

## ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO DE SEDAS DE GUSANO Y ARAÑA

P. Poza, J. Pérez Rigueiro, M. Elices y J. LLorca

Departamento de Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Madrid. E.T.S.I. de Caminos.  
Ciudad Universitaria, E - 28040 - Madrid.

**Resumen.** Esta comunicación presenta un estudio de las superficies de fractura de tres sedas naturales producidas por dos gusanos (*Attacus atlas* y *Bombyx mori*) y una araña (*Argiope trifasciata*). Se realizaron ensayos de tracción hasta rotura a una velocidad de deformación de  $0.0002 \text{ s}^{-1}$ , y las superficies de fractura de las fibras se analizaron en el microscopio electrónico de barrido. La seda de *Attacus atlas* está constituida por haces de microfibras, con un diámetro aproximado de 1 micra, embebidos en una matriz dúctil. Las fibras de *Bombyx mori* están formadas por dos filamentos de forma irregular rodeados de un recubrimiento proteico. La rotura se inició en uno de los filamentos, cuya superficie de fractura presentaba una estructura globular. La sección de las fibras de *Argiope trifasciata* resultó ser circular y se observó claramente una estructura núcleo-recubrimiento. La superficie de fractura del recubrimiento fue lisa, mientras que el núcleo presentó una estructura globular parecida a la observada en la seda de *Bombyx mori* aunque algo menos marcada. Los resultados del análisis fractográfico se discuten a la luz del conocimiento actual de la microestructura de cada una de las fibras y sus correspondientes propiedades mecánicas.

**Abstract.** An investigation of the fracture surfaces (and the associated fracture micromechanisms) is presented in three different silks produced by two silkworms (*Attacus atlas* and *Bombyx mori*) and one spider (*Argiope trifasciata*). Tensile tests up to fiber failure were performed at a strain rate of  $0.0002 \text{ s}^{-1}$ , and the fracture surfaces of the broken fibers were carefully analyzed in the scanning electron microscope. *A. atlas* silk was formed by bunches of microfibrils of approximately 1 micron in diameter embedded in a soft matrix, which were pulled out from the matrix during fracture. *Bombyx mori* fibers were made up of two brins of irregular shape embedded in a proteinaceous coating. Failure occurred by the fracture of the brins, whose fracture surface presented a fine globular structure. *Argiope trifasciata* fibers were circular and exhibited a defined core-skin structure. The skin fracture surface was featureless while the core showed a globular structure similar to that found in *Bombyx mori* although slightly shallower. The fractographic observations were discussed to the light of the current knowledge for the microstructure of each fiber and the corresponding mechanical properties.

### 1. INTRODUCCIÓN

La seda de gusano se ha usado en la industria textil desde el año 3000 a.C. [1], pero solo recientemente la comunidad científica ha reparado en el gran potencial de las sedas naturales como materiales estructurales. Aunque hoy en día se fabrican numerosas fibras de alta resistencia (aramida, SiC, vidrio etc.), las sedas naturales presentan una combinación excepcional de resistencia y ductilidad que no es igualada por ninguna otra fibra natural o artificial [2-3]. Este comportamiento es el resultado de la organización de la seda a los niveles molecular y supramolecular. El análisis de los micromecanismos de fractura de estas sedas puede aportar la información necesaria para entender mejor la

relación entre su microestructura y sus propiedades mecánicas.

A pesar de este interés, el análisis fractográfico de las sedas naturales es un campo apenas explorado. Los autores no conocen ninguna referencia sobre la fractografía de la seda de gusano, y un único estudio sobre la fractografía de la seda de araña (*Nephila clavipes*) tras ensayar las fibras a velocidades de deformación de  $0.1 \text{ s}^{-1}$  y  $500 \text{ s}^{-1}$  [4]. Sin embargo, no se realizó un estudio detallado de la morfología de la superficie de fractura, cuya topografía se describía simplemente como *rugosa*. Esta característica se asociaba con un comportamiento dúctil pero no se trataba de relacionar con la microestructura de la fibra.

Por tanto, este es el primer estudio sistemático de las superficies de fractura de las sedas producidas por dos gusanos (*Attacus atlas* y *Bombyx mori*) y una araña (*Argiope trifasciata*). La seda de *Bombyx mori* puede considerarse representativa de la familia *Bombycidae*. Por otra parte, *Attacus atlas* representa a la familia *Saturniidae*, que incluye a los gusanos fabricantes de seda salvaje (*Antheraea* sp). Finalmente, la seda de *Argiope trifasciata*, una especie que se encuentra con facilidad en la zona Mediterránea, se ha elegido como representativa de la seda de araña. Las propiedades mecánicas de estas tres sedas se han estudiado previamente [5-8], y este trabajo analiza la relación entre las propiedades mecánicas, la microestructura de las fibras y los micromecanismos de fractura observados en el microscopio electrónico de barrido.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1 Recogida de la seda

Se emplearon diferentes métodos para obtener las sedas. Los capullos de *A. Atlas* se cocieron en agua durante 30 minutos para eliminar el recubrimiento de proteína adhesivo de las fibras. Tras este tratamiento (conocido como desgomado [9-10]), se extrajeron delicadamente fibras de unos 20 cm de longitud que se dejaron secar en aire durante una noche antes del ensayo. Las fibras de *B. mori* también se extrajeron mediante este proceso de desgomado. Este tratamiento elimina el recubrimiento<sup>†</sup> de las fibras, y por esta razón, también se obtuvieron fibras por hilado forzoso. En este caso, se vigiló a los gusanos para detectar el comienzo del hilado del capullo, y en ese momento se situó al gusano en una superficie negra y se le dejó hilar una pequeña longitud de fibra. La fibra hilada de este modo se sujetó con unas pinzas y se fue recogiendo a mano con una velocidad nominal de 1 cm/s, equivalente a la que el gusano hila sus fibras de forma natural [12].

