

INFLUENCIA DEL MEDIO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA SEDAJ. Pérez Rigueiro[@], C. Viney^{*}, J. LLorca[@], M. Elices[@][@] Departamento de Ciencia de Materiales. ETSI Caminos, Canales y Puertos.

Universidad Politécnica de Madrid. 28040 Madrid.

^{*} Department of Chemistry. Heriot-Watt University.

Edinburgh EH14 4AS. Gran Bretaña.

Resumen. Se han realizado ensayos de tracción sobre fibras de seda de gusano de seda (*Bombyx mori*) en diferentes medios (agua, etanol e isopropanol) con objeto de establecer la influencia de cada medio en las propiedades mecánicas. Los ensayos en etanol e isopropanol han conducido a unos resultados similares, caracterizados por un aumento de la rigidez y una disminución de la ductilidad cuando se comparan con ensayos realizados en aire. Por el contrario, los ensayos realizados en agua se han caracterizado por una reducción de la rigidez y un aumento de la ductilidad. Ambos resultados se pueden explicar suponiendo que las moléculas de agua rompen los enlaces de hidrógeno inicialmente establecidos entre las proteínas de la fibra, mientras que los otros medios ejercen un efecto deshidratante sobre la seda, extrayendo el agua inicialmente presente, lo que provoca un aumento en el número de puentes de hidrógeno establecidos entre las proteínas de la seda.

Abstract. Tensile tests have been performed on silkworm silk (*Bombyx mori*) in different environments (water, ethanol and isopropanol) to determine the influence of each particular environment on the mechanical properties. Tensile tests in ethanol and isopropanol led to an increase in stiffness and a decrease in ductility when compared with tests performed in air. On the other hand, water led to a decrease in stiffness and an increase in ductility. Both results can be explained under the hypothesis that water molecules break hydrogen bonds, which are established initially between protein molecules in the fiber. The other environments exert a dehydrating effect on silk, absorbing water which is present initially in the fibers. The dehydration leads to an increase in the number of hydrogen bonds established between the silk protein molecules.

1. INTRODUCCION

Una de las principales características de los biomateriales estructurales es la gran variedad de interacciones que contribuyen tanto a configurar su microestructura, como a determinar sus propiedades mecánicas. Dichas interacciones incluyen enlaces covalentes, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, enlaces de van der Waals e interacciones hidrofóbicas [1], diferenciándose entre sí en la intensidad de cada interacción, su alcance y su direccionalidad.

Conocer la contribución individual de cada tipo de interacción a las propiedades mecánicas supondría un avance para entender el comportamiento mecánico de este tipo de materiales. Un método para determinar la contribución individual de cada tipo de interacción (exceptuando los enlaces covalentes) consiste en realizar ensayos de tracción sobre las fibras en diferentes disolventes. Esta metodología se basa en que cada disolvente debilita un tipo de enlace específico, por lo que la comparación de las propiedades mecánicas medidas en un disolvente con aquellas obtenidas en un medio control (p. ej. aire), permite determinar las características de la curva tensión-deformación atribuibles a la interacción afectada.

Una metodología similar ha sido adoptada para determinar la influencia del medio sobre las propiedades de diversos biomateriales, si bien este estudio se ha restringido generalmente a la influencia del agua. Así, se ha estudiado el efecto de la humedad sobre el módulo de elasticidad de la queratina en la lana [2] y en la piel [3], habiéndose encontrado que un aumento de la humedad relativa conduce a una disminución del módulo de elasticidad. Por otro lado, se ha encontrado que un aumento del contenido en agua de la madera provoca un aumento de la energía de fractura [4]. Todos estos fenómenos se han atribuido a la rotura de enlaces de hidrógeno inicialmente establecidos entre las moléculas del material, estableciéndose nuevos enlaces de hidrógeno entre éstas y moléculas de agua.

