

Fibres Animales

Structure multi-échelles & Propriétés Mécaniques

Ph. Colombari

Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité

Umr 7075 CNRS

MONARIS

De la molécule au Nano-objet, Réactivité, Interaction & Spectroscopies

Université Pierre & Marie Curie - UPMC / Paris 6

4 Place Jussieu Bât F 75252 Paris Cedex 05 France



Ladir (30p)+ LM2N (9p) = MONARIS

De la MOlécule au NAno-objet, Réactivité, Interaction & Spectroscopies

- Spectroscopies IR, Raman & *neutron* (15 spectromètres)
 - Chimie théorique, DFT, ELF, etc.
 - TEM, SEM, RX, Squid
des gaz dilués au solide
- mécanismes de réactivité en astrochimie, pollution
- signature vibrationnelle des nano-objets, ordre-désordre
- liaison H & H dans les solides, y compris anhydres (électrolyse, piles, conversion CO₂)
- nano-mécanique de la rupture/fatigue à l'échelle des liaisons chimiques
- spectromètres portables : matériaux et objets du patrimoine
- mesures in situ (température, pression, autoclave, etc)

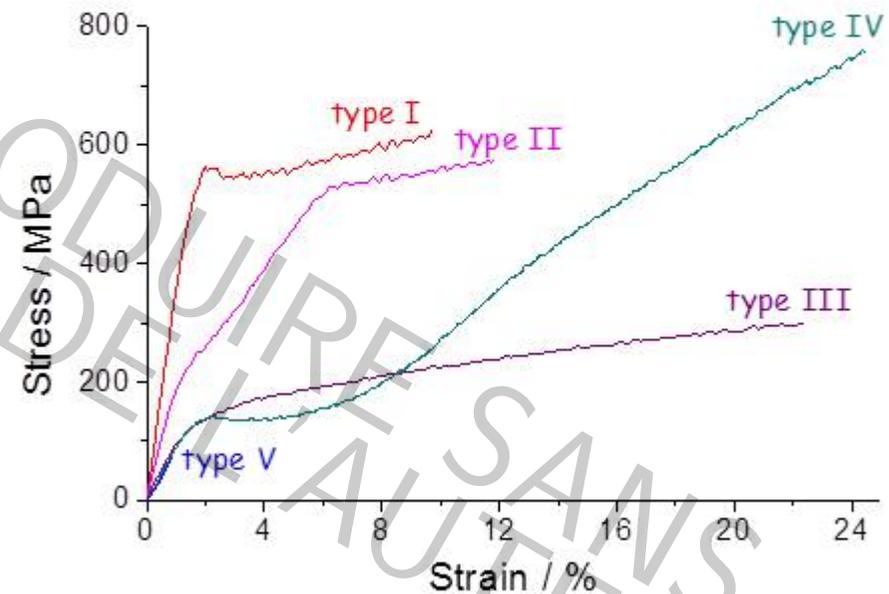
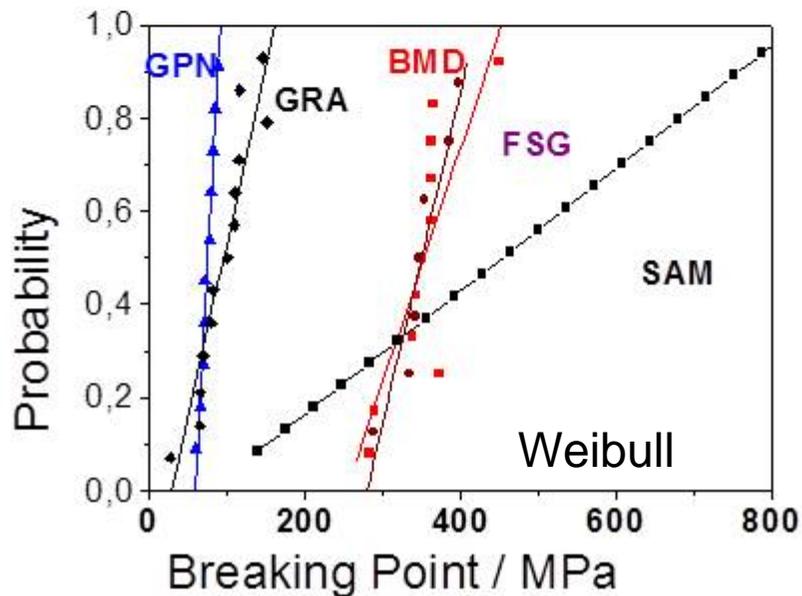
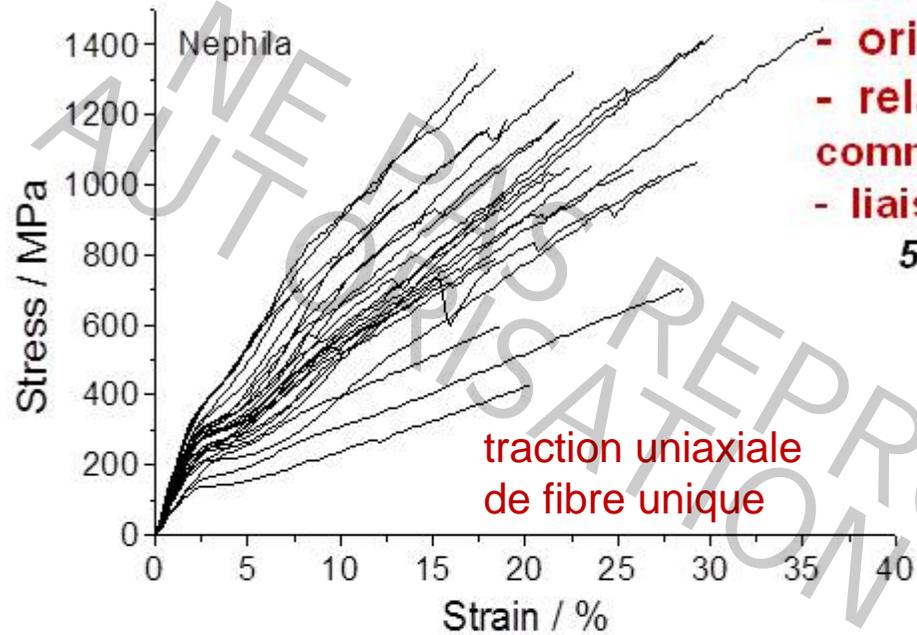
Ph.C.: céramiste et cristallographe, puis spectroscopiste
fibres & composites > 1989 (15 ans ONERA)

Grande variabilité :

- origine ?
- relation avec structure moléculaire
comme démontrée pour les fibres synthétiques ?
- liaison hydrogène ?

PA,PP,PET,PBO,PP,Kevlar

50 ans d'expertise en liaison H



Soie & poils
modèles « simples »
des ligaments, parois d'artères,!

Plan

1. Origine & usages
2. Composition & (micro)structures
3. Ordre & cristallinité
4. Propriétés mécaniques en traction
couplage méca-spectro
5. Propriétés mécaniques en compression
6. Conclusions (régénération, films, composites)

Origine & usages

2000 – 4000 av. J.C. (Ages du Bronze & Néolithique tardif)

Fibres végétales & animales (poils (kératine), soies (fibroïne/spidroïne)

Tissage, fils, cordes, parachutes, fils de suture (Crins de Florence)

Différences

- **composition : protéique, polypeptides – polyamides**
- **micro & nano structure (sections; diamètres 4 à 100 μm)**
- **longueurs 50 cm (poils) à 1500 m soie**
- **enrobage**
- **$E_i = 3 \text{ à } 35 \text{ GPa}$**
- **Résistance à rupture 50 à 1500 MPa**

& grande variabilité des composés naturels, vivants !

Légendes

- Follrath *et al* : *“Spider silk can outperform the most tough man-made fibre₅!”*
- Lait de Chèvre génétiquement modifié (internet)

Les échantillons



Glande et contenu



Bave étirée in vivo



Crins de Florence



Glande séchée
avec ou sans
enveloppe séricine

Bombyx mori

Nistari OGM & Ref



UNS-INRA
Tunisie
Chine,...



Gonometa
Rufobrunea
Namibie

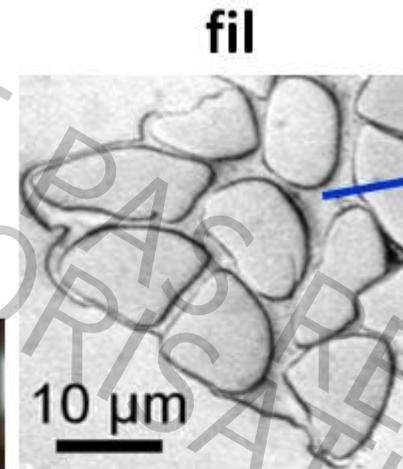
Nephila
madagascarensis



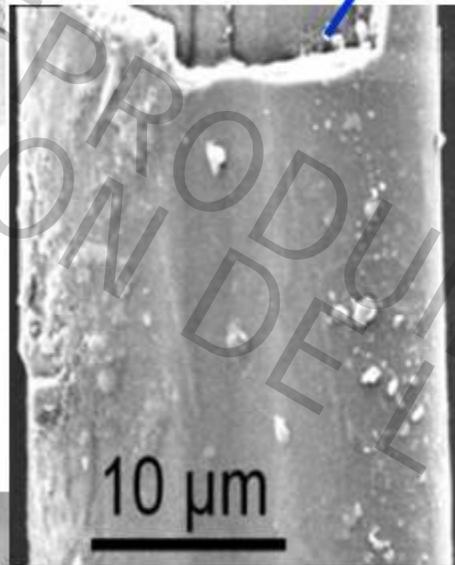
+ FILS

Composition & (micro)structure

cheveu
Caucasien
blond
d ~70 μm
L < 1m



soie
vers à soie
Bombyx mori
"grège"
d ~2x8-20 μm



L < 1000m

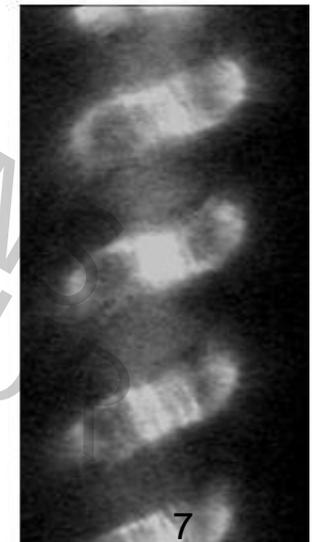
medula
cf. lumen

sericine

Attention
MEB
Microscopie optique
soie
araignée
d ~4-10 μm l < 0,5m
mono ou bi-fil !

Nephila
madagascarensis

Epeire
jardin



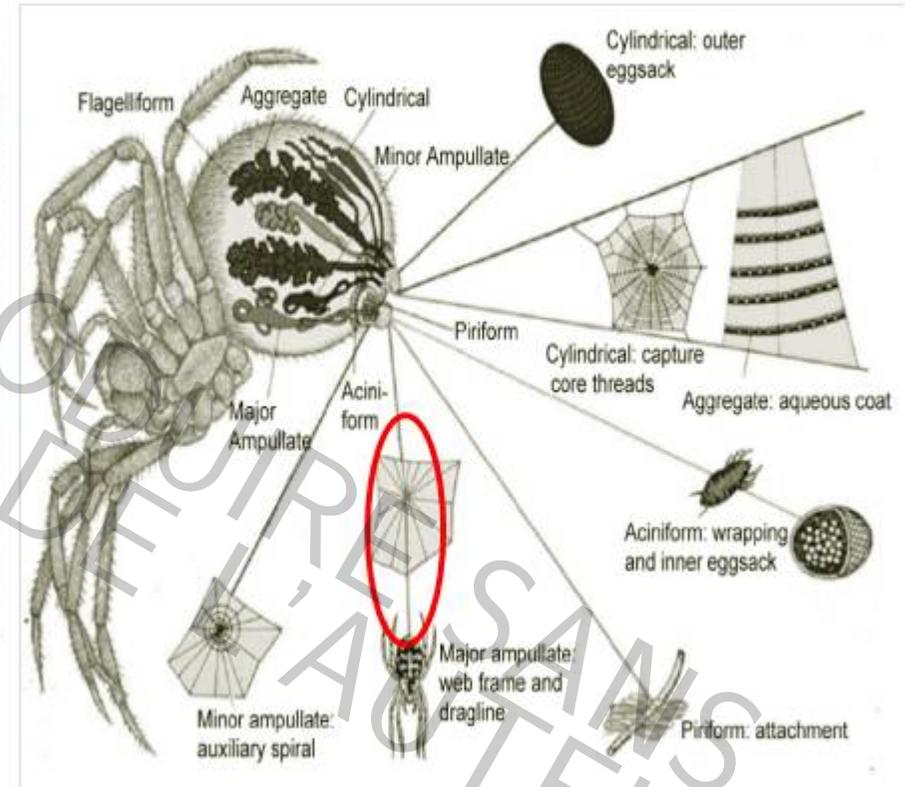
écailles

Composition & (micro)structure : production

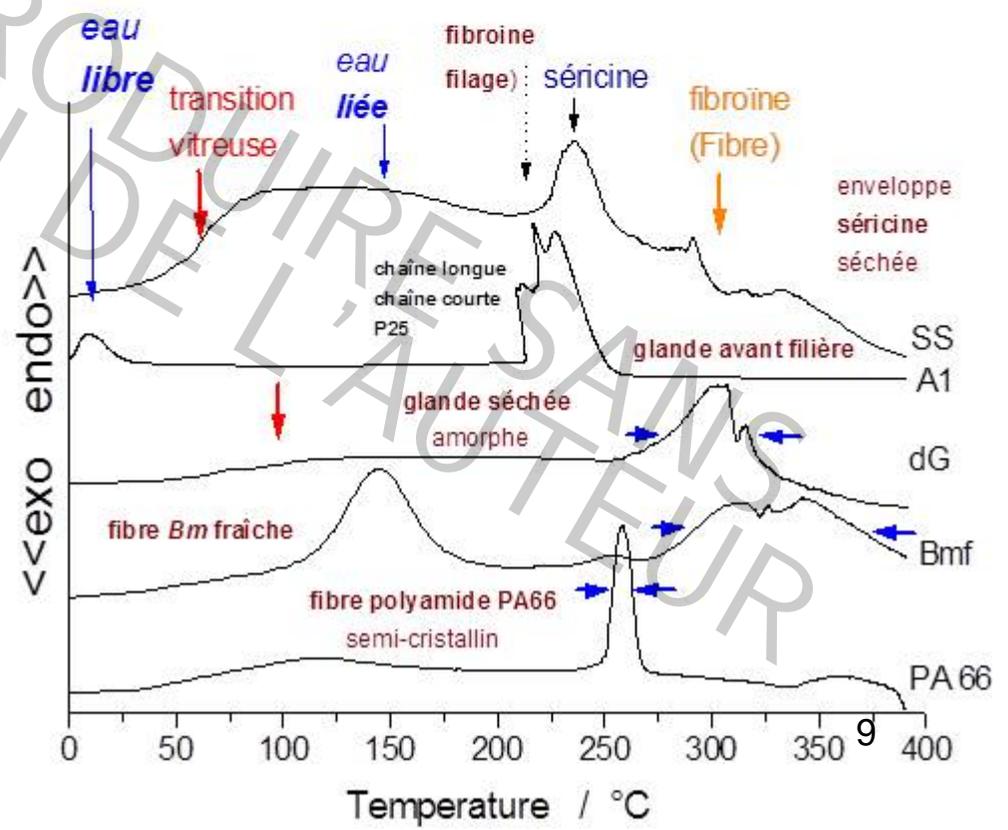
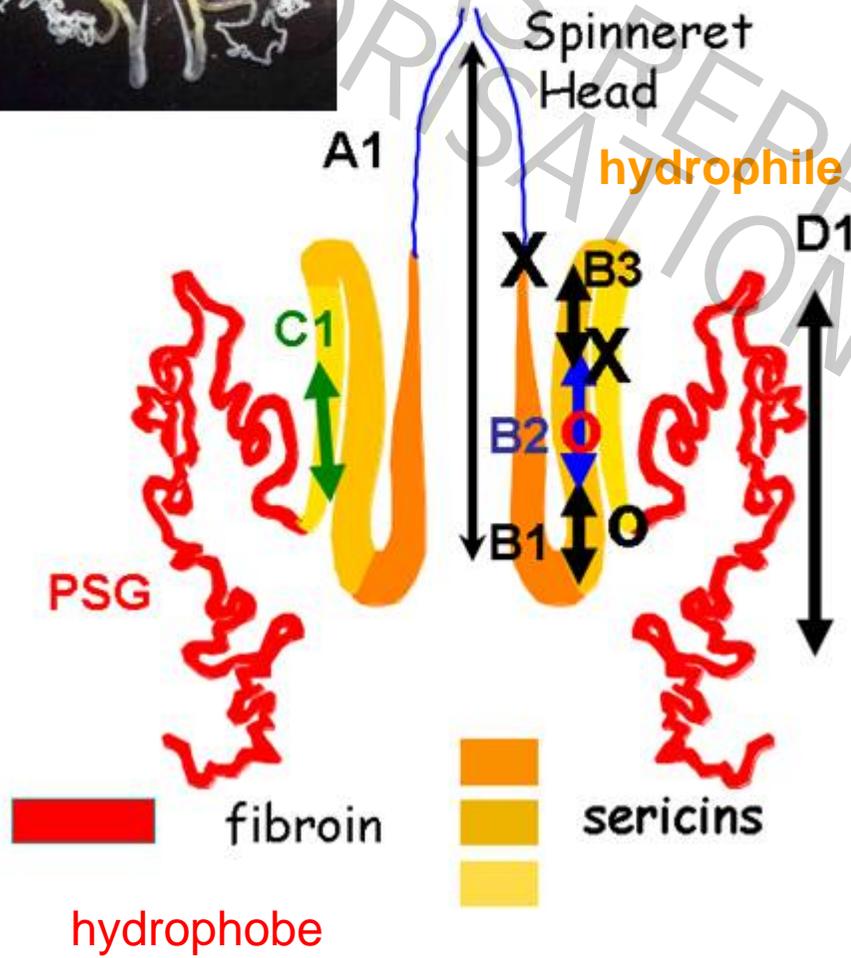
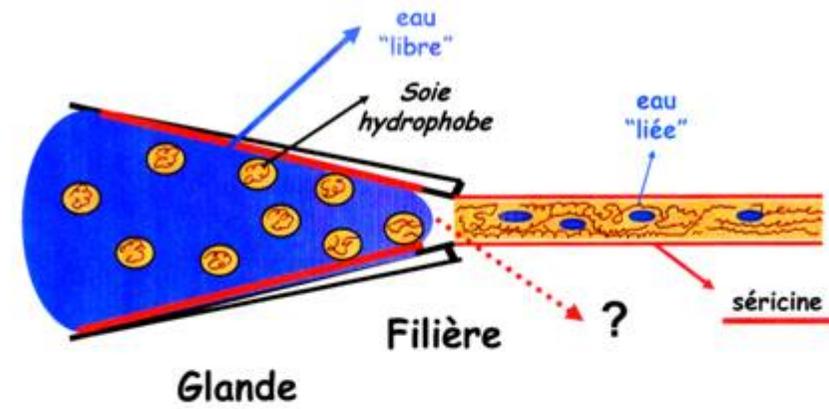
Vers à soie :
2 glandes ⇔ bi-fil (bave)



araignées: > 5 glandes
fil de rappel



Composition & (micro)structure : production



Composition & (micro)structure

Fibres animales : des polyamides (polypeptides)

⇔ suite de groupements Amide : $[-CH-NH-C=O]$

⇔ monomère $[-NH-CHR-CO-]$ **R: greffons**

décrits comme 'constitués'

d'Acides aminés : $RH[C_2NH_2O]OH$ ou $NH-CHR-COOH$

ou $C_2H_4NO_2R$

Glycine : $C_2H_5NO_2$ R = H le plus simple

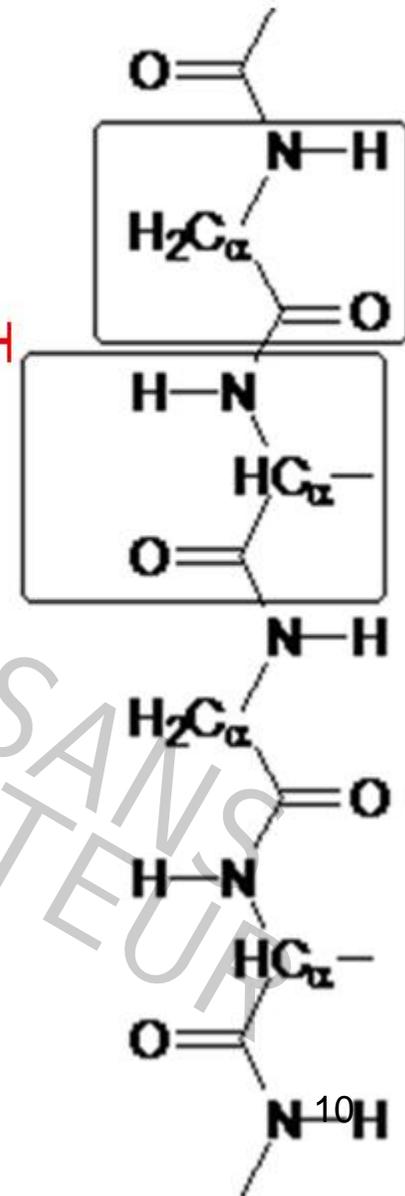
Alanine : $C_3H_7NO_2$ R = C-H₃

Arginine : $C_6H_{14}N_4O_2$ R = C₄H₁₀N₂

Cystéine, Sérine, Leucine, acide Glutaminique,

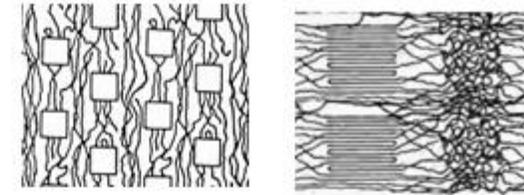
Proline, Thréonine, etc.

