ADHÉSION ET ADHÉRENCE DU FIL D'ARAIGNÉE

Ce travail s'appuie et est la suite du travail réalisé précédemment par Corentin CHATELET et Julien MORICHAUD, 2019. La diffusion de ce travail est autorisée.

Généralités, histoire de l'adhésif

La soie d'araignée est un bio-polymère synthétisé par la quasi-totalité des 35000 espèces d'araignée, et est le résultat de 400 millions d'années d'évolution [1]. La soie de l'araignée est utilisée essentiellement dans le but de fabriquer des toiles pour chasser et piéger les insectes. La soie est donc très adhésive mais aussi flexible, légère, biodégradable et présente une résistance hors du commun, supérieure à celle de l'acier (un fil d'araignée de 1 à 2 mm supporterait un poids de 65kg). Avec autant de propriétés exceptionnelles, il n'est pas étonnant que les scientifiques s'intéressent autant à cette soie d'araignée et cherchent à pouvoir la produire à l'échelle industrielle.

La soie est connue depuis l'antiquité [1], fortement utilisée par la Chine dans le commerce de la soie. Cependant seule la soie des vers à soie est produite en grande quantité dans le but de confectionner des vêtements. Il reste, aujourd'hui encore, très difficile de recréer de la soie d'araignée artificielle avec les mêmes propriétés et la même qualité que celle naturelle mais il est encore plus difficile de confectionner à l'échelle industrielle de la soie d'araignée naturelle.

Figure 1: Toile d'araignée
Image libre de droit par PublicDomainPictures de Pixabay

Les araignées peuvent générer jusqu'à 7 types de soie différentes [2], mais la soie appelée fil de trame a été la plus étudiée. Ce type de toile est utilisé dans le cadre et les rayons de la toile comme le fil de suspension.

Table des Matières

Chimie et rhéologie de l'adhésif 2

Composition et structure 3

Théorie de l'adhésion 5

Mesure de l'adhérence 7

Comparaison de l'adhérence par rapport à d'autres colles et sur différents substrats 8

Applications / utilité de l'adhésif 9

Références bibliographique 11

Chimie et rhéologie de l'adhésif

La soie d'araignée est constituée de protéines fibreuses elles-mêmes constituées d'acides aminés.

Les acides aminés sont des molécules comprenant des liaisons amides particulièrement fortes (~ 600 kJ.mol-1) [3].

Figure 2 : Formules semi-développées d'acides aminés fréquents dans la composition de la soie.

C'est un enchaînement de divers acides aminés qui constituent les protéines. Les protéines sont synthétisées par la transcription de l'ADN en acide ribonucléique (ARN). La séquence encodée dans l'ARN est ensuite traduite en séquence de protéines et donc d'acide aminé.

Il y a 4 niveaux de structures pour décrire les protéines [3]. Le premier niveau de structure est l'ordre des différents acides aminés directement contrôlée par la séquence ADN de l'araignée. Le second niveau de structure est la conformation des protéines, le repliement local de la protéine dû aux interactions faibles entre les acides aminées de la chaîne. Elle est engendrée par la rotation énergétiquement favorable de certaines liaisons. Dans le cas de la soie, les séquences d'acide aminées sont plutôt courtes et majoritairement hydrophobes.

Figure 3 : De l'acide aminé à la protéine

Les acides aminés constituant le fil d'araignée sont la glycine (44%), l'alanine (29%) et la sérine (12%) [3].

Les structures tertiaires (repliement d'une chaîne protéique dans l'espace) et quaternaires (assemblage d'unités protéiques) correspondent à la description de l'organisation à longue distance.

Pour la conception des soies, les protéines des fils sont stockées sous forme aqueuse dans un « sac » et sont transformées en fil insoluble dans la troisième branche du conduit par

divers processus comme la diminution du pH, l'alignement des fibres et les formes de cisaillement. [1].

Figure 4 : Conception d'un fil d'araignée libre de droit par [15]

Concernant la rhéologie de la soie d'araignée (c'est-à-dire la déformation et l'écoulement de la matière sous l'influence d'une contrainte appliquée), elle présente le comportement d'un fluide non newtonien, c'est un liquide dont la viscosité change lorsqu'une contrainte mécanique lui est appliqué et devient plus ou moins liquide ou plus ou moins solide, sa déformation n'est donc pas proportionnelle en fonction de la contrainte appliqué. Dans le cas de la soie d'araignée, la viscosité augmente lorsque la contrainte augmente, c'est donc un caractère rhéoépaississant. C'est ce caractère rhéoépaississant qui permet à l'araignée de tisser sa toile; la soie d'araignée liquide dans les glandes se transforme en un fil de soie solide et élastique grâce à une pression de la part de l'araignée lorsqu'elle "tisse sa toile".

Composition et structure

La soie d'araignée présente d'excellentes propriétés mécaniques; ces qualités exceptionnelles proviennent de sa structure et de sa composition. Les diverses recherches menées par les scientifiques permettent aujourd'hui de comprendre la structure de la soie d'araignée, permettant d'expliquer la nature si exceptionnelle de ce matériau.