Las fibras de la *A. trifasciata* se recogieron directamente de la tela de araña. De los hilos que forman la tela, tres tipos de hilo (vientos, hilos del marco y radiales), generados en la glándula “major ampullate”, presentan las mejores propiedades mecánicas. Por razones prácticas descritas anteriormente [8], se eligieron los vientos que fijan la tela a un soporte externo para los ensayos mecánicos.

### 2.2 Ensayos mecánicos

Las fibras de seda se montaron sobre marcos de cartulina perforados según el proceso descrito en [6] y

[7]. La longitud de ensayo fue de 30 mm para las fibras de *B. mori* y *A. Atlas* y 10 mm para las fibras de *A. trifasciata*. La longitud de ensayo de la seda de araña fue más corta para facilitar la recogida de las superficies de fractura, debido a que esta seda es mucho más flexible. Las fibras se ensayaron en una máquina de ensayos universal Instron 4411 manteniendo constante la velocidad de desplazamiento del pistón hasta rotura y la deformación de la fibra se obtuvo a partir del desplazamiento del pistón. Esta aproximación es razonable al ser la flexibilidad de las fibras 1000 veces mayor que la del dispositivo experimental. La velocidad de deformación media fue de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La carga que actuó sobre la fibra se midió con una balanza AND HF-1200 G (resolución  $\pm 10 \text{ mg}$ ). La humedad relativa nominal durante los ensayos fue del 60%.

### 2.3 Fractografía

Se cortaron muestras de 5-10 mm de longitud de las fibras rotas y se montaron en un portamuestras diseñado para asegurar que las superficies de fractura permanecieran paralelas al detector del microscopio. Las muestras se recubrieron con Au-Pd, para evitar efectos de carga por el haz de electrones, y las superficies de fractura se analizaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-6300 (SEM) empleando 10 kV como voltaje de aceleración y alrededor de 0.1 nA de corriente en el haz. Las muestras no se dañaron por el haz de electrones pero debemos tener en cuenta que la microestructura de las sedas podría alterarse por la desecación (y la correspondiente retracción) inducida por las condiciones de vacío que requieren la deposición por “sputtering” y la observación en el SEM.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

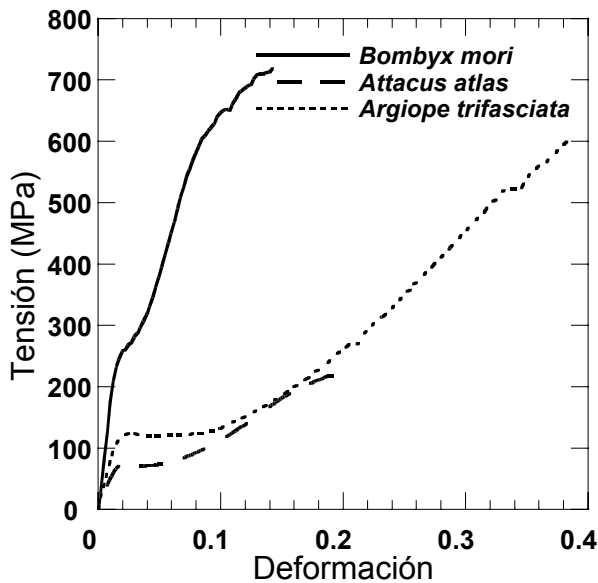
### 3.1 Propiedades mecánicas

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas de las fibras de seda.

| Sedas                 | E (GPa)       | $\epsilon_u$ (%) | $\sigma_u$ (MPa) |
|-----------------------|---------------|------------------|------------------|
| <i>A. atlas</i>       | 5*            | $18 \pm$         | 200*             |
| <i>B. mori</i>        | $16 \pm 1$    | $15 \pm 2$       | $650 \pm 40$     |
| <i>A. trifasciata</i> | $6.9 \pm 0.4$ | $30 \pm 2$       | $600 \pm 50$     |

<sup>†</sup> El recubrimiento está formado por sericina, una proteína adhesiva que mantiene las fibras del capullo unidas [11]. El recubrimiento de sericina se degrada durante el desgomado y facilita la extracción de las fibras del capullo.

\* Estos valores deben considerarse como una estimación cruda debido a los problemas experimentales para determinar con precisión la sección transversal de las fibras de *A. Atlas*.