**Grande attention dans la littérature « biologie » à ses AA
à peut près sans rôle sur la mécanique !!**



Composition & (micro)structure

modèles de Oudet & de Prevorsek

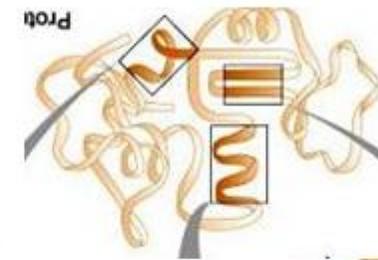


Groupement Amide : $[-C-NH-C=O]$

transfert électronique entre C-N & C=O

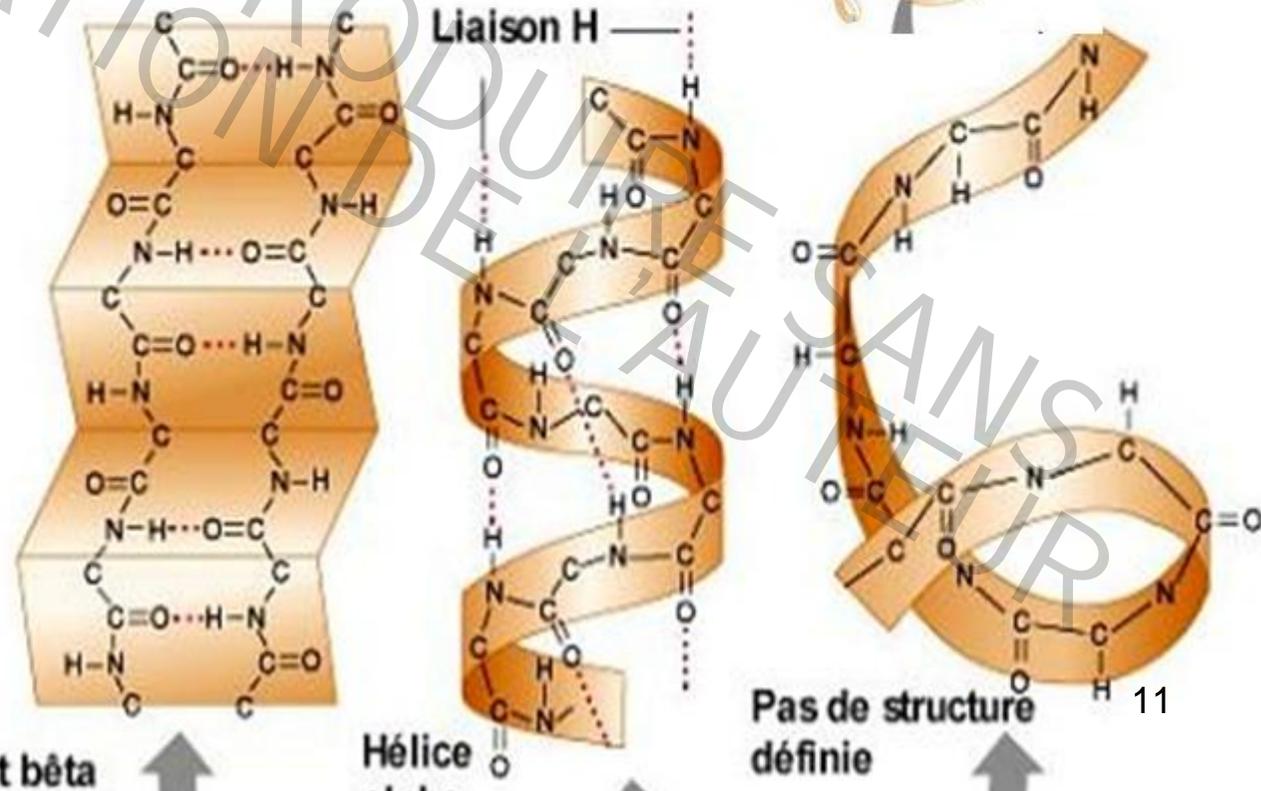
- ↔ angle, rigidité & enchainement en zig-zag ou hélice
- ↔ modes de vibration très couplés
- ↔ le greffon R modifie la géométrie + ou - ??
- ↔ **3 modèles limites**

- 1- Zig-zag: si appariés 'feuillets' beta
- 2- hélices
- 3- désordre



Littérature :

*Liaisons Hydrogène.
alors quelles sont
Inexistantes !!!*



Composition & (micro)structure

Simulation
avec CHEM 3D MM2 module
à partir de la séquence

Ex: Spidroïne

GlyThrArgGlnGlyGlyTyrAspGlnGlyGlyAlaGly
yGlnGlyGlyAlaAlaAlaAlaAlaAlaAlaGlyGlyAl
aGlyGlnGlyGlyTyrGlyArgGlyGlyAlaGlyGlnGl
yGlyAlaAlaAlaAlaAlaGlyAlaGlyGlnGlyGly
TyrGlyGlyGlnGlyAlaGlyGlnAsp

*La structure change selon le groupement
ajouté pour terminer la séquence !
mais on retrouve les 3 modèles-limite*

Fibroïne B.m.

Gly 43%, Ala 30%, Arg 7%, Cyst <1%

Keratine

**Gly 8-12%, Ala 5-6%, Arg 7%, Cyst 10-
15, Ser 10-15, Leuc 8-10%, Pro 7%...**

R. PAQUIN, Ph. COLOMBAN, 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.

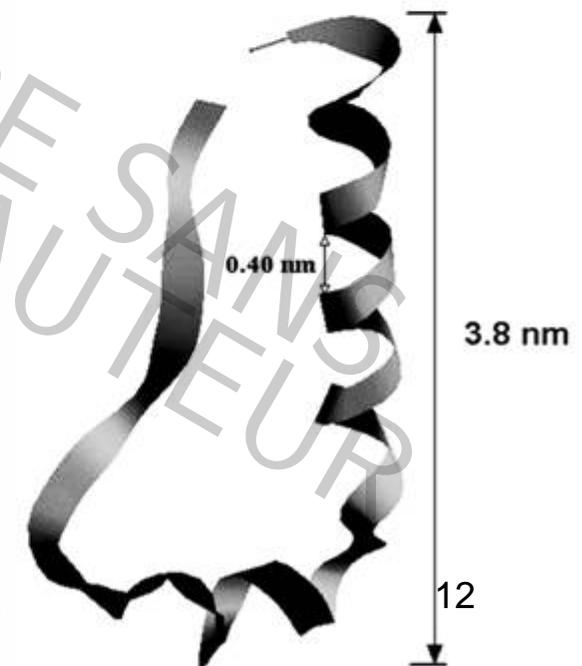
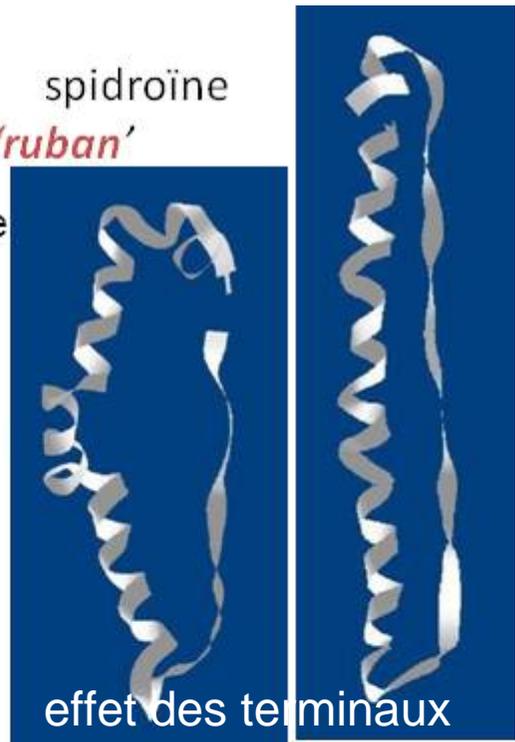
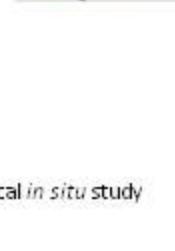
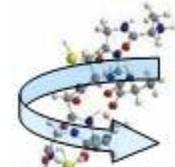
Ph. COLOMBAN, H.M. DINH, J. RIAND, L. PRINSLOO, B. MAUCHAMP,

Nanomechanics of single silkworm and spider fibres : a Raman and micromechanical *in situ* study
Journal of Raman Spectroscopy 39 (12), 2008, 1749-1764.

Visualisation
atome-par-atome ou en 'ruban'

α helix keratin

extended structure



Composition & (micro)structure : origine du désordre d'orientation

angle liaison constant
mais angle diédral variable
(faible coût énergétique)



désordre d'orientation

⇔ coudes ('kinks')

⇔ boucles, etc.

&

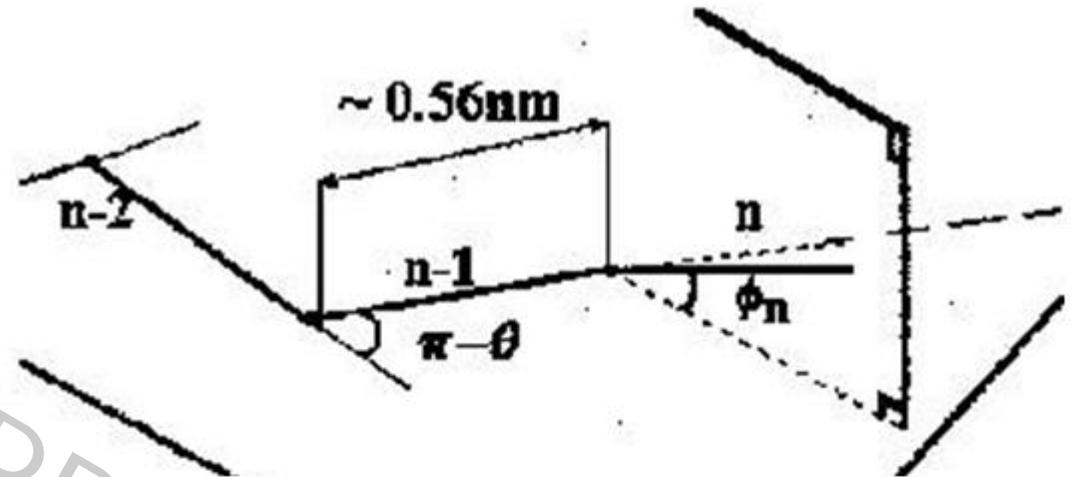
distances atomiques conservées

Variabilité des greffons R

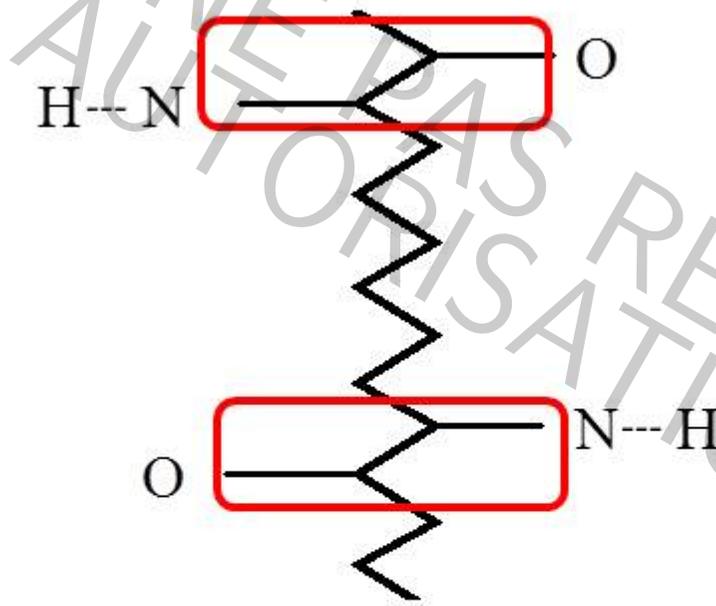
Variabilité angle

Variabilité encombrement

Variabilité 'largeur' du ruban



Composition & (micro)structure : comparaison naturel/synthétique



H Polyamide synthétique

C-C intercalés
entre les groupements Amide

PA 66 :

6 liaisons C-C entre [-CH-NH-C=O]
greffon simple : H Glycine



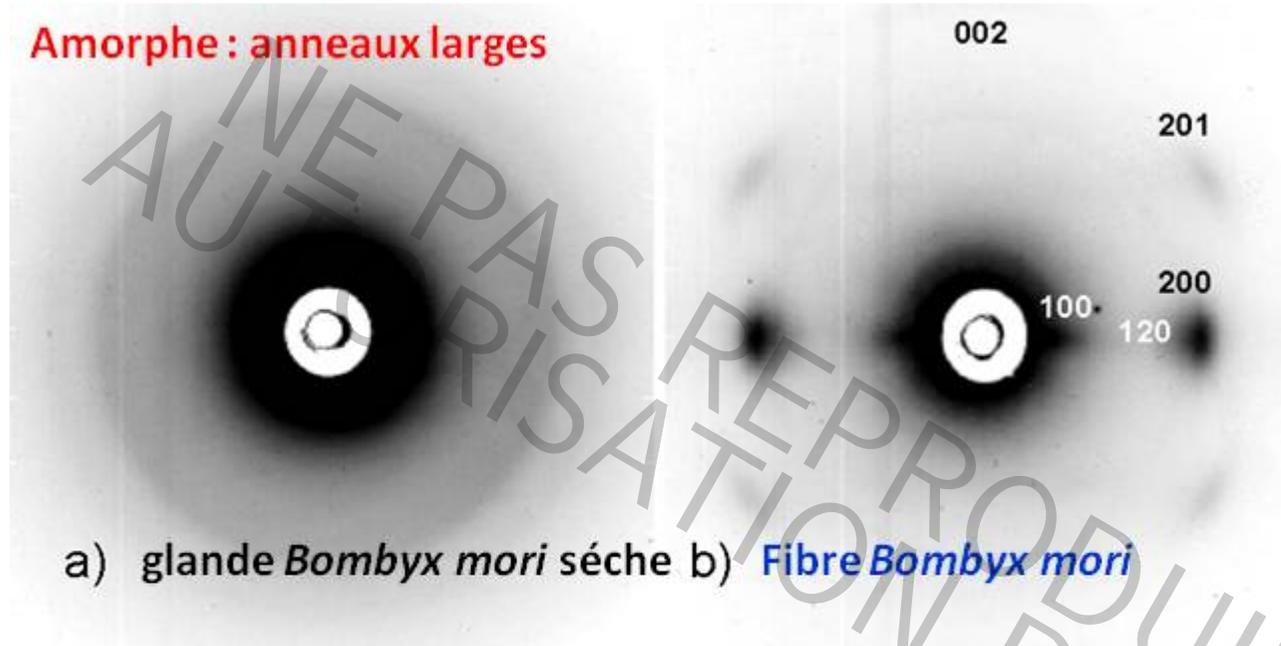
Polyamide « pur » ⇔ Bonne cristallinité
naturel

Rn = résidus Acides Aminés

Ordre & structure : diffraction 2D/sur film Espace dual

Transformée de Fourier
Infini/local
Filtrage/background

Amorphe : anneaux larges

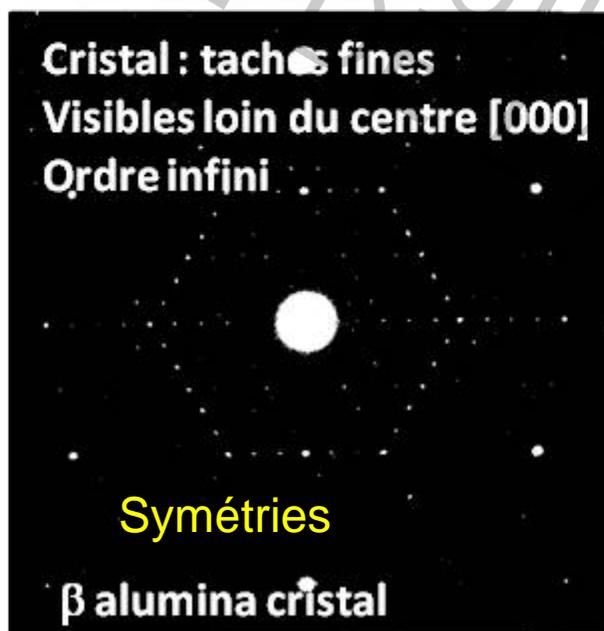
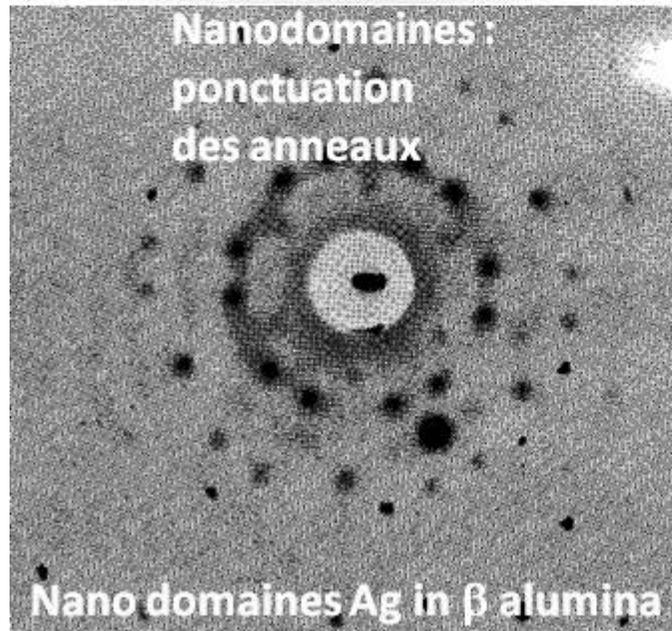


a) glande *Bombyx mori* sèche b) Fibre *Bombyx mori*

dimension tache =
 $1/\text{dimension du diffuseur (TF)}$

Symétrie

distance inter-tache =
distance inter plan réticulaire



Nombre de taches =
Précision structure

Structure classique
nécessite

>500 à 1000 taches

Fibres soie
~10 taches !!