La elección de los disolventes en el presente estudio se realizó atendiendo al tipo de interacción sobre el que tienen efecto. Así, el agua (H₂O) posee una constante dieléctrica muy elevada ($\epsilon_r=78.2$) por lo que podría debilitar cualquier interacción de tipo eléctrico (interacción electrostática, enlaces de hidrógeno, enlaces van der Waals); sin embargo, la gran afinidad de las moléculas de agua por formar enlaces de hidrógeno entre sí hace que sólo actúe como disolvente en materiales cuyos constituyentes posean carga

eléctrica (p. ej. sólidos iónicos) o una gran afinidad por la formación de enlaces de hidrógeno.

El etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) posee una constante dieléctrica menor que el agua ($\epsilon_r=25$) y una menor capacidad para formar enlaces de hidrógeno, por lo que puede actuar como disolvente sobre un número mayor de compuestos, incluyendo compuestos no cargados y sin capacidad para formar enlaces de hidrógeno. Teniendo en cuenta que el tamaño de las moléculas puede influir en su capacidad de infiltrarse en la fibra, se ha utilizado isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, $\epsilon_r=18.3$), para comparar su efecto sobre las propiedades mecánicas de la seda con las producidas por el etanol, debido a que el isopropanol posee unas propiedades químicas similares al etanol, pero tiene un tamaño mayor por la presencia de un grupo metilo adicional.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el presente estudio se utilizaron fibras de seda del gusano de seda (*Bombyx mori*). Las fibras se obtuvieron hirviendo capullos de gusano de seda en agua destilada durante 30 minutos y tirando posteriormente de los extremos de las fibras libres. Con este método se obtuvieron fibras con una longitud entre 10 cm y 20 cm. Las fibras se secaron durante 24 horas antes de realizar los ensayos mecánicos.

El montaje de las fibras para el ensayo de tracción ha sido descrito con anterioridad [5], habiéndose sustituido el bastidor de cartón por otro de papel de aluminio, resistente a los disolventes empleados. La elección del adhesivo para las fibras al bastidor fue un problema importante, porque los disolventes atacan a distintos tipos de pegamentos, contribuyendo a una disminución muy importante de sus propiedades mecánicas e impidiendo la realización del ensayo. El adhesivo utilizado para cada disolvente se eligió a partir de pruebas realizadas con Kevlar 49. El Kevlar 49 tiene un diámetro similar a la fibra de seda y posee mayor módulo de elasticidad y una mayor tensión de rotura, por lo que durante el ensayo está sometido a tensiones mayores que la seda. Además, sus propiedades mecánicas no se ven afectadas apreciablemente por la presencia de disolventes [6]. De este modo, se compararon los resultados obtenidos con fibras de Kevlar en aire y fibras de Kevlar pegadas con el adhesivo que se pretendía evaluar y sumergidas en el correspondiente disolvente. La elección de un adhesivo para un disolvente determinado se realizó cuando, al menos dos ensayos realizados sobre Kevlar 49 en el medio, dieron resultados reproducibles y comparables con los obtenidos al ensayar la fibra de Kevlar en aire. Finalmente se seleccionaron los adhesivos Loctite 330 y Loctite 401 para los ensayos en agua y etanol (isopropanol), respectivamente.

Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos electromecánica Instron 4411, midiéndose la fuerza sobre la fibra con una balanza Precisa 6100 C (precisión ± 10 mg) y tomándose como medida del desplazamiento el propio desplazamiento del bastidor, por haberse estimado que la flexibilidad de la fibra es unas 1000 veces mayor que la flexibilidad del resto de los dispositivos utilizados en el ensayo. Los ensayos se realizaron sobre fibras de 30 mm de longitud a una velocidad de 0.0002 s^{-1} y los ensayos de control en aire se realizaron con unas condiciones nominales de temperatura y humedad relativa de 20°C y 60%, respectivamente. En los ensayos en los distintos medios, las fibras permanecieron sumergidas en el disolvente durante 2 horas antes del ensayo, salvo que se indique lo contrario.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La interpretación de los resultados obtenidos con la seda es difícil por la gran variabilidad que presenta este material (hasta un 100 % cuando se comparan curvas fuerza-desplazamiento de hilos diferentes). Si bien la medida de la sección del hilo con objeto de convertir las curvas fuerza-desplazamiento en curvas tensión-deformación disminuye la variabilidad de los resultados, ésta sigue siendo suficientemente elevada (50%) y no siempre es posible alcanzar conclusiones definitivas sobre la influencia del medio o de diversos tratamientos químicos en las propiedades mecánicas [7].

