 제막법인 비용매유도 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS)과 온도에 따른 용해도 변화를 이용한 상변화에 따른 제막법인 열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS) 등 다양한 종류의 복합적인 고분자 분리막 제조법들이 존재하고 있다[7].

이러한 다양한 화학적/물리적 고분자 분리막 제조 방법에 더하여, 두 종류 이상의 복합 소재를 사용하여 원하는 특성을 고분자 분리막에 부여하고자 하는 연구들이 많이 진행되고 있다[8]. 이는 앞서 언급한 단일 소재를 이용한 제조방법들로는 가질 수 없는 기계적, 물리적, 화학적 특성들을 최종 제작된 복합막에 부여할 수 있기 때문에 실제 분리막 응용 분야에서 다양하게 적용되고 있다[9]. 이러한 고분자 복합막 제조방법에서 가장 중요한 핵심 요소 중 하나는 사용되는 소재들이 서로 잘 혼합될 수 있는지의 여부이다. 만약 사용하는 서로 다른 소재들이 서로 반발하여 뭉치게 되거나, 일단 혼합되더라도 제막 공정 중에 다시 특정 소재가 석출이 된다면, 원하는 제품을 얻을 수가 없거나 불량품이 발생하는 문제가 생긴다. 따라서 각각의 소재가 서로 잘 혼합될 수 있는지를 예측하는 것은 대부분의 제막공정에서 필수적인 절차이다. 이러한 화학물질의 혼화성을 예측하는 가장 대표적인 지표가 용해도 파라미터로서, Hildebrand가 용해도 파라미터를 고안하면서 분자의 응집에너지 밀도를 이용하여 계산하는 식을 제시하였다[10-12]. 그러나 당시 분자 간 상호작용에 기여하는 분산력, 쌍극자 힘, 수소결합을 구분하지 않았기 때문에, 막상 비슷한 용해도 파라미터를 가지고 있는 화학물질도 서로 잘 혼합되지 않거나 녹지 않는 문제가 발생하였다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Hansen은 위 세 가지 파라미터를 포함한 Hansen 용해도 파라미터를 고안하였다[13].

본 연구에서는 분자동역학 전산모사 기술을 사용하여, 누에(*Bombyx mori*)가 생산한 천연바이오 소재인 실크 피브로인(silk fibroin)의 용해도 파라미터 값을 계산하고, 이를 분리막 제조 공정 중 하나인 전기방사를 이용한 복합막의 제조 공정에 적용하기 위한 연구를 수행하였다. 이때, 분자동역학 전산모사를 통하여 각각의 모델 내부에 존재하는 비결합성 분자 간 상호작용을 계산하고 이

를 바탕으로 cohesive energy density (CED)를 얻을 수 있었으며, 이를 각각 반데르발스 상호작용 및 정전기적 상호작용으로 분리하여 계산을 수행하였다[14-17]. 이를 통하여 전체 용해도 파라미터 및 각각의 비결합성 분자 간 상호작용의 기여도를 정확히 계산할 수 있었으며, 최종적으로 선행 연구[18]에서 진행되었던 실크/PVA 전기방사 막의 혼화성이 좋았던 이유에 대한 이론적 배경을 제공하고자 하였다.

2. 전산모사 절차

2.1. 고분자 3차원(3D) 모델제작

본 연구에서는 Materials Studio (BIOVIA, USA)를 사용하여 전산모사를 진행하였고, COMPASSII (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies II)[17,19-21]를 force-field로 사용하였다. 피브로인 및 PVA의 반복단위 분자구조를 바탕으로, polymer builder를 사용하여 피브로인은 100개, PVA는 500개의 반복단위로 이루어진 고분자 주쇄를 생성하였다. 생성된 고분자 주쇄를 amorphous cell 모듈을 이용하여 298K 조건에서 구성된 3D Packing 모델을 생성하였다. 생성된 3D 모델을 이용하여 forcite 모듈의 geometry optimization 기능을 통해 1차적으로 구조 안정화를 수행하였고, 다음으로 실제 구조에 근접한 모델을 얻기 위해 forcite 모듈의 quench와 dynamics를 사용하였다. 고분자의 경우 긴 주쇄 및 꼬임 구조의 다양성 등의 특징으로 인하여 단순한 구조 안정화만으로는 최적화된 구조를 얻을 수 없기 때문에, 고분자에 온도 및 압력 조건을 부여하여 주쇄의 열적 움직임을 유도하고, 이 과정에서 다양한 conformation 및 configuration을 샘플링한 후 안정화된 구조를 얻는 compress-relaxation 과정이 필요하다[22-24].