Rappelons que la soie d'araignée est constituée de protéines; protéines elles-mêmes constituées d'acides aminés. Comme vu précédemment, les acides aminés constituant le fil d'araignée sont la glycine (44%), l'alanine (29%) et la sérine (12%), l'enchaînement de ces acides aminés forme une chaîne. Chaque acide aminé est constitué, d'une part, d'une partie acide (R-COOH) et d'autre part d'une partie amine (-NH), il y a donc des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogènes et les atomes de carbone C, oxygène O et azote N mais il y a aussi des interactions de Van der Waal entre les acides aminés dans une même chaîne et entre les différentes chaînes.

Ces interactions conduisent à 2 types de structures distinctes, décrivant **une structure amorphe et cristalline [10]**.

La formation de spirales à la manière d'un ressort appelées **<u>hélices alpha (α)</u>**, qui correspond à un enroulement régulier de la chaîne d'acides aminés sur elle-même. Cette configuration en forme de ressort confère la flexibilité et l'élasticité à la soie d'araignée, c'est la composante amorphe de la soie d'araignée.

Figure 5: Organisation des chaînes en hélice α

La formation d'un feuillet de papier en accordéon appelé **<u>feuillet beta (β)</u>**. Ces feuillets peuvent se juxtaposer les uns sur les autres et former une structure dense, solide et organisée, maintenue par les liaisons hydrogènes entre feuillets. On appelle ces structures des cristallites beta, c'est la composante cristalline de la soie d'araignée et est responsable de la résistance, de la force et de la solidité de la fibre.

Figure 6: Organisation des chaînes en feuillet β

La soie d'araignée est au final une alternance de zone amorphe et de zone cristalline, c'est-à-dire une alternance de ressorts et de cristallites. C'est de cette alternance de zones élastiques et de zones solides que découle les propriétés si particulières d'élasticité et de résistance des fils d'araignée.

Figure 7: Organisation de la fibre de soie d'araignée. Les feuillets β sont reliés entre eux par des chaînes d'hélices α.

Théorie de l'adhésion

Il existe deux sortes de fils d'araignée de capture [4]. Le premier type est la soie cribellée, produite que par des araignées possédant un cribellate. Le second type de fil est produit par toutes les autres araignées c'est la soie visqueuse. Pour le 2 cas, la théorie de l'adhésion mise en jeu est la théorie thermodynamique (aussi appelée théorie du mouillage). Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (liaisons de type Van der Waals et/ou hydrogènes) existant à l'interface et à un bon contact entre les deux surfaces. Ces liaisons intermoléculaires sont faibles et non dirigées. Il faut fournir une énergie suffisante pour rompre les interactions interatomiques et/ou intermoléculaires à l'interface.

1. Soie cribellée

La soie cribellée utilise l'adhésion à sec grâce aux interactions de Van Der Waals de nanofibres chargées électrostatiquement. En effet la soie cribellée est constituée de fibres de l'ordre du micron pour maintenir la structure (a), recouverts d'une multitude de nanofibres d'un rayon autour de 20 nm. Ces nanofibres sont dissociables en 2 catégories: les lisses (b) et ceux avec de nodules (noeuds) (c). Les lisses ne sont pas affectés par l'humidité et adhèrent principalement grâce aux interactions de Van Der Waals alors que ceux avec des nodules ont une meilleure adhésion à forte humidité et utilisent principalement les forces capillaires (fibre hygroscopique) [9].

Figure 8: Schéma d'un fil de soie cribellée observé en microscopie électronique [9].

La surface de ces fils est composée de milliers de nanofibres. Ces nanofibres peuvent être soit avec des nodules ou pas.

2. Soie visqueuse

La soie visqueuse utilise une adhérence humide et supporte de minuscules gouttelettes de colle (50 µm). Lors de la formation de la soie humide, l'araignée dépose trois éléments sous forme d'un cylindre ; au centre le filetage axial qui permet la résistance du fil (3), autour de la colle glycoprotéinée transparente (2) et enfin le tout recouvert d'un lubrifiant visqueux (1). Après la formation de la soie, les deux couches externes se ségrègent en gouttelettes dont l'espacement varie en fonction de l'humidité de l'environnement et de la proportion de chaque élément (cf figure 9) [9].

Figure 9: Schéma d'un fil de soie visqueuse. La figure montre un schéma du modèle des 3 phases des gouttelettes de colle. [9]

Les gouttelettes sur la soie de capture contiennent différentes molécules qui augmentent ses performances. Les sels acides comme le dihydrogénophosphate de potassium libèrent des protons en solution aqueuse, ce qui donne un pH d'environ 4, rendant la soie acide et la protégeant ainsi des champignons et bactéries. Les gouttelettes contiennent une concentration élevée du neurotransmetteur GABA, qui leur confère des propriétés hygroscopiques et les stabilise contre l'évaporation en absorbant l'humidité de l'air [4]. De plus, l'adhésivité des gouttes varie avec l'humidité relative, ce qui aide à piéger différents types de proies de jour ou de nuit.

L'adhérence a plusieurs sources. La nature fluide de la gouttelette de colle fournit les propriétés adhésives. