

COMPARACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA Y DISIPACIÓN DE ENERGÍA DE LA SEDA DE SEGURIDAD Y DE LA SEDA VÍSCIDA DE ARAÑA

G.R. Plaza, A. Musa, J. Pérez-Rigueiro, A. Pons, G.B. Perea, M. Elices, G.V. Guinea

Departamento de Ciencia de Materiales, E.T.S. de Ingenieros de Caminos,
Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n.
28040 Madrid, España.
E-mail: gplaza@mater.upm.es

RESUMEN

Las fibras de seda son materiales biológicos estructurales que presentan excelentes propiedades mecánicas. Las fibras de seda del hilo de seguridad producido por las arañas presentan unas propiedades mecánicas sólo superadas –en algunas propiedades– por las fibras sintéticas de altas prestaciones. Estas excelentes propiedades, y el hecho de que la biotecnología permite en la actualidad producir fibras bioinspiradas, fundamentan el interés de estudiar las propiedades de diferentes sedas, relacionando la composición y el comportamiento mecánico. El presente artículo aborda el estudio de las propiedades de los hilos de seda víscida, comparándolos con los hilos de seguridad. Al mismo tiempo se ha estudiado la relación entre las propiedades de los hilos de seda víscida y su situación en las telarañas, con el fin de analizar estas construcciones desde el punto de vista estructural. Los resultados muestran una enorme variabilidad de propiedades dentro de la telaraña, sin correlación con la situación. Además se ha encontrado una sorprendente similitud entre las propiedades mecánicas de ambos hilos.

ABSTRACT

Silk fibers are biological structural materials that display excellent mechanical properties. Dragline silk fibers produced by the spiders present mechanical properties only surpassed –in some properties– by synthetic high-performance fibers. These excellent properties, and the fact that Biotechnology allows at the present time to produce bioinspired fibers, thrust the interest to study the properties of different silks, relating composition and mechanical behavior. The present article undertakes the study of the properties of threads of viscid silk, comparing them with dragline threads. At the same time the relationship between the properties of threads of viscid silk and their situation in the spider webs has been studied, with the purpose of analyzing these constructions from the structural point of view. The results show an enormous variability of properties within the spiderweb, without correlation with the situation. In addition, a surprising similarity between the mechanical properties of both threads has been found.

PALABRAS CLAVE: fibras de seda, biomimética, seda víscida.

1. INTRODUCCIÓN

Las fibras de seda son materiales biológicos estructurales producidos por diferentes especies de artrópodos. Entre todas las fibras de seda, destaca por sus excelentes propiedades mecánicas el hilo de seguridad producido por las arañas. Éste último material recibe también el nombre de seda MA, por la glándula ampollácea mayor (*Major Ampullate*) que lo produce. Su atractivo hace que sus propiedades mecánicas hayan sido muy estudiadas [1] y ha llevado a diferentes grupos de investigación a desarrollar técnicas de ingeniería genética para producir fibras de composición similar [2].

Esta posibilidad de producir fibras bio-inspiradas mediante ingeniería genética, ha lanzado el trabajo de investigación de sedas diferentes intentando relacionar la composición y el comportamiento mecánico.

Dentro de este marco, el presente trabajo está dedicado a la caracterización de las fibras de seda víscida producida por las arañas y su comparación con el hilo de seguridad.

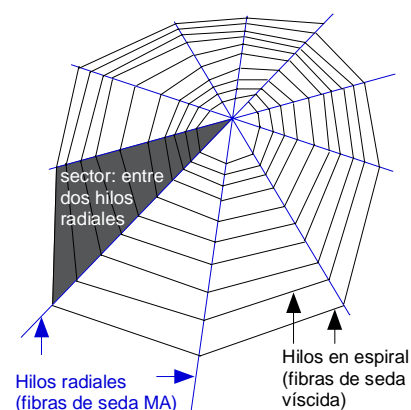


Fig. 1. Esquema de una telaraña orbicular como las empleadas en este trabajo.