첫 번째 quench 단계를 298K에서 isothermal-isobaric (number of particles N, temperature T, and pressure P; NPT) ensemble로 100 ps 동안 수행되었으며, 두 번째 quench 단계에서 598K에서 NPT ensemble로 100 ps 동안 진행하였다. 다음으로 quench를 마친 구조를 사용하여 dynamics를 수행하였다. 첫 번째 단계에서는 298K, 1 atm에서 100 ps 동안 NPT ensemble 조건으로 dynamics를 진행하였고, 두 번째 단계에서는 298K, 1기압에서 100 ps 동안 NPT ensemble 조건에서 dynamics를 진행하였다. 세 번째 단계에서는 598K에서 20 ps, canonical

(constant number N , volume V , and temperature T ; NVT) ensemble로 dynamics를 진행하였고, 네 번째 단계는 298K에서 20 ps 동안 NVT ensemble로 dynamics를 진행하였다. 그리고 다섯 번째 단계에서는 298K, 1 atm에서 100 ps 동안 NPT ensemble로 dynamics를 진행하였고 앞서 dynamics 두 번째 단계부터 다섯 번째 단계까지를 4 cycle 반복 진행하여 최종적으로 equilibration 상태에 도달한 구조를 얻었다. 그리고 마지막으로 298K, 1 atm에서 100 ps 동안 NPT ensemble로 dynamics를 사용하여 진행하였다. 그 결과, 용해도 파라미터를 계산하기 위한 최종 피브로인 및 PVA 3D 모델을 얻을 수 있었다.

2.2. 응집에너지밀도 및 용해도 파라미터 계산

최종적으로 얻어진 모델 구조를 사용하여 응집에너지밀도 및 용해도 파라미터 계산을 수행하였다. 용해도 파라미터의 개념은 Hildebrand와 Scatchard에 의해 혼합물 제조공정의 이론적인 배경을 제공하기 위하여 처음으로 도입되었다. 용해도 파라미터는 두 종을 혼합할 때 에너지 변화를 추정하는데 사용되며[19,25-27], 식 (1)에 표시된 바와 같이 응집에너지밀도의 제곱근이다[14].

$$\delta = (\text{CED})^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\Delta E}{V_m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

여기서 δ 는 용해도 파라미터, R 은 기체 상수, T 는 온도, ΔH 는 기화 엔탈피, V_m 은 몰 부피, ΔE 는 기화 에너지이다. 응집에너지밀도를 통하여 고분자와 같은 물질의 용해도를 예측하는 데 사용할 수 있는 용해도 파라미터를 계산할 수 있고, 용해도 파라미터 값이 유사한 물질은 서로 혼합될 수 있다는 것을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 용해도 파라미터를 계산하기 위해 forcite 모듈의 CED 계산 기능을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 모델 선정 및 최종 3D 모델 구조

Fig. 1은 본 연구에서 용해도 파라미터 계산을 위하여 사용한 *Bombyx mori* 실크 피브로인 고분자 및 PVA 화학 구조의 반복단위를 보여주고 있다. 누에고치로부터 추출한 실크 생사는 고분자 단백질 구조로서 피브로인의 두 필라멘트를 검(gum)과 같은 상태의 세리신(sericin)