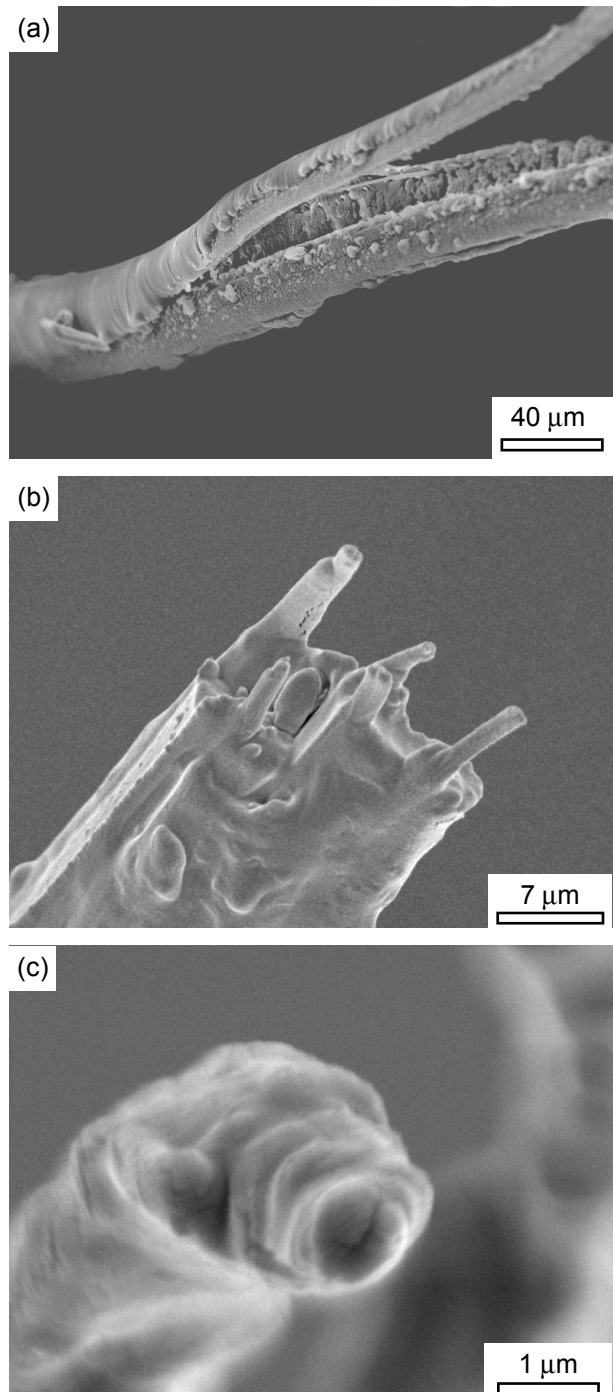


**Fig. 1.** Curvas tensión-deformación representativas para *A. atlas*, *B. mori* y *A. trifasciata*. Las correspondientes a *A. atlas* tan solo deben considerarse como una estimación debido a las dificultades experimentales para medir la sección transversal de estas fibras.

Las propiedades mecánicas de las tres sedas se habían estudiado previamente y aparecen recogidas en la tabla 1, donde se incluyen los valores medios del módulo de elasticidad,  $E$ , la resistencia a tracción,  $\sigma_u$ , y la deformación a rotura,  $\epsilon_u$ . Estos valores medios y las correspondientes desviaciones típicas se obtuvieron a partir de un mínimo de 10 ensayos. En la figura 1 se han dibujado las curvas tensión-deformación representativas de las tres sedas estudiadas. Debe tenerse en cuenta que los resultados para la seda de *A. Atlas* son una estimación porque su microestructura no permite medir con precisión la sección transversal de las fibras en el SEM. Hecha esta salvedad, las fibras de *B. mori* y *A. atlas* mostraron un comportamiento mecánico muy diferente. Las primeras son representativas de un material de alta resistencia y ductilidad moderada. El módulo elástico de las fibras de *A. atlas* fue aproximadamente un tercio del observado en *B. mori* y la curva tensión-deformación presentó un comportamiento claramente no lineal. La mejor combinación de resistencia y ductilidad apareció en la seda de araña. Aunque su módulo elástico resultó ser muy inferior al de *B. mori*, la capacidad de endurecimiento por deformación de esta seda durante el régimen de comportamiento no lineal fue muy elevada, y su tensión de rotura fue similar a la encontrada en *B. mori*.

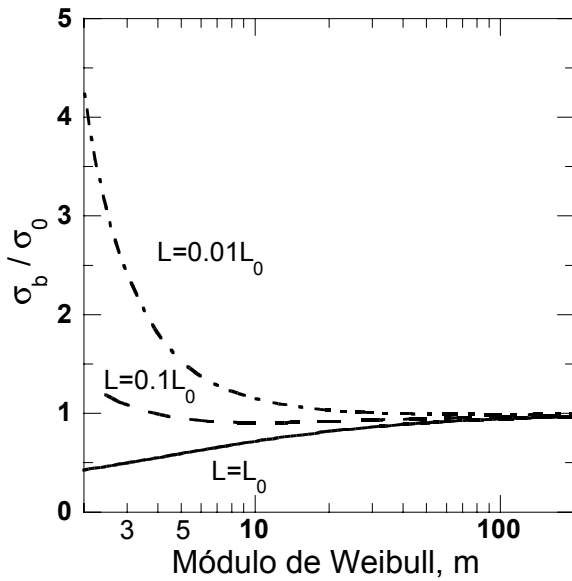
### 3.2 *Attacus Atlas*

La figura 2a corresponde a una fibra de *A. atlas* ensayada hasta rotura. La fibra se dividió en varios filamentos cerca de la sección de rotura, y la superficie de fractura de uno de estos filamentos se muestra en la



**Fig. 2.** Superficies de fractura de *A. atlas*. a) Fibra dividida en varios filamentos tras el ensayo de tracción. b) Detalle de un filamento mostrando las microfibras que sobresalen de la matriz en la superficie de fractura. c) Superficie de fractura de una microfibras.

figura 2b a mayor número de aumentos. Esta micrografía muestra como los filamentos estaban constituidos por microfibras de aproximadamente 1 micra de diámetro embebidas en una matriz dúctil. Estas microfibras fueron extraídas de la matriz durante el proceso de fractura y la figura 2c muestra el aspecto que presentó la superficie de fractura de una de ellas.