Como se ilustra en la Fig. 1, Las arañas que construyen telarañas orbiculares, utilizan las fibras de seda MA para fabricar los elementos radiales de la tela. Los hilos adherentes con forma de espiral son fibras de seda víscida. Estos hilos tienen un comportamiento de tipo elastomérico [3], presentando deformaciones de hasta 3 o 4 veces su longitud inicial. El hilo víscido está compuesto de dos fibras internas, producidas por la glándula flageliforme y un recubrimiento viscoso y adhesivo producido en la glándula agregada [4].

Este recubrimiento sirve para retener por adherencia las presas que llegan a la tela. Se ha considerado que el recubrimiento sirve también para mantener a las fibras internas en un ambiente de elevada humedad [3].

Los escasos trabajos previos publicados [3-7] se han dedicado a la caracterización mecánica del hilo víscido completo: fibras internas más recubrimiento. En este trabajo se ha investigado primeramente este comportamiento, analizando la repetitividad de los resultados y las propiedades del hilo en función de su situación en la telaraña, con el objetivo de que estos datos permitan analizar las telarañas desde el punto de vista estructural.

Sin embargo, resulta considerablemente importante el estudio de las propiedades de las fibras internas del hilo, sin la influencia del recubrimiento, de modo que pueda relacionarse adecuadamente su composición con su comportamiento y pueda compararse con otras fibras de seda.

Así pues, para estudiar de forma aislada las fibras internas del hilo víscido, es necesario eliminar el recubrimiento adherente que las envuelve. En un trabajo previo [7] los autores mostraron que el recubrimiento puede ser parcialmente eliminado por simple inmersión del hilo en agua destilada. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos con diferentes procesos de limpieza, y se muestran los primeros resultados de los ensayos mecánicos con fibras sin recubrimiento.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material

En este trabajo se han empleado tres telas diferentes construidas por sendos ejemplares de araña *Argiope trifasciata*. De ellas, una se ha utilizado para determinar el comportamiento en tracción de los hilos en función de su situación en la tela. Las otras dos se han empleado para extraer hilos víscidos en los que se ha eliminado el recubrimiento adherente.

La situación de cada hilo de seda víscida en la tela se ha identificado mediante el siguiente método: en primer lugar, se han numerado con números romanos los sectores de la tela (ver figura 1), y la posición del hilo dentro del sector se ha identificando numerando los hilos en orden creciente desde el exterior hacia el centro de la tela.

Las muestras para los ensayos han sido segmentos de hilo de aproximadamente 20mm de longitud, que se fijaron sobre bastidores de papel de aluminio según el procedimiento habitual [8] manteniendo su deformación inicial. La fijación se realizó inicialmente con cinta adhesiva y posteriormente se añadió pegamento Loctite SG-3.

2.2. Limpieza de los hilos mediante centrifugado

El centrifugado de los hilos para eliminar su recubrimiento se ha realizado en centrifugadoras Sorvall, a las velocidades indicadas en el apartado de resultados.

2.3. Ensayos de tracción mecánica

Los ensayos mecánicos se han llevado a cabo con un dispositivo que permite controlar las condiciones ambientales de ensayo mediante una cámara climática Dycometal CCK-25/300 y en el que la deformación de la probeta se impone con un actuador hidráulico Instron 3309-622/8501. Una descripción detallada puede verse en la referencia [9].

La observación de las fibras se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 (condiciones de observación 10kV y $6 \cdot 10^{-11}$ A). Se ha comprobado que los hilos víscidos pueden observarse fácilmente sin ningún tratamiento adicional, pues su recubrimiento adherente parece ser conductor, posiblemente por la humedad absorbida, pero los hilos en los que se ha eliminado el recubrimiento adherente, que no son conductores, han sido recubiertos con una capa de Au-Pd.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Comportamiento mecánico del hilo víscido

Dentro de una misma telaraña, el hilo víscido presenta una enorme variabilidad de propiedades mecánicas [7]. Para analizar si existe una correlación entre propiedades mecánicas y disposición del material en la telaraña, se ha realizado un estudio sistemático de las propiedades de los hilos víscidos de una misma tela.