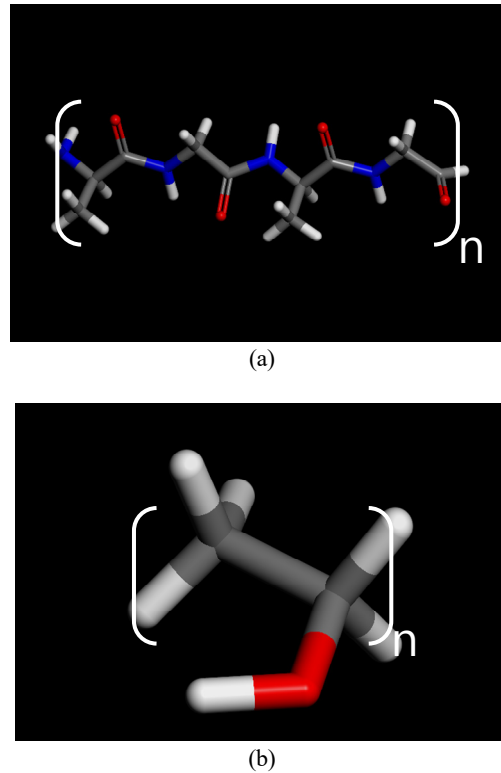
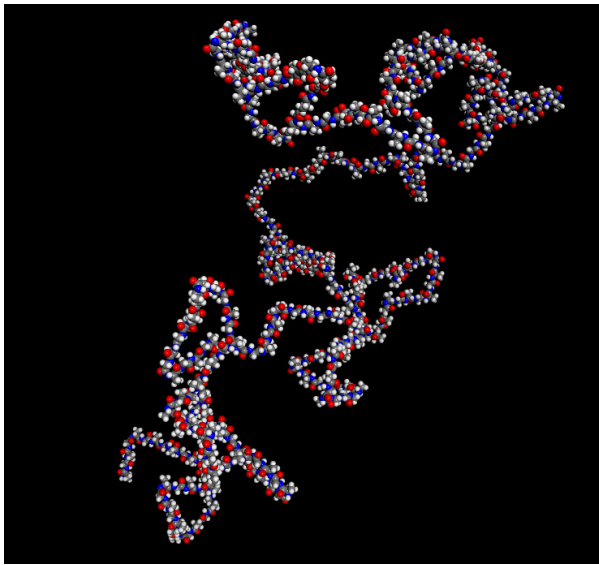


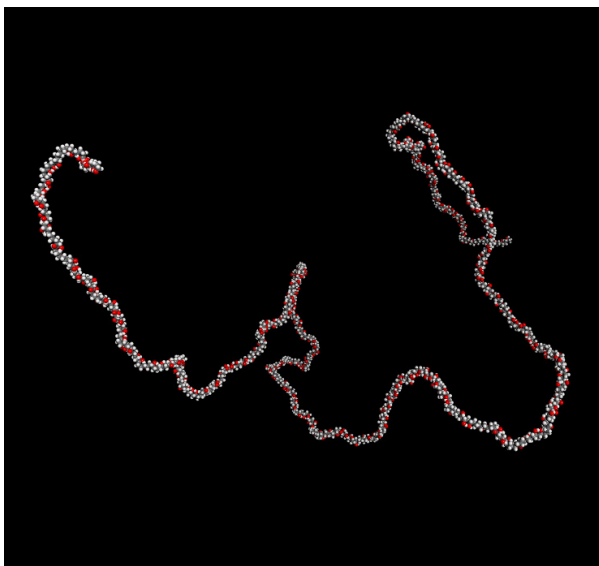
Fig. 1. Chemical structures of (a) silk fibroin and (b) polyvinylalcohol (PVA) repeat unit. Here, atoms in grey, red, blue and white indicate carbon, oxygen, nitrogen and hydrogen, respectively.