Ordre & structure : TF, espace dual & longueur de cohérence
ne pas confondre avec
taille de cristallites (cas des désordres de substitution)

Géométrie : espace réel

longueur de cohérence =
taille, *seulement si origine & frontière*



Diffraction /TF



Ensemble de taches :
Espace des mesures
espace dual

⇔ **Symétrisation**

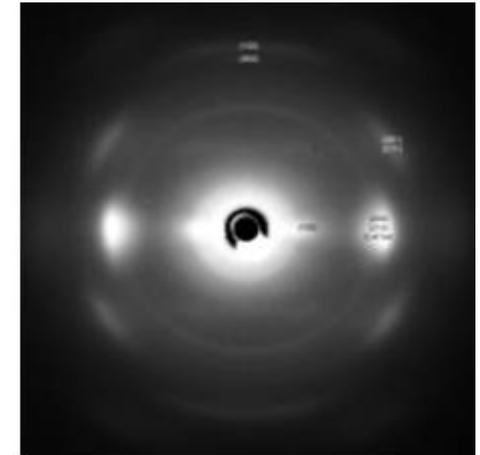
précision ⇔ nombre de taches

Désordre de substitution
=> domaines

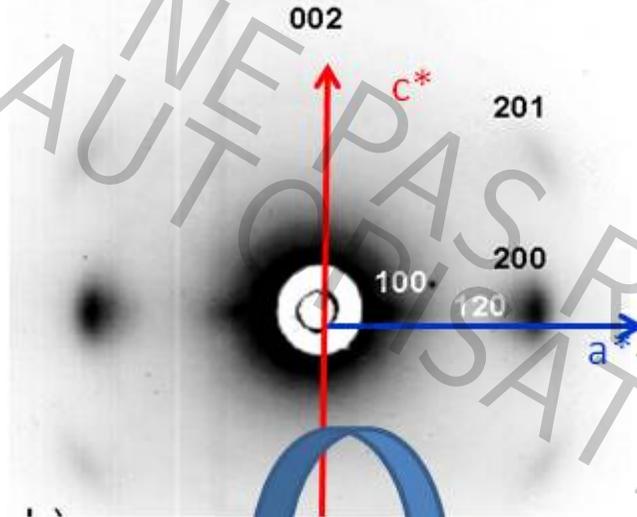
Désordre d'orientation
=> Variation continue
=> paracristal

longueur de cohérence

Ordre & structure : diffraction 2D/sur film



Fibre *Bombyx mori*



orthorhombique ($P22_12_1$) ou monoclinique ($P2_1$)
maille 'périodique'
 $a = 0,895$ ou $0,938$ nm
 $b = 0,944$ nm
 $c = 0,698$ nm

c étant le paramètre le long des chaînes
 a & b les distances inter-chaînes
la largeur des taches indique

la longueur de cohérence,

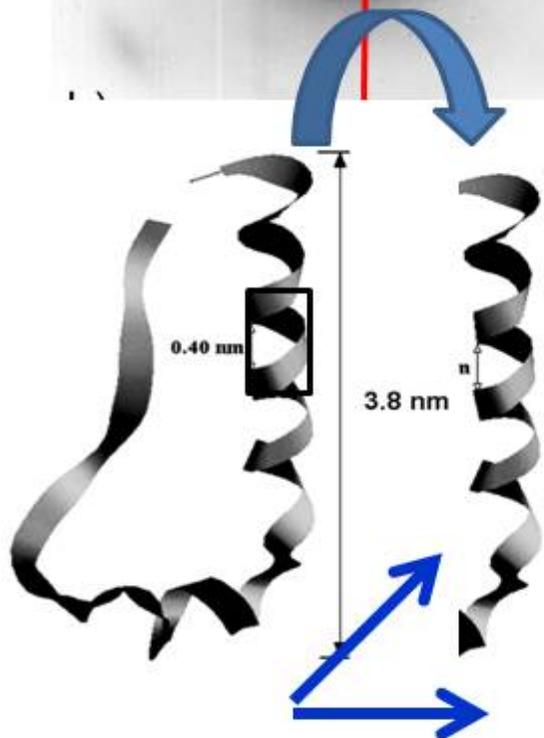
c'est-à-dire la distance sur laquelle le modèle peut décrire l'organisation,

a & b : ~ 2 nm (soit 2 mailles !!!)

en d'autres mots seule la distance moyenne inter-chaîne varie peu **encombrement géométrique**

c , dans la direction des chaînes (taches 00l)
elle atteint au mieux 7 nm,

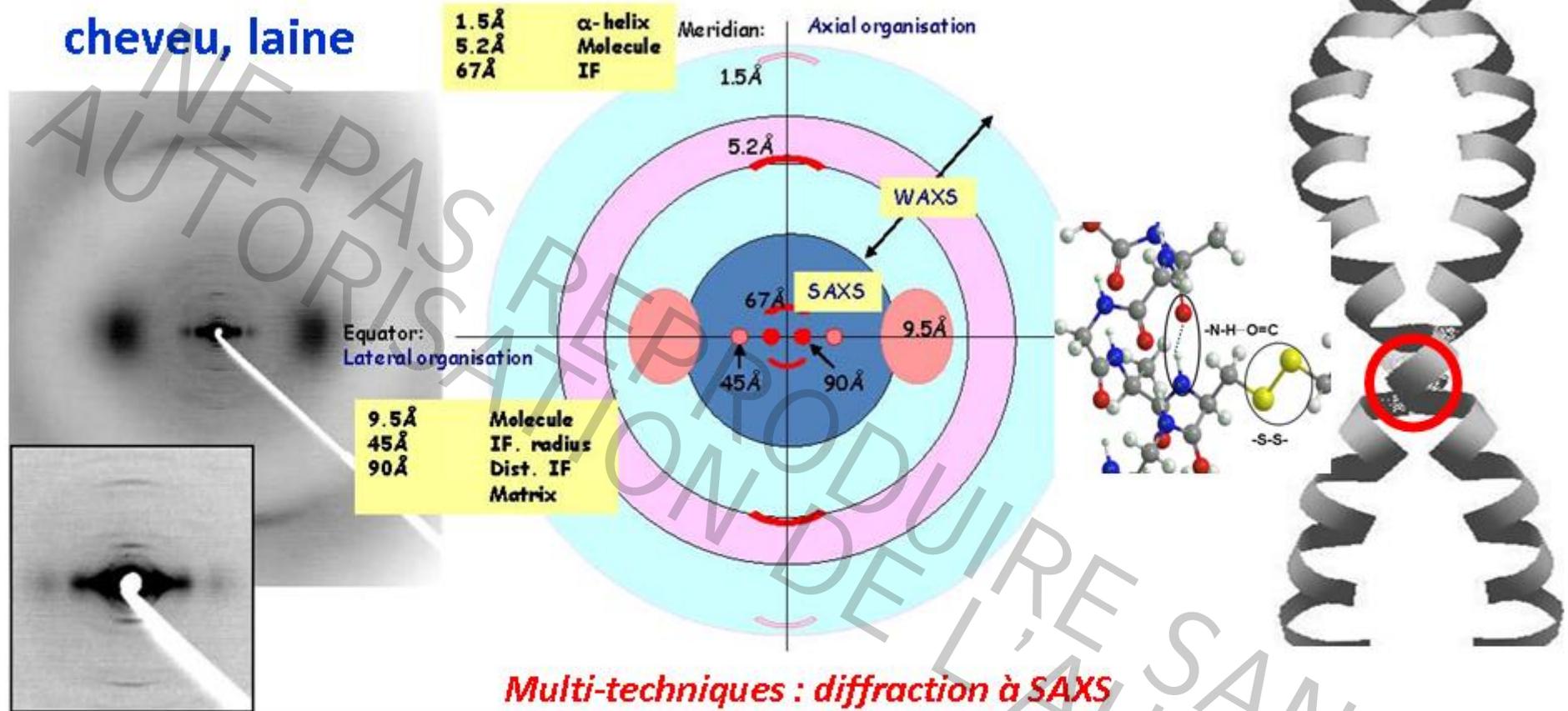
c'est-à-dire 10 mailles, **~ 10 boucles d'hélice**



seul le Coulombien fait de l'ordre longue distance

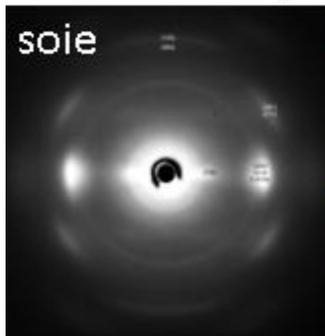
Ordre & structure : diffraction 2D/sur film

kératine
cheveu, laine



Multi-techniques : diffraction à SAXS

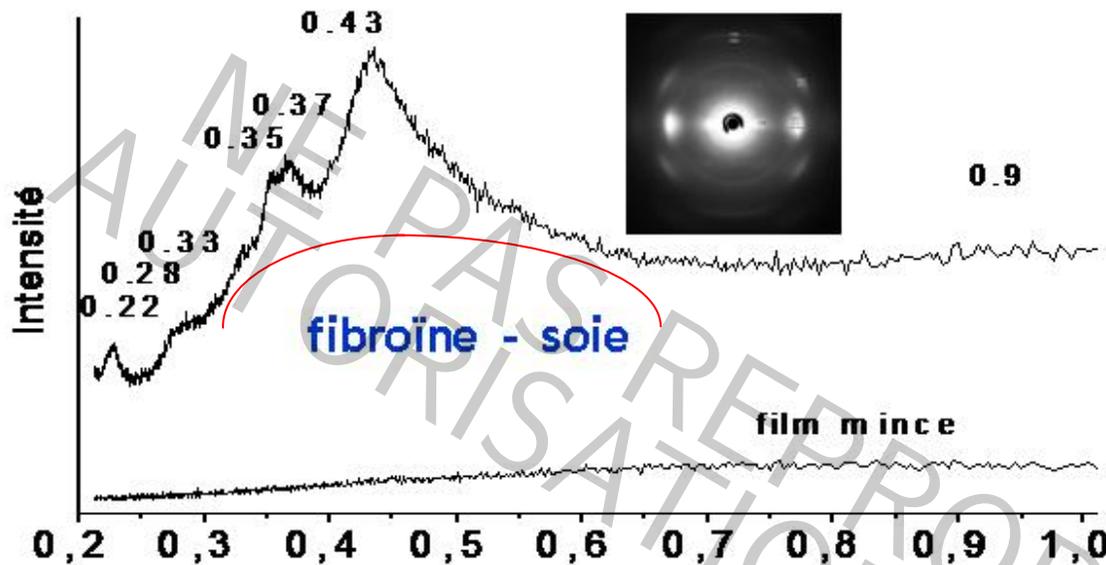
J. Doucet et al., LPS, Orsay, <http://espca.lnls.br/wp-content/uploads/2011/01/DOUCET-ESPCA-site.pdf>



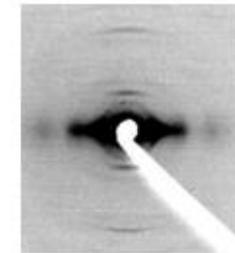
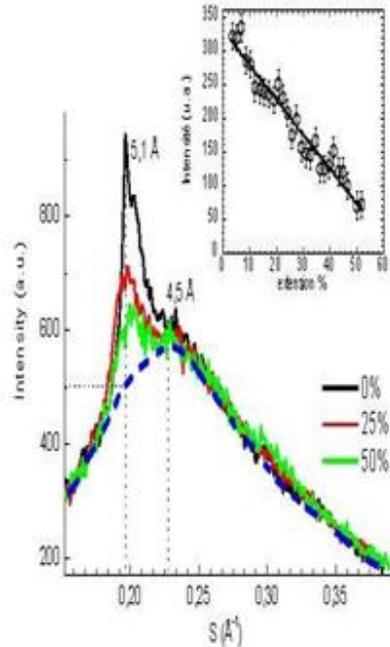
Ponts di-sulfure du greffon Cysteine appariant 2 hélices

Glycine (~8-12%), Alanine (~5-6%), Arginine (~7%), Cystéine (~10-15%), Sérine (10-15%), Leucine (8-10%), acide Glutamique (9-12%), Proline (~7%), Thréonine (~7%), etc.

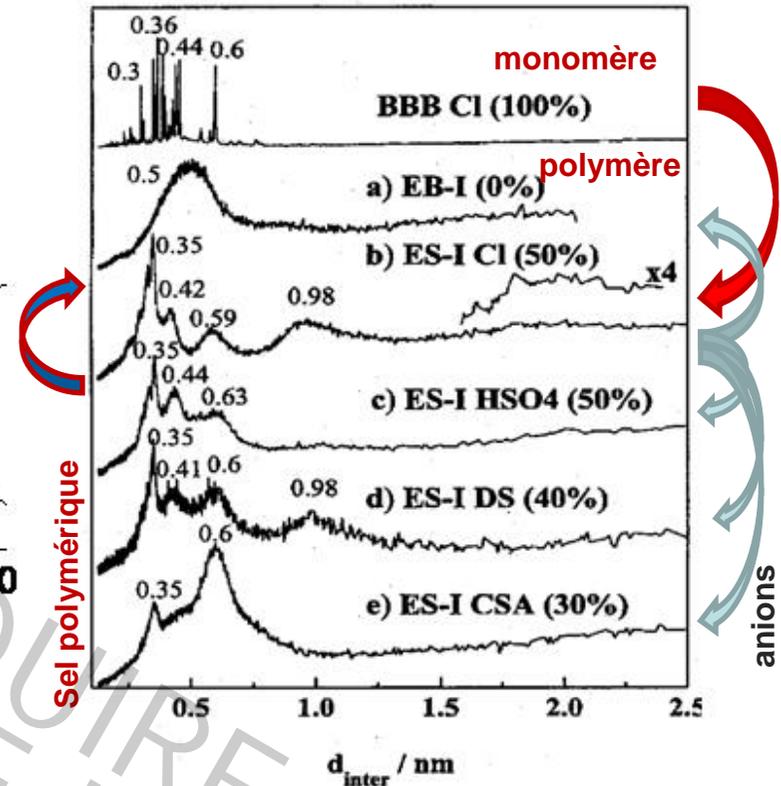
Ordre & structure



kératine - cheveu



Fibre de kératine plus ordonnée
à courte distance
(certains pics + fins)



Polyanilines : [BQBB]

B: cycle benzénique

Q: cycle quinoid

BBB Cl : 'monomère' cristallisé

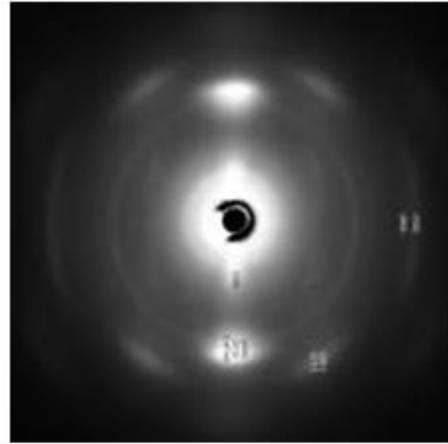
distances C-C, C=N, C-H, ...

invariants topologiques

+ - bien conservés

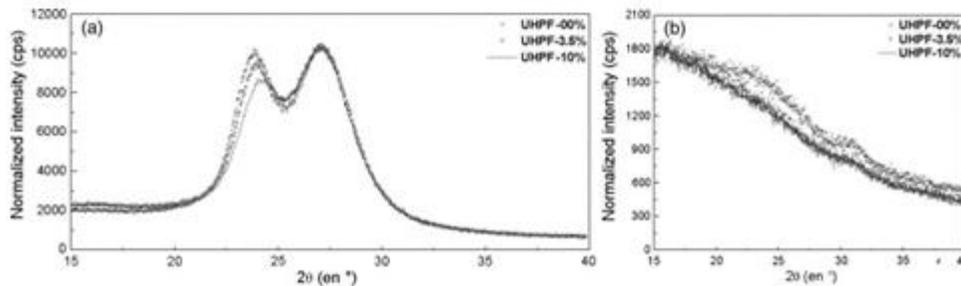
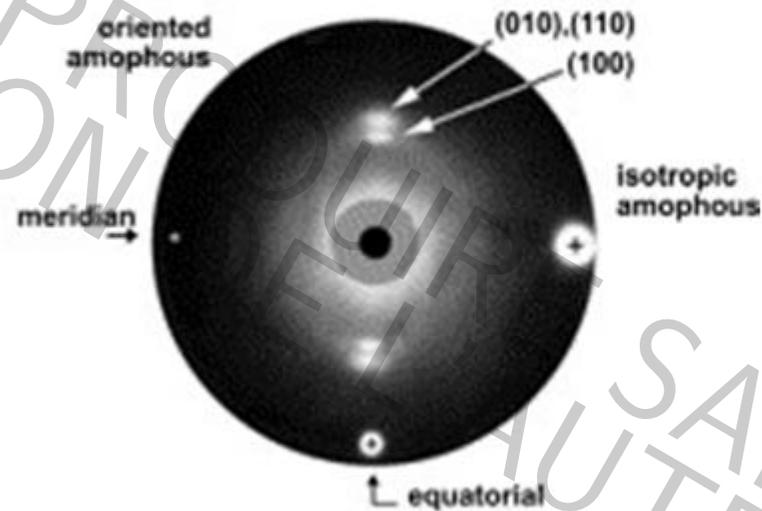
Ordre & structure

Soie *B. m.*



PA66

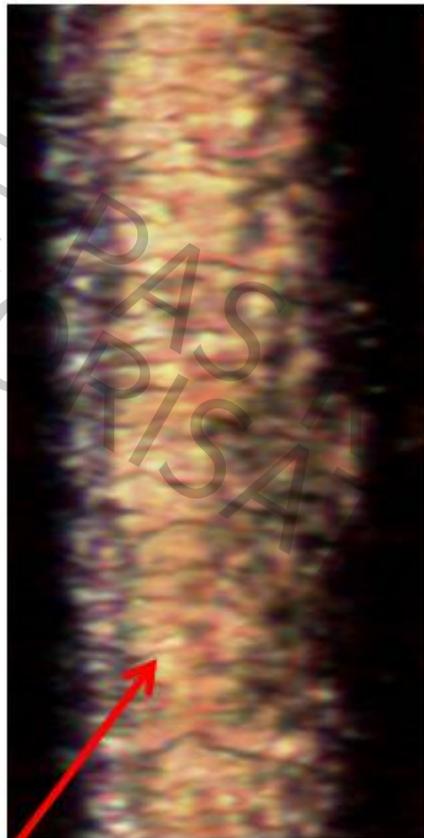
taches plus fines
35% cristallites
moins de taches
+ symétrique



Effet contrainte => désordre
(disparition des hélices)

Ordre & structure

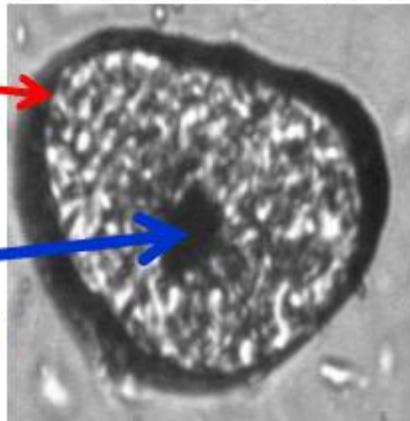
Kératine
Fibrilles
& matrice



===== 50 μm

écailles

Médula
(\Leftrightarrow lumen)



Soie

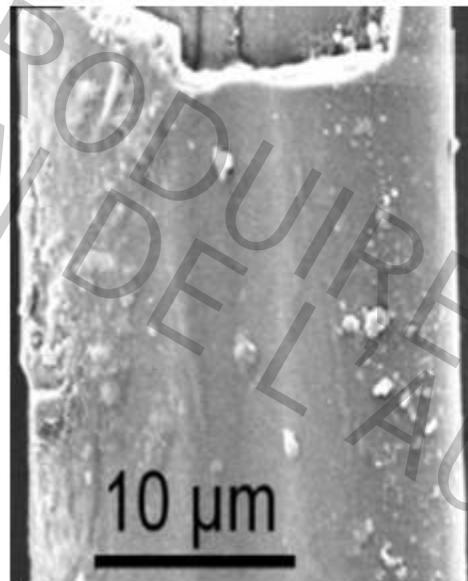
Fibroïne == 5 μm

(2 macromolécules
de différentes tailles)

& gaine de

Séricine

Soie 'grège'



spidroïne



Ordre & structure : spectroscopies de vibration

absorption/ réflexion Infrarouge & diffusion Raman / neutron :
triple analyse :

- mécanique, axe x: nombre d'onde
- électrique, transfert de charge local, axe y: intensité
- symétrie (tenseur $\bar{\bar{\alpha}}$ rang 2)

Raman

$$I_R = I_0 \nu^4 \langle \bar{\bar{\alpha}}_{ij} \rangle d\Omega$$

ν laser excitation

optique de collection
tenseur de polarisabilité
« variation de la forme
du nuage électronique »
pendant vibrations atomiques

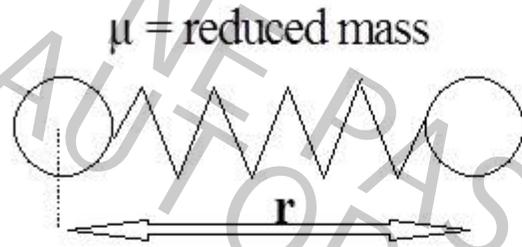
Lorentzienne
Bandes fines

$$I(\nu) = I_0 \times \int \frac{d\vec{k}}{(\int_{\mathbb{BZ}} [\bar{\nu} - \bar{\nu}(\vec{k})]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2)}$$

Infrarouge : dipôles instantanés, Couplages Coulombiens \leftrightarrow bandes larges

Diffusion incohérente des neutrons : seulement H et à froid <100K

Ordre & structure : spectroscopies de vibration



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k is the so-called force constant of the harmonic model.

