

FIBRES ANIMALES : STRUCTURE MULTI-ECHELLES & PROPRIETES MECANIQUES

Ph. Colomban, *Laboratoire de Dynamique, Interactions & Réactivité (LADIR umr 7075 CNRS), UPMC, c49, 4 Place Jussieu, 75005 Paris. Téléphone : 01 4427 2785, Télécopie : 01 4427 3021, philippe.colomban@upmc.fr*

Mots clés : soie, kératine, tension, structure, Raman, nanomécanique

1. ORIGINE & USAGES

Les fibres animales, laines et soies, sont utilisées depuis des millénaires et le tissage a été une des premières activités artisanales avec les arts du feu. Des échantillons archéologiques datant de plus de 2000 à 4000 ans av. J.C. (Age du Bronze et Néolithique tardif) ont été trouvés, souvent en association avec des fibres végétales¹. Si les utilisations des fibres animales sont assez comparables à celles des fibres végétales, les fibres en elles-mêmes diffèrent à la fois i) par leur composition – ce sont des fibres protéiques, aussi appelés polypeptides, en d’autres mots des polyamides –, ii) par leurs micro- et nano-structures très variables plus ‘simples’ pour les soies (fibroïne/spidroïne) que pour les poils/laines (kératine), ce qui permet à un simple examen par microscopie optique de les différencier² et iii) par leur longueur (Fig. 1): si la longueur des fibres de laines ne dépasse pas le mètre (laine de chèvres cashmere), la fibre obtenue par dévidage d’un cocon de *Bombyx mori*, le ver à soie domestique, peut dépasser 1500 m. Les résistances à la rupture, de 50 à 1500 MPa, et les modules d’Young, de ~1 à 30 GPa, sont très variables. Enfin si la fibre (principale) de sustentation des araignées est exempte de couche de surface, les baves de vers à soie (bi-fil) sont enrobées d’une ‘cire’, la sérécine, cire qui est conservée dans le fil de soie dite « grège » pour maximiser sa tenue mécanique au tissage (c’est un composite), mais qui doit être éliminée pour les opérations de mordantage et de teinture. Si la section des fibres de vers à soie (son but est de constituer un cocon) et des poils a une forme très irrégulière, la fibre de certaines araignées est très régulière mais son utilisation reste anecdotique tandis que les fibres de vers à soie sont/ont été largement utilisées dans différents domaines : textile, technique ou médical. La microstructure des fibres de kératine (cheveux, laines) est complexe, avec un medula central riche en lipides, une matrice, des fibrilles et des écailles (Fig. 1). Comme pour les fibres végétales les fibres sont généralement associées (‘filées’) pour former un fil de longueur désirée et de diamètre constant (denier) qui pourra être tissé.

Comme tout produit issu du vivant la variabilité, intrinsèque, est une caractéristique fondamentale qui a été négligée dans de nombreux travaux de la littérature. Le sensationnalisme (par exemple Follrath *et al* : “*Spider silk can outperform the most though man-made fibre !*” avec rétropédalage après notre travail)^{3,4} et/ou la manipulation des données en vue de contrat ne sont pas

¹ Kavadze E., Narimanishvili G. & Bitadze L., Fibres of Linum (flax), Gossypium (cotton) and animal wool as non-pollen palynomorphs in the late Bronze Age burials of Saphar-Kharaba, southern Georgia, *VEGETATION HISTORY AND ARCHAEOBOTANY*, 19, 2010, 479-494. Herbig Ch. & Maier U., Flax for oil or fibre? Morphometric analysis of flax seeds and new aspects of flax cultivation in Late Neolithic wetland settlements in southwest Germany, *VEGETATION HISTORY AND ARCHAEOBOTANY*, 20 (6, Special Issue), 2011, 527-533

² Bergfjord Ch. & Holst B., A procedure for identifying textile bast fibres using microscopy: Flax, nettle/ramie, hemp and jute, *ULTRAMICROSCOPY*, 110, 2010, 1192-1197.

³ F. Vollrath, D.P. Knight, Liquid crystalline spinning of spider silk, *NATURE* 410[6828], 2001, 541-548. Z.Z. Zhao, F. Vollrath, Materials: Surprising strength of Silkworm Silk, *NATURE* 422[6899], 2002, 741. F. Vollrath, D. Porter, Spider silk as archetypal protein elastomer, *SOFT MATTER* 2[5], 2006, 277-385.

⁴ D. Porter, J. Guan, F. Vollrath, Spider silk: Super material or thin fibre, *ADVANCED MATERIALS* 25, 2013, 1275-1279. Ph. Colomban, A. Tournié, H.M. Dinh, V. Jauzein, Origin of the variability of the mechanical properties of silk fibres: III, Order and macromolecule

étranger à la réputation infondée d'exceptionnelle de la soie d'araignée, et de sa soit-disante variété synthétique obtenue à partir de lait de chèvre, présentée sur internet.

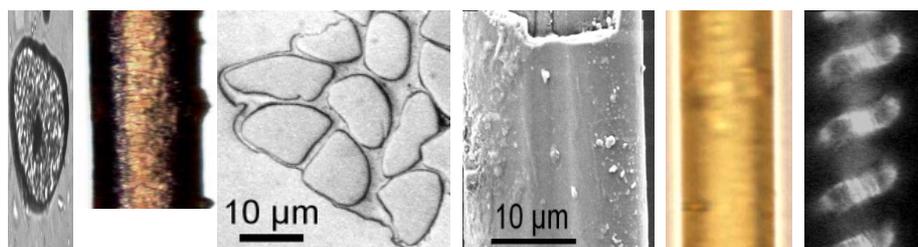


Figure 1 : Comparaison entre les vues en section et de dessus, de gauche à droite pour : un cheveu (au centre la medulla qui retient les lipides), noter les écailles en surface et la texture hétérogène (diamètre $\sim 80\mu\text{m}$); un fil de soie grège de *Bombyx mori*, noter la forme irrégulière et l'homogénéité de la section ; une bave (bi-fil) de *B.m.* enrobée de sa gaine de sérécine ; une fibre d'araignée *Nephila madagascarensis*, (diamètre $\sim 6\mu\text{m}$) ; un exemple de fil de sustentations complexe d'araignée des jardins.

Le problème récurrent des simplifications dans la description structurale des polymères (confusion entre longueur de cohérence d'un désordre orientationnel et 'taille' de cristallite, présentation d'un modèle d'organisation comme une « vraie » structure, etc..) et de leur(s) transition(s) de phase ainsi que l'usage de procédures très variables de caractérisation mécanique (choix de la longueur de jauge par rapport aux périodicités intrinsèque de l'objet) compliquent l'analyse, la comparaison et la compréhension des objets que sont les fibres polymériques naturelles. En particulier les examens au microscope électronique doivent être regardés avec beaucoup de circonspection car la mise sous vide dégrade les fibres : par exemple la fibre fine enroulée autour de la fibre principale du fil de sustentation de certaines araignées (Fig. 1) est ignorée par certains auteurs qui concluent que la fibre d'araignée a un comportement unique en torsion alors que sur les photos au MEB on voit les résidus de cette fibre servant de ressort !

Malgré son caractère sommaire cette présentation tente de donner un survol des différentes approches utilisées pour étudier le comportement mécanique macroscopique en traction(compression) des fibres de kératine et de fibroïne/spidroïne et ses relations avec la nano/micro-structure. Plusieurs revues sont disponibles.⁵

2. COMPOSITION & MICROSTRUCTURES

Chimiquement, comme indiqué ci-dessus les fibres animales sont des polyamides, c'est-à-dire constituées de chaînes macromoléculaires formées d'un enchaînement de groupements Amide [-CH-NH-C=O] (Fig. 2), avec des greffons (R) de différentes natures sur les atomes de carbone donnant le monomère [-NH-CHR-CO-]. Ces greffons sont habituellement appelé résidus d'acides aminés car l'animal utilise des acides aminés pour constituer cette matière. L'enchaînement de ces entités est appelé *structure primaire* en biologie. Curieusement, une forte attention est portée par les biologistes à ces greffons et des tentatives ont été faites – sans grand succès comme prévisible – de maximiser les propriétés mécaniques par modification génétique, en particulier par des greffages de gènes araignée dans ceux des vers à soie. Nous en discuterons plus loin mais le simple examen de la

orientation in *Bombyx mori* bave, hand-stretched strings and *Nephila madagascarensis* spider fibres, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 43 [8] (2012) 1042-1048.

⁵ Ph. Colomban, G. Gouadec, Raman and IR micro-analysis of high performance polymer fibres tested in traction and compression, *COMPOSITES SCIENCES & TECHNOLOGY* 69[1] (2009) 10-16. Ph. Colomban, Nanomechanics of advanced polymer fibres, *COMPOSITES SCIENCES & TECHNOLOGY* 69 (2009) 1437-1441, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.04.002>, Ph. Colomban, Understanding the nano- and macromechanical behaviour, the failure and fatigue mechanisms of advanced and natural polymer fibres by Raman/IR microspectrometry, *ADVANCES IN NATURAL SCIENCES: NANOSCIENCES NANOTECHNOLOGY* 4 (2013) 013001, <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6262/4/1/013001>

structure montre que ces greffons ne peuvent qu'avoir un rôle indirect sur la tenue mécanique de la chaîne polyamide (Fig. 2a) de part leur position.