이 둘러싸고 있는 섬유(fiber) 형태를 가지고 있다[18,28]. 일반적으로, 실크 섬유 가공에서 세리신은 제거(de-gumming)되고, 직물 원사로 사용하는 대부분의 실크는 피브로인으로서 이를 전사라고 하며 생사와 구분하게 된다[18,29,30]. 따라서 전기방사를 위한 실크의 성분은 기계적 물성을 담당하는 피브로인으로서 본 연구에서는 피브로인을 실크 모델로 활용하였다. 추가로, 실제 전기방사 공정에서 피브로인은 자체적으로 점성이 없어 방사되지 않기 때문에, 반드시 다른 방사성이 좋은 고분자와 혼합하여야 하는데, 이를 위한 고분자 모델로서 PVA를 선정하여 전산모사를 진행하였다. PVA는 독성이 없고 생체적합성이 우수하여 천연소재 등과 혼합하여 많이 사용되고 있으며, 특히 물에 용해되면서도 건조 후 높은 기계적 특성을 보이기 때문에 전기방사에 적합한 소재로 알려져 있다[18].

이렇게 제작된 반복단위 모델을 이용하여 고분자 주쇄 모델을 생성하였으며, 이때 두 종류의 서로 다른 고분자 모델의 주쇄 길이에 따른 차이를 배제하기 위하여,



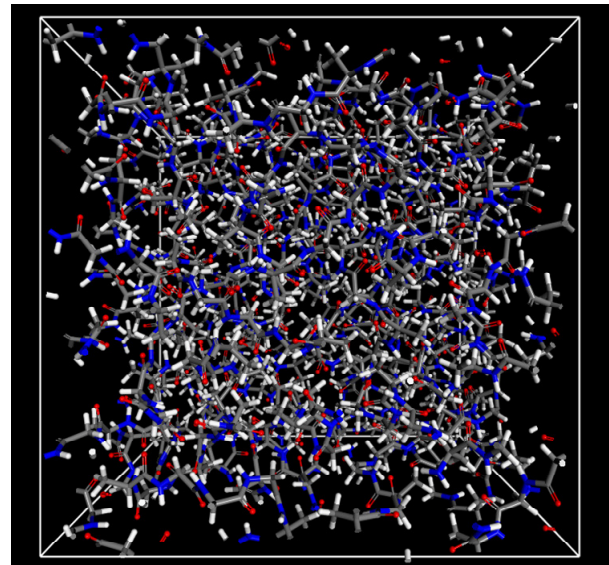
(a)



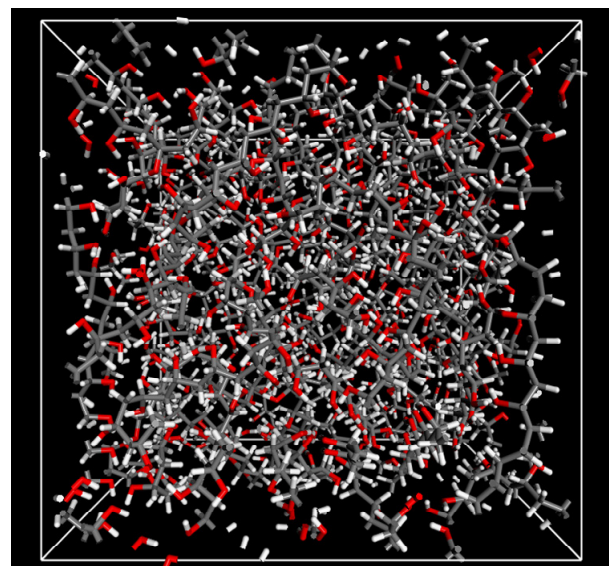
(b)

Fig. 2. Chemical structures of (a) silk fibroin and (b) polyvinylalcohol (PVA) linear chains. Here, atoms in grey, red, blue and white indicate carbon, oxygen, nitrogen and hydrogen, respectively.