N atomes
3n-6 modes
unité vibrationnelle
 ⇔ **ou non**
 ⇔ **à maille RX**

Atoms cannot penetrate each other

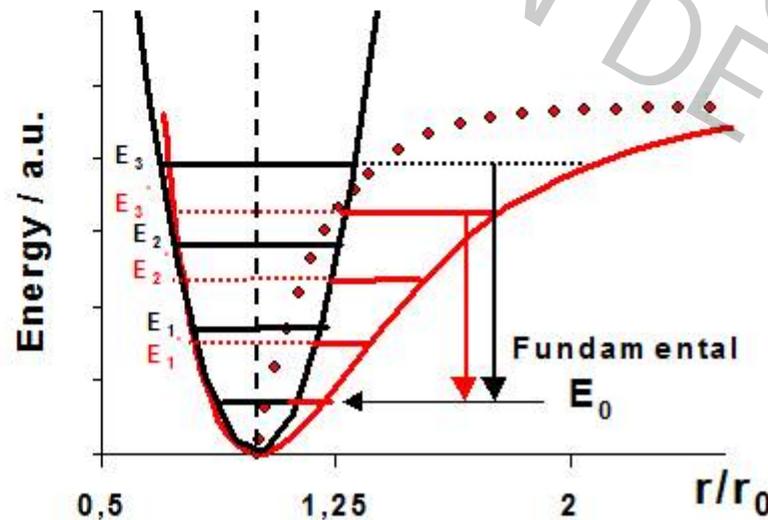
Bonds dissociate



$$k(r=0) \nearrow$$

$$k(r=\infty) \searrow$$

Potentiel harmonique symétrique



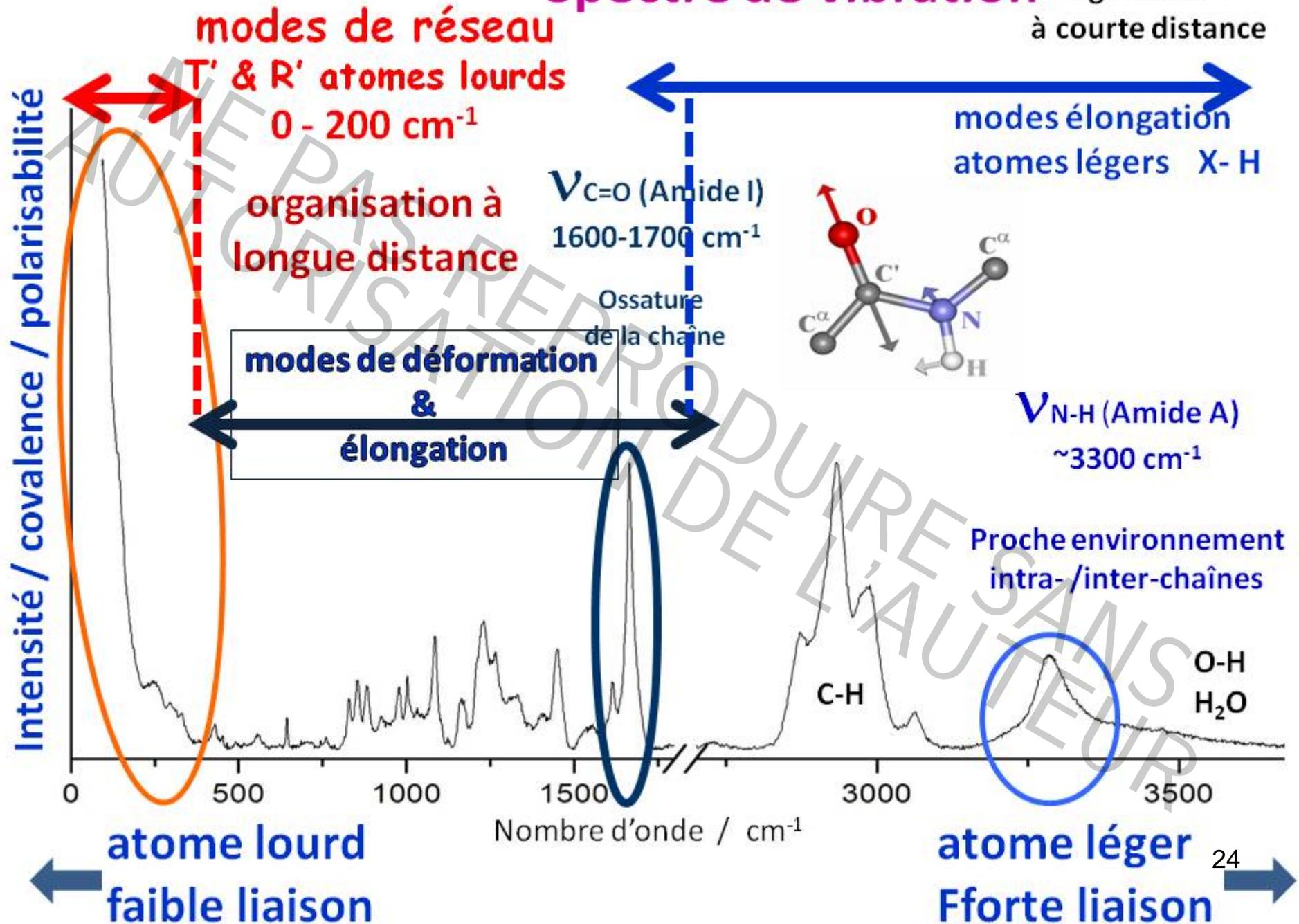
Potentiel réel anharmonique
 ⇔ **asymétrique**
(Potentiel de Morse)

fonction de la
 - **température**
 - **pression**
 - **contrainte**

Distance liaison interatomique normalisée rupture ~2-3%

Ordre & structure

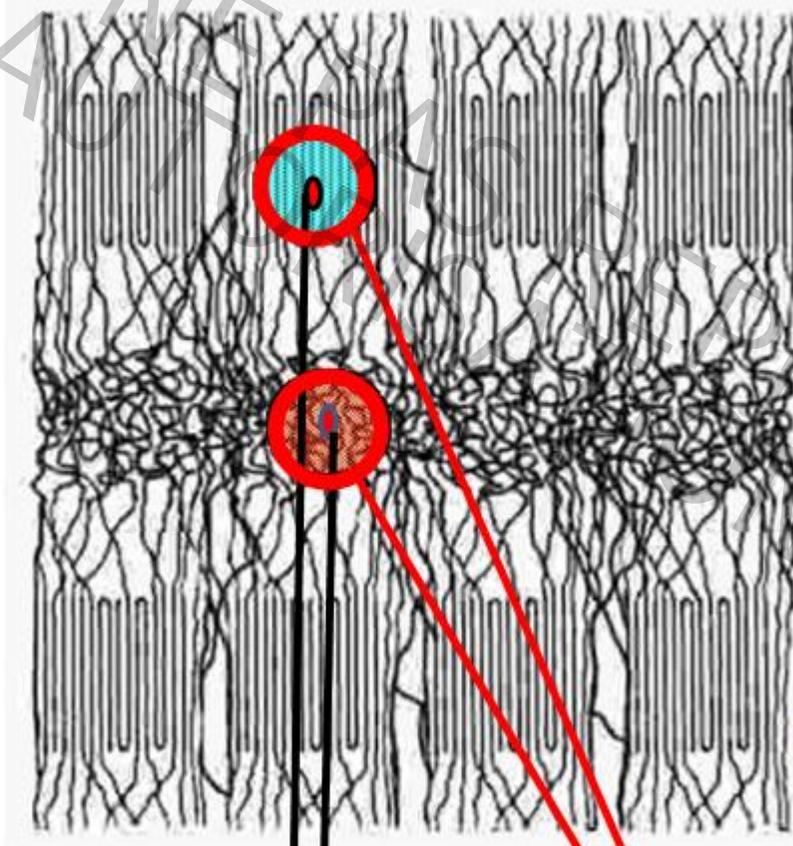
Spectre de vibration organisation à courte distance



Ordre & structure : ce que l'on voit en spectro de vibration

~~Chaînes « cristallines » & « amorphes »~~

Chaînes « ordonnées » & « désordonnées »



Spectroscopie de vibration

=

Mécanique des atomes

Sonde = liaison chimique

Modes internes

- élongation = liaison chimique ν

0.1 – 0.3 nm

- déformation = liaisons voisines δ

0.3 – 1 nm

- externes, collectif

> 5-50 nm /RX

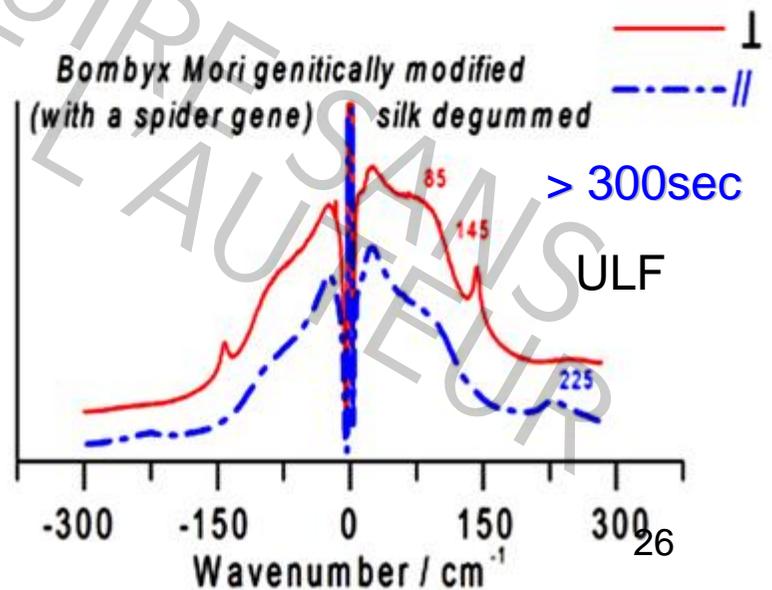
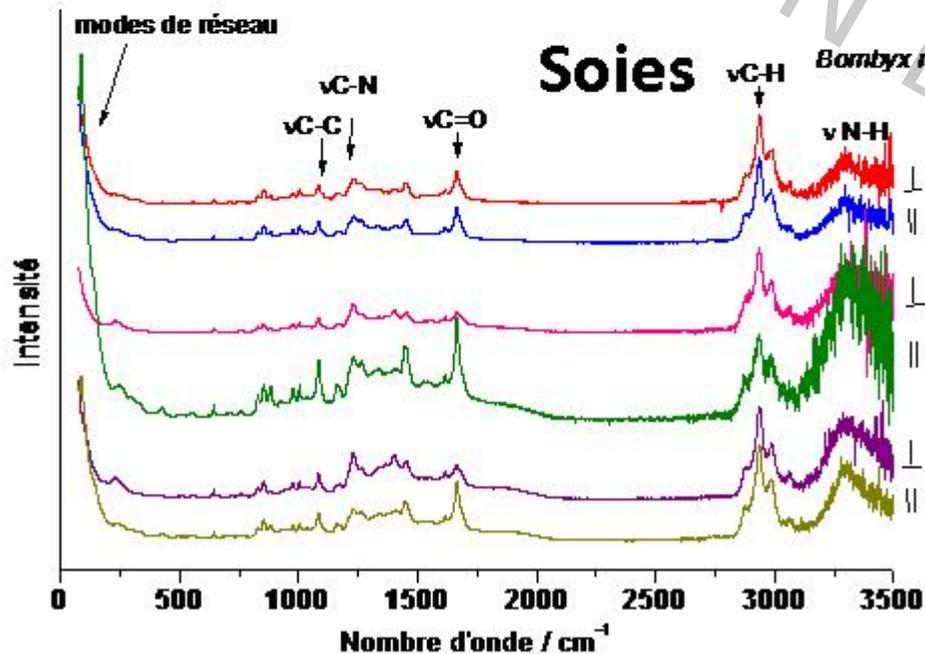
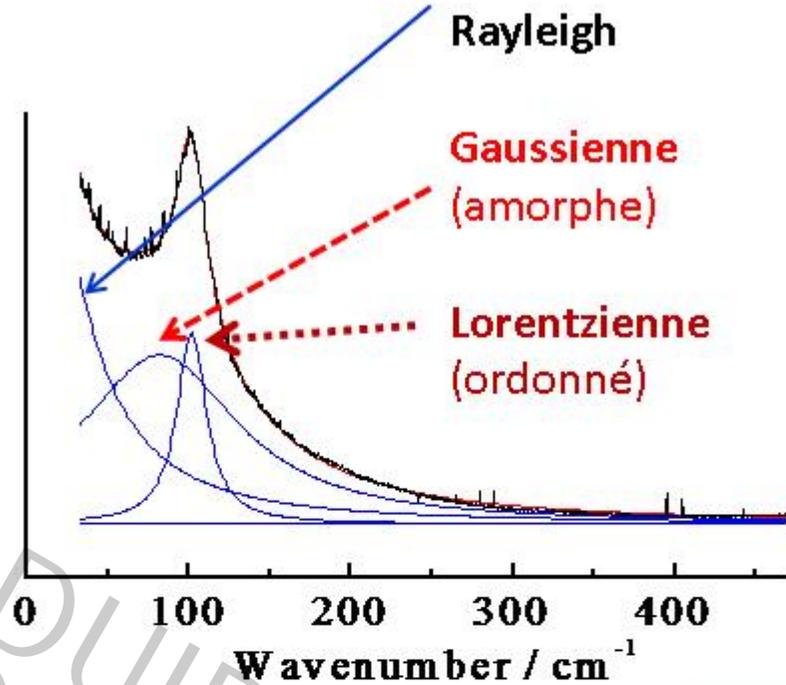
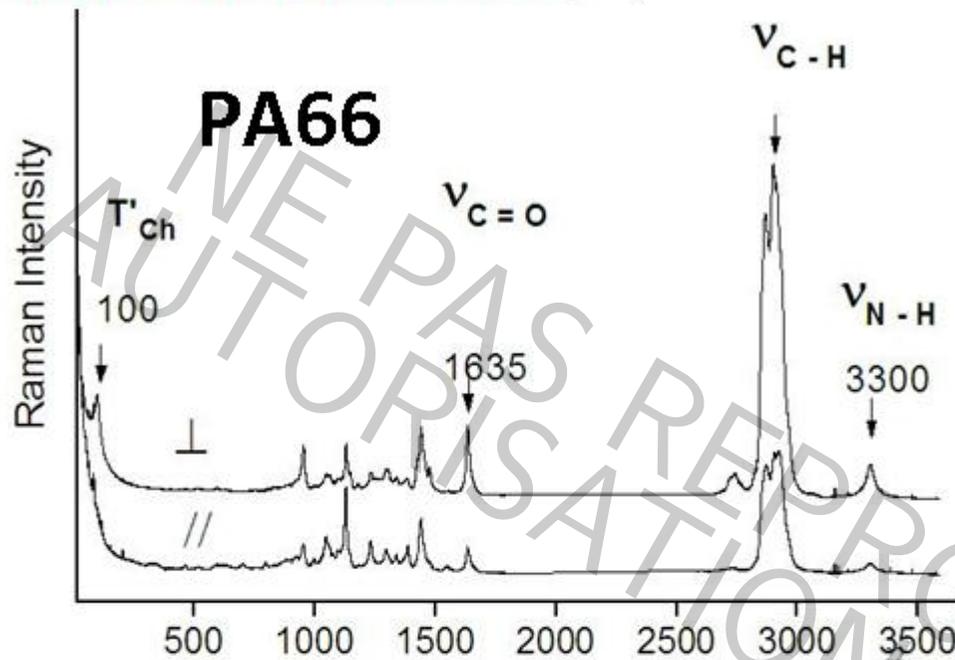
Modes localisés X-H

chaîne { modes δ & ν
 ν X-H

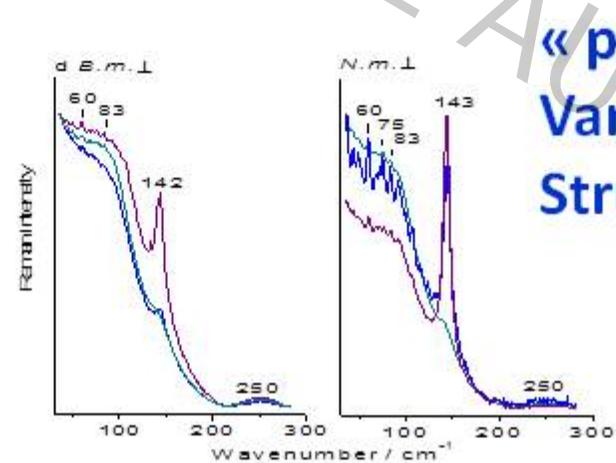
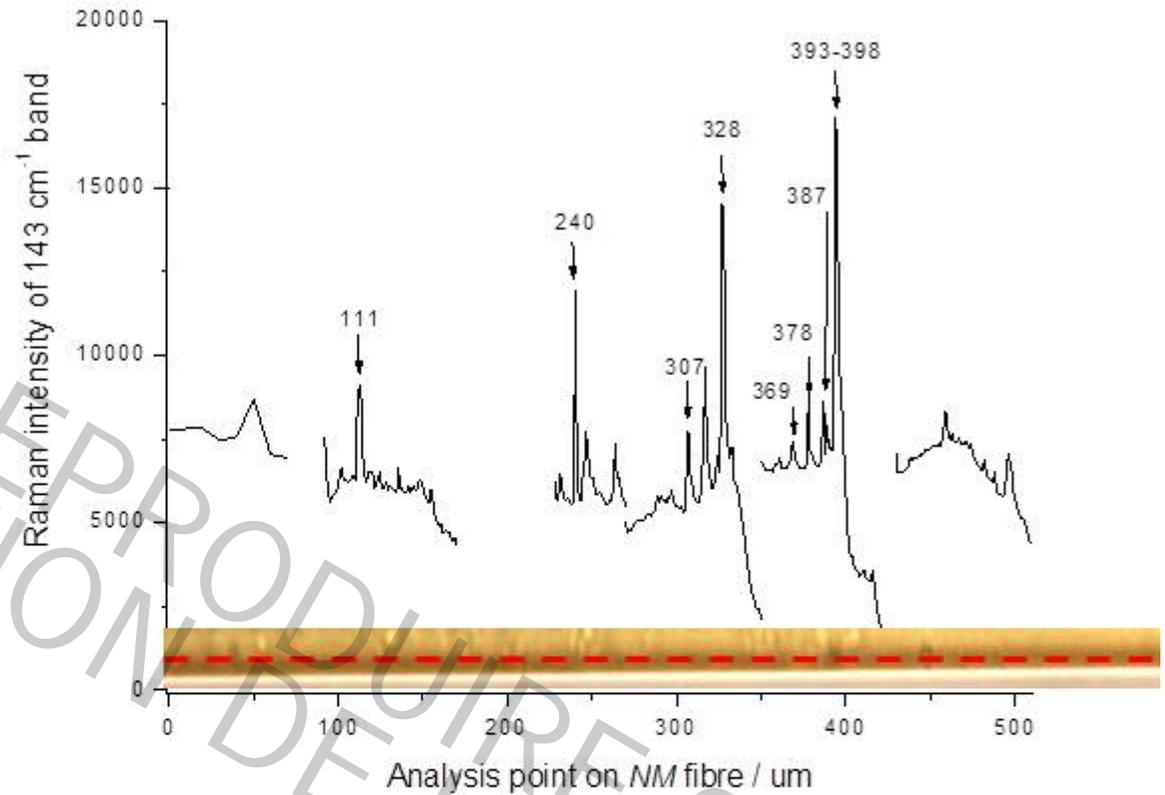
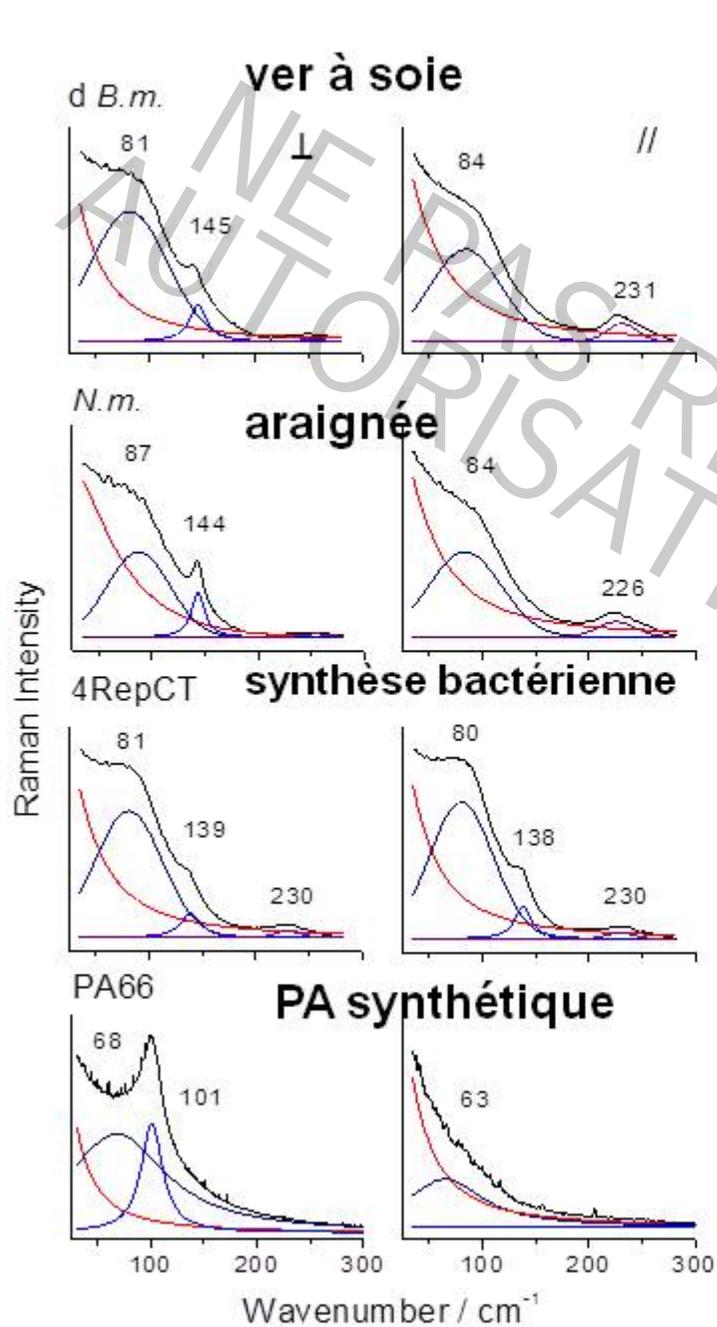
avec modes de réseaux
« longue distance »

Ordre & structure : polarisation / axialité

> 3600sec

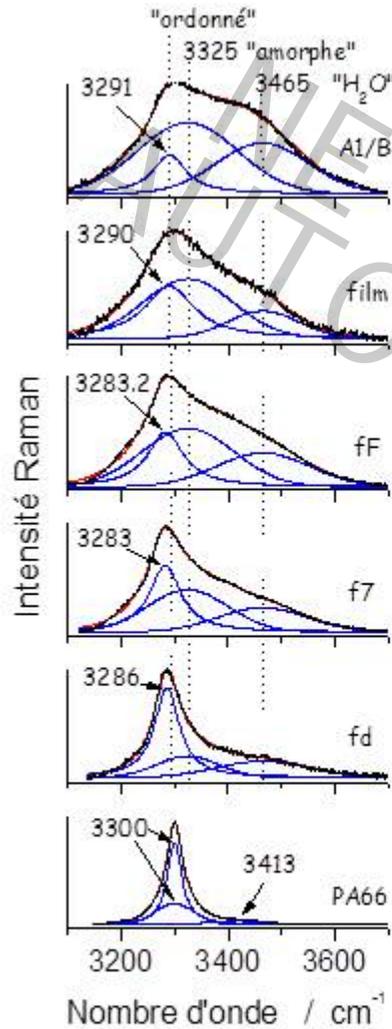


Ordre & structure : modes de réseau, ordre longue distance



« points d'ordre 5 »
 Variabilité de la
 Structure 20 à 100 μm

Ordre & structure : ordre local modes localisés NH liaison H



Raman

Glande

Film
régénéré

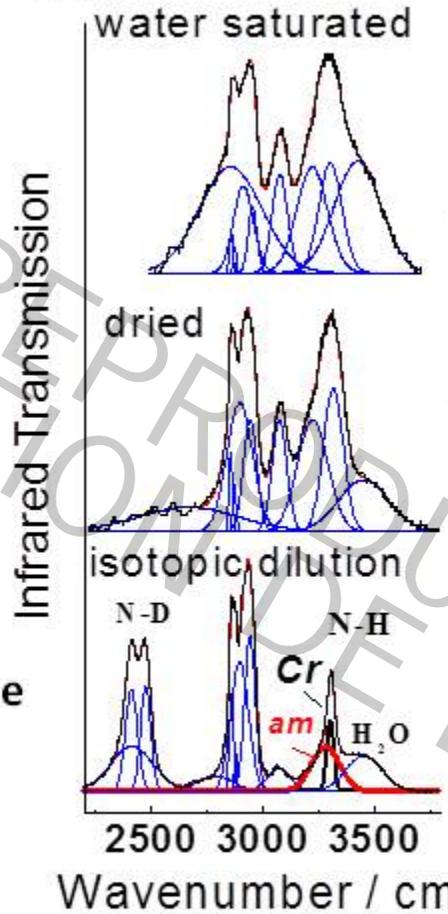
Fibre fraîche

Fibre 7 jours

Fibre décreusée

PA66

PA66

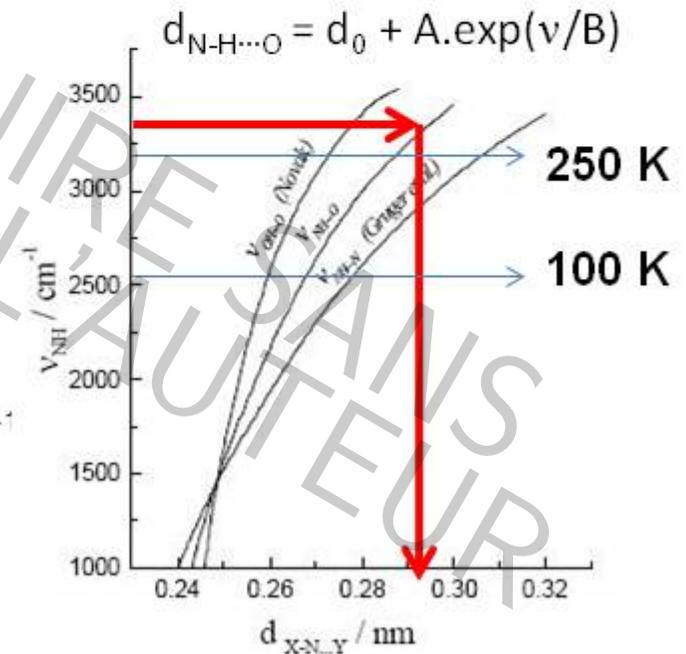


IR : dilution isotopique H/D
indispensable

pas de liaison H !!!!

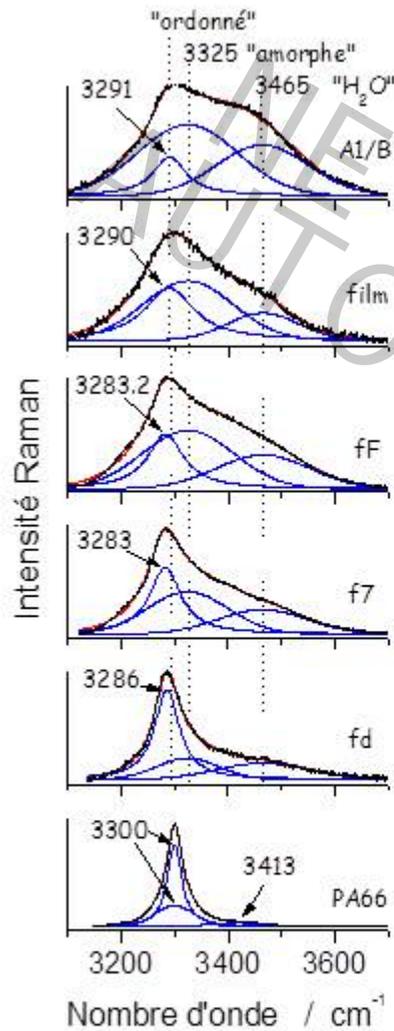
mode fin Lorentzien : ordonné
mode large : désordre & cristallinité
+ H₂O

Distance N-H ... X
calculable à partir de corrélation



Gruger et al
J. Mol. Struct. 328 (1995) 153-167

Ordre & structure : ordre local modes localisés NH liaison H



Glande

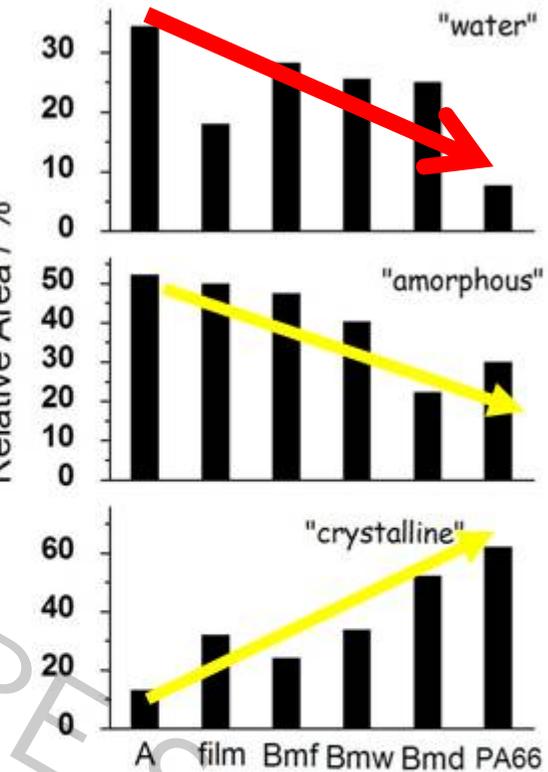
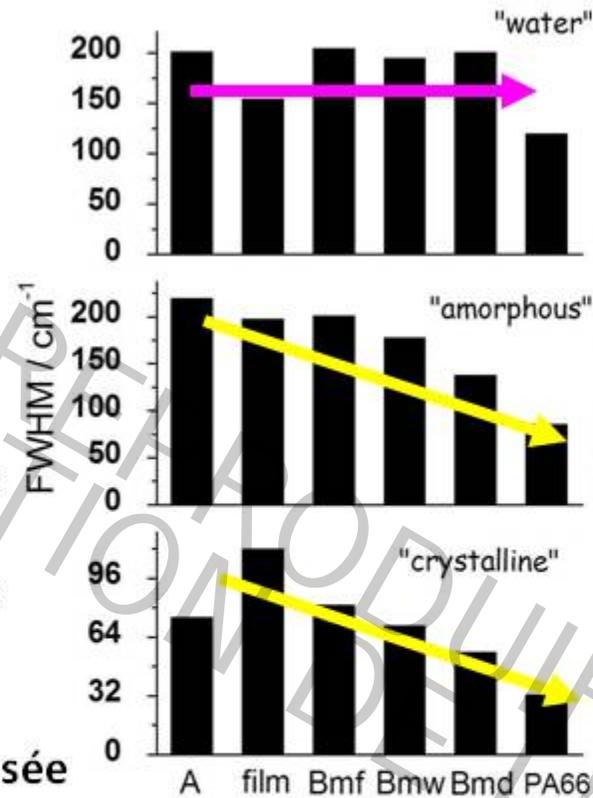
Film régénéré

Fibre fraîche

Fibre 7 jours

Fibre décreusée

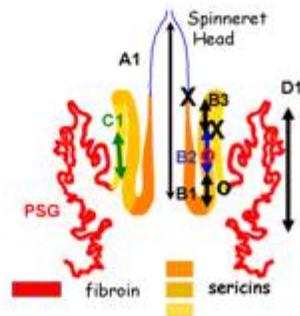
PA66



corrélation eau-désordre
histoire hydrique

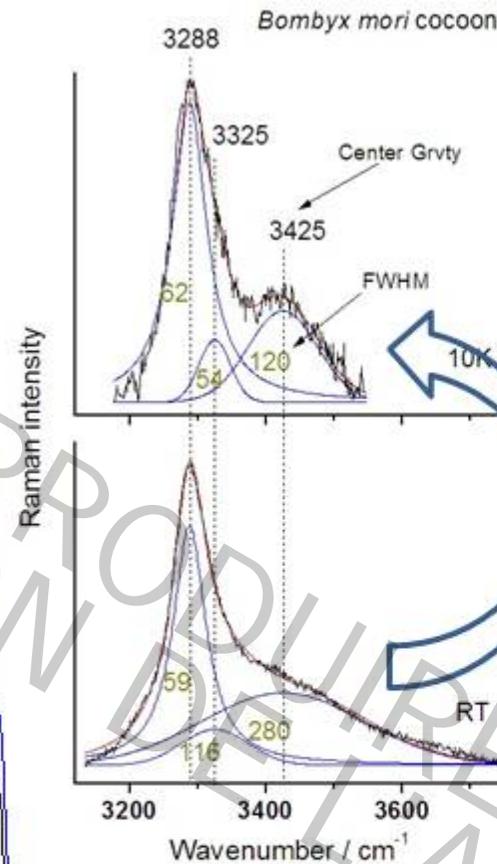
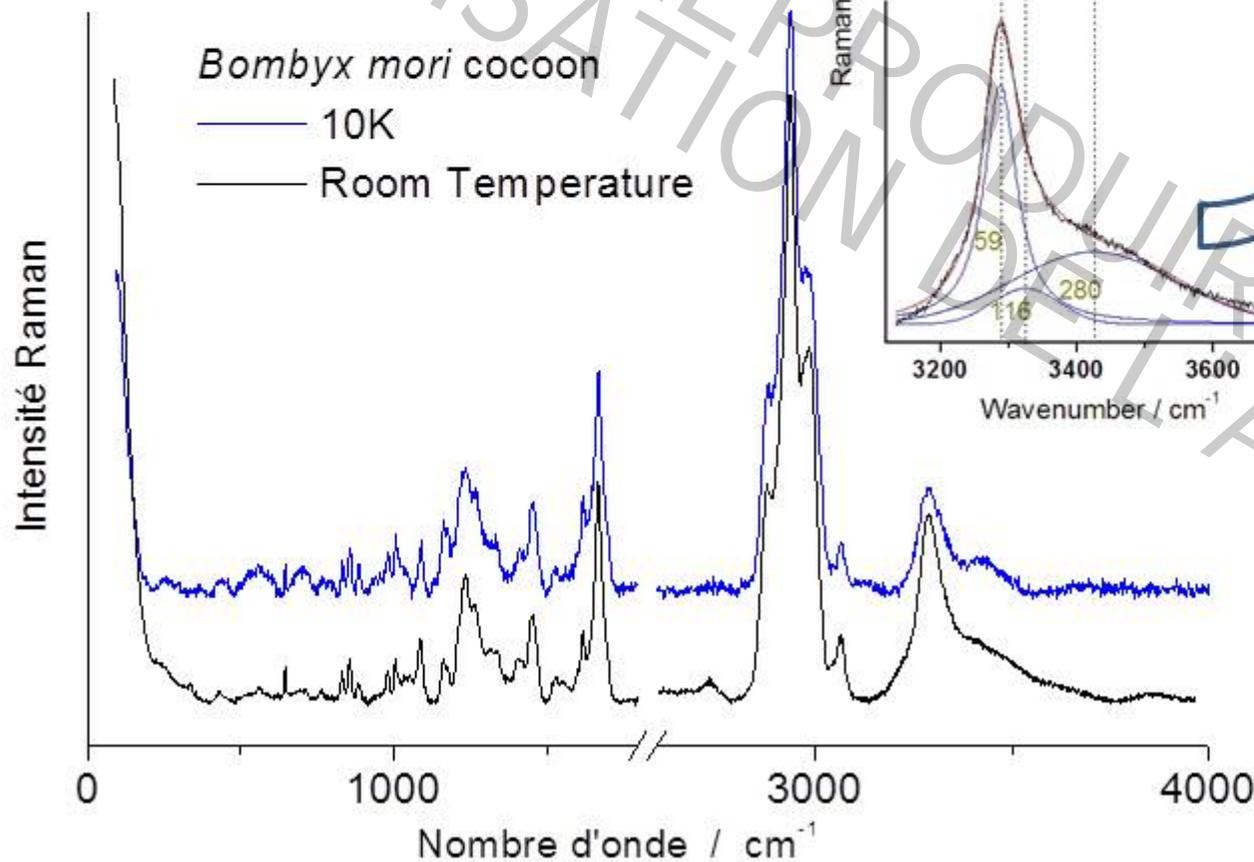
L'ordre augmente avec l'âge

y compris dans zones désordonnées
mais reste << PA66



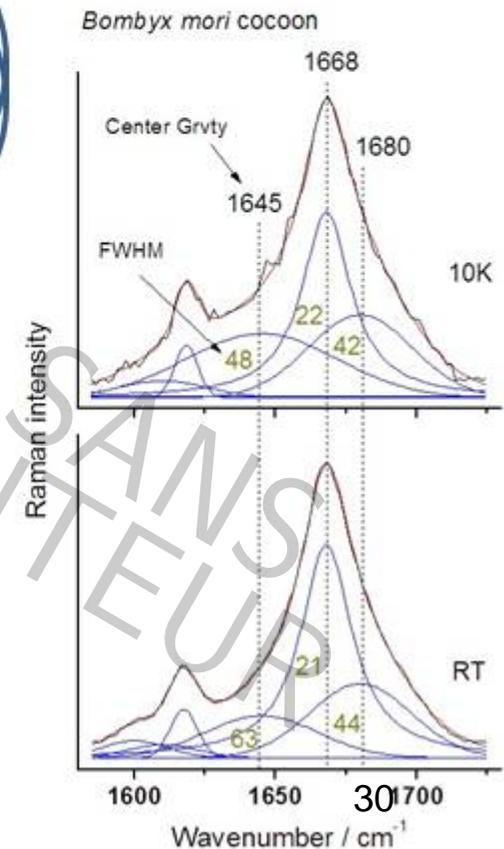
Ordre & structure : ordre local modes localisés NH liaison H

Comparaison 300K – 10K
Confirmation :
pas de liaison H!!!!