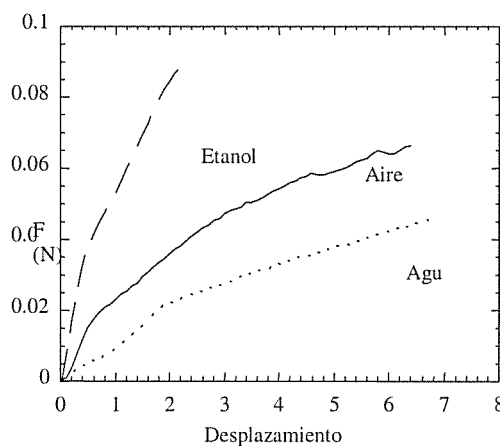


Figura 1. Comparación de las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas a partir de tres hilos adyacentes ensayados en aire, agua y etanol ($L_0=30$ mm).

Sin embargo, se ha comprobado que las fibras adyacentes que proceden de un mismo hilo inicial muestran una dispersión muy pequeña ($< 5\%$) [8]. Esta propiedad se puede aprovechar para determinar la influencia del medio en las propiedades mecánicas, comparándose con este fin ensayos de control realizados en aire, con otros realizados sobre fibras sumergidas en el medio cuyo efecto se desee

determinar.

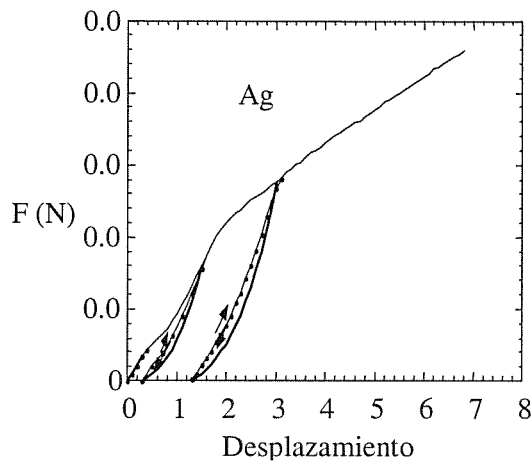


Figura 2. Curva fuerza-desplazamiento con ciclos de descarga-recarga obtenida en un ensayo de tracción sobre un hilo sumergido en agua ($L_0=30$ mm).

En la figura 1 se han dibujado las curvas fuerza-desplazamiento en aire, agua y etanol de tres fibras de seda adyacentes. La presencia de agua conduce a una pérdida de rigidez y un aumento en la ductilidad del material, mientras que la presencia de etanol produce el efecto contrario. Ensayos realizados en aire sobre fibras de seda han permitido identificar dos regiones en las curvas carga-desplazamiento [5]: una zona elástica inicial y una zona no elástica, en la que se observa la presencia de una deformación remanente si se descarga completamente la fibra. Para comprobar si estas dos regiones existen en los ensayos en agua y etanol, se realizaron ensayos de carga-descarga cuyos resultados se muestran en la figura 2 (ensayo en agua) y en la figura 3 (ensayo en etanol). La identificación resulta especialmente importante en los ensayos en agua, ya que tanto en la figura 1 como en la figura 2 se pueden apreciar tres regiones diferenciadas: i) región inicial lineal ($0 \leq \epsilon \leq 0.01$), ii) región no lineal ($0.01 \leq \epsilon \leq 0.07$) y iii) región aproximadamente lineal ($\epsilon > 0.07$). De los resultados presentados en la figura 2 se comprueba que la primera región corresponde una deformación elástica, no apreciándose deformación remanente si se descarga la fibra, mientras que las regiones ii) y iii) corresponden a deformaciones no elásticas. La identificación de las regiones elástica y no elástica en las fibras ensayadas en etanol ha resultado más directa, ya que se puede identificar el tramo lineal inicial con la región de deformación elástica y la región situada tras el cambio de pendiente de la curva con la región no elástica, confirmándose esta hipótesis con los resultados del ensayo de la figura 3.