두 모델 모두 비슷한 분자량 범위(피브로인 = 25628.2 g/mol, PVA = 22028 g/mol)를 갖도록 설계하였다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 생성된 두 종류의 주쇄 모델 모두 ring spearing이나 ring catenation 없이 정상적인 주쇄 구조를 가지고 있었고, 이들 주쇄 구조를 활용하여 최종적으로 3D amorphous 모델을 제작하였다(Fig. 3). 피브로인 및 PVA로 구성된 두 모델 모두 amorphous



(a)



(b)

Fig. 3. 3D amorphous models of (a) silk fibroin and (b) polyvinylalcohol (PVA). Here, atoms in grey, red, blue and white indicate carbon, oxygen, nitrogen and hydrogen, respectively.

packing이 잘 이루어진 것을 관찰할 수 있으며, 모델 내부에 비 이상적인 cavity도 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 용해도 파라미터와 혼화성

Table 1은 분자동역학을 통해서 얻어진 피브로인과 PVA의 용해도 파라미터를 나타내고 있다. Table 1에서

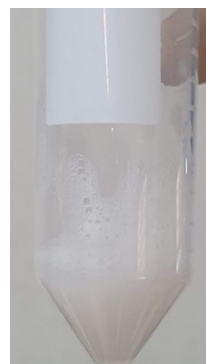
Table 1. Solubility Parameters of Silk Fibroin and PVA used in Molecular Dynamics Simulation

Name	Solubility parameter ($\text{MPa}^{1/2}$)		
	δ_{total}	δ_{vdW}	δ_{es}
Fibroin	21.9	18.0	12.6
PVA	22.2	16.0	15.4

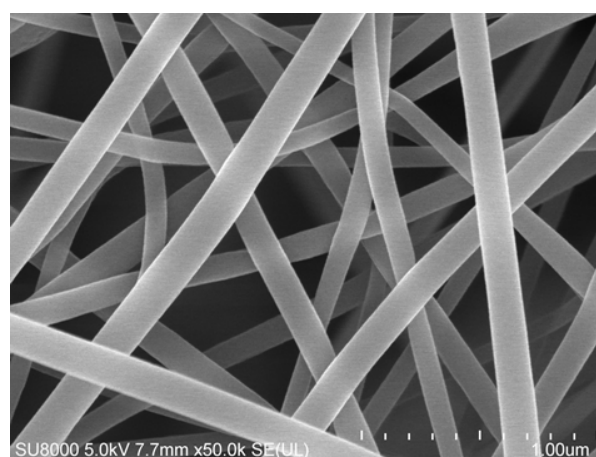
확인할 수 있듯이, 피브로인과 PVA는 서로 매우 유사한 용해도 파라미터 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이를 더 자세히 살펴보면, 반데르발스 상호작용으로 대표되는 비극성 분자 간 상호작용의 용해도 파라미터 값과 정전기적 상호작용으로 대표되는 극성 분자 간 상호작용의 용해도 파라미터 값으로 구분하여 보았을 때도 두 고분자 사이에 그 차이가 크지 않은 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 두 종류의 고분자를 이용하여 복합막을 제조하였을 때 상분리 없이 균일한 복합막을 얻을 수 있을 것으로 예측할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 선행연구[18]에서 수행되었던 방법에 따라 두 종류의 고분자를 섞어서 전기방사를 수행하였다. Fig. 4에서 관찰할 수 있듯이, 피브로인을 PVA 용액에 혼합하여 전기방사용 용액을 제조하였을 때 침전물이 가라앉지 않고 하얀색의 실크 입자가 용액에 잘 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 다만, 실크 특유의 결정성 구조[28]로 인하여 완전히 용해된 상태라기보다는 실크 입자가 PVA 용액 내에 고르게 퍼져 있는 상태를 보이고 있다. 또한 실제 전기방사를 수행하였을 경우, 이러한 실크 입자의 뭉침 현상 등으로 인한 상분리 현상 없이 SEM 이미지[Fig. 4(b)] 상에서 육안으로도 구분되지 않을 정도의 고른 분산 상태를 나타내었다. 따라서 분자동역학을 통해 계산된 용해도 파라미터 값에서 예측된 결과와 같이 피브로인과 PVA의 서로 다른 두 고분자가 잘 혼합되어 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 천연소재인 실크 고분자, 그 중에서도 분리막 제조 시에 사용할 수 있을 정도의 기계적 강도를 가지는 피브로인을 이용하여 다른 고분자와 혼합하여 복합막 제조 시 활용할 수 있도록, 분자동역학을 이용하여 용해도 파라미터를 계산하였다. 이때 혼화성을 판단하기 위한 예시로서 PVA를 사용하여 동일하게 용해



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Photo image of silk fibroin and PVA dispersion solution and (b) SEM image of fabricated electrospinning membrane using a blended solution of silk fibroin and PVA.