La séquence des acides aminés est déterminée par dissolution de la matière (on casse la maison pour la définir par le type de briques la constituant !) et la séquence n'est en rien une structure périodique. Les acides aminés forment un morceau de la chaîne polyamide et peuvent s'écrire $RH[C_2NH_2O]OH$ ou $NH_2-CHR-COOH$, donc par rapport au greffon 'Résidu' (R) on a remplacé dans le groupement Amide le vibrateur N-H par NH_2 et fait l'addition d'un groupement OH. Les proportions des différents greffons R varient beaucoup selon l'espèce (voire l'individu) ; par exemple pour la soie de *Bombyx mori* les principaux 'acides aminés' sont la Glycine (43%, $C_2H_5NO_2$ - le greffon correspondant est un simple atome d'hydrogène : H), l'Alanine (30%, $C_3H_7NO_2$ - le greffon correspondant est $C-H_3$) et de l'Arginine (~7,5%, $C_6H_{14}N_4O_2$) mais les proportions sont très différentes pour les soies sauvages (Tussah/Anthraerea, Gonometa, etc.). Pour le cheveu et la laine à base principalement de kératine, comme la peau, les ongles, les cornes, en plus de la Glycine (~8-12%), de l'Alanine (~5-6%), et de l'Arginine (~7%), en proportion non dominante, une très grande variété d'autres résidus d'acides aminés sont présents : la Cystéine (~10-15%), la Sérine (10-15%), la Leucine (8-10%), l'acide Glutamique (9-12%), la Proline (~7%), la Thréonine (~7%), etc.⁶

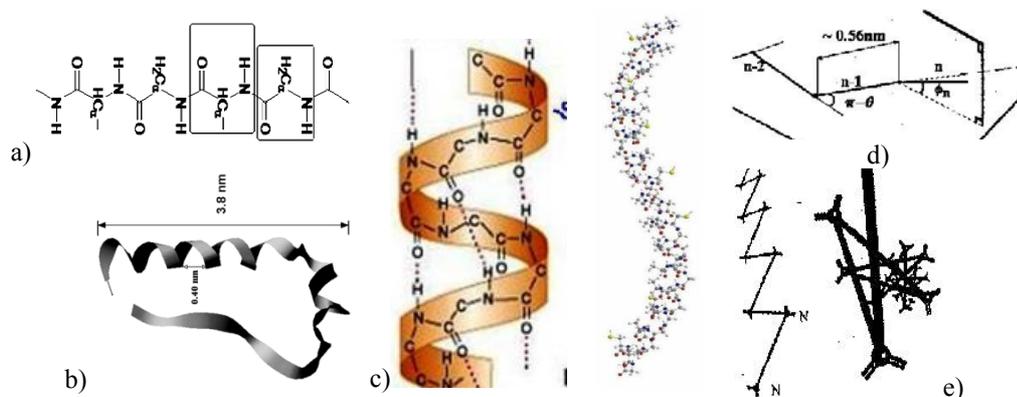


Figure 2 : Représentation schématique d'une chaîne protéique polyamide (a) avec l'exemple de séquence GAGA pouvant former une hélice (c); (b) représentation schématique à plus faible grossissement montrant l'organisation de la chaîne en hélice régulière (dite α , le pas est de ~ 0.4 nm), en hélice défectueuse (dite turns) et en configuration dé-twistée de « ruban » : l'appariement des rubans dé-twistés est nécessaire pour former des feuilletts β . Le faible cout énergétique des rotations diédrales conduit à de nombreux repliements ; (d), illustration de la rotation diédrale ; e) effet de la rotation diédrale sur une chaîne zig-zag conduisant à des repliements ou des boucles.

Les résidus de Cystéine par leur apport en soufre sont à l'origine de la formation de liaisons chimiques inter-chaînes polyamides fortes par pont disulfure S-S, ponts qui ont un rôle important sur le comportement mécanique des fibres de kératine (laine/cheveux) ; ce dernier greffon est beaucoup plus rare dans la fibroïne (protéine de la soie de vers à soie) et la spidroïne (protéine de celle d'araignée). Tous ces polyamides naturels sont assez stables thermiquement, la fusion-dégradation ayant lieu au-delà de $275^\circ C$, plus haut que pour les polyamides synthétiques ($250^\circ C$). En effet les chaînes des polyamides synthétiques sont beaucoup plus simples, car le greffon équivalent est le plus simple, un simple H et des séquences -C-C- ou -CHR- sont intercalées entre les groupements Amide : par exemple le polyamide le plus utilisé pour ses propriétés mécaniques, le PA 66, compte 6 carbones intercalés entre les groupements Amide. Il en résulte un 'diamètre' plus réduit du ruban que constitue la chaîne et ces greffons (Fig. 2b), ce qui permet de mieux rapprocher les chaînes et ceci de

⁶ P. Strnad, V. Usachov, C. Debes, F. Grater, D. A. D. Parry, M. B. Omary, Unique amino acid signatures that are evolutionarily conserved distinguish simple-type, epidermal and hair keratins, *JOURNAL OF CELL SCIENCE* 124 (24) (2011) 4221-4231. J.S. Church, G.L. Corino, A.L. Woodhead, The analysis of Merino Wool Cuticle and Cortical cells by Fourier Transform Raman Spectroscopy, *BIOPOLYMERS*, 42[1], 1997, 7-17. J. H. Bradbury, The structure and chemistry of keratin fibers, *ADVANCES IN PROTEIN CHEMISTRY*, 1973, 27, 111-211.4

façon plus régulière. En conséquence, les polyamides synthétiques peuvent être mieux ordonnés, 'cristallisés', que leurs homologues naturels.⁷

L'hybridation des carbones et de l'azote du groupement Amide (une partie des électrons des liaisons covalentes C=N, C-C et C=O est mise en commun) conduit à un éclipsment à l'origine de la conformation en hélice. Les résidus longs et/ou rigides (contenant en particulier des cycles aromatiques comme dans les Phénylaminés et les Tyrosines) sont considérés comme une des causes de l'irrégularité de l'arrangement des chaînes et du fort caractère amorphe des fibres polyamides naturelles du fait de l'encombrement et de la rigidité du cycle aromatique qui empêche le rapprochement des chaînes adjacentes. Dans la littérature sur les matériaux protéiques, les biologistes attribuent certaines conformations à l'existence de liaisons hydrogène alors que la spectroscopie de vibration démontre que ces liaisons hydrogènes sont très faibles ou nulles (distance N-H...X > 0.293 nm), c'est-à-dire rompues par l'agitation thermique (kT) à température ambiante !

3. ORDRE & CRISTALLINITE

3.1 Diffraction et longueur de cohérence

Lorsque l'on est cristallographe et habitué aux diffractogrammes de composés cristallisés, l'examen des fibres naturelles conduit à les qualifier de totalement amorphes ou au mieux de quasi amorphes. Comme le montre la Fig. 3 comparant des clichés de fibres et cristaux, la cristallinité des fibres animales est très limitée et les conclusions faites sur les modèles structuraux compatibles avec les quelques taches de Bragg ne doivent être considérées que comme des modèles, l'essentiel de la matière étant hautement désordonnée. Il faut noter que les instruments utilisant un faisceau intense comme le Rayonnement Synchrotron qui facilite l'usage de microfaisceaux adaptés à la dimension des fibres dégradent fortement ces composés et que les résultats initialement revendiqués sont maintenant reconsidérés.⁸ Aussi les méthodes spectroscopiques vibrationnelles qui utilisent des rayonnements de faible puissance non dangereux pour l'objet analysé, et qui ont des résolutions comparables au Synchrotron – et un coût sans comparaison ! -, offrent donc des avantages importants, même si l'analyse est moins automatisée et jusqu'à l'arrivée des dernières générations d'instruments, plus lente.

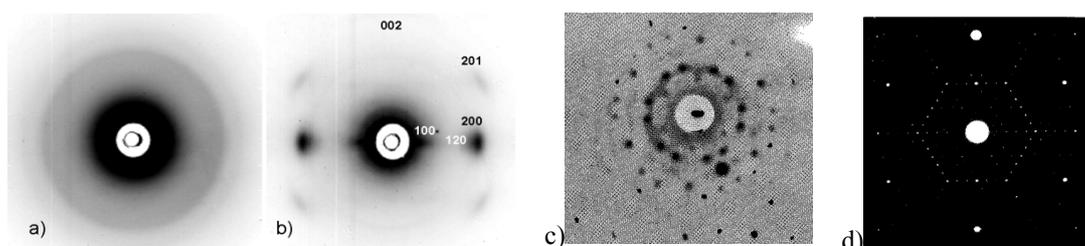


Figure 3 : Comparaison entre clichés de diffraction d'un amorphe (a, glande de *Bombyx mori* sèche : anneaux larges), d'une fibre de soie *Bombyx mori* (b, anneaux faiblement ponctués)⁹, de petits clusters d'argent de quelques 0.1nm mal cristallisés hébergés par un cristal (c, taches larges) et d'un monocristal inorganique (d, nombreuses taches fines, visibles loin du centre 000).¹⁰

⁷ A. Marcellan, A.R. Bunsell, R. Piques, Ph. Colombar, Micro-Mechanisms, Mechanical Behaviour and Probabilistic fracture analysis of PA 66 fibres, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 38 (2003) 2117-2123.

⁸ E. Leccia, A. Gourier, J. Doucet, F. Briki, Hard alpha-keratin degradation inside a tissue under high flux X-ray synchrotron micro-beam: A multi-scale time-resolved study, *JOURNAL OF STRUCTURAL BIOLOGY*, 170[1], 2010, 69-75.

⁹ Ph. Colombar, H.M. Dinh, A. Tournié, V. Jauzein, Origin of the variability of mechanical properties of silk fibres: III, Order and macromolecule orientation in *Bombyx mori* bave, hand-stretched strings and *Nephila madagascarensis* spider fibres, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 2012, 43, 1042-1048.

L. Krepak, J. Doucet, F. Briki, Unraveling double stranded a-helical coiled coils: An X-ray diffraction study on hard a-keratine fibres, *BIOPOLYMERS* 58, 2001, 526-533.