En primer lugar, se ha analizado el comportamiento de los hilos situados dentro de un sector entre dos hilos radiales de la telaraña. La figura 2 muestra las curvas de tracción obtenidas para los 12 hilos recuperados de un sector. Puede verse que la variabilidad de propiedades es muy grande.

En la tela estudiada, se han analizado cinco sectores, midiendo las propiedades de entre 5 y 12 hilos de cada sector. En la figura 3 se representan los rangos de las curvas de tracción simple obtenidos en cada caso. Puede verse que las curvas de unos y otros sectores se solapan,

sin que se aprecie ninguna relación con la situación relativa de los sectores.

En cuatro de los cinco sectores la tendencia observada es que los hilos son tanto más flexibles cuanto más cerca están del centro de la tela, como se ve en la figura 2. En el otro sector (II), sin embargo, no se observa tendencia alguna, si bien es el sector del que se han ensayado menos hilos.

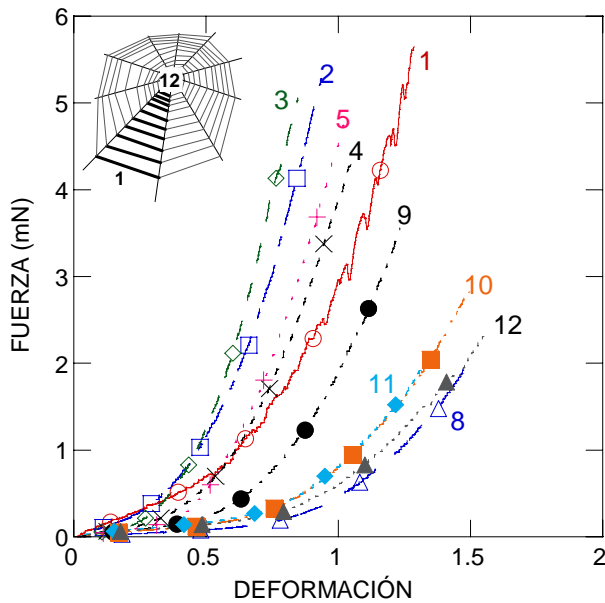


Fig. 2. Curvas de tracción simple para hilos de seda víscida situados entre dos hilos radiales consecutivos (sector -V). El número junto a cada curva indica su posición como se muestra en el esquema.

Para profundizar en el estudio del comportamiento mecánico de los hilos de seda víscida se hace necesario identificar una metodología para obtener muestras con propiedades repetitivas, esto es, obtener varias muestras de material homogéneo que puedan ensayarse en condiciones diferentes. Ya se ha visto que los hilos de un mismo sector no cumplen con este requisito. En segundo lugar, tampoco los hilos víscidos contiguos separados por un hilo radial presentan curvas de tracción simple iguales, como se ilustra en la figura 4 para tres hilos. Este hecho se ha comprobado en 10 parejas de hilos contiguos.

Sin embargo, se ha encontrado que las muestras adyacentes de un mismo hilo víscido sí presentan curvas de tracción simple semejantes, como puede verse en dos casos en la Fig. 5. En este caso se analizaron 8 parejas de muestras adyacentes. Este resultado es de gran utilidad, y en el futuro podrán emplearse muestras adyacentes para estudiar el efecto de diferentes factores en el comportamiento de este material.