La identificación de las zonas elásticas en los ensayos realizados en aire, agua y etanol ha permitido estudiar cómo varían los parámetros característicos de la zona elástica (módulo de elasticidad, E ; límite elástico, σ_y y

deformación correspondiente al límite elástico, ϵ_y) en cada medio. Como se ha indicado anteriormente no se ha procedido a la medida de la sección transversal de las fibras, por lo que los valores se presentan adimensionalizados por los valores medidos en los ensayos en aire. Los valores medios calculados a partir de ocho ensayos realizados en agua y otros ocho ensayos realizados en etanol se encuentran en la tabla 1

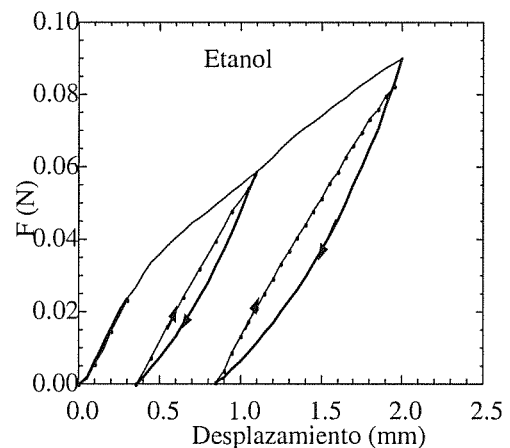


Figura 3. Curva fuerza-deformación con ciclos de descarga-recarga obtenida en un ensayo de tracción sobre un hilo sumergido en etanol ($L_0=30$ mm).

Tabla 1. Valores del módulo de elasticidad, límite elástico y deformación correspondiente al límite elástico obtenidos de los ensayos de fibras de seda en agua y etanol (el valor de ϵ_y obtenido a partir de los ensayos control en aire es de $\epsilon_y=0.012 \pm 0.002$).

	$E_{\text{medio}}/E_{\text{aire}}$	$\sigma_y^{\text{medio}}/\sigma_y^{\text{aire}}$	ϵ_y
Agua	0.24 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.010 ± 0.001
Etanol	1.5 ± 0.2	1.3 ± 0.1	0.012 ± 0.001

Como se ha indicado en el apartado 2, las fibras se sumergieron en el disolvente durante 2 horas antes de comenzar el ensayo de tracción, para que se hubiese alcanzado la concentración de equilibrio del disolvente en el interior de la fibra. Para comprobar el efecto que diferentes exposiciones al disolvente pueden tener en el resultado de los ensayos se realizó un estudio, comparando las propiedades medidas en fibras que hubiesen estado sumergidas diferentes tiempos antes de comenzar el ensayo. Así, en la figura 4 se comparan las curvas fuerza-desplazamiento de tres fibras adyacentes sumergidas en etanol: 0 h (la fibra fue ensayada inmediatamente después de quedar sumergida en etanol, estando sumergida en etanol unos 10 minutos durante el ensayo), 1/2 hora y 2 horas, no observándose diferencia apreciable en esas condiciones. En el caso de los

ensayos realizados en agua se compararon tiempos más largos de exposición, ya que la propia duración del ensayo es de aproximadamente 35 minutos. Así se compararon ensayos sobre fibras adyacentes sumergidas en agua 2 h y 4 h antes del comienzo del ensayo, presentándose los resultados en la figura 5.

Si bien las dos curvas presentadas en la figura 5 muestran una gran similitud, es de destacar el desplazamiento del límite elástico hasta valores mayores de la carga y de la deformación. Se realizaron cuatro ensayos en los que la probeta permaneció sumergida en agua 4 h antes de la realización del ensayo, presentándose los resultados en la tabla 2.