¹⁰ G. Collin, Ph. Colombar, J.-P. Boilot, R. Comes, Etude comparative des structures des alumines stoechiométriques et non-stoechiométriques. (1) Etude par diffraction edes rayons X, *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* 41, 47-54 (1980). Ph. Colombar,

- La rotation diédrale (Fig. 2) ne coûte pratiquement pas d'énergie ce qui facilite repliements et boucles et un 'ordre' de type para-cristal, sans origine ni bordure.¹² Dans l'espace réciproque de la diffraction cela conduit à une longueur de cohérence que beaucoup identifie faussement à une taille de cristallite (la Transformée de Fourier ne fait pas la différence !).¹³ Il est utile d'utiliser une bonne représentation des données cristallographiques, par exemple en fonction des distances (en nm ou Å), comme montré dans la Fig. 5 avec l'exemple d'une famille de polymères synthétiques fibreux, les polyanilines et non les représentations 'brutes' en $\sin\Theta$ qui déforment le diffractogramme en étalant les faibles distances et en compressant fortement les longues distances, donnant une fausse impression visuelle de faible largeur de pic et donc d'ordre.
- La longueur d'une chaîne macromoléculaire peut être beaucoup plus longue que la taille – ou la longueur de cohérence – des parties ordonnées. Il s'ensuit différents types de modèles de microstructure, aux extrêmes les modèles de Oudet (des îles cristallines indépendantes dans une matrice amorphe) et de Prevorsek (la même chaîne appartient et passe d'une zone 'cristalline' à une zone 'amorphe').¹⁴

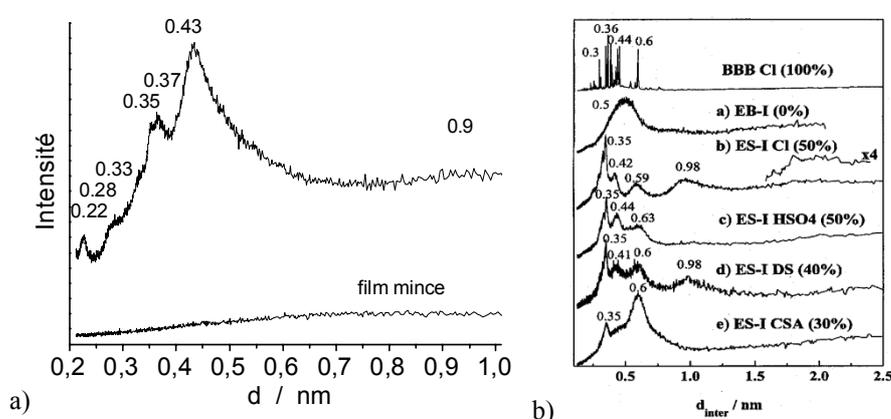


Figure 5 : *Diffractogrammes représentés en fonction de la distance inter-réticulaire pour des fibres et un film (régénéré) de soie (a) et des oligo/poly-mère de polyaniline : monomère (BBBCl) cristallisé, formé de 3 cycles benzéniques séparés par un azote et les différentes formes de polyaniline Base (Émeraude Base : EB = BQBB, Q : Quinoïde) et sel (Émeraude sel : ES = BQBBM^{H+}) obtenues avec différents acides MH; la forme EB est amorphe ; pour les différents polymères semi-cristallins on peut voir la conservation de certains des pics de Bragg aux petites distances et l'élargissement progressif des pics avec la distance.*

Quelque soit la représentation, clichés 2D Figs 3 & 4 ou diffractogrammes Figs 4 & 5, la comparaison avec des phases cristallisées montre la très faible cristallinité des fibres animales. De plus, par nature (effet de la Transformée de Fourier) les techniques de diffraction filtre l'information périodique et symétrise notre perception de l'organisation de la matière. Il s'ensuit que les 'structures' rapportées par la littérature ne sont que des modèles et que la structure réelle reste très fortement désordonnée, ce qu'oublie de souligner nombres d'articles.

¹³ A. Guinier, *Theorie et Techniques de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956. R. Hosemann, *Cristallinity of High Polymers, especially fibres*, *POLYMER*, 3, 1962, 349–392. R. Bonart, R. Hosemann, R.L. Mc Cullough, *The Influence of Particle Size and Distortions upon the X-ray Diffraction Patterns of Polymers*, *POLYMER*, 4, 1963, 199–211. A. Marcellan, Ph. Colomban, A. Bunsell, (Nano)structure, skin/core and tension behaviour of polyamide fibres, *JOURNAL OF RAMAN SCATTERING*, 2004,35, 308-315. F. Briki, B. Busson, J. Doucet, Organization of microfibrils in keratin fibers studied by X-ray scattering - Modelling using the paracrystal concept, *BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA-PROTEIN STRUCTURE AND MOLECULAR ENZYMOLOGIE*, 1429[1], 1998, 57-68.

¹⁴ V. Jauzein, Ph. Colomban, Types, structure and mechanical properties of silk, ch. 6, in A.R. Bunsell, P. Schwartz Eds, *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres*, CRC Woodhead Publishing Ltd, Oxford, 2009, pp144-178.

Les techniques des spectroscopies vibrationnelles sondant la matière depuis l'échelle de la liaison chimique via la polarisation électronique, c'est-à-dire l'échelle très locale de la liaison chimique elle-même, donnent une information plus représentative de la matière désordonnée.

3.2 Spectroscopies vibrationnelles

Les spectroscopies vibrationnelles (absorption et réflexion infrarouge, diffusion Raman et diffusion inélastique de neutron) offrent aussi la possibilité d'étudier l'organisation structurale à différentes échelles avec le même instrument, depuis le niveau de la liaison chimique jusqu'à l'ordre cristallin à longue distance (les techniques RX demandent plusieurs dispositifs). Un spectre de vibration est habituellement exprimé en nombre d'onde (cm^{-1}), parfois en fréquence (THz).

Comme le spectre de vibration est une double analyse **mécanique** (axe des x, les nombres d'onde) et **électrique** (l'intensité, axe des Y) de la matière, on trouve :

- à haute valeur de nombre d'onde ($>2000 \text{ cm}^{-1}$) les vibreurs soit légers et soit dont le ressort (liaison chimique) joignant les masses atomiques est fort ;
- au milieu ($500-1800 \text{ cm}^{-1}$) on a les modes de vibration mettant en jeu des masses moyennes et des liaisons moins fortes (par exemple les modes d'élongation où les mouvements des atomes se font le long de la liaison sont à plus haut nombre d'onde/énergie que les modes de déformation où seul l'angle est modifié) ;
- aux faibles énergies ($<300 \text{ cm}^{-1}$) les modes correspondent à des liaisons faibles et/ou des masses élevées, par exemple entre entités vibrationnelles telles que les unités macromoléculaires.

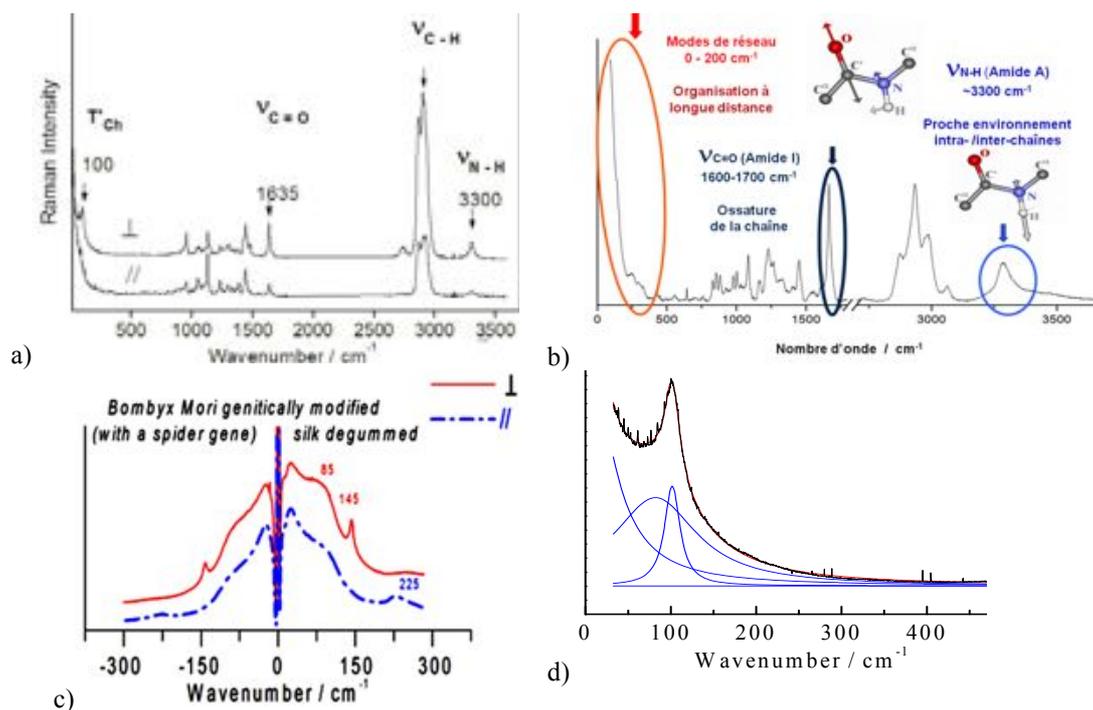


Figure 6 : Exemples de spectres Raman de fibres polyamide, synthétiques PA66 (a,d) ou naturelles (soies :b,c). Les domaines spectraux donnant des informations i) très locales (vibreurs N-H pouvant être liés par liaison hydrogène (a,b), ii) à l'échelle des unités vibrationnelles (e.g. mode Amide I,b) et iii) à longue distance (c,d, modes collectifs et de réseau) sont indiqués.

En d'autres termes, au delà de 2700 cm^{-1} on a les modes d'élongation C-H, N-H ou O-H (l'atome qui vibre H est très léger), entre 2000 et 2800 les liaisons doubles ou triples d'atomes peu lourds (C,N), entre 1000 et 1800 les modes d'élongation et de déformation C-N, C-C, C=O, etc. Entre 300 et 1000 cm^{-1} sont observés les modes de déformation de ces liaisons, (il faut moins

d'énergie pour faire varier un angle qu'une liaison) et les élongations des liaisons M-Oxygène. Les modes de déformation sont très influencés par les atomes environnants ce qui informe sur la structure très locale ('*conformation*'). Les modes en dessous de 300 cm^{-1} correspondent à des mouvements peu énergétiques ou mettant en jeu plusieurs atomes, c'est-à-dire des groupements d'atomes (unités vibrationnelles) liés par des liaisons fortes (covalentes ou ioniques) mais ayant des liaisons faibles (électrostatiques) entre groupements, par exemple les mouvements de chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres (Translations et Librations, modes de réseaux). Ces modes sont caractéristiques de l'arrangement à longue distance (Groupe d'espace). La largeur des pics est directement liée à l'ordre, à la cristallinité.

Si un fort désordre existe, les règles d'exclusion liées aux symétries (le nombre de modes Infrarouge et Raman se déduit à partir de l'unité vibrationnelle et de la symétrie/Groupe d'espace selon la Théorie des Groupes¹⁵) ne sont plus opératives et tous les modes de vibration (phonons) de l'ensemble de la zone de Brillouin deviennent actifs : cela modifie la forme des raies Raman (elles ne sont plus des Lorentziennes, plutôt Gaussiennes ou même asymétriques) et si le désordre est très important (amorphe) on obtient une distribution continue, un spectre de verre et d'amorphe ('pic Boson' et modes acoustiques activés).¹⁶ Cette région spectrale est donc particulièrement riche d'informations. A basse température le désordre dynamique disparaît.