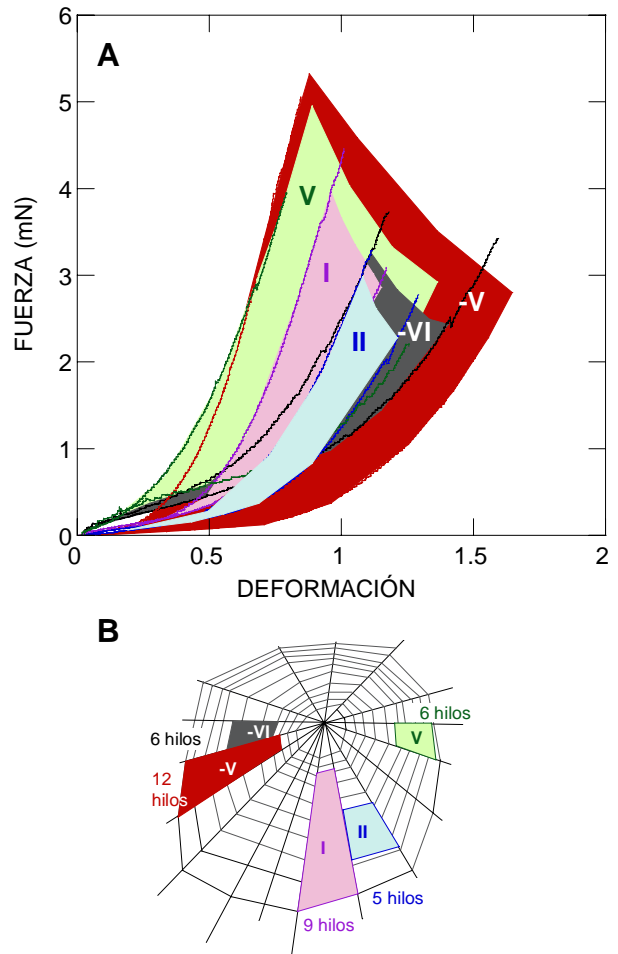


Fig. 3. A) Rangos de propiedades mecánicas en tracción simple para los hilos de 5 sectores. B) Esquema de situación de los hilos estudiados (se indica el número de hilos ensayados en cada sector).

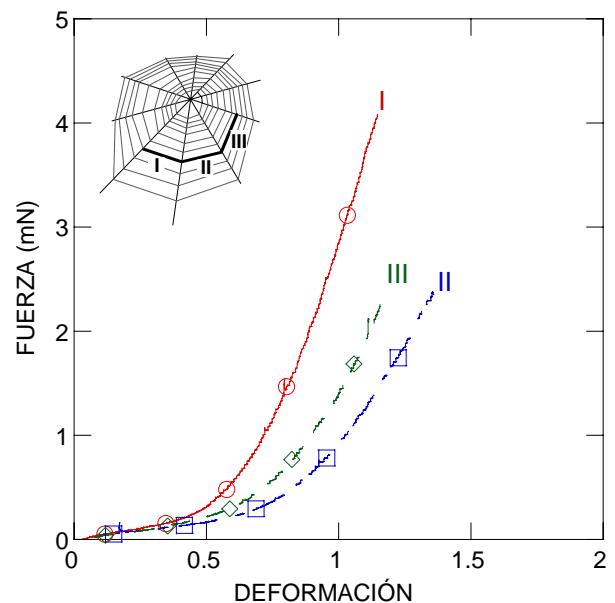


Fig. 4. Curvas de tracción simple para tres hilos de seda víscida contiguos, separados por hilos radiales (hilos de los sectores I, II y III).

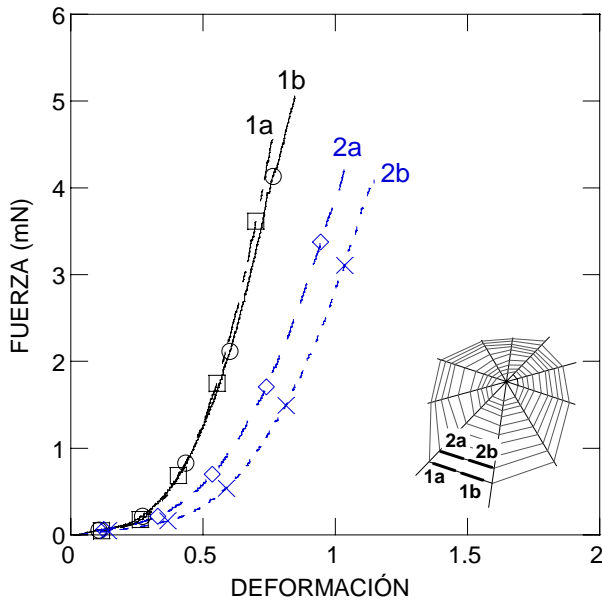


Fig. 5. Curvas de tracción simple para dos parejas de hilos de seda víscida adyacentes (sector -V).