도 파라미터를 계산하였다. 각 고분자의 반복단위 화학구조를 이용하여 고분자 주쇄 모델을 제작하였고, 이를 이용해 최종적으로 3D amorphous 모델을 제작하여 용해도 파라미터 계산에 활용하였다. 피브로인과 PVA 모두 분자동역학 전산모사 과정에서 이상거동을 나타내지 않았으며, 성공적으로 최종 3D 모델을 얻을 수 있었다. 이들 모델을 사용하여 용해도 파라미터 계산을 수행해 본 결과 피브로인과 PVA가 큰 차이가 없는 용해도 파라미터 값을 가지는 것을 확인하였으며, 반데르발스 상호작용과 정전기적 상호작용의 용해도 파라미터 기여도 측면에서도 큰 차이를 가지지 않는 것을 확인하였다. 따라서 두 고분자가 서로 잘 혼합될 수 있음을 이론적으로 증명하였고, 실제 실험을 통해서도 이를 확인하였다.

감 사

본 논문은 2020년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다.

Reference

1. Y. H. Park and S. Y. Nam, "Characterization of water treatment membrane using various hydrophilic coating materials", *Membr. J.*, **27**, 60 (2017).
2. S. Y. Nam and D. J. Kim, "Research and development trends of polyimide based material for gas separation", *Membr. J.*, **23**, 393 (2013).
3. K. S. Im, T. Y. Son, K. Kim, J. F. Kim, and S. Y. Nam, "Research and development trend of electrolyte membrane applicable to water electrolysis system", *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 389 (2019).
4. B. R. Jung, Y. Son, Y. T. Lee, and N. Kim, "Preparation of organic-inorganic hybrid PES membranes using Fe (II) clathrochelate", *Membr. J.*, **23**, 80 (2013).
5. B. Lee and R. Patel, "Review on oil/water separation membrane technology", *Membr. J.*, **30**, 359 (2020).
6. T.-H. Kim, J.-C. Jeong, J.-M. Park, and C.-H. Woo, "A numerical analysis of direct contact membrane distillation for hollow fiber membrane", *Membr. J.*, **20**, 267 (2010).
7. K. S. Im, T. H. Kim, J. Y. Jang, and S. Y. Nam, "Evaluation of chemical resistance and cleaning efficiency characteristics of multi bore PSf hollow fiber membrane", *Membr. J.*, **30**, 138 (2020).
8. C. H. Lee, W. Xie, D. VanHouten, J. E. McGrath, B. D. Freeman, J. Spano, S. Wi, C. H. Park, and Y. M. Lee, "Hydrophilic silica additives for disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **392-393**, 157 (2012).
9. C. H. Lee, H. B. Park, C. H. Park, S. Y. Lee, J. Y. Kim, J. E. McGrath, and Y. M. Lee, "Preparation of high-performance polymer electrolyte nanocomposites through nanoscale silica particle dispersion", *J. Power Sources*, **195**, 1325 (2010).
10. J. Hildebrand, J. M. Prausnitz, and R. L. Scott, "Regular and related solutions: The solubility of gases, liquids, and solids", Van Nostrand Reinhold Co., New Jersey, USA (1970).
11. J. Hildebrand, and R. L. Scott, "The solubility of nonelectrolytes", Reinhold, New York, USA (1950).
12. J. Hildebrand, and R. L. Scott, "Regular solutions", Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA (1962).
13. C. M. Hansen, "Hansen solubility parameters: A user's handbook", CRC Press, Boca Raton, USA (2007).
14. C. H. Park, E. Tocci, E. Fontananova, M. A. Bahattab, S. A. Aljlil, and E. Drioli, "Mixed matrix membranes containing functionalized multi-walled carbon nanotubes: Mesoscale simulation and experimental approach for optimizing dispersion", *J. Membr. Sci.*, **514**, 195 (2016).
15. S. J. Talley, B. Branch, C. F. Welch, C. H. Park, J. Watt, L. Kuettner, B. Patterson, D. M. Dattelbaum, and K.-S. Lee, "Impact of filler composition on mechanical and dynamic response of 3-D printed silicone-based nanocomposite elastomers", *Compos. Sci. Technol.*, **198**, 108258 (2020).
16. E. C. Murphy, J. H. Dumont, C. H. Park, G. Kestell, K.-S. Lee, and A. Labouriau, "Tailoring properties and processing of Sylgard 184: Curing time, adhesion, and water affinity", *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48530 (2020).
17. J. H. Lee and C. H. Park, "Effect of force-field types on the proton diffusivity calculation in molecular dynamics (MD) simulation", *Membr. J.*, **27**, 358 (2017).
18. H. Lee, S. J. Park, M.-e. Lee, K.-m. Choi, H. Y. Choi, Y. Hasegawa, M. Kim, and K. B. Kim, "Fabrication of nanofibers using fibroin regenerated by recycling waste silk selvage", *Polym. Bull.*, **1** (2020).
19. H. Sun, "COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338 (1998).
20. H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R. L. Akkermans, S. H.