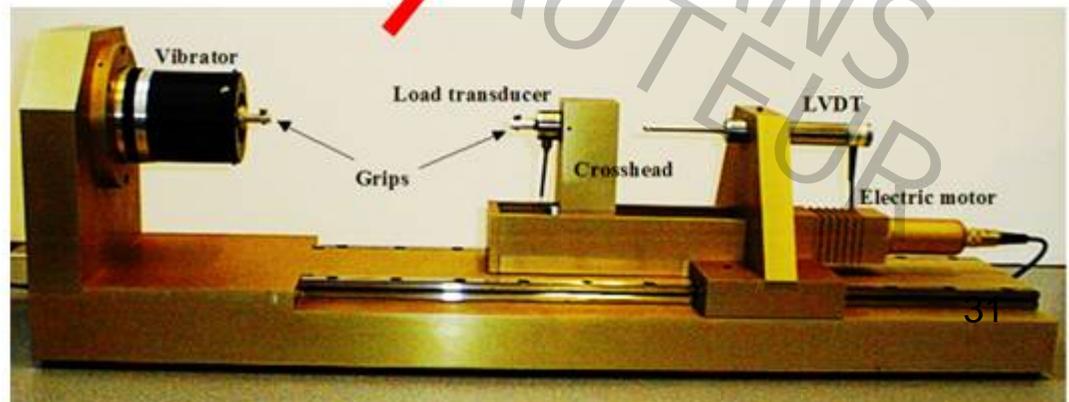
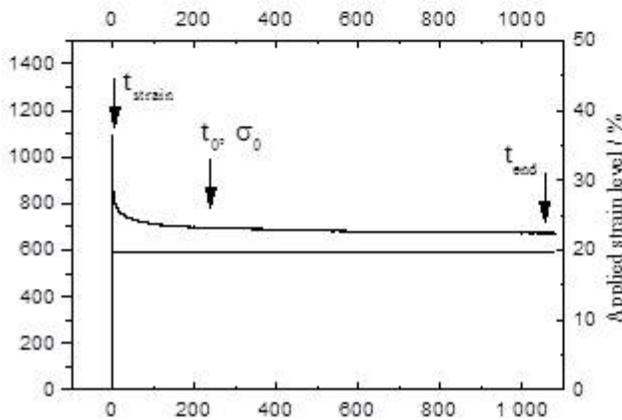
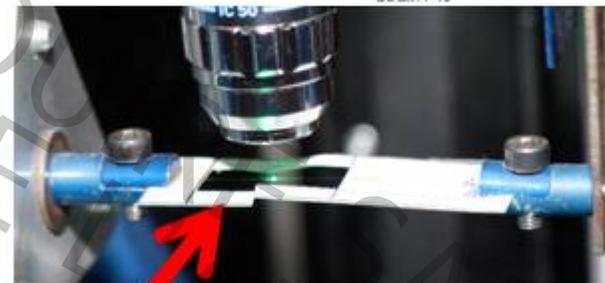
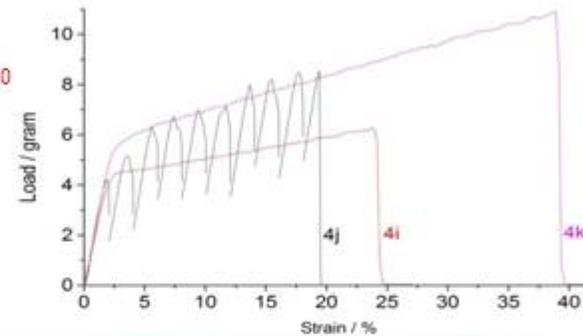
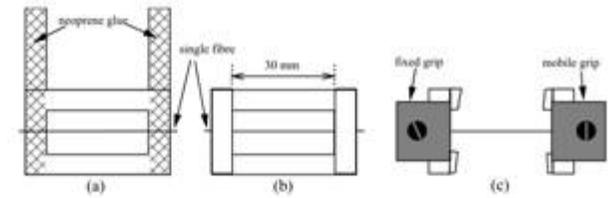
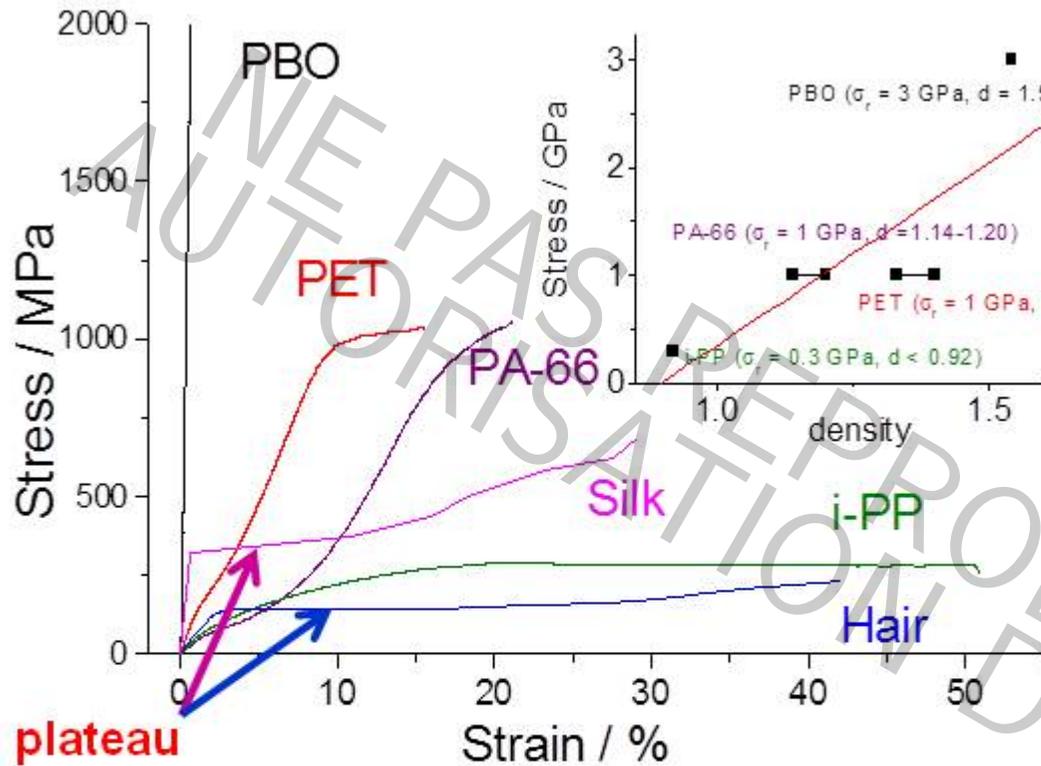


$\nu \text{H}_2\text{O}$:
désordre dynamique

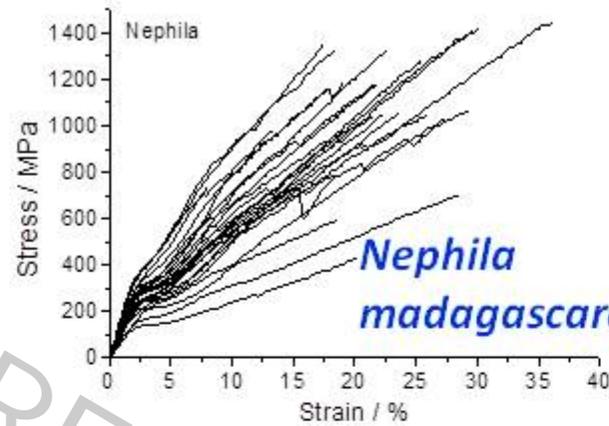
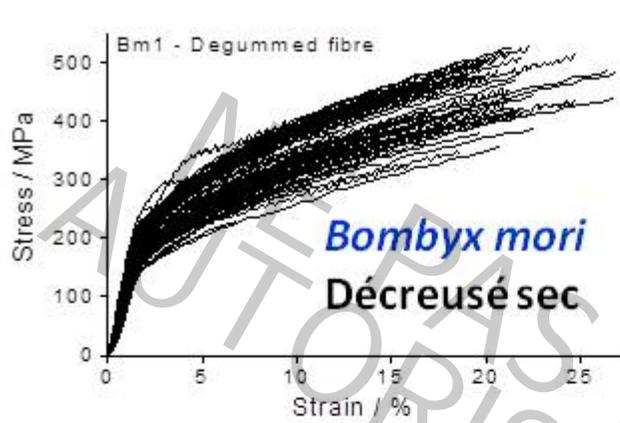
νNH & Amide I :
désordre statique



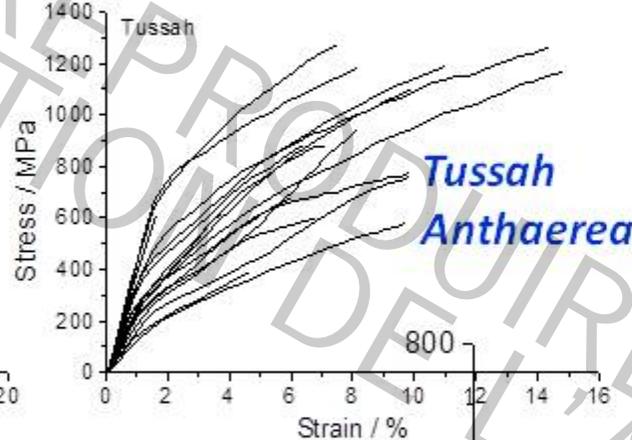
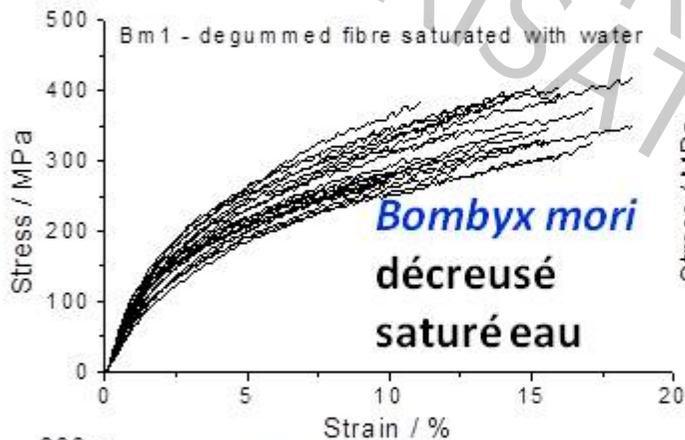
Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)



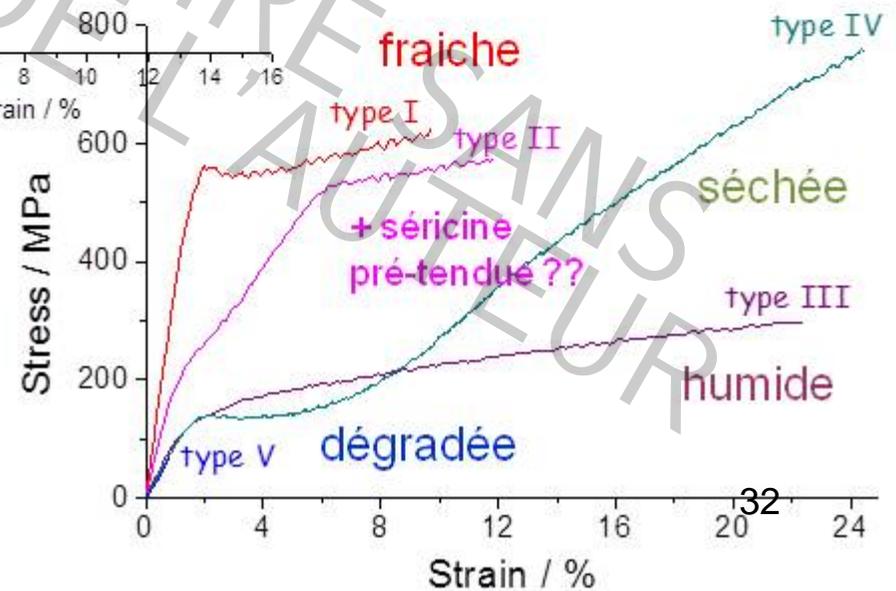
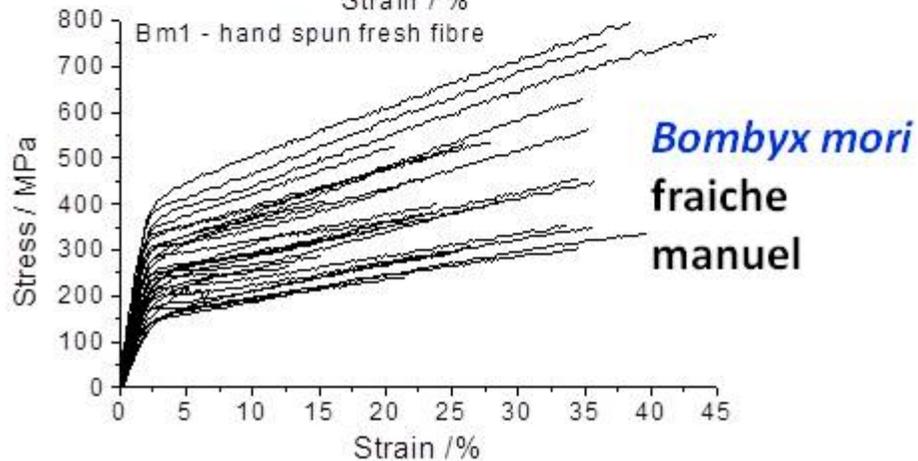
Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)



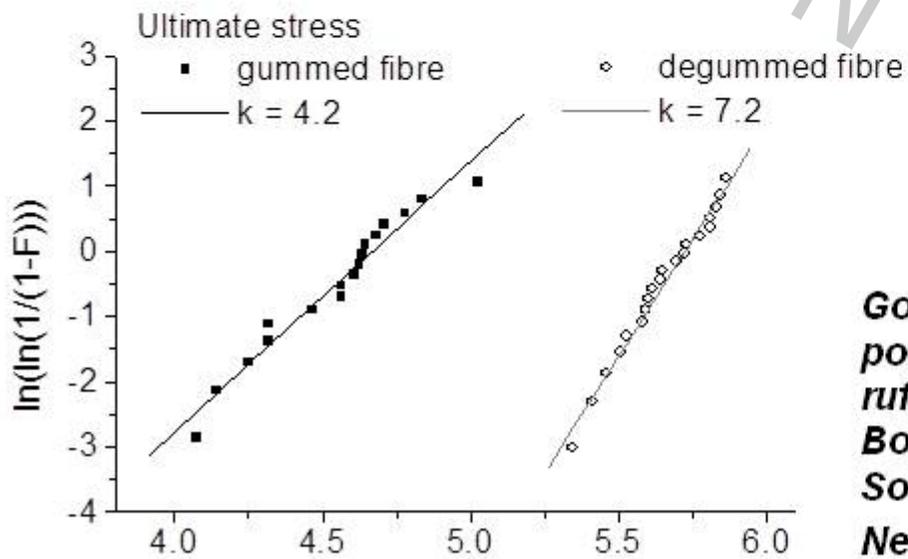
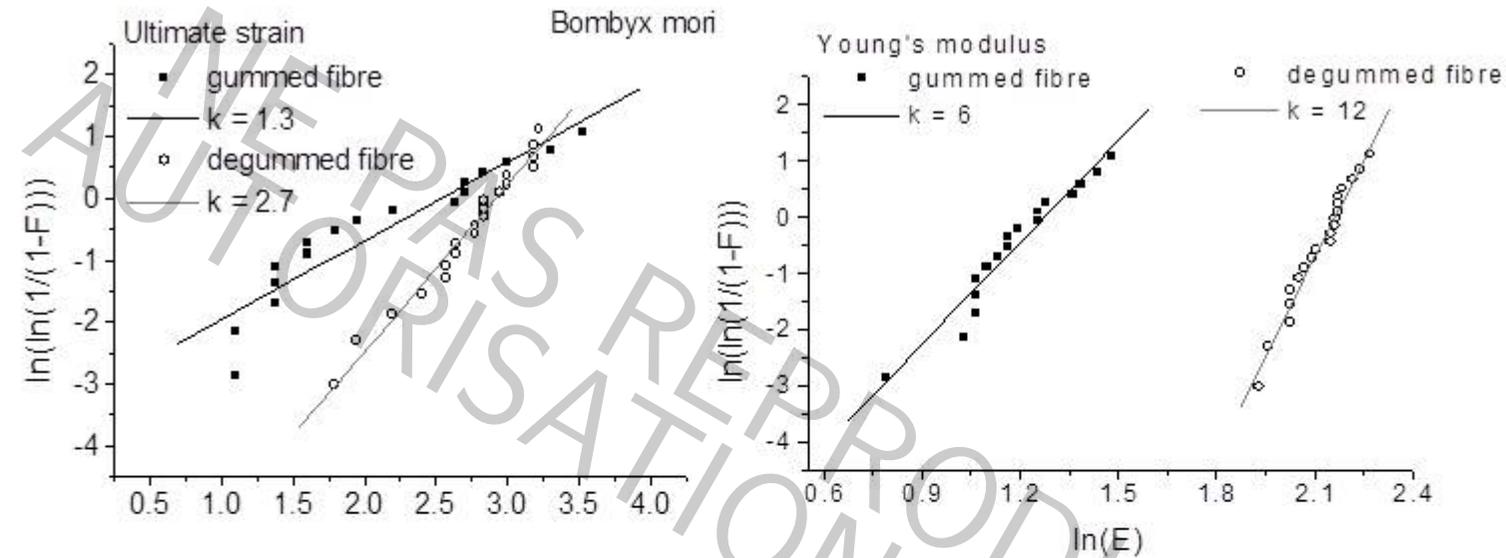
Variabilité intrinsèque
pas animal
(selon Vollrath et al. !!)