**Fig. 3.** Influencia del módulo de Weibull,  $m$ , y de la longitud,  $L$ , en la resistencia a tracción,  $\sigma_b$ , de un haz de fibras.

Estas observaciones están en consonancia con una microestructura formada por microfibras, responsables de soportar la carga, unidas por un adhesivo natural que se comporta como una matriz dúctil, de un modo similar al propuesto para la seda salvaje producida por los gusanos *Antheraea* que también pertenecen a la familia *Saturniidae* [13]. Esta microestructura también explica su reducido módulo elástico comparado con la seda de *B. mori*, porque la fracción volumétrica de matriz es importante y no contribuye a la rigidez de la fibra. Por último, la elevada ductilidad también está de acuerdo con el mecanismo de “pull-out” observado en las superficies de fractura, y que resulta característico de materiales compuestos con comportamiento no lineal antes de la rotura.

Esta microestructura fibra-matriz recuerda a los materiales compuestos reforzados con fibras fabricados artificialmente, y debe mencionarse aquí el papel de la matriz dúctil en el comportamiento mecánico de las fibras de *A. atlas*. Si la probabilidad de fractura,  $F$ , de una microfibrilla bajo una tensión  $S$  viene expresada por la estadística de Weibull de acuerdo con:

$$F = 1 - \exp \left\{ - \frac{L}{L_0} \left( \frac{S}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (1)$$

donde  $L$  es la longitud de la microfibrilla. La resistencia a tracción de un haz de microfibrillas en ausencia de matriz viene dada por [14],

$$\sigma_b = \sigma_0 \left\{ \frac{L}{L_0} \right\}^{\frac{-1}{m}} \{me\}^{\frac{-1}{m}} \quad (2)$$

donde  $m$  es el módulo de Weibull de las microfibras, y  $\sigma_0$  su resistencia característica, definida como la tensión que produce la fractura del 63% de las microfibras de longitud  $L_0$ . Esta resistencia de un haz de fibras fuera de la matriz se ha dibujado en la figura 3, y depende fundamentalmente de dos factores: la longitud del haz,  $L$ , y el módulo de Weibull,  $m$ . La influencia de este último parámetro se aprecia en la línea continua de la figura 3 (obtenida para  $L=L_0$ ), y pone de manifiesto como la resistencia del haz de fibras disminuye con el módulo de Weibull. Los escasos resultados que pueden encontrarse en la literatura dan valores del módulo de Weibull de fibras de seda comprendidos entre 3 y 5 [6-8], justo en la región donde se reduce notablemente la resistencia a tracción de un haz de fibras. Una forma de aumentar la resistencia a tracción es embeber el haz de fibras en una matriz dúctil. La deformación de la matriz y del refuerzo son iguales durante el proceso de carga hasta que se produce la rotura de una fibra. La descarga elástica en la fibra, por encima y por debajo de la sección de rotura, provoca el desarrollo de tensiones de cizalla,  $\tau$ , en la intercara fibra-matriz. Esta cizalla transmite la tensión de la matriz de nuevo a la fibra, y resulta fácil demostrar que las tensiones en la fibra alcanzan el valor inicial,  $S$ , a una distancia  $x$  por encima y por debajo de la sección de rotura, que viene dada por