3.2. Eliminación del recubrimiento adherente

Para eliminar el recubrimiento de las fibras de seda víscida, se han probado diferentes métodos. Primeramente, se ha probado a sumergir las fibras en agua destilada o en solución acuosa de Na_2CO_3 al 0.5% en peso. Esta última se utiliza para eliminar el recubrimiento de la seda de gusano de seda. En ambos casos se han probado diferentes tiempos y temperaturas entre 25°C y 90°C.

En la figura 6 se muestran imágenes correspondientes a las zonas más limpias que se obtienen con estos procesos de inmersión. Se ha comprobado que con agua destilada la limpieza no es suficiente como para descubrir las dos fibras internas. En solución acuosa de Na_2CO_3 se consigue una limpieza homogénea, viéndose las dos fibras internas, para temperaturas de al menos 70°C y un tiempo de 20 minutos. Sin embargo este procedimiento tiene como pega importante que se producen grandes cantidades de rotura de las muestras durante la limpieza (~80%). Ello supone que el proceso daña las fibras.

También se ha probado como procedimiento para eliminar el recubrimiento la centrifugación de las fibras a elevada velocidad. En la figura 6F puede verse que mediante este proceso, a partir de 6000rpm y 1h se obtienen hilos en los que aparentemente sólo quedan las dos fibras internas. También en este caso se obtienen muestras homogéneamente limpias con la ventaja de que el número de muestras rotas durante la limpieza es muy bajo (~20%).

Por lo tanto, se ha decidido emplear como proceso de limpieza el centrifugado de los hilos en las condiciones óptimas de 6000rpm y 1h.