5 Types
quelque soit l'animal



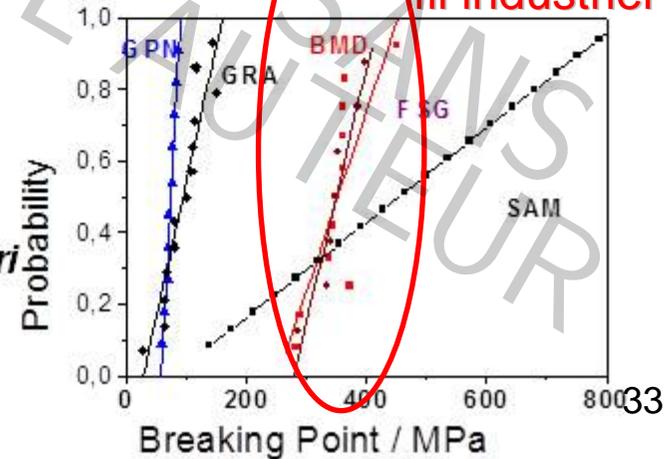
Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)



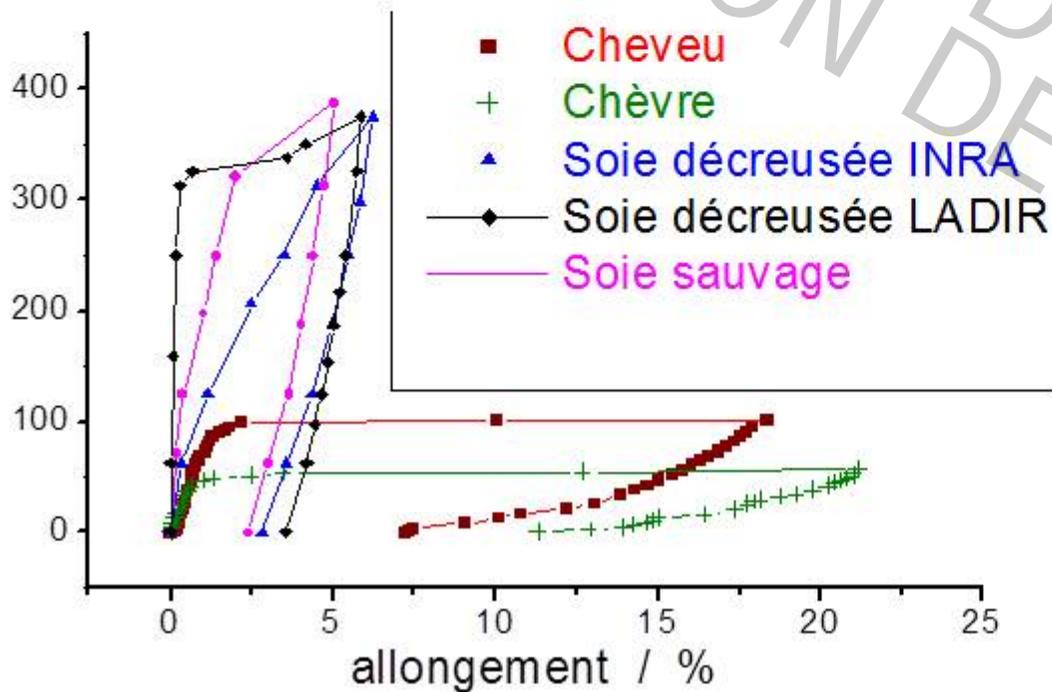
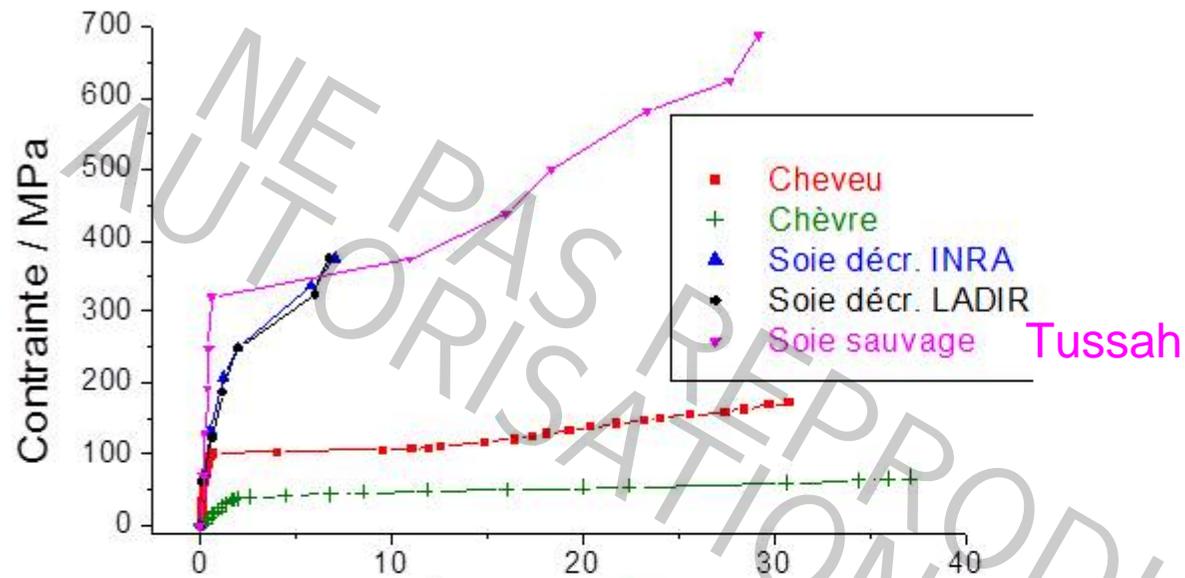
L'élimination de la séricine (décreusage) diminue la variabilité

sélection fil industriel

Gonometa postica & rufobrunea
Bombyx mori
Soie grège
Nephila m.



Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)

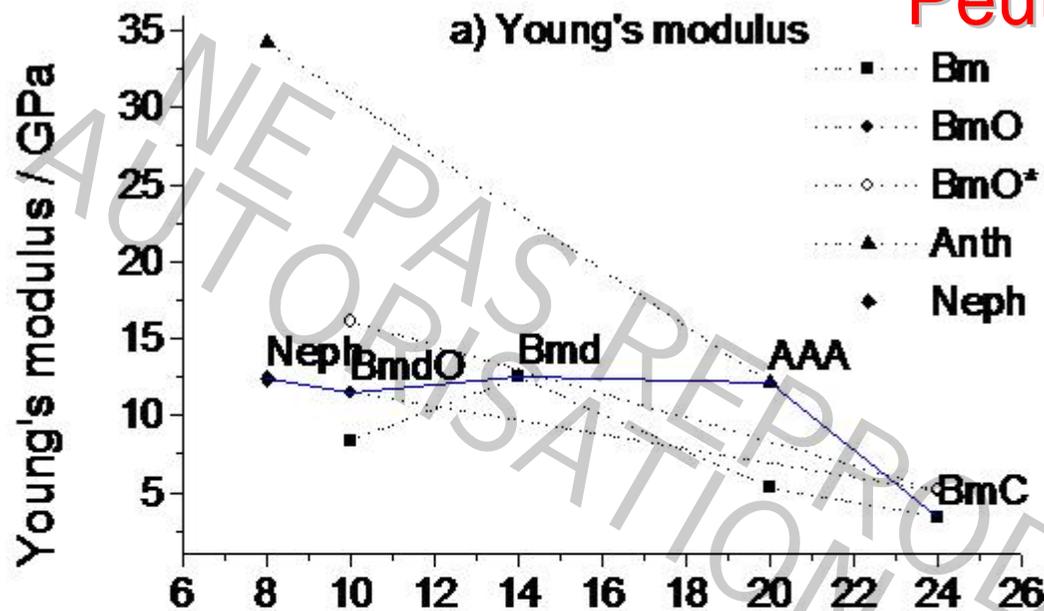


Ici relaxation rapide (minutes)
+ relaxation lente (jour, non montrée)

Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)

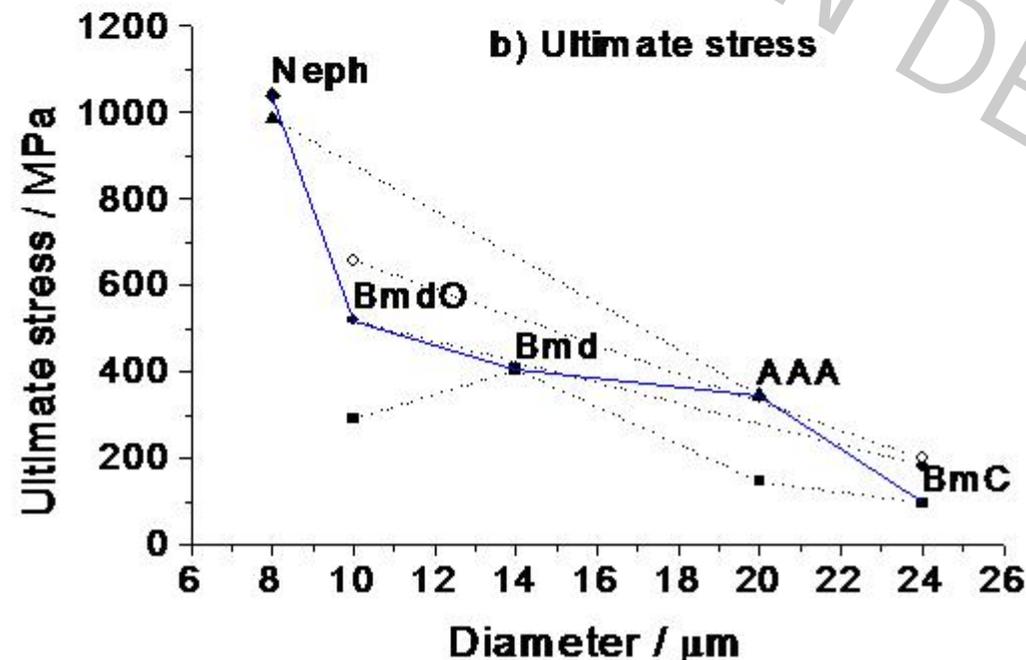
Oui
si mêmes
dimensions

Peut on comparer ?



Module d'Young
propriété intrinsèque
« de matériau »

Résistance mécanique :
propriété extrinsèque
« d'objet »



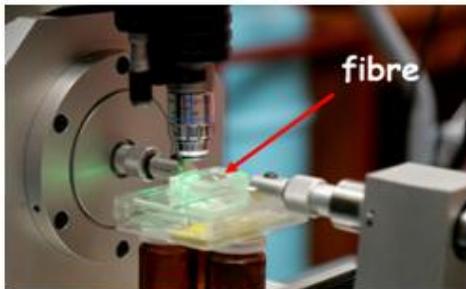
↔
maximale
quand le diamètre
diminue

⇒ limite
La liaison chimique

Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)

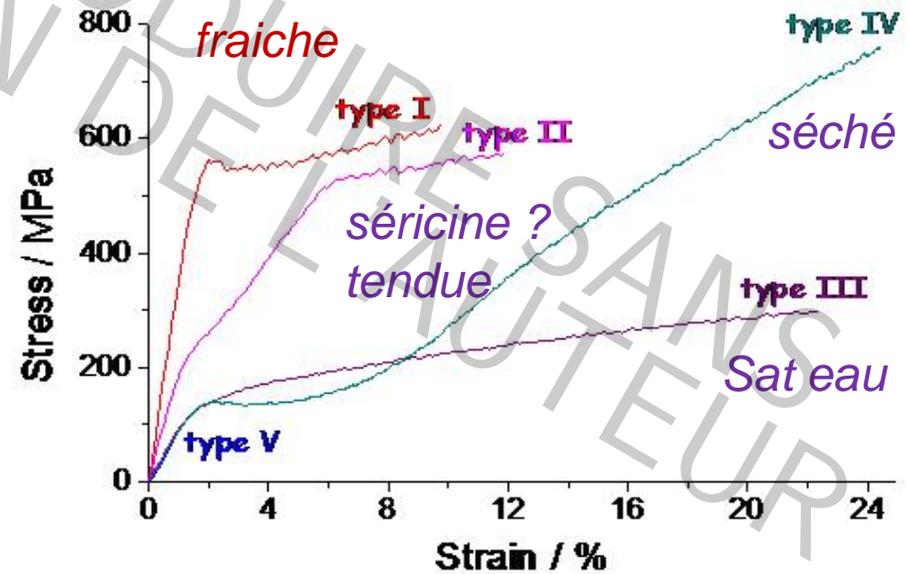
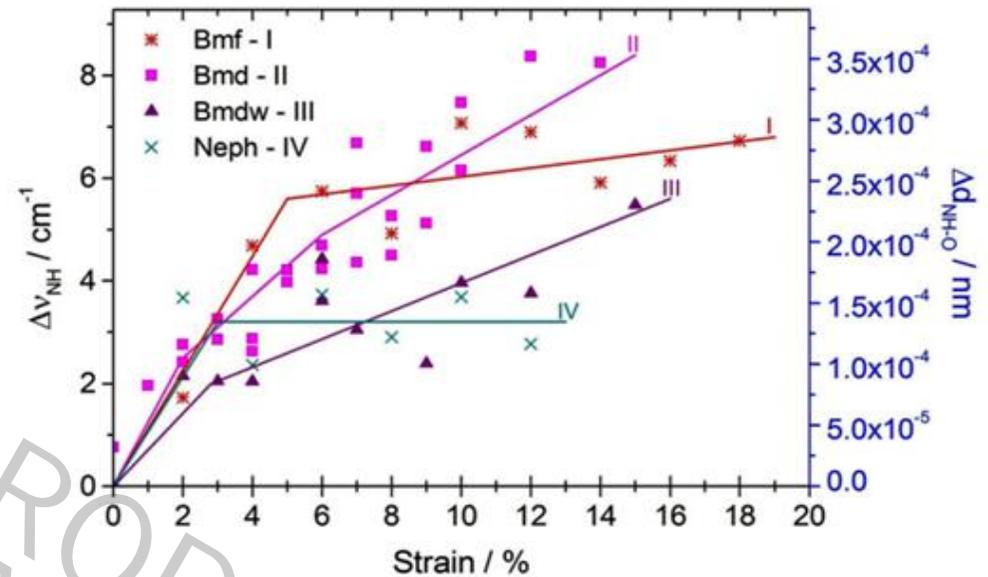
nanomécanique
 Décalage Raman
 5 Types

même comportement
 nano/macro

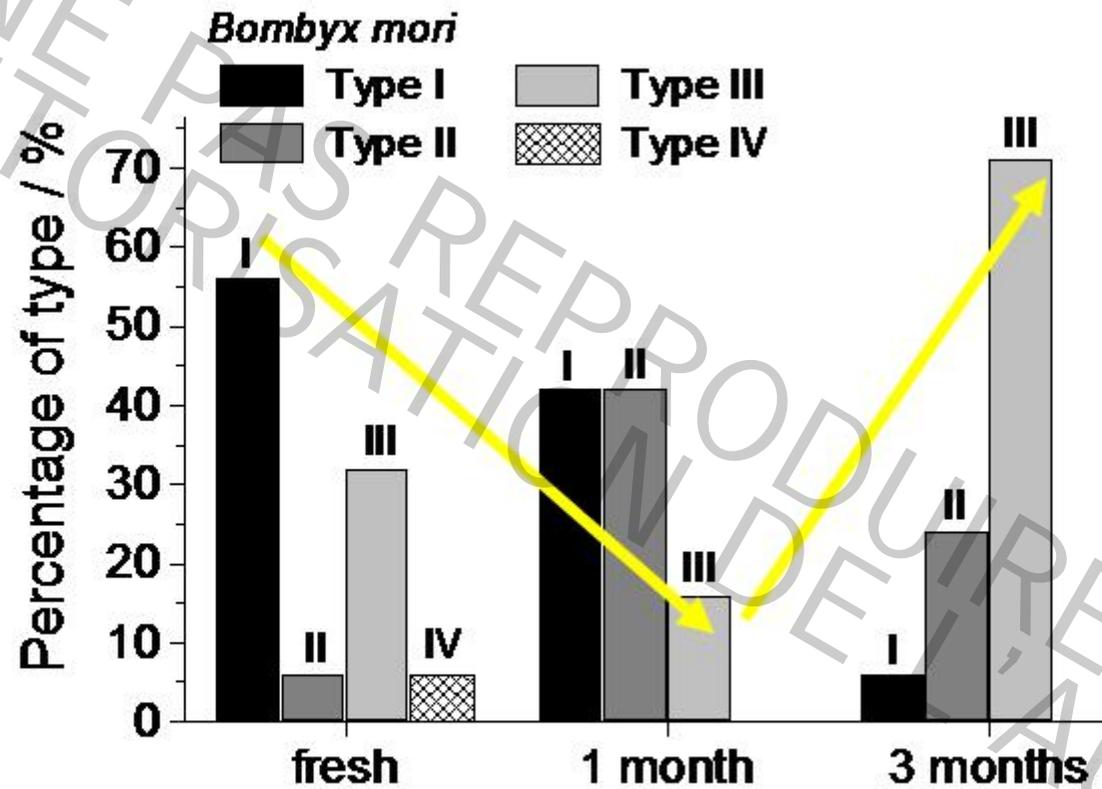


macroscopique
 fibre uniaxiale
 5 Types

L = 90mm => 3x30mm
 Si 2 extrêmes même type
 Central pour Raman

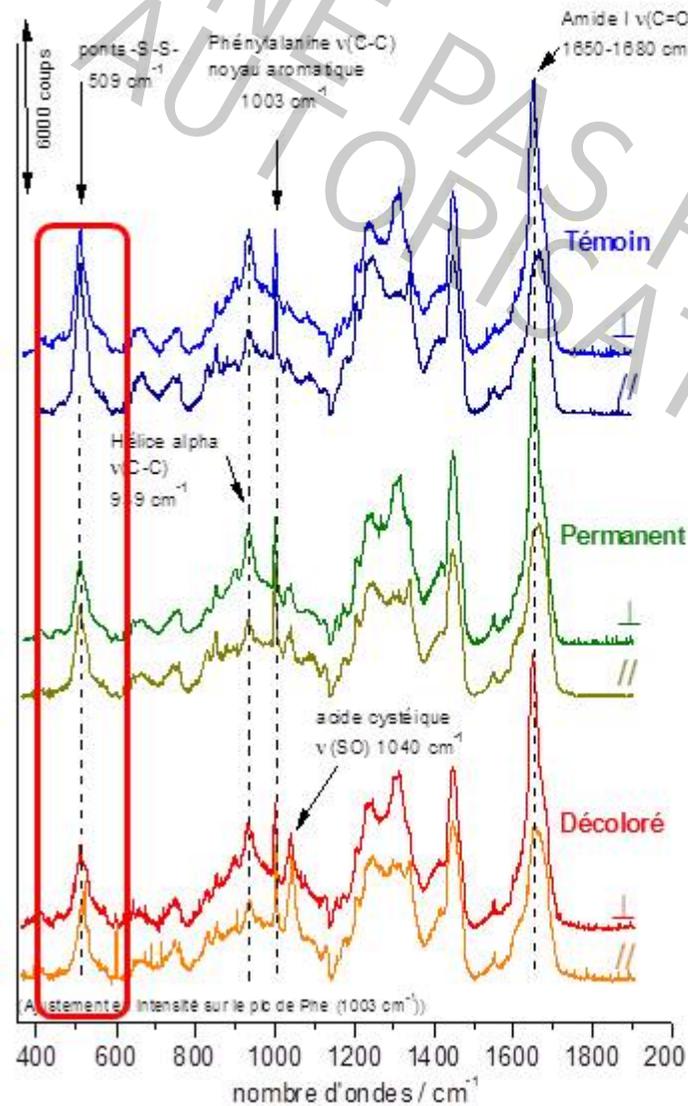


Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)