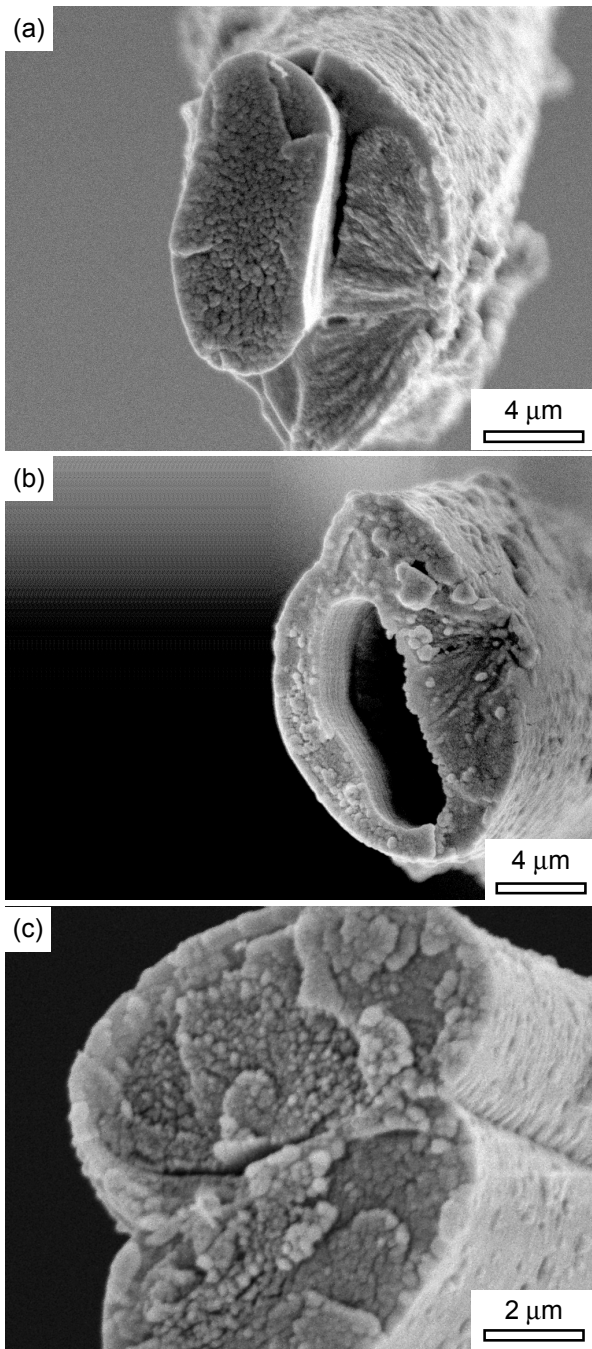
$$x = \frac{S}{2\tau} r \quad (3)$$

donde  $r$  es el radio de la fibra. De este modo, aunque la carga que soporta la matriz es despreciable, su presencia cambia la respuesta mecánica de un haz de fibras porque la rotura de una fibra influye en el material sólo a una distancia  $x$  por encima y por debajo de la fractura. Esta reducción de la longitud de trabajo del haz de fibras de  $L$  a  $2x$  conlleva un aumento importante de su resistencia a tracción de acuerdo con la ecuación (2), cuyas estimaciones se han representado en la figura 3 para valores arbitrarios de  $L/L_0 = 0.1$  y  $0.01$ .

Debe tenerse en cuenta que los resultados obtenidos de la ecuación (2) se fundamentan en un modelo de Weibull para la resistencia a tracción de fibras, que está aceptado para fibras frágiles. La extensión de este modelo para fibras dúctiles aún no está demostrada, y es de esperar que la influencia de la longitud de la fibra en su resistencia a tracción sea menor en este caso. Sin embargo, la tesis mantenida en la discusión precedente es válida, y la presencia de la matriz mejora notablemente la resistencia a tracción de un haz de fibras, especialmente en fibras con un módulo de Weibull bajo.

### 3.3 *Bombyx mori*: fibras recogidas por hilado forzoso

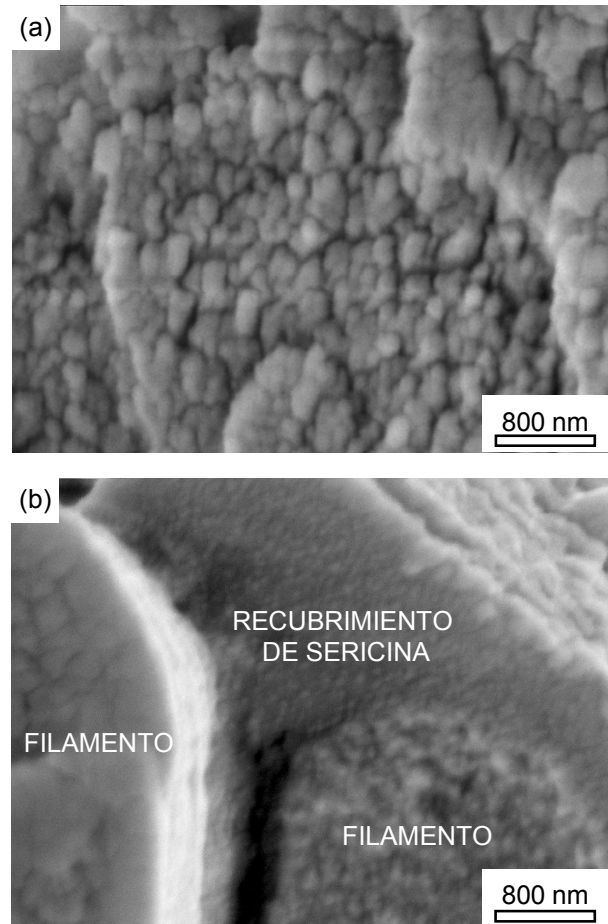
En las figuras 4a y 4b se presentan las dos mitades de la superficie de fractura de una fibra de *B. mori* obtenida por hilado forzoso. Muestran claramente la microestructura de estas fibras, formada por dos



**Fig. 4.** Superficies de fractura de seda de *B. mori* obtenida por hilado forzoso. (a) y (b) Filamentos individuales recubiertos por sericina. El hueco en una de las superficies de fractura se produjo cuando uno de los filamentos rotos deslizó con respecto al recubrimiento de sericina tras el proceso de fractura. c) Superficie de fractura de otra fibra. Es de resaltar el recubrimiento de sericina y la grieta en la intercara.

filamentos que se producen independientemente por dos glándulas salivares durante el hilado de la seda. Los filamentos, de forma irregular, estaban embebidos en un recubrimiento de sericina que mantiene la unidad estructural durante la deformación. El aspecto de estas superficies de fractura sugiere que la rotura se inició en