La sonde Raman étant très locale (la variation de polarisabilité, c'est-à-dire de la variation de forme du nuage électronique lors des vibrations) les raies sont très fines dans un composé ordonné/cristallisé. En spectroscopie infrarouge la sonde est le moment dipolaire instantané créé par le déplacement des cations et anions ; du fait que l'interaction des charges (Coulombienne) s'étend à beaucoup plus longue distance que la sonde Raman, les raies infrarouges sont toujours beaucoup plus larges, ce qui rend plus difficile l'analyse de la cristallinité. En outre le domaine des basses fréquences en IR ($<300\text{ cm}^{-1}$, aussi appelé spectroscopie THz) nécessite des préparations d'échantillons souvent difficiles et des instruments sophistiqués. Son usage est donc limité. Nous nous limiterons à l'analyse Raman mais des informations sur l'analyse IR sont disponibles.¹⁷

Les Figures 7-9 montrent des spectres typiques de polyamides naturels et synthétiques. La séparation des 3 domaines de nombres d'ondes (bas, moyen et haut) est évidente. L'arrivée des nouveaux spectromètres utilisant des filtres sophistiqués (ULF ou « SuperNotches ») en remplacement du premier étage monochromateur du spectromètre permet la mesure des bas nombres d'onde (Figs 6c & 7a) sous faible puissance laser et donc sans risque de modifications du matériau. Ainsi les modes de vibration les plus pertinents pour l'étude des polyamides sont :

- i) les modes des vibrateurs N-H (vers 3300 cm^{-1}) et O-H (vers 3400 cm^{-1}) dits isolés car ces modes sont peu couplés aux autres modes du fait du contraste des masses. La liaison X-H est 'élastique' et la position de ces modes dépend de l'interaction entre le proton et un accepteur (liaison hydrogène X-H...Y), en particulier avec l'oxygène de molécules d'eau ou des chaînes (C=O...H-N-). Des corrélations permettent de remonter du nombre d'onde à la distance X...Y.¹⁸

- ii) le mode d'élongation C=O vers $1635\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ aussi appelé Amide I du fait du fort couplage avec le mode C-N. Une abondante littérature utilise les composantes de ce mode pour discerner le type de conformation : hélice régulière, hélices tordues et « feuillets β » bien que ceci n'est pas vraiment étayé spectroscopiquement:

¹⁵ H. Poulet, J.P. Mattieu, Spectres de vibration et Symétrie des cristaux, Gordon & Breach, 1970, New York.

¹⁶ G.Gouadec, Ph. Colombar, Raman study of Nanomaterials : How spectra related to disorder, particle size and mechanical properties, *PROGRESS IN CRYSTAL GROWTH & CHARACTERIZATION MATERIALS* 53[1], 2007, 1-56.

¹⁷ Ph. Colombar, G. Gouadec, Raman and IR micro-analysis of high performance polymer fibres tested in traction and compression, *COMPOSITES SCIENCES & TECHNOLOGY* 69[1] (2009) 10-16. Ph. Colombar, Nanomechanics of advanced polymer fibres, *COMPOSITES SCIENCES & TECHNOLOGY* 69 (2009) 1437-1441, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.04.002>, Ph. Colombar, Understanding the nano- and macromechanical behaviour, the failure and fatigue mechanisms of advanced and natural polymer fibres by Raman/IR microspectrometry, *ADVANCES IN NATURAL SCIENCES: NANOSCIENCES NANOTECHNOLOGY* 4 (2013) 013001, <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6262/4/1/013001>

¹⁸ A. Gruger, A. Novak, A. Regis, Ph. Colombar, Infrared and Raman study of polyaniline. Part II : Influence of Orthosubstituents on hydrogen bonding and UV/Vis-near IR electron charge transfer, *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE* 328, 1995, 153-167.

- pour la kératine la composante principale est à 1650 cm^{-1} et celle moins intense à $\sim 1675\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux feuilletts β dans la littérature, ou plutôt à des parties de chaînes dé-twistées. L'attribution de la composante principale à des hélices α est en accord avec la diffraction. Ceci est aussi en accord avec les modifications liées à la transition de de-twisting des hélices, improprement appelée transition α - β , cf. plus loin. Par contre après ouverture des hélices pour former une chaîne zig-zag comme dans les PA66, le nombre d'onde ne se déplace que de $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$, loin des 1675 cm^{-1} supposés caractéristiques des feuilletts β !

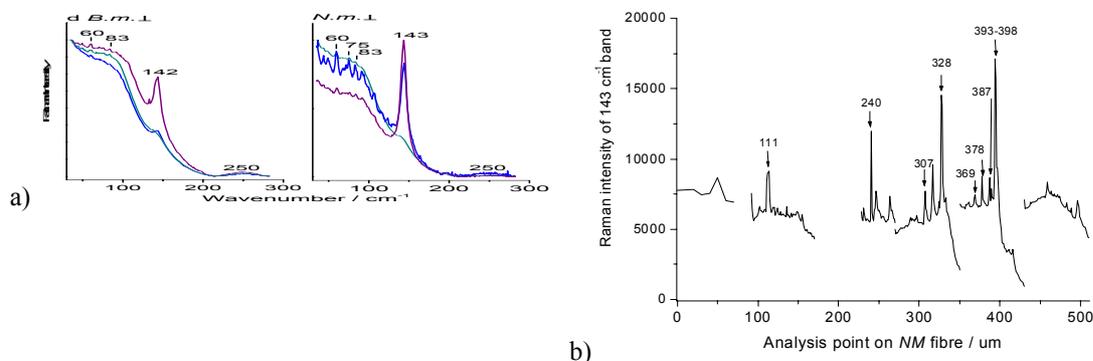


Figure 7 : a) Exemples de spectres à bas nombres d'onde pour les soies de *Bombyx mori* (B.m.) et de *Nephila madagascarensis* (N.m.) montrant la grande variabilité de la composante Lorentzienne fine et donc de la cristallinité le long d'une même fibre ; b) évolution de l'intensité du pic des chaînes 'cristallines' (spot mesure $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$) le long d'une fibre d'araignée N. m. (diamètre $\sim 8\text{ }\mu\text{m}$, longueur $\sim 30\text{ cm}$).¹⁹

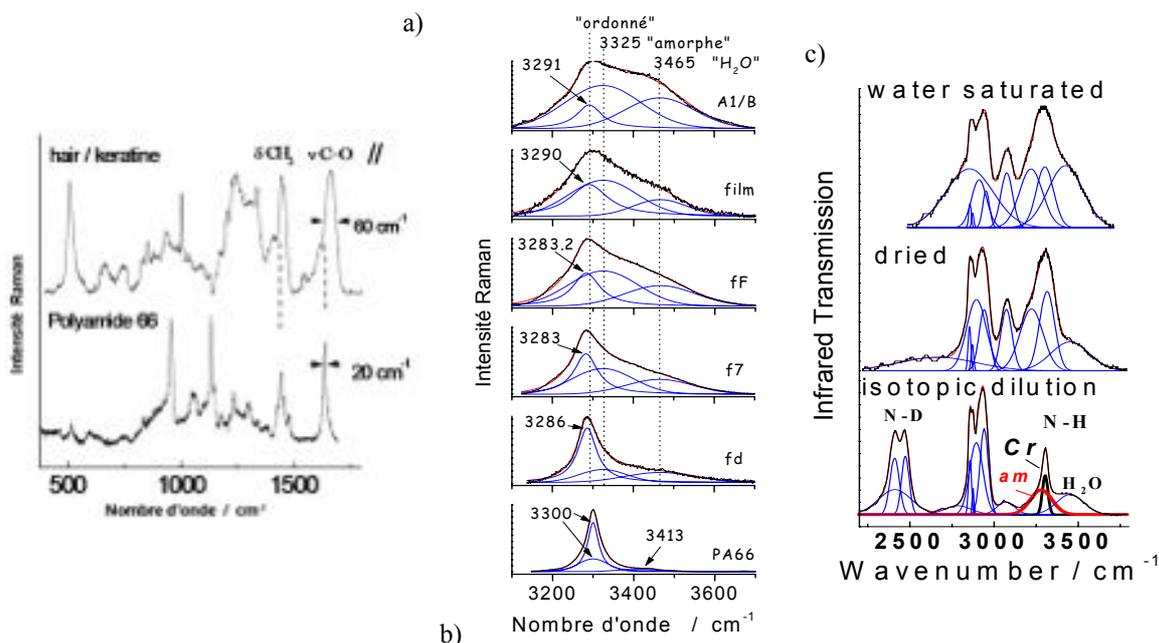


Figure 8 : a) Comparaison entre le spectre Raman d'une fibre de PA66 et d'un cheveu : noter l'élargissement des bandes et le pic intense des ponts di-sulfures vers 500 cm^{-1} ; b) comparaison des modes Raman d'élongation N-H et O-H de la soie de B.m. dans la glande (A1/B), d'un film de soie régénérée (film), d'une fibre fraîche (fF), de 7 jours (f7), décreusée (fd) et du polyamide PA66 ; c) comparaison des spectres infrarouge d'une fibre PA 66 (saturée en eau, sèche et deutérée).

- pour la fibroïne la composante principale est à 1669 cm^{-1} avec des composantes plus faibles à 1650 et 1689 cm^{-1} . Par comparaison dans le PA66 le pic très fin est à 1636 avec une très faible composante à 1650 cm^{-1} . Les nombres d'ondes ne sont donc pas – à l'état solide - caractéristiques

¹⁹ Thèse de M. Wojcieszak en cours.

d'une conformation, sans doute du fait que le champ électrique moyen est très différent d'un matériau à l'autre.

- iii) les modes de basse énergie sont très fortement polarisés du fait de l'orientation des chaînes parallèlement à l'axe des fibres, certains étant larges (forme plutôt Gaussienne), d'autres plus fins, de forme Lorentzienne, leur nombre dépendant de la structure/symétrie. Les modes les plus intenses sont les modes de vibrations des chaînes les unes par rapport aux autres. Ainsi dans les polyamides on observe un mode fin vers $100-140\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des chaînes ordonnées/'cristallines' à l'échelle des modes de vibration. Dans des polymères plus cristallisés et à la structure plus complexe (e.g. PET) plusieurs modes fins peuvent être observés. Comme la densité de liaisons est plus faible dans l'état amorphe, le mode correspondant des chaînes amorphes est à plus bas nombre d'onde. Comme le montre la Fig. 7e, la variation de l'intensité le long de la fibre est importante alors que la plupart des auteurs, ne tenant pas en compte cette variabilité ont des conclusions péremptoires sur la structure de la soie ! La largeur des modes N-H est aussi très utile pour avoir une information sur la cristallinité locale. Ainsi sur la Figure 8b la largeur est très variable, très large dans la glande (régions A1/B)²⁰ où la soie est à l'état de pelotes amorphes ('coils') dans l'eau ou dans les films de soie régénérée obtenus par dissolution, dialyse et séchage. Il en est de même pour la fibre juste fabriquée par le vers à soie *B.m.* Dans tous les cas la largeur est supérieure à celle mesurée pour le PA66. La composante fine est attribuée aux vibreurs N-H de chaînes ordonnées, celle plus large et à plus haut nombre d'onde aux chaînes amorphes (le nombre d'onde est plus élevé car la structure amorphe étant moins dense, la liaison hydrogène est encore plus faible). La composante vers 3400 cm^{-1} correspond aux modes de vibration O-H des molécules d'eau.