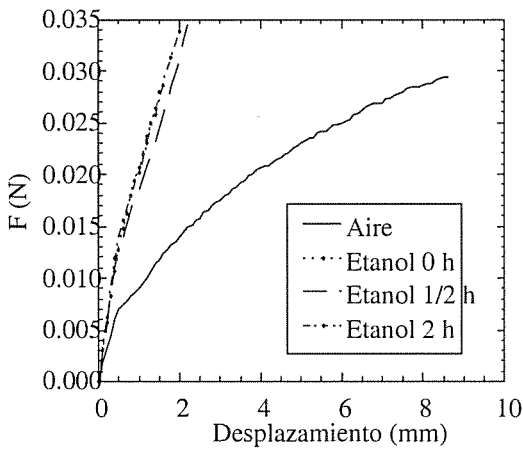


Figura 4. Influencia del tiempo de inmersión de la fibra en etanol en las curvas fuerza-desplazamiento ($L_0=30$ mm).

Tabla 2. Valores del módulo de elasticidad, límite elástico y deformación correspondiente al límite elástico de las muestras sumergidas en agua 4 h antes del comienzo del ensayo.

	E_{medio}/E_{aire}	$\sigma_y^{medio}/\sigma_y^{aire}$	ϵ_y
Agua (4 horas)	0.26 ± 0.01	0.77 ± 0.06	0.032 ± 0.008

Comparando las tablas 1 y 2 se observa cómo una exposición más larga al agua antes del comienzo del ensayo no modifica el módulo de elasticidad, pero conduce a un aumento considerable del límite elástico.

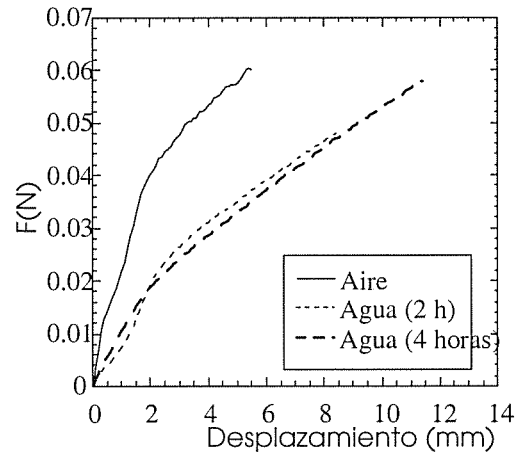


Figura 5. Influencia del tiempo de inmersión de la fibra en agua en las curvas fuerza-desplazamiento ($L_0=30$ mm).

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos con agua y etanol se pueden explicar suponiendo que ambos disolventes actúan sobre el número total de puentes de hidrógeno presentes en la fibra. Así, las moléculas de agua romperían puentes de hidrógeno inicialmente establecidos entre las proteínas de la fibras, contribuyendo a una notable disminución de la rigidez. Por otro lado, el aumento de la rigidez observado con el etanol puede parecer paradójico, ya que indica que éste no sólo no está debilitando interacciones inicialmente presentes en la fibra, sino que está contribuyendo al establecimiento de nuevos enlaces. Es posible entender este efecto si se supone que el etanol no penetra en la fibra, sino que contribuye a su completa deshidratación. De esta manera la eliminación de puentes de hidrógeno establecidos entre proteínas de la seda y moléculas de agua permitiría la formación de nuevos puentes de hidrógeno proteína-proteína, aumentando la rigidez del material. Para comprobar esta hipótesis se realizaron ensayos con la fibra sumergida en isopropanol, que posee unas propiedades químicas similares al etanol, pero un tamaño mayor. De este modo, si en los efectos observados con el etanol tuviese importancia el tamaño de la molécula, en particular, influyendo en el número de moléculas que pueden penetrar en la fibra, deberían observarse diferencias con los ensayos realizados con isopropanol. La figura 6 compara los resultados obtenidos al ensayar fibras adyacentes en etanol, isopropanol y aire, comprobándose que no hay diferencias apreciables entre los ensayos realizados en etanol e isopropanol. Este resultado apoya la hipótesis de que las moléculas de etanol no penetran en la fibra, debiéndose su efecto a la eliminación del agua inicialmente presente en la fibra.