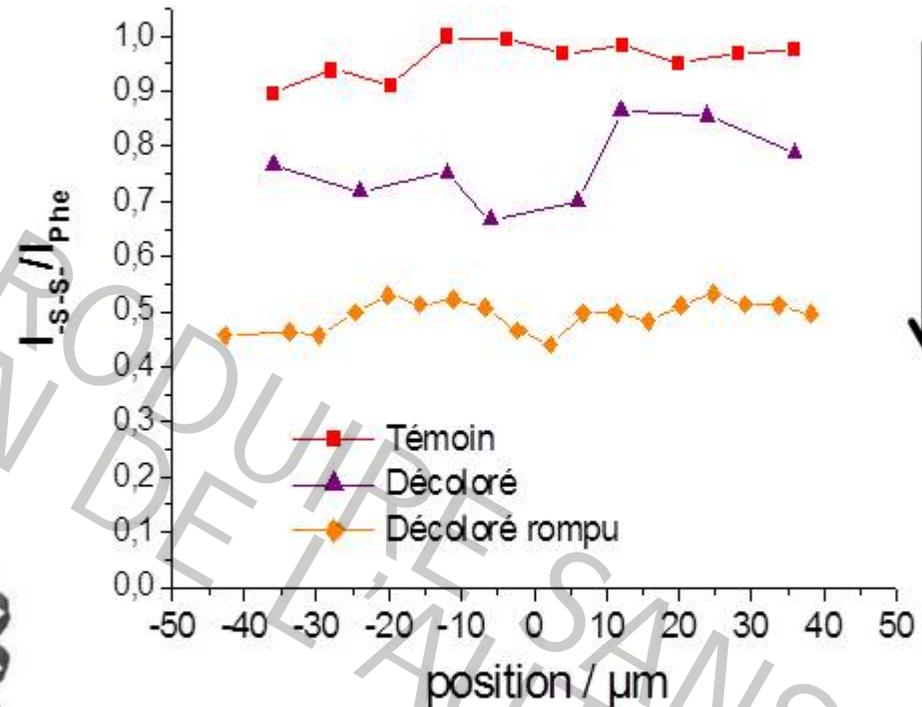


Propriétés mécaniques en traction : rôle des ponts S-S

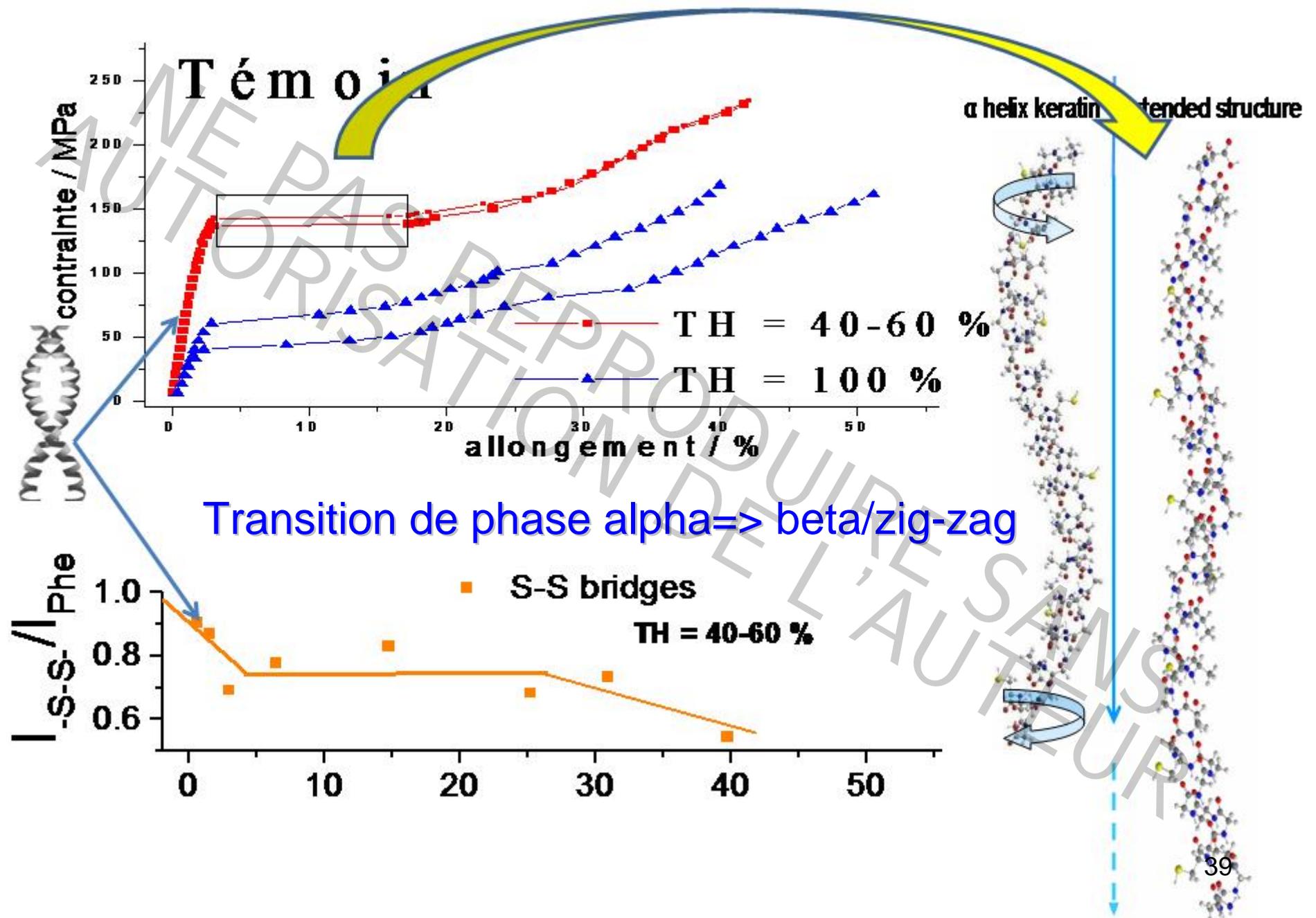
Attaque chimique: S-S => S S



Rupture des ponts S-S

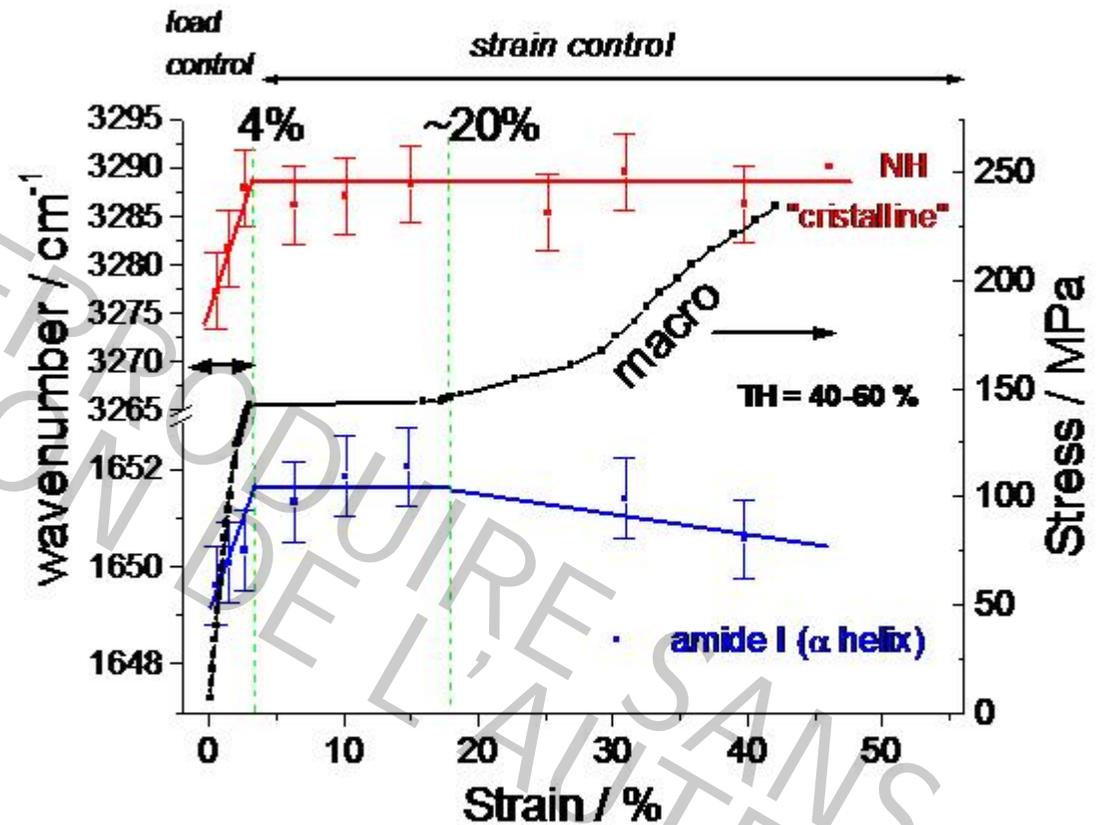
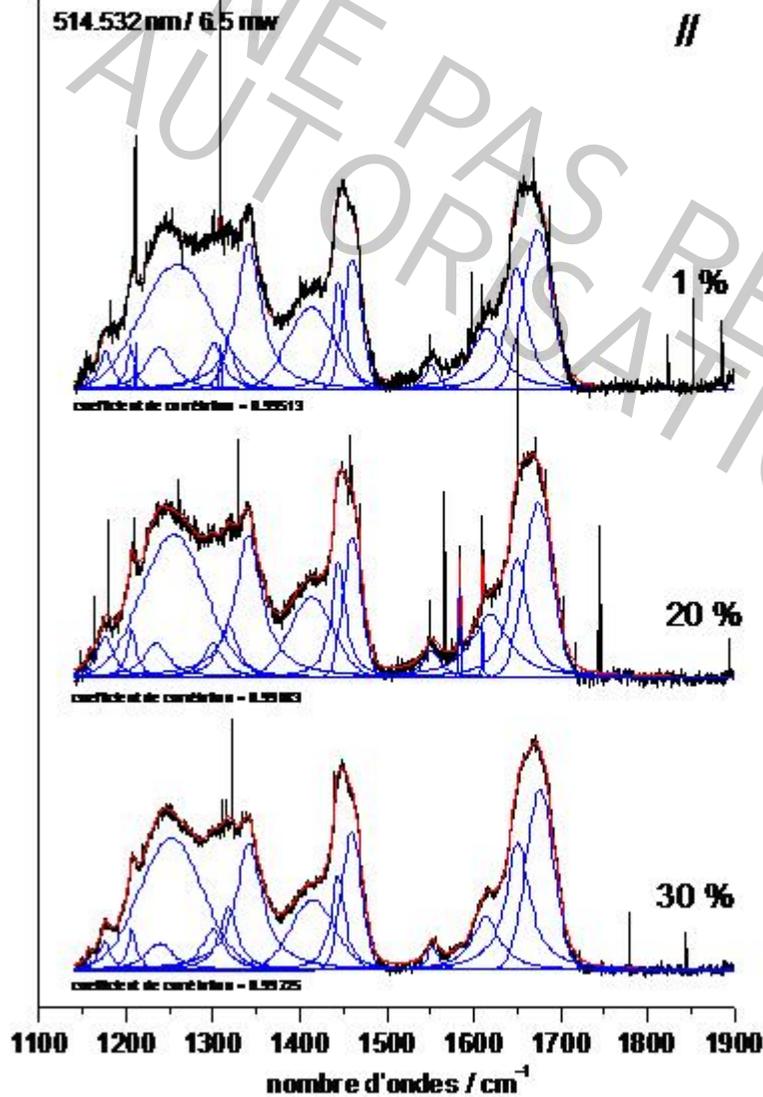


Propriétés mécaniques en traction (uniaxiale)



Propriétés mécaniques en traction

Décomposition de spectres raman de cheveux blancs "témoins" (cortex) en fonction de l'allongement



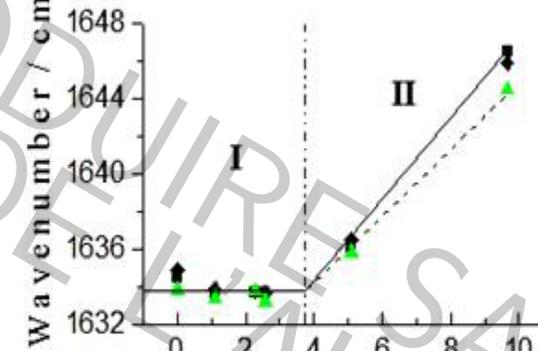
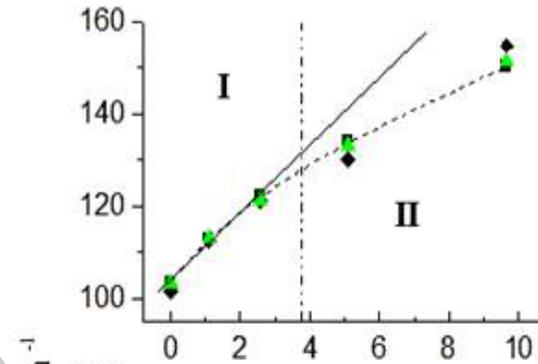
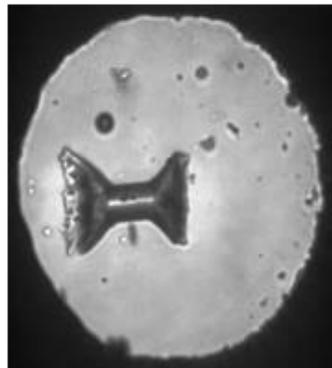
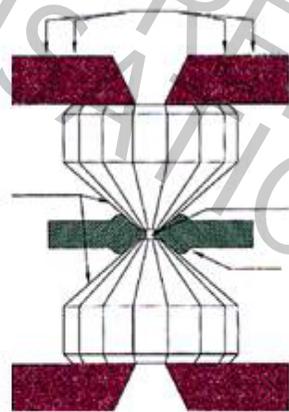
Idem pour PA66, PET, PP, Kevlar, PBO
seuils macro = seuils nano

Propriétés mécaniques en compression (hydrostatique)

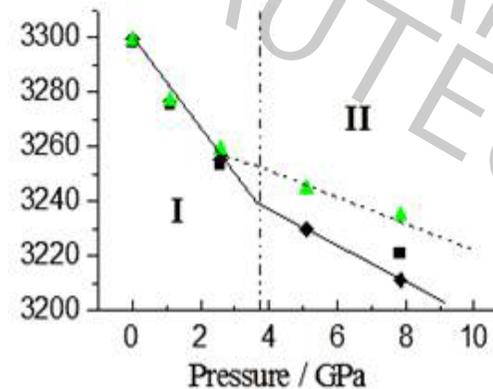
Appliquer une compression c'est difficile

- 2 méthodes : - courbure (1 coté en compression, l'autre en tension)
- ou hydrostatique (cellule diamant)

Pas de données, en cours



PA66

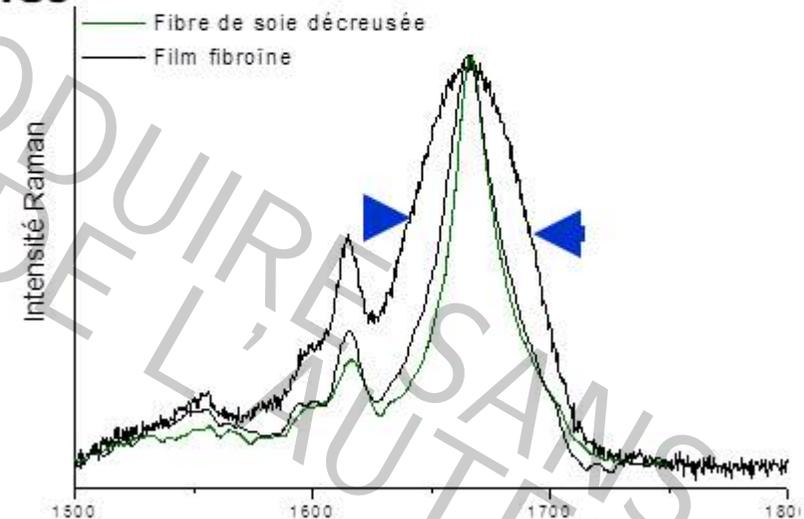


amorphe
ordonné

Conclusions : maitriser la variabilité

3 approches

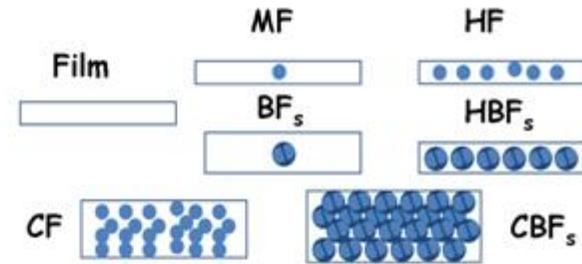
- 1) sélection génétique & élevage
- 2) soie régénérée : films, fibres (électro-spinning)
 - coupure/dégradation des chaînes
 - ↔ largeur des modes Raman
ici Amide I
 - largeur mi-hauteur



- 3) composites fibres dans matrice régénérée

Conclusions : maitriser la variabilité

Composites fibres dans matrice régénérée

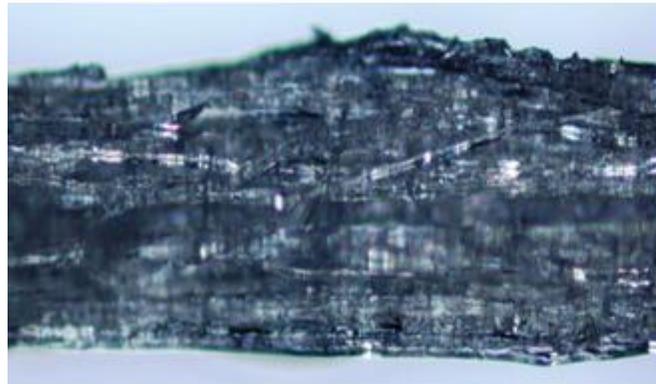


film

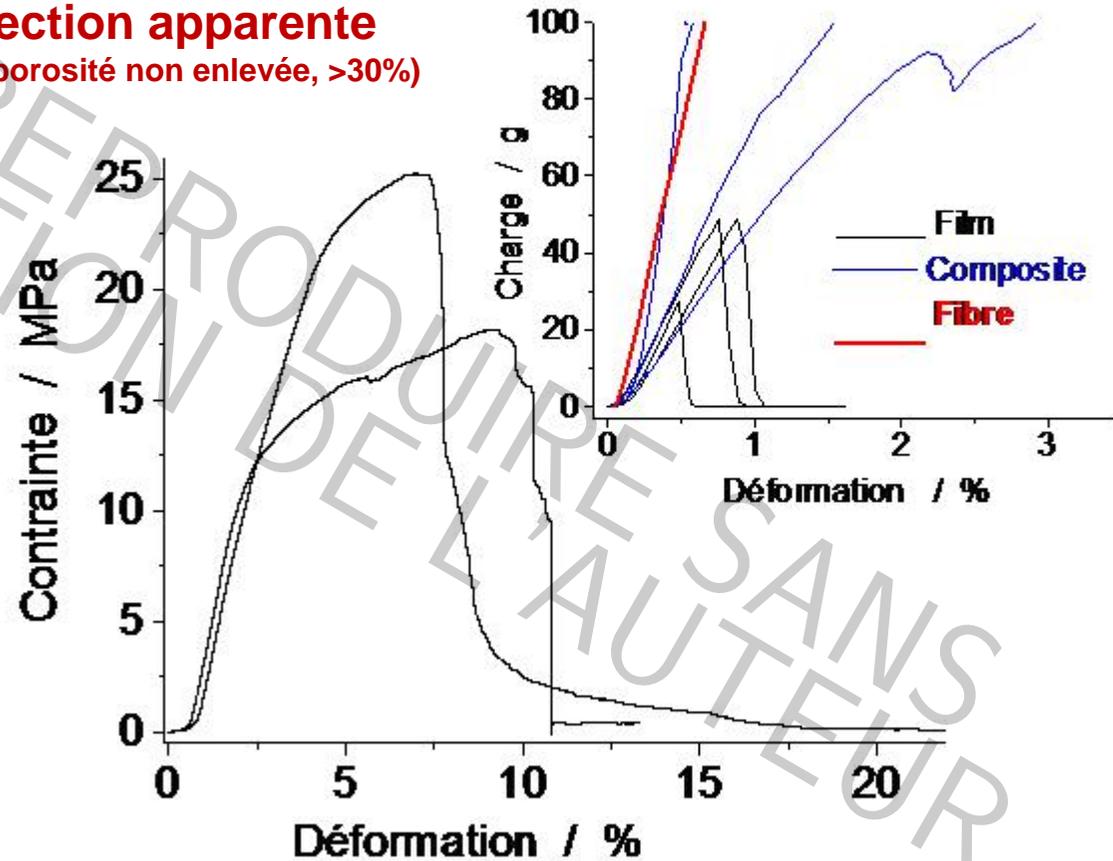
fibres



Section apparente
(porosité non enlevée, >30%)



Composite
fibre de soie &
matrice de soie



Films & fibres régénérés < 10% fibres naturelles
Composites > 10%

REMERCIEMENTS

Drs A. Bunsell, A. Marcellan, *Mines de Paris*
B. Mauchamp & G. Chavancy, USN, INRA

R. Paquin, M.-H. Limage, J. Herrera Ramirez,, J. Riand, L.C. Prinsloo,, H.M. Dinh, A. Tournié, C. Paris, G. Gouadec, V. Jauzein, A. Percot, S. Noinville

MM. G. Sagon, M. Lesage, S.E. Moukit, M. Dui Tan, A. Aidi-Mounsi, et
Mmes M. Hasine, S. Mili, S. Ben Fredj, M. Tiennot et M. Wojcieszak.
Ladir

ANR NANOSOIE

merci de votre attention