- Robertson, N. A. Spenley, S. Miller, and S. M. Todd, "COMPASS II: Extended coverage for polymer and drug-like molecule databases", *J. Mol. Model.*, **22**, 47 (2016).
21. H. Sun, P. Ren, and J. Fried, "The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes", *Comput. Theor. Polymer Sci.*, **8**, 229 (1998).
 22. C. H. Park, T.-H. Kim, S. Y. Nam, and Y. T. Hong, "Water channel morphology of non-perfluorinated hydrocarbon proton exchange membrane under a low humidifying condition", *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 2340 (2019).
 23. C. H. Park, S. Y. Lee, and C. H. Lee, "Investigation of water channel formation in sulfonated polyimides via mesoscale simulation", *Membr. J.*, **27**, 389 (2017).
 24. C. H. Park, T.-H. Kim, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Molecular dynamics simulation of the functional group effect in hydrocarbon anionic exchange membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 20895 (2017).
 25. B. Eichinger, D. R. Rigby, and M. H. Muir, "Computational chemistry applied to materials design-contact lenses", *Comput. Polymer Sci.*, **5**, 147 (1995).
 26. D. Rigby, H. Sun, and B. Eichinger, "Computer simulations of poly (ethylene oxide): Force field, pvt diagram and cyclization behaviour", *Polym. Int.*, **44**, 311 (1997).
 27. H. Sun and D. Rigby, "Polysiloxanes: Ab initio force field and structural, conformational and thermophysical properties", *Spectrochim. Acta A*, **53**, 1301 (1997).
 28. S. H. Choi, S.-W. Kim, Z. Ku, M. A. Visbal-Onufrak, S.-R. Kim, K.-H. Choi, H. Ko, W. Choi, A. M. Urbas, and T.-W. Goo, "Anderson light localization in biological nanostructures of native silk", *Nat. Commun.*, **9**, 1 (2018).
 29. D. N. Rockwood, R. C. Preda, T. Yücel, X. Wang, M. L. Lovett, and D. L. Kaplan, "Materials fabrication from *Bombyx mori* silk fibroin", *Nat. Protoc.*, **6**, 1612 (2011).
 30. G. Cheng, X. Wang, S. Tao, J. Xia, and S. Xu, "Differences in regenerated silk fibroin prepared with different solvent systems: From structures to conformational changes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41959 (2015).