La comparaison avec un spectre de polyamide synthétique, semi-cristallin (Figs 7a & 7b) montre bien combien les fibres naturelles ont une structure désordonnée. Comme on le voit sur la Fig. 7c le spectre Infrarouge d'une fibre PA66 est bien plus large que son homologue Raman (Fig. 7b) du fait des très nombreux couplages, mécaniques et électriques entre modes de vibration. Le remplacement de ~90% des hydrogènes (H) par des deutériums (D) deux fois plus lourds casse les couplages et le spectre du composé isotopiquement dilué (H/D $\ll 0,1$) montre une très forte réduction des largeurs, la largeur ne dépendant plus que du désordre local : on retrouve la composante fine (chaînes ordonnées) et la composante large (amorphe) vers 3300 cm^{-1} , en accord avec ce que l'on observe aux bas nombre d'onde.²¹

4. PROPRIETES MECANIQUES EN TRACTION

4.1 Variabilité du vivant

La figure 9 montre des séries de courbes mesurées en tension uniaxiale pour différents types de soies. Nous avons déjà vu la grande variabilité des signatures spectrales dans le domaine le plus pertinent celui des bas nombres d'ondes qui dépend de l'organisation à longue distance. Sur le plan mécanique, on retrouve cette grande variabilité, en particulier pour les fibres non-décreusées, c'est-à-dire dont la gaine de séricine n'a pas été éliminée par action chimique. Cette variabilité concerne tous les paramètres, la contrainte et l'allongement à rupture - grandeurs 'extrinsèques' qui sont très dépendantes des initiations à la rupture par défauts - mais aussi la forme de la courbe et la pente à l'origine, le module d'Young, grandeurs qui sont plus intrinsèques car plus reliées au matériau qu'à l'objet.

²⁰ H.M. Dinh, C. Paris, Ph. Colomban, B. Mauchamp, Structure, micro- et nanomécanique de fibres de soie, Comptes-Rendus des JNC 16 <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/39/75/75/PDF/244b.pdf>

²¹ Ph. Colomban, Nanomechanics of advanced polymer fibres, *COMPOSITES SCIENCES & TECHNOLOGY* 69, 2009, 1437-1441. Ph. Colomban, G. Gouadec, Raman and IR micro-analysis of high performance polymer fibres tested in traction and compression, *COMPOSITES SCIENCES & TECHNOLOGY* 69[1], 2009, 10-16.

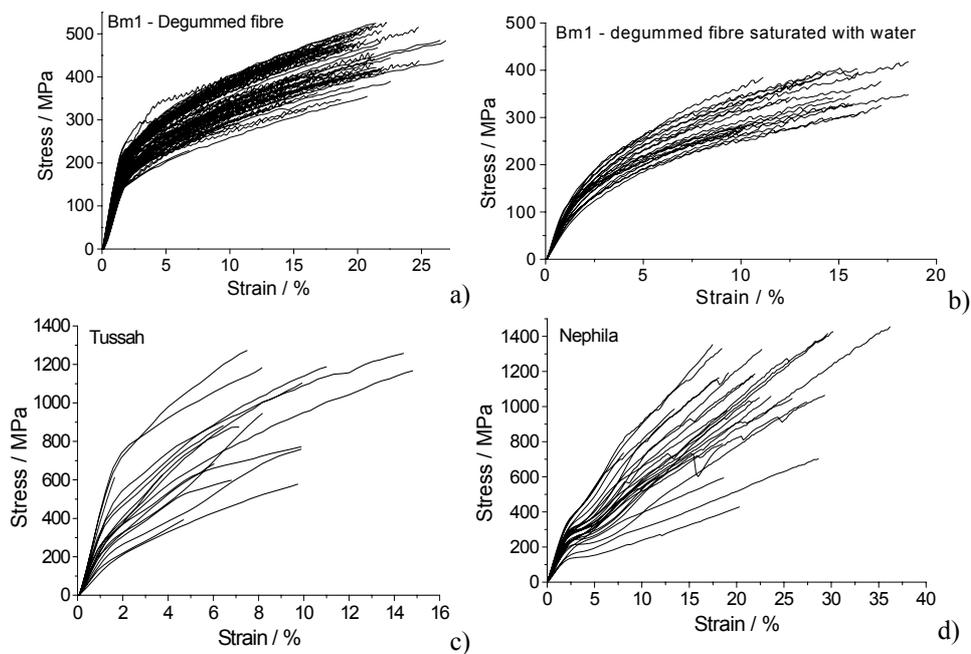


Figure 9: Courbes contrainte en tension uniaxiale vs. allongement de différentes soies: a) *Bombyx mori* (B.m.) soie décreusée âgée de <3 mois; b) B.m. décreusée saturée en eau; c) fibres de Tussah (*Anthaerea*) extraites d'un fil 'grège' industriel; d) fibres de *Nephila madagascarensis* âgées de plus de 20 ans.

En fait toutes ses courbes peuvent être classifiées en cinq types de courbes quelque soit l'animal ayant produit la soie. Ces types sont aussi valables pour les fibres de kératine. Noter que de nombreux auteurs (Vollrath, Kaplan etc.) affirmaient que le type de courbe était caractéristique de l'animal, leurs travaux n'étant basé que sur quelques mesures. La figure 10 montre les signatures caractéristiques que l'on peut prendre comme des références. L'analyse Raman sous charge/allongement contrôlé(e) confirme la même classification pour le comportement à l'échelle nanométrique, celui de la liaison chimique (cf. plus loin) :

- Le Type I consiste en un comportement élastique jusqu'à ~2/4% aussi bien pour les soies (2%) que les kératines (4%), puis un plateau jusqu'à rupture. Ce type est dominant pour des fibres de soie très fraîches, en particulier extraites manuellement.
- Le Type II consiste en deux comportements élastiques, le premier de module plus élevé jusqu'à environ 2% et le second jusque vers 6% puis d'un quasi plateau jusqu'à la rupture. Ce Type est observé pour des baves (bi-fibre avec gaine de sérécine non-éliminée) et aussi pour des fibres ayant été un peu étirées à la manipulation.
- Le type III présente un fort allongement, un module d'Young initial et une contrainte à rupture plus faibles, avec une transition progressive du régime élastique vers le quasi plateau. Cette signature est caractéristique des fibres contenant de l'eau, soies ou kératines.
- Le type IV montre le régime élastique <2%, un plateau puis une augmentation du module d'Young (comme pour le durcissement structural des métaux) jusqu'à rupture. Ce comportement est observé pour les fibres traitées thermiquement/séchées. La courbe d'un polyamide synthétique semi-cristallin comme le PA66 ou du PET est de type IV.¹⁴
- Le Type V à rupture élastique correspond à des fibres très dégradées du fait d'un traitement thermique ou d'une teinture agressive.

Les cheveux et laines présentent principalement les types III (saturée d'eau) ou IV. Les distributions de Weibull montrent que le traitement de décreusage (action d'eau savonnée dissolvant la gaine de sérécine) réduit la variabilité mais aussi modifie l'état d'organisation des chaînes macromoléculaires. Les études spectroscopiques laissent penser que l'eau incorporée à la fabrication

de la fibre par l'animal et l'eau incorporée ultérieurement par exemple lors du décreusage n'occupe pas le même site et que cela influe sur l'état d'organisation. Des valeurs typiques des différents paramètres sont indiquées dans le Tableau 1. On voit le passage au type III par hydratation, au Type IV par séchage. Noter que pour ces mesures la section a été calculée à partir de 3 diamètres mesurés le long de la jauge (30 mm), ce qui induit une variabilité/erreur. En fait classiquement, comme le montre la comparaison de la Fig. 11, plus le diamètre (moyen) est petit pour une même famille de fibre, meilleures seront les propriétés de l'objet. Les comparaisons de propriétés entre fibres devraient donc se faire sur des objets à diamètre constant. On voit que les fibres de petit diamètre (vers à soie *Antharea* et araignée *Nephila madagascarensis*) présentent les valeurs maximales !²²

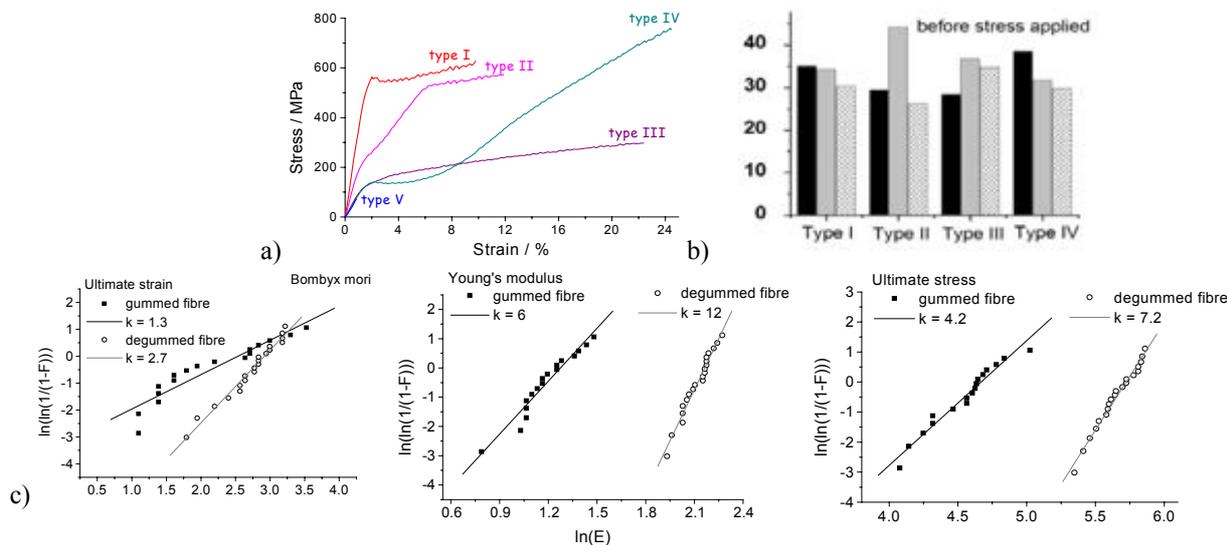


Figure 10: Types de signatures contrainte/allongement (a) et comparaison des intensités respectives des composantes des vibreurs N-H (b), voir Fig. 8) ordonnés (noir), désordonnés (gris) et de l'eau (cloisonnés) montrant la corrélation entre signature et structure ; (c) comparaison des propriétés de fibres de *Bombyx mori* avec ou sans (décreusées) gaine de sérécine, les fibres sont extraites manuellement de cocons : distributions de Weibull de la contrainte ultime, du module d'Young initial, et de l'allongement à rupture de fibres de *B. m.*