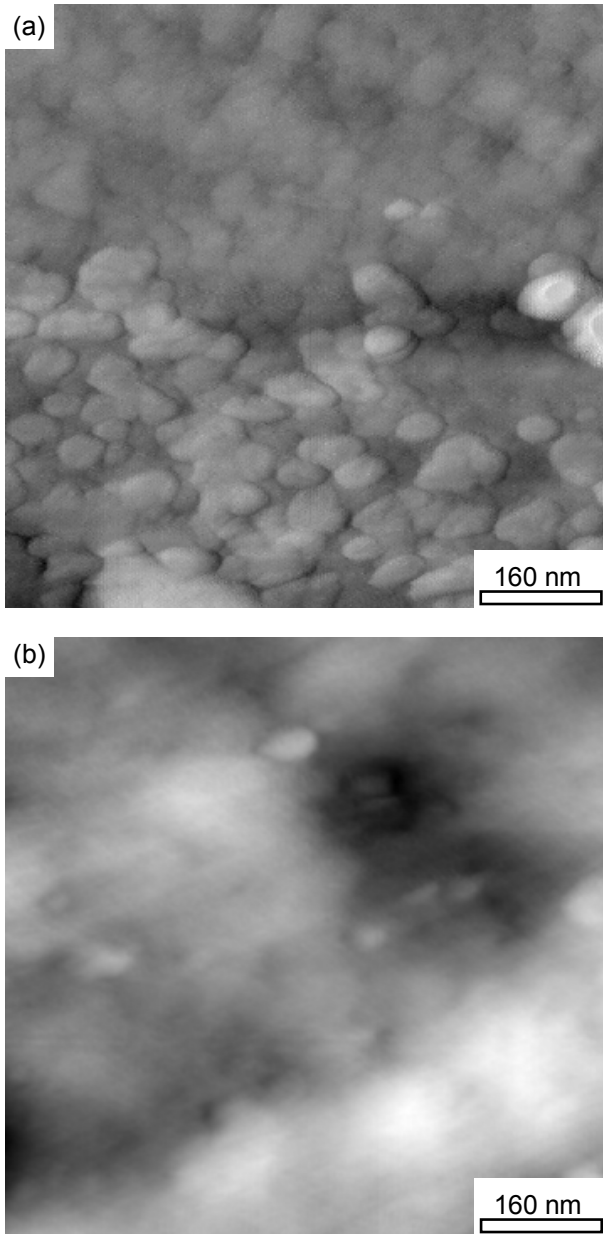
uno de los filamentos. Esto provocó una sobrecarga localizada en el otro filamento, que se rompió en una sección cercana, y la rotura final tuvo lugar por el desplazamiento relativo entre este filamento y el recubrimiento de sericina. Sin embargo la superficie de fractura fue plana en algunas fibras (figura 4c).



**Fig. 5.** a) Detalle de la superficie de fractura de un filamento mostrando una microestructura globular fina. b) Detalle de la superficie de fractura del recubrimiento de sericina con una apariencia lisa.

Las superficies de fractura de los filamentos (figura 5a) y del recubrimiento (figura 5b) se estudiaron a más aumentos. Los primeros presentaron una microestructura globular fina, con un tamaño del orden de 100-200 nm, mientras que el recubrimiento de sericina tuvo una apariencia lisa dentro de la resolución del SEM. Estos resultados concuerdan con el examen microestructural de los filamentos y del recubrimiento mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Las fibras de seda se embutieron en resina, se curaron durante 72 horas a 70 °C, y después se enfriaron en aire. Se prepararon secciones perpendiculares al eje de la fibra cortando la fibras embutidas en resina con un ultramicrotomo ULTRACUT E. Se recogieron imágenes en modo de no contacto usando un microscopio de fuerza atómica BERMAD 2000. Las

figuras 6a y 6b presentan imágenes correspondientes a un filamento y al recubrimiento. El primero presenta una microestructura globular, similar a la observada en la superficie de fractura, mientras que la superficie de sericina no presentó ninguna rugosidad.

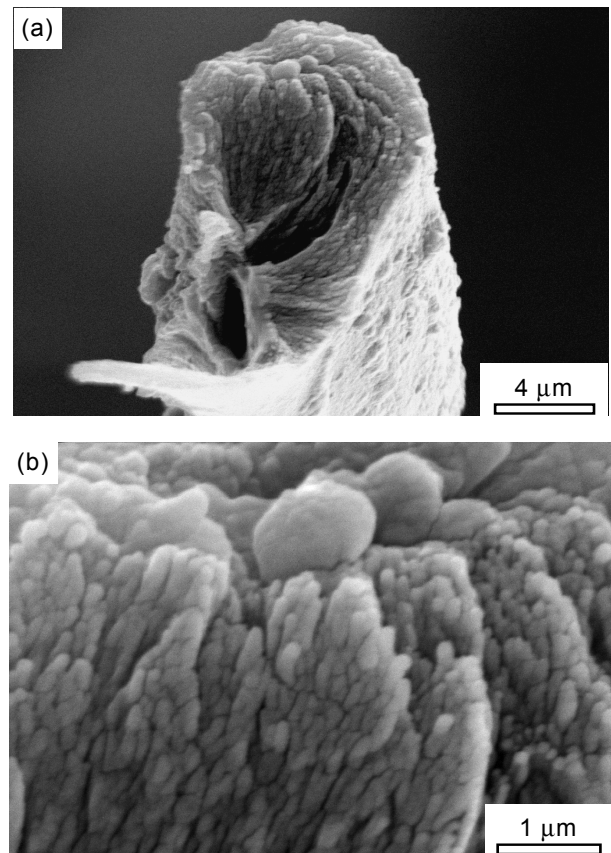


**Fig. 6.** Imágenes tomadas en el microscopio de fuerza atómica de la sección transversal de una fibra de seda de *B. mori* (perpendicular al eje de la fibra). a) Filamento. b) Recubrimiento de sericina

Estudios recientes de la nanoestructura de fibras de seda de *B. mori* [15] han mostrado que los filamentos están formados por haces de nanofibras con diámetros del orden de 90-170 nm. Las nanofibras se observaron con forma alargada dentro de los filamentos (varias micras) y orientadas en la dirección del eje de la fibra. También

se ha observado una estructura formada por capas dentro de los filamentos, donde las nanofibras de una capa se cruzan con las de la siguiente. Se observaron cruces de fibras en el 30 % de las imágenes de AFM, formando un ángulo de 50° con el eje de la fibra. Todas estas observaciones son compatibles con la estructura globular observada en la superficie de fractura, que pueden representar los extremos de las nanofibras. La ausencia de “pull-out” dentro de la superficie de fractura de los filamentos indica una fuerte unión entre las nanofibras, que también podría ser responsable de la elevada rigidez y resistencia de las fibras de *B. mori*.