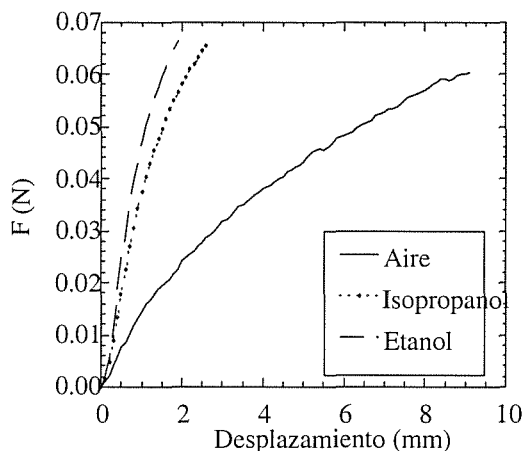


Figura 6. Comparación de las curvas fuerza-desplazamiento de fibras sumergidas en etanol e isopropanol ($L_0=30$ mm).

4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la influencia del agua, etanol e isopropanol en las propiedades mecánicas de la seda. Para determinar dicha influencia se han comparado las curvas fuerza-deformación de fibras ensayadas en aire con otras obtenidas de fibras adyacentes sumergidas en el medio correspondiente. Se ha comprobado que las fibras sumergidas en agua presentan una menor rigidez y una mayor ductilidad que las fibras control. Por otro lado, las fibras ensayadas en etanol e isopropanol presentan una mayor rigidez y una menor ductilidad que las fibras ensayadas en aire.

Tanto en las fibras ensayadas en agua como en las ensayadas en etanol se han identificado las regiones elástica y no elástica previamente identificadas en las fibras ensayadas en aire. También se ha comprobado que las descargas y recargas en la zona no elástica se producen a lo largo de curvas aproximadamente lineales con una pendiente similar a la pendiente medida en la zona elástica.

Se ha comprobado que los resultados obtenidos para el etanol son independientes del tiempo en el intervalo de 0 a 2 horas. Las fibras ensayadas en agua tampoco mostraron una gran sensibilidad al tiempo de inmersión, excepto por un aumento del límite elástico que se observa en las fibras ensayadas tras 4 horas de inmersión.

Por último, se compararon las curvas fuerza-deformación de fibras ensayadas en etanol e isopropanol, no encontrándose diferencias apreciables en ambas condiciones, pese al mayor tamaño de la molécula de isopropanol.

Para comprender el efecto de los diferentes medios en las propiedades mecánicas de la seda, hay que considerar que la presencia de las moléculas del disolvente en la seda debilita las interacciones entre las proteínas constituyentes de la seda, alterando sus propiedades mecánicas. Así, la influencia del agua se puede entender si se supone que las moléculas de agua rompen enlaces de hidrógeno, previamente establecidos entre las proteínas, contribuyendo de esta manera a aumentar la flexibilidad de la fibra. Por otro lado, el etanol no sólo no debilita interacciones previamente existentes en la seda, sino que favorece el establecimiento de nuevas interacciones. La explicación más plausible a este hecho es que el etanol no penetra en la fibra favoreciendo, en cambio, la deshidratación de la seda. La eliminación de moléculas de agua inicialmente unidas a proteínas mediante enlaces de hidrógeno, favorece la formación de nuevos puentes de hidrógeno proteína-proteína, provocando un aumento en la rigidez de la fibra.

5. REFERENCIAS

- [1]. "Structural Biomaterials", J. Vincent, Princeton University Press. Princeton. New Jersey. (1991).
- [2]. J.W.S. Hearle, B.M. Chapman, G.S. Senior, Applied Polymer Symposium, 18, (1971), 775-794.
- [3]. Y.S. Papir, K.-H. Hsu, R. H. Wildnauer, Biochim. Biophys. Acta, 399, (1975), 170-180.
- [4]. G. Jeronimidis, "Wood Structure in Biological and Technological Research", editado por P. Baas, A.J. Bolton, D.M. Catling. (1976), 253-265. Leiden Botanical series 3. Leiden University Press
- [5]. J. Pérez-Rigueiro, C. Viney, J. LLorca, M. Elices, J. Appl. Polym. Sci., 70, (1998), 2439-2447.
- [6]. "Aromatic high-strength fibers", H.H. Yang, John Wiley & Sons. N.Y. (1989).
- [7]. D.L. Dunaway, B.L. Thiel, C. Viney, J. Appl. Polym. Sci., 58, (1995), 675-683.
- [8]. R.W. Work, Textile Res. J., 47, (1977), 650-662.