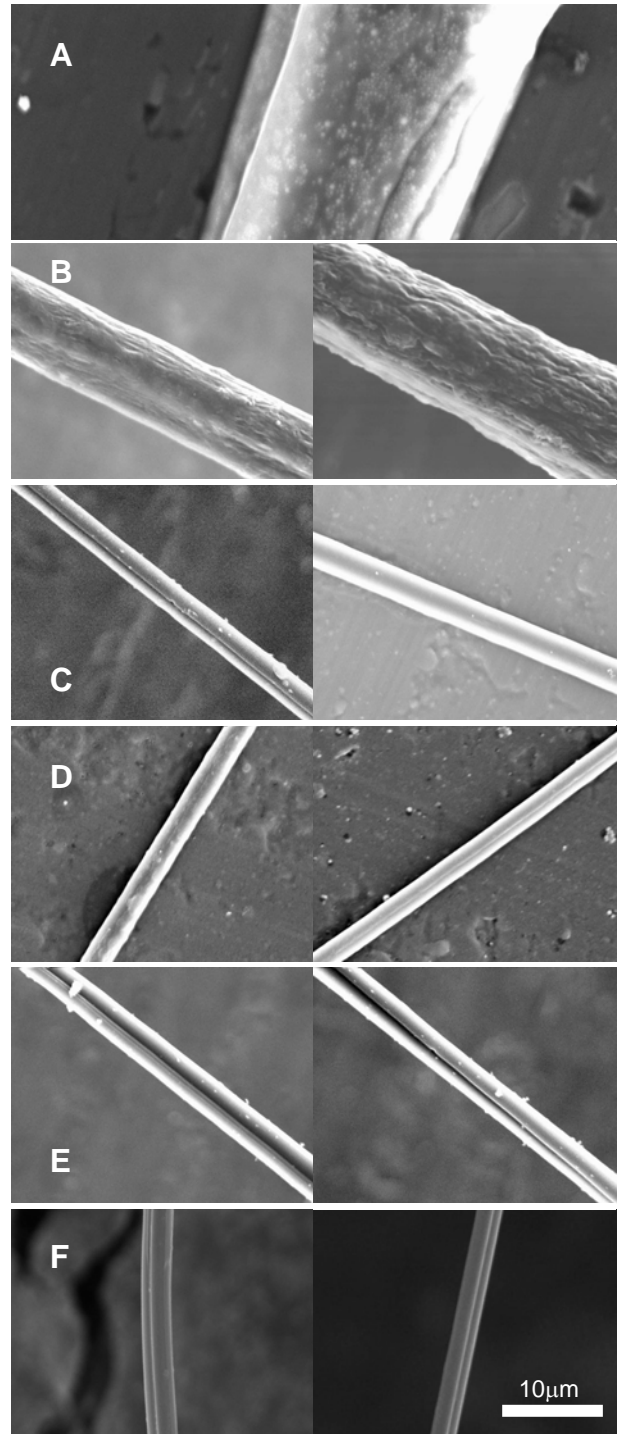


Fig. 6. Eliminación del recubrimiento de hilos víscidos. A) hilo original, B) agua a 25°C durante 48h, C) agua a 70°C durante 20 minutos, D) solución de Na_2CO_3 0.5%w a 25°C durante 20 minutos, E) solución de Na_2CO_3 0.5%w a 70°C durante 20 minutos, F) centrifugado en atmósfera saturada de humedad a 6000rpm. Referencia de tamaño válida para todas las imágenes.

3.3. Comportamiento mecánico de las fibras internas del hilo víscido

Se han ensayado a tracción muestras de hilos víscidos sin recubrimiento para poder comparar sus propiedades con las fibras de seda MA. Los trabajos anteriores

indicaban que el recubrimiento adherente mantiene a las fibras en un entorno de elevada humedad si bien apenas contribuye a su comportamiento mecánico [3,7].

Cuando las fibras de seda MA se introducen en agua sufren el fenómeno de supercontracción [10,11]: al pasar a estado elastomérico las cadenas proteínicas adquieren una gran movilidad y se deforman hasta el estado de equilibrio que es el de máximo ovillamiento de las cadenas, y la longitud de las fibras queda reducida hasta un 40% de la longitud inicial aproximadamente.

Para realizar los ensayos con los hilos de seda víscida sin recubrimiento, las muestras se introdujeron primeramente en agua, permitiéndoles supercontraerse libremente. Después, de cada hilo limpio se extrajo una muestra para ser ensayada a tracción simple y otra para medir su diámetro.

Los ensayos de tracción simple se han realizado en condiciones nominales de 20°C y humedad relativa del 35%. En los ensayos se ha pretendido estudiar simultáneamente las curvas de tracción simple de los hilos y además se ha estudiado si, una vez deformado el hilo, este recupera la longitud de supercontracción sumergiéndolo de nuevo en agua. Para ello se han realizado repetidas etapas de deformación del hilo hasta el 100%, seguida cada una de ellas de supercontracción en agua.