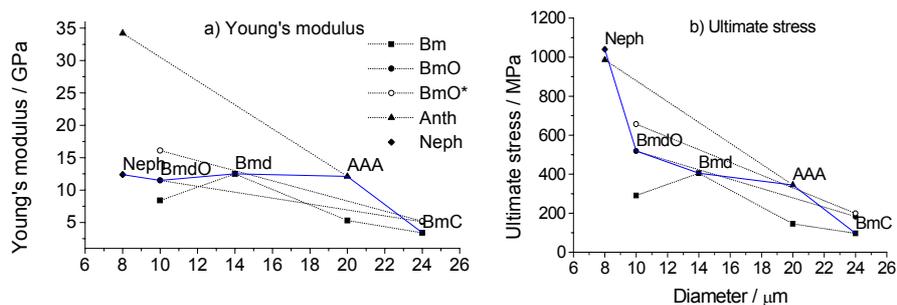


Figure 11 : Dépendance des paramètres mécaniques moyens a) module d'Young initial, b) contrainte à rupture en fonction du diamètre des fibres : *Bombyx mori* (différent lots : *B.m.*, *B.m. Nistari OGM* avec gène d'araignée, *B.m. O** *Nistari* de référence), *Antharea* (*Anth*) and *Nephila madagascarensis* (*Neph*). *BmdO* la fibre décreusée de *BmO OGM*, *Bmd* une vieille fibre de *B.m.* décreusé, *AAA* est une fibre d'*Antharea*, *BmC* est une fibre extraite d'un cocon de *B.m.*²³

²² D'où aussi les hautes propriétés des fibres de carbone et des nanotubes!

²³ Ph. Colomban, H.M. Dinh, A. Bunsell, B. Mauchamp, Origin of the variability of the mechanical properties of silk fibres: I, the relationship between disorder, hydration and stress/strain behaviour, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 43 [3] (2012) 425-432. Ph. Colomban, H.M. Dinh, Origin of the variability of the mechanical properties of silk fibres: II, the nanomechanics of single silkworm and spider fibres, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 43 [8] (2012) 1035-1041. Ph. Colomban, A. Tournié, H.M. Dinh, V. Jauzein, Origin of

Tableau 1. Propriétés mécaniques en traction uniaxiale de différentes soies

Animal	Age	Sericine	Traitement	D _e (µm)	Type (%)					module ^a d'Young		Contrainte		Allongement	
					I	II	III	IV	V	M (GPa)	k	M (MPa)	k	M (%)	k
Bm	<1j	O	manuel	14	56	6	32	6		12.1	3.8	423	2.9	25.8	2.3
	1m	O	cocon	14	42	42	16		17	1.9	445	2.4	15.4	2.7	
	>12m	n	decr.	14	6	4	90		12.5	7.1	405	4.3	16.1	2.7	
	>12m	n	+eau	14			100		9.8	6.9	347	7.8	14.4	5.4	
	3m	O	cocon	24	6	24	71		3.4	6	97	4.2	9.5	1.3	
	3m	O	+105°C	24	20	8	36	12	24	3.1	4.8	100	3.4	14.4	1.4
	3m	n	decr.	10	5	60	35		8.4	12	291	7.2	16.2	2.7	
	3m	n	+105°C	10	10	31	52	7		13	6	325	5	10	2.4
	>12m	O	fil	20	30	70				5.3	6.4	146	3	12	2
	>12m	O	+acid	20		50	42		8	4.6	2.3	183	5.1	12.2	1.9
Anth	>12m	O	+base	20	58	33		9	4	4.4	142	3.4	12	3	
	>12m	n	fil	8	17	67		16	34.2	2.6	986	2.1	8.3	1.1	
	>12m	n	+acid	8		67	33		24.1	2.3	750	2.1	7.3	2	
	>12m	n	+base	8		67	33		26.3	3.1	932	5.3	9.2	2.5	
	>12m	O	fil	20	67		33		12.1	1	345	1	10.4	2.5	
	>12m	O	+acid	20	17	66	17		17	0.7	420	0.8	6.4	1.2	
	>12m	O	+base	20	17	33		50	10	0.6	371	0.7	7.6	1.3	
	>12m	n	-	8		31		69	12.4	4.5	1040	3.4	22	3.2	
	>12m	n	+water.	8			60	40	7.5	3	668	1.8	20.2	3.2	
	>12m	n	+105°C	8		7	3	90	4.4	3.2	457	2.5	26	1.2	
>12m	n	+150°C	8	6			84	9	8	3.2	287	2.6	24.2	1.3	

A, calculated for all type together; M: Median; k: Weibull parameter; D_e: Diametre Equivalent; Sericine.O: oui; n: Non; Bm: *Bombyx mori*; Anth: Antheraea, fil de Tussah AAA; Neph: *Nephila*; m: mois; manuel : filé à la main directement du vers; cocon: extrait du cocon; decr.: decreusé; eau: saturé.

4.2 Variabilité du vivant

Le Tableau 1 illustre la grande variabilité des propriétés et la forte sensibilité à l'histoire « hydrique » et thermique. La Fig. 12 présente des courbes typiques contrainte-allongement de cheveux, poils longs de chèvres et de différentes soies. (types II, III & IV, cf. Fig. 10). Les contraintes à rupture des fibres de kératine sont bien inférieures à celles des soies, le seuil de limite élastique est un peu supérieur (4 vs. 2%) mais toutes les fibres montrent une relaxation incomplète au temps courts : la présence d'humidité favorise le retour (lent) vers la longueur initiale. L'étude des signatures Raman et les différences de composition permettent d'en appréhender les raisons. La faible diversité des greffons R de la soie autorise une meilleure compacité et régularité. La principale différence entre les signatures spectrales des fibres de soie et de kératine concerne l'intensité du mode vers 500 cm⁻¹ du à la vibration S-S. En effet de nombreux ponts disulfure couplent les hélices adjacentes de la kératine (Figs 9a, 14a & 15) alors que ces ponts ne peuvent être que rares dans les soies (dix fois moins de Cystéine). C'est cette liaison qui est modifiée lors des traitements capillaires de permanente et de décoloration et qui sert à fixer des réactifs (Fig. 14a & b). La comparaison des intensités au travers d'un cheveu montre la forte diminution du signal avec les traitements chimiques.

4.3 Signature Contrainte-allongement et transition d'ouverture des hélices

L'analyse des courbes contrainte-allongement de cheveux secs et saturés en eau (Figs 12 & 15a) met en évidence le passage d'un Type IV à un Type III avec un fort abaissement de la Résistance à rupture, du Module d'Young initial et de la qualité du plateau. Le plateau observé pour un cheveu sec au delà du régime élastique est le résultat d'une transition de phase de dé-twisting des hélices, ce qui conduit à un brusque allongement comme le montre la simulation sur la Fig. 16b. Cette transition est aussi appelée α - β , sans doute improprement car le dé-twisting s'il forme des rubans, rien ne démontre leur « appariement » en feuillets β .

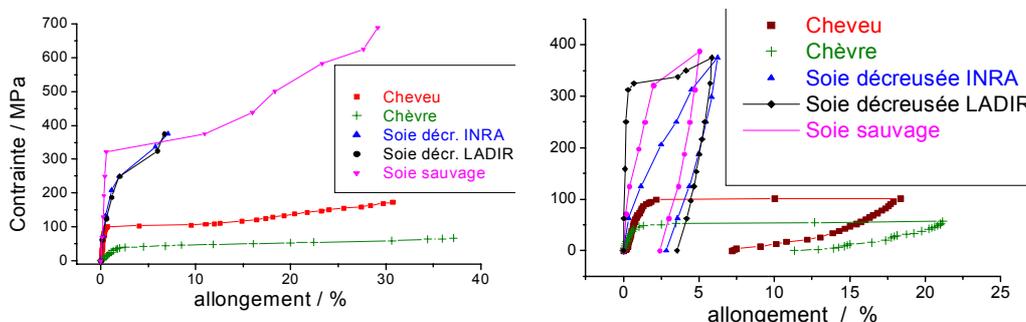


Figure 12: Comparaison des cycles de relaxation mesurés pour des cheveux, des poils de chèvres et différentes soies de *Bombyx mori* et d'*Antharea* (soie « sauvage »).

4.4 Nanomécanique : la liaison chimique contrôle le comportement macroscopique

La rupture d'un solide résulte de la rupture d'un des maillons ultimes dans la chaîne mécanique, la liaison chimique, et de la propagation de cette rupture de liaison en liaison. Les spectroscopies de vibration permettent d'analyser le comportement des liaisons chimiques sous sollicitation contrôlée, en charge ou en allongement uniaxial(e) (Fig. 13) et donc des modifications liées à l'application de la sollicitation jusqu'à la rupture ou lors d'un processus de fatigue. Le spectre de vibration correspond à l'ensemble des signatures des liaisons chimiques présentes dans le volume analysé, volume allant de ~ 1 à plusieurs milliers de μm^3 selon l'optique utilisée.²⁴ On a donc une vue moyenne des comportements à l'échelle sub-nanométrique. La spectroscopie Raman est préférée à la spectroscopie infrarouge ou neutronique par les facilités résultant de l'utilisation d'optiques travaillant dans le visible, de la faible largeur des pics Raman et de la bonne résolution des instruments.