### 3.4 *Bombyx mori*: fibras recogidas por desgomado



**Fig. 7.** Superficie de fractura de una fibra de seda de *B. mori* obtenida del capullo por un tratamiento de desgomado. a) Imagen a pocos aumentos mostrando la ausencia de sericina y la presencia de algunas cavidades. b) Detalle de la superficie de fractura a mayor número de aumentos mostrando de nuevo una microestructura globular.

La figura 7 corresponde a la superficie de fractura de una fibra obtenida a partir del capullo por un tratamiento de desgomado. El proceso de desgomado eliminó el recubrimiento de sericina (figura 7a), los dos filamentos se deformaron independientemente y se rompieron en secciones diferentes. A pesar de esto, las superficies de fractura fueron similares a las observadas

en las fibras obtenidas por hilado forzoso, y se encontró una microestructura globular con un tamaño medio de 100-200 nm (figura 7b).

Los posibles defectos responsables de la rotura de la fibra fueron las decohesiones en la intercara filamento/sericina (figura 4c) y las cavidades internas (figura 7a). Sin embargo, estas observaciones no permiten concluir que la rotura de la fibra se inició en estos defectos y es necesario un análisis más profundo en posteriores investigaciones.

### 3.4 *Argiope trifasciata*

La figura 8a corresponde a la superficie de fractura de una fibra de *A. trifasciata*. Al contrario que las fibras de *B. mori*, la seda de araña está formada por un único filamento de sección circular. La morfología de la superficie de fractura está en sintonía con una organización núcleo-recubrimiento propuesta previamente para las fibras segregadas por la glándula “major ampullate” de *Nephila* [16-18]. No se observaron decohesiones ni grietas en la intercara núcleo-recubrimiento, de donde se deduce que no hay una discontinuidad brusca en la intercara. Esto parece indicar que el cambio microestructural se origina durante el procesamiento de la fibra, y las causas pueden ser químicas (segregaciones en la composición) o físicas (debido a diferencias en el alineamiento molecular de las proteínas de la seda en función del diámetro), sin embargo nuestras observaciones no son concluyentes.

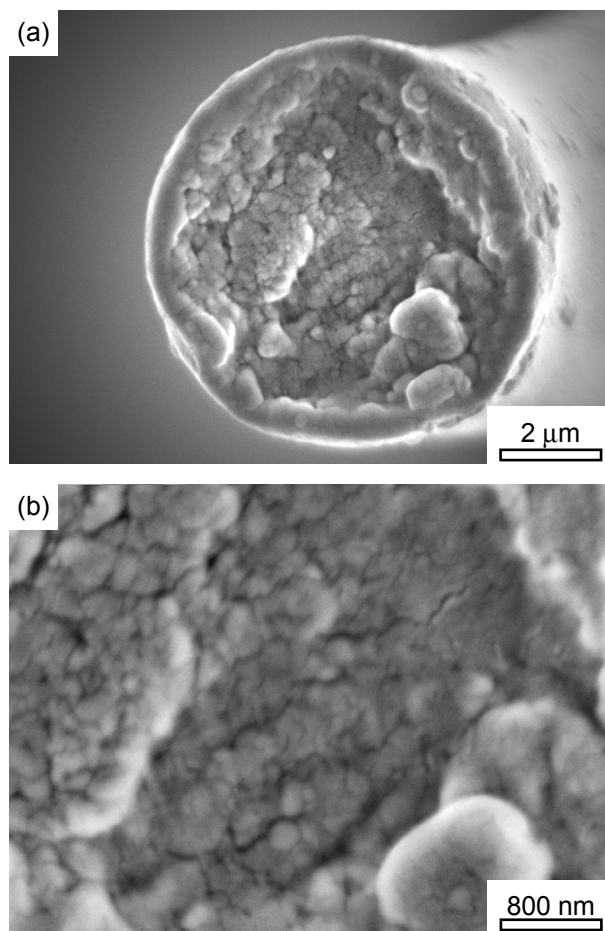
La superficie de fractura de la parte exterior fue lisa en comparación con el núcleo claramente rugoso, como se ha descrito previamente [4]. Un estudio más detallado del núcleo (figura 8b) reveló una estructura globular de 50-100 nm de tamaño. Esta rugosidad podría corresponder a una estructura microfibrilar como la observada mediante AFM en hilo de amarre de *Nephila clavipes* [18].

## 4. CONCLUSIONES

En esta comunicación se ha presentado un estudio de las superficies de fractura (y los mecanismos de rotura asociados) en tres sedas naturales producidas por dos gusanos (*Attacus atlas* y *Bombyx mori*) y una araña (*Argiope trifasciata*). La seda de *A. atlas* resultó formada por filamentos que a su vez estaban constituidos por microfibras de  $\approx 1 \mu\text{m}$  de diámetro embebidas en una matriz dúctil. Las microfibras sobresalieron de la matriz durante el proceso de fractura, según un mecanismo de fractura similar al observado en materiales compuestos artificiales. Se ha realizado un análisis micromecánico sencillo que muestra como esta microestructura es beneficiosa para aumentar la resistencia mecánica de la fibra.