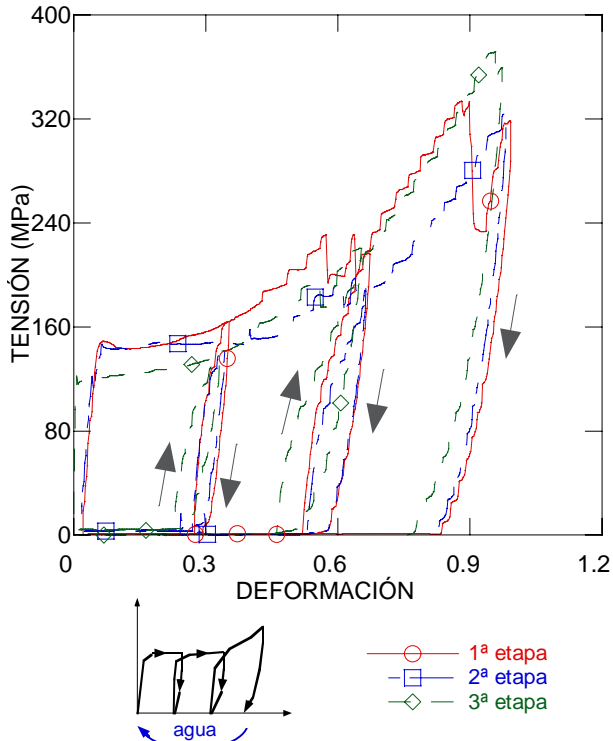


Fig. 7. Ensayo de tracción simple con una muestra de hilo víscido en la que se ha eliminado el recubrimiento (20°C y HR 35%): en cada etapa se realizan tres ciclos de carga y descarga y después se supercontrae el hilo por inmersión en agua destilada. Abajo, esquema explicativo.

En la figura 7 pueden observarse las curvas de tracción de una muestra, correspondientes a tres etapas sucesivas de deformación, con tres ciclos de carga y descarga. Puede verse que la supercontracción después de cada etapa lleva el hilo a su longitud supercontraída, de modo que el proceso es reversible. Se ha obtenido este resultado repitiendo todo el proceso con cinco muestras. De esta forma, el estado de supercontracción sería un estado base recuperable, de forma análoga a la seda MA [12].

3.3. Comparación entre hilo víscido y seda MA

En la figura 8 se representan las curvas de tracción obtenidas de fibras de seda víscida limpias, y de fibras de seda MA, ambas en estado supercontraído. Puede verse que las curvas para ambos materiales son muy similares.

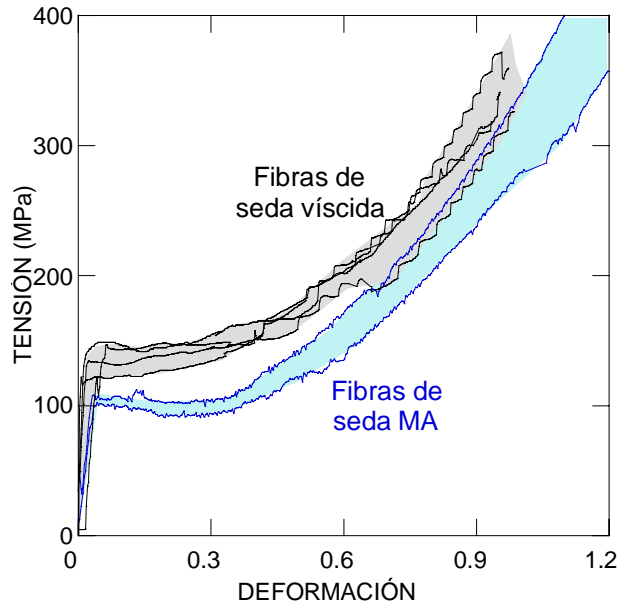


Fig. 8. Curvas de tracción simple de las fibras de seda víscida sin recubrimiento y curvas de referencia de seda MA [1], inicialmente supercontraídas en ambos casos (ensayos a 20°C y HR 35%).

La principal diferencia que existe entre las secuencias de las proteínas de la seda MA y las proteínas de las fibras internas del hilo víscido es que éste segundo material no presenta regiones de polialanina que sí están presentes en la seda MA [2]. Estos segmentos de las proteínas dan lugar a regiones cristalinas (microcristales β) y, a priori, esta diferencia es relevante y cabría esperar una diferencia notable en las propiedades de ambos materiales.

El hecho de que se haya encontrado que, tomando como base el estado supercontraído, ambos materiales presentan un comportamiento tan similar, indicaría que esta diferencia no es determinante.

4. CONCLUSIONES

En el trabajo se ha desarrollado una metodología para estudiar las propiedades mecánicas del hilo víscido de las telarañas orbiculares. Se ha encontrado que este material presenta una gran variabilidad de propiedades, sin correlación con la posición de los hilos en la tela. Este hecho debe hacer reconsiderar el interés de un estudio de mayor amplitud para obtener un mapa de propiedades mecánicas de una tela completa. El análisis estructural de una telaraña deberá tener en cuenta esta variabilidad de propiedades mecánicas.