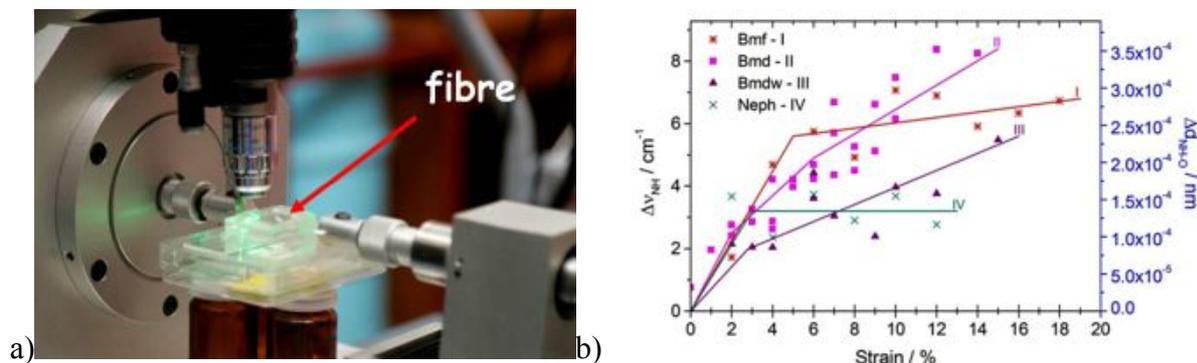


Figure 14: a) Couplage microspectromètre Raman-dispositif de traction uniaxiale de fibre (ici en milieu humide) ; b) Décalage Raman ($\Delta\nu$) induit par un allongement contrôlé du mode $\nu\text{N-H}$ de différents types de soie de *Bombyx mori* (cf. Fig. 12) ; le changement de distance entre l'atome d'azote et l'accepteur voisin est indiqué sur l'axe vertical de droite.

²⁴ Ph. Colomban, Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano/micro hétérogènes, Re5-Innovations en matériaux avancés, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2013.

La sensibilité d'un nombre d'onde à une contrainte résulte de l'anharmonicité du potentiel chimique vibrationnel.²⁵ Cette anharmonicité dépend des atomes en jeu, du type de liaison et du mode de vibration. Elle varie dans de très large proportion. Les modes généralement les plus anharmoniques - donc les plus sensibles - sont les modes d'élongation X-H, les modes mettant en jeu des cycles aromatiques et les modes collectifs de basse énergie, modes mettant en jeu l'ensemble de l'unité vibrationnelle qui est souvent aussi l'unité périodique.

Les premiers travaux de ce type ont été faits pour les fibres de carbone. En effet la possibilité de travailler avec les modes harmoniques (Raman résonnant) permet de multiplier par 2 voire par 3 la sensibilité et d'atteindre des décalages Raman à rupture de plus d'une dizaine de cm^{-1} . Dans les cas communs la sensibilité est beaucoup plus faible (1 à 5 cm^{-1}) ce qui nécessite des procédures de calibration, de contrôle de température (la variation du nombre d'onde en fonction de la température est très importante) et des instruments bien adaptés. La bonne résolution optique spatiale, jusqu'à $\sim 0,3\mu\text{m}$, autorise une analyse précise des fibres, en particulier des différences entre surface/peau et cœur de fibre. La Fig. 15 montre ainsi une analyse au travers d'un cheveu.

La diffusion Raman étant un phénomène tensoriel (rang 2), l'analyse en polarisation permet une étude très précise (mais longue si la symétrie est faible) du comportement d'un solide sous sollicitation. Dans le cas de l'analyse de fibres, l'essentiel des informations peut être obtenu avec 2 configurations, l'une où le vecteur électrique du faisceau de lumière monochromatique cohérent (laser monomode) est parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe de la fibre. Pour des fibres polymériques dont les macromolécules doivent être en grand nombre alignées dans l'axe de la fibre pour maximiser la résistance mécanique, la comparaison des spectres selon les polarisations parallèle/perpendiculaire informera directement sur l'axialité du matériau.

La Fig. 14b compare les évolutions des nombres d'onde des modes ν N-H mesurés pour des fibres de soie ayant macroscopiquement différents comportements classifiés en Types I, II, III et IV. On retrouve en Raman des comportements homologues à ceux mesurés macroscopiquement sur une fibre (Fig. 10), les changements de régimes se produisant pour les mêmes valeurs d'allongement, comme observé pour toutes les fibres, quelles soient naturelles (Soies, cheveux) ou synthétiques (PA66, PET, PP, etc.).

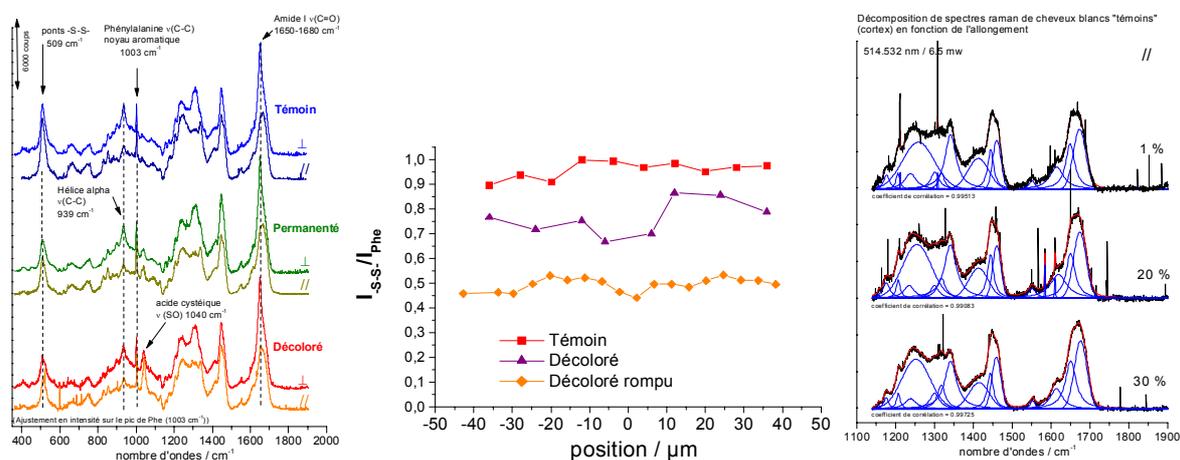


Figure 15: Comparaison des spectres Raman polarisés de cheveux blanc témoin, permanenté et décoloré (gauche), de l'évolution du rapport des intensités du mode S-S ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) vs. Le mode de vibrateur isolé greffon Phénylalanine (raie fine à $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) au travers d'un cheveu et de spectres de cheveu à différent niveau d'allongement.²⁶

²⁵ Ph. Colomaban, Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy, *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS* 4 [8] (2002) 535-42

²⁶ R. Paquin, Ph. Colomaban, Nanomechanics of single keratin fibres: A Raman study of the α helix- β sheet transition and water effect, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 38, 2007, 504-514.

Considérons le cheveu. La transition se manifeste par un plateau sur la courbe macroscopique (Figs 12 & 16a) : le même plateau est observé pour les nombres d'onde (Fig. 16d). Ce plateau lié à l'ouverture des hélices est préparé par la rupture progressive des ponts di-sulfure comme le montre l'évolution de l'intensité du mode Raman d'élongation S-S (Fig. 16d) qui chute d'environ 1/3 pendant le premier régime élastique, de façon comparable à ce que l'on obtient par traitement chimique (Fig. 15a). Lorsque le seuil de ~33% de ponts disulfure rompus est atteint, tout ou partie des chaînes en hélice s'allonge quasi instantanément – d'où l'absence de point sur la courbe pour l'échantillonnage lent utilisé ici (seconde). Lorsque le cheveu a été saturé en eau par une immersion pendant plus de 24h dans l'eau, la présence de molécules d'eau insérées entre les chaînes facilite la transition et le plateau est moins bien défini et le module d'Young abaissé. Il en est de même pour le comportement mesuré par Raman.²⁴

La rupture progressive des ponts se voit aussi sur le mode du vibreur N-H (Fig. 16d) : le nombre d'onde augmente pendant le régime élastique jusqu'à la valeur qui correspond à la transition du fait de l'éloignement des chaînes avec la suppression des ponts. Il en est de même pour le nombre d'onde de la composante principale du mode Amide I (l'élongation C=O).

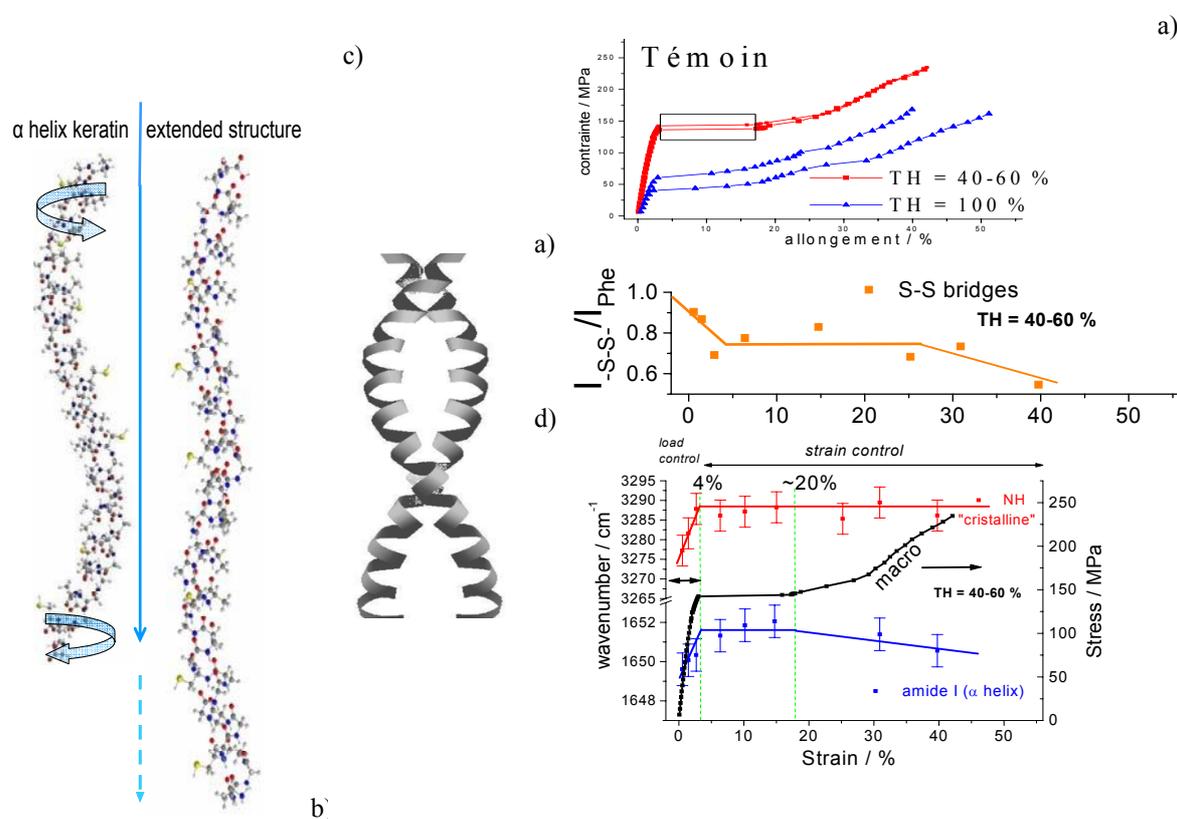


Figure 16: Courbes contrainte-allongement de cheveux secs et saturés par immersion prolongée dans l'eau (a) ; b) allongement provoqué par le dé-twisting de l'hélice ; c) les hélices adjacentes sont liées par des ponts di-sulfure ; d) évolution de l'intensité du mode S-S normalisé avec le pic de la Phénylamine et des nombres d'onde des modes N-H (« cristallin ») et Amide I (composante hélice) en fonction de l'allongement.²⁴

L'étude en diffraction (Fig. 4b) met aussi en évidence la transition de phase : comme le montre les microdiffractions en fonction de l'allongement, on observe un déplacement jusqu'à quasi disparition du pic de Bragg associé aux hélices, seules les diffusions larges de la matière amorphe restant sur le diffractogramme.