El análisis fractográfico de la seda de *B. mori* presentó dos filamentos de forma irregular embebidos en un

recubrimiento de sericina que mantuvo la unidad estructural de la fibra durante la deformación. El recubrimiento se eliminó de las fibras mediante un tratamiento de desgomado. Se observaron cavidades en los filamentos y microgrietas en la intercara filamento/recubrimiento aunque no está claro que fueran responsables de la fractura de la fibra. La superficie de fractura de los filamentos mostró una estructura globular con un diámetro medio de 100 a 200 nm.



**Fig. 8.** Superficie de fractura de fibras de *A. trifasciata*. a) Imagen a bajos aumentos mostrando la microestructura núcleo-recubrimiento. b) Detalle de la superficie de fractura del núcleo donde se observa una estructura globular.

Finalmente, las superficies de fractura de las fibras de *A. trifasciata* evidenciaron una estructura núcleo-recubrimiento. La superficie de fractura del recubrimiento fue prácticamente lisa mientras que el núcleo presentó características similares a las observadas en los filamentos de *B. mori*, aunque las estructuras globulares fueron algo más pequeñas ( $\approx 100 \text{ nm}$ ). La sección de la seda de araña fue circular y no se observaron defectos (cavidades o grietas en la intercara núcleo/recubrimiento). Es de resaltar que la estructura globular observada en las superficies de fractura de las fibras de seda de *B. mori* y *A. trifasciata* es compatible



con una estructura nanofibrilar, que se ha propuesto recientemente para estas fibras, aunque no se encontraron evidencias de “pull-out” de estas nanofibras.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su gratitud a Eugenio Baldonado por su ayuda al preparar las secciones transversales de seda de *B. mori* para su análisis en AFM.

## 6. REFERENCIAS

- [1] Asakura T y Kaplan D.L., “Silk production and processing”. Encyclopedia of Agricultural Science 4: 1-11 (1994).
- [2] “Silk Polymers. Materials Science and Biotechnology”. D. Kaplan, W.W. Adams, B. Farmer, C. Viney (editores), ACS Symposium Series, 544, Washington D.C., (1994)
- [3] International Journal of Biological Macromolecules, 24 (2-3), (1999; special issue on silks)
- [4] Cuniff P.M., Fossey S.A., Auerbach M.A. y Song J.W., “Mechanical properties of Major Ampullate gland silk fibers extracted from *Nephila clavipes* spiders” en “Silk Polymers. Materials Science and Biotechnology”. D. Kaplan, W.W. Adams, B. Farmer, C. Viney (editores), ACS Symposium Series, 544, Washington D.C., pp. 234-251 (1994).
- [5] Pérez-Rigueiro J., Elices M., LLorca J. y Viney C., “Tensile properties of *Attacus atlas* silk submerged in liquid media”, J. Appl. Polym. Sci., aceptado para su publicación.
- [6] Pérez-Rigueiro J., Viney C., LLorca J. y Elices M., “Silkworm silk as an engineering material”, J. Appl. Polym. Sci., **70**, 2439-2447 (1998).
- [7] Pérez-Rigueiro J., Viney C., LLorca J. y Elices M., “Mechanical properties of single-brin silkworm silk”, J. Appl. Polym. Sci., **75**, 1270-1277 (2000)
- [8] Pérez-Rigueiro J., Elices M., LLorca J. y Viney C., “Mechanical properties of *Argiope trifasciata* dragline silk obtained from the spider’s web”, J. Appl. Polym. Sci., enviado para su publicación.
- [9] Lucas F., Shaw J.T.B y Smith S.G., “The chemical constitution of some silk fibroins and its bearing on their physical properties”, J. Textile Inst., **46**, 440-452, (1955).
- [10] Ito H., Muraoka Y., Yamazaki T., Imamura T., Mori H., Ichida M., Sumida M., y Matsubara F., “Structure and chemical composition of silk proteins in relation to silkworm diet”, Textile Res. J., **65**, 755-759, (1995).
- [11] Sprague K.U., “The *Bombyx mori* silk proteins: characterization of large polypeptides”, Biochemistry, **14**, 925-931, (1975)
- [12] Pérez-Rigueiro J., Elices M., LLorca J. y Viney C., “Tensile properties of silkworm silk obtained by forced silking”. J. Appl. Polym. Sci, enviado para su publicación.
- [13] Nadiger G. S. y Halliyal V. G., “Relation between structure and properties of natural silk”. Colourage, **31(20)**, 23-32, (1984)
- [14] Chou T. W. “Microstructural design of fiber composites”. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, (1992).
- [15] Putthanarat S., Stribeck N. Fossey, S. A., Eby R. K. y Adams W. W., “Investigation of the nanofibrils of silk fibers”. Polymer, **41**, 7735-7747, (2000).
- [16] Vollrath F., Holtet T., Thøgersen H. C. y Frische S., “Structural organization of spider silk”. Proc. R. Soc. Lond. B, **263**, 147-151, (1996).
- [17] Frische S, Maunsbach A. B. y Vollrath F., “Elongated cavities and skin-core structure in *Nephila* spider silk observed in electron microscopy”. Journal of Microscopy, **189**, 64-70, (1998).
- [18] Li S. F. Y., McGhie A. J. y Tang S. L., “New internal structure of spider dragline silk revealed by atomic force microscopy”. Biophysical Journal, **66**, 1209-1212, (1994).