Sin embargo, se ha comprobado que las muestras adyacentes de hilo presentan propiedades repetitivas, lo cual será de gran importancia para el estudio futuro del comportamiento de este material en función de diferentes factores.

Para estudiar el comportamiento mecánico de las fibras internas del hilo víscido (fibras producidas por la glándula flageliforme), se ha desarrollado una metodología de limpieza de los hilos, que permite eliminar el recubrimiento adherente.

Los primeros resultados obtenidos en ensayos de tracción simple muestran un asombroso parecido de las propiedades mecánicas de estas fibras de seda flageliforme y las fibras de seda MA, a pesar de que las diferencias en composición (ausencia de segmentos de polialanina en la seda flageliforme) hacían esperar una mayor diferencia. Un estudio futuro midiendo las propiedades mecánicas en diferentes condiciones permitirá acotar el efecto de la diferente composición.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero de la Comunidad de Madrid a través de los programas ESTRUMAT-CM (MAT/77) y MADR.IB-CM/S-SAL/0312/2006, y del Ministerio de Educación y Ciencia a través del proyecto MAT2006-04387.

REFERENCIAS

- [1] M. Elices, J. Pérez-Rigueiro, G.R. Plaza, G.V. Guinea. *Finding Inspiration in Argiope Trifasciata Spider Silk Fibers*. Journal of Materials. February, pp. 60-66. 2005.
- [2] Gatesy, J., Hayashi, C., Motriuk, D., Woods, J., Lewis, R. *Extreme diversity, Conservation, and Convergence of Spider Silk Fibroin Sequences*. Science 291, 2603-2605, 2001.
- [3] Vollrath, F., Edmonds, D.T., *Modulation of Mechanical Properties of Spider Silk by Coating with Water*. Nature 340, 305-307, 1989.
- [4] Peters, H.M. *Ultrastructure of Orb Spiders' Gluey Capture Threads*. Naturwissenschaften 82, pp. 380-382. 1995.
- [5] Vollrath, F., *General Properties of Some Spider Silks*, in: Kaplan, D., Adams, W.W., Farmer, B., Viney, C. Eds. *Silk Polymers*, American Chemical Society. 1993.
- [6] J. Pérez-Rigueiro, M. Elices, M.A. Martínez, D. Carnero, G.V. Guinea. *Resistencia mecánica de la seda víscida de araña*. Polymer 44, pp. 5785-5788. 2003.
- [6] Pérez Rigueiro, J., Elices, M., Carnero, M.A., Antón, J., Carnero, D., y Guinea, G. V. *Resistencia mecánica de la seda víscida de araña*. Anales de Mecánica de la Fractura 21, 321-326, 2004.
- [7] Plaza, G.R., Pons, A., Elices, M., Pérez Rigueiro, J. y Guinea, G. V. *Absorción, disipación de energía mecánica y rotura de la seda víscida de araña*. Anales de Mecánica de la Fractura 22, 258-263, 2005.
- [8] Pérez-Rigueiro J, Elices M, Llorca J, Viney C. *Tensile properties of Attacus atlas silk submerged in liquid media*. Journal of Applied Polymer Science 82, pp. 2245-51. 2001.
- [9] Guinea, G.V., Elices, M., Pérez-Rigueiro, J., Plaza, G.R. *Self-tightening of spider silk fibers induced by moisture*. Polymer 44, pp. 5785-5788. 2003.
- [10] Gossline, J.M., Denny, M., Demont, M.E.. *Spider Silk as rubber*. Nature 309, 551-552. 1984.
- [11] Plaza, G.R., Guinea, G.V., Pérez-Rigueiro, J., Elices, M. *Thermo-hygro-mechanical behaviour of spider dragline silk: glassy and rubbery states*. Journal of Polymer Science B: Polymer Physics. 44, 994-999. 2006.
- [12] Elices, M., Pérez Rigueiro, J. Plaza, G.R., y Guinea, G. V. *Recovery in spider silk fibers*. Journal of Applied Polymer Science 92, 3537-3541, 2004.