A partir de ces résultats on peut décrire les transformations lors de l'application d'une contrainte en tension uniaxiale:

- Jusqu'à ~ 2 (soie)/4(cheveu)% d'allongement le comportement est élastique mais il y a rupture progressive de ponts S-S (liaisons covalentes).
- A $\sim 2/4$ % d'allongement se déclenche une transition de phase avec ouverture des hélices régulières, d'où un saut d'allongement donnant un plateau sur la courbe. C'est une des raisons pour lesquelles il y a un hystérésis de relaxation quand on diminue la contrainte (Fig. 13b) et qu'il faut du temps pour se s'approcher de l'état initial avec la reformation des hélices et sans doute de certains ponts.
- Ensuite on doit continuer à allonger les mauvaises hélices et déformer les parties coudées/ « kinks » comme illustré dans la Fig. 2d, d'où l'effet de durcissement structural (augmentation du Module d'Young).
- La présence d'eau dans la fibre écarte les chaînes et lubrifie leur glissement, d'où l'arrondissement de la transition, la forte diminution de la limite élastique, du Module d'Young et l'augmentation de l'allongement à la rupture.

La comparaison des propriétés mécaniques en traction de fibres de soie d'une variété de *Bombyx mori* (*Nistari*) avec ou sans remplacement de certains gènes par ceux d'araignées créée dans l'Unité Séricicole Nationale (Drs G. Chavancy & B. Mauchamp) de l'INRA n'a pas montré de différence significative.²⁷

5. PROPRIETES MECANIQUES EN COMPRESSION

L'application d'une contrainte de compression à une fibre est difficile aussi bien pour des mesures de contrainte-allongement que pour les mesures couplées de diffraction et de spectroscopie. Une solution est de courber la fibre, souvent avec un collage sur un support, mais seul un côté de la fibre sera en compression, l'autre en tension. Aussi la solution la plus simple est la pression isostatique par un gaz (généralement He) ou un liquide dans une enclume de diamant, un anneau de cuivre comprimé par les enclumes assurant l'étanchéité (Fig. 17). Si ce type de travail a été effectué pour différentes fibres dont le PA66,²⁸ les mesures concernant le cheveu ne sont qu'en cours d'analyse. Le comportement des fibres de kératine et de fibroïne est sans doute assez proche de celui du PA66 montré Fig. 17 : les modes ν N-H sont sensibles dès l'application de la pression du fait de la faible liaison hydrogène qui sondent l'environnement de la chaîne ; il en est de même pour les modes de réseau à bas nombre d'onde. A partir de ~ 4 GPa les modes de vibration de la chaîne (mode Amide I par exemple) sont affectés : les chaînes se 'voient' et le comportement des autres sondes ν N-H et mode de réseau changent de régime. On peut anticiper que la valeur de 4 GPa sera un seuil dans le comportement en fatigue. Noter qu'à partir de 4 GPa le comportement des vibreurs N-H appartenant à des chaînes 'amorphes' et 'ordonnées' est différent, la compacité étant différente.

6. CONCLUSIONS

Par leur sonde intrinsèque, la liaison chimique elle-même, c'est-à-dire l'ultime maillon du comportement mécanique, les techniques vibrationnelles d'analyse du matériau sous sollicitation mécanique contrôlée permettent de comprendre les processus de rupture et même de fatigue de façon plus efficace que par micro-diffraction.²⁹ Cependant la faiblesse des décalages en nombre d'onde –

²⁷ Cf Thèses de V. Jauzein (<http://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00540941/>) et de H.M. Dinh (<http://www.ladir.cnrs.fr/pages/colomban/Manh-Thesis.pdf>)

²⁸ Ph. Colomban, A. Aidi-Mounsi, M.-H. Limage, Micro-Raman & IR Study of the compressive behaviour of po5ly(paraphenylene benzobisoxazole (PBO) fibres in a Diamond-Anvil Cell, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 38[1], 2007, 100-109. R. Paquin, M.-H. Limage, Ph. Colomban, Micro-Raman Study of PET Single Fibre under High Hydrostatic Pressure: Phase/Conformation Transition and Amorphisation. *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 38, 2007, 1097-1105. Ph. Colomban, G. Sagon, M. Lesage, J.M. Herrera-Ramirez, MicroRaman Study of the Compressive Behaviour of Polyamide (PA66) Fibres in a Diamond –Anvil Cell, *VIBRATIONAL SPECTROSCOPY* 37[1], 2005, 83-90.

²⁹ J.M. Herrera-Ramirez, Ph. Colomban, A. Bunsell, MicroRaman Study of the Fatigue Fracture and Tensile Behaviour of Polyamide (PA66) Fibres, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* 35 [12] (2004) 1063-1072. Ph. Colomban, J.M. Herrera Ramirez, R. Paquin, A. Marcellan, A. Bunsell, Micro-Raman Study of the Fatigue and Fracture Behaviour of single PA66 Fibres. Comparison with single PET and PP fibres, *ENGINEERING FRACTURE MECHANISMS* 73[16], 2006, 2463-2475.

une liaison casse généralement pour un allongement de 1 à 3 % - impose des instruments de haute résolution et de haute sensibilité (cad une (très) faible puissance d'illumination car le décalage du à une augmentation au point d'illumination laser de quelques dizaines de °C est supérieur à l'effet de contrainte) et des procédures quasi métrologiques. Les mesures autrefois très longues sont grandement facilitées par les dernières générations instrumentales.

La grande variabilité des produits naturels complique l'obtention de données « moyennes » et le croisement des résultats provenant de différentes techniques. Aussi les voies alternatives par dissolution-régénération et mise en forme contrôlée sous forme de films, fibres (electrospinning) ou composites sont étudiées par différents groupes³⁰. A ce jour les propriétés mécaniques de ces produits sont loin d'atteindre celles des fibres naturelles.

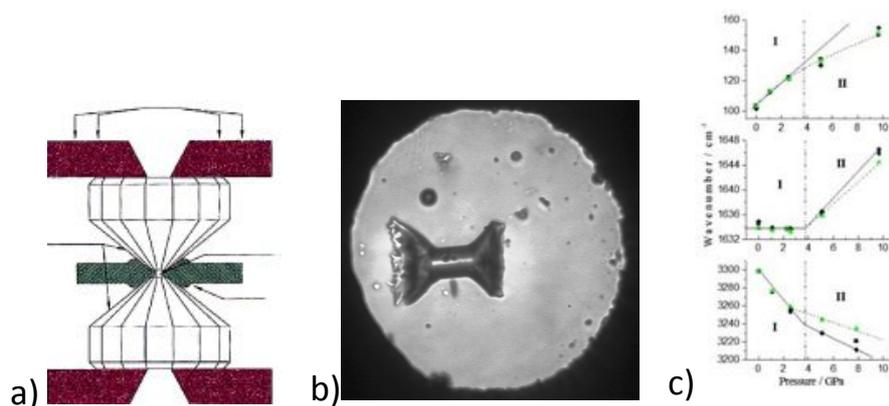


Figure 17: a) Schéma d'une cellule à enclume diamant pour analyse en IR ou en Raman : un anneau de cuivre percé d'un trou d'environ 200µm de diamètre définit une chambre coincée entre les deux enclumes transparentes ; une bille de saphir est placée avec le morceau de fibre dans la chambre pressurisée par de l'hélium (b) ; c) évolution du mode des chaînes ordonnées, de la composante principale du mode Amide I (n C=O) et du/des modes N-H (le splitting des composantes amorphe et ordonnées permet leur suivi différentié).^{19c}

7. REMERCIEMENTS

L'auteur remercie les différents collègues et étudiants contributeurs des travaux, chronologiquement, Drs A. Bunsell, A. Marcellan, R. Paquin, M.-H. Limage, J. Herrera Ramirez, B. Mauchamp, J. Riand, L.C. Prinsloo, G. Chavanci, H.M. Dinh, A. Tournié, C. Paris, G. Gouadec, V. Jauzein, A. Percot, S. Noinville ainsi que MM. G. Sagon, M. Lesage, S.E. Moukit, M. Dui Tan, A. Aidi-Mounsi, et Mmes M. Hasine, S. Mili, S. Ben Fredj, M. Tiennt et M. Wojcieszak.

³⁰ M. Wojcieszak, A. Percot, M. Tiennot, A. Marcellan, Ph. Colombar, Composites fibres de soie/matrice de soie régénéré, Cptes-Rendus des JNC18, EC Nantes, 12-14 juin 2013. C. Jiang, X. Wang, R. Gunawidjaja, Y.H. Lin, M.K. Gupta, D.L. Kaplan, R.R. Naik, V.V. Tsukruk, Mechanical Properties of Robust Ultrathin Silk Fibroin Films. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 17, 2007, 2229-2237. M. Wang, H.-J. Jin, D.L. Kaplan, G.C. Rutledge, Mechanical Properties of Electrospun Silk Fibers. *MACROMOLECULES*, 37, 2004, 6856-6864. J. Ayutsede, M. Gandhi, S. Sukigara, M. Micklus, H.-E. ChenF. Ko, Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven mat ». *POLYMERS*, 46, 2005, 1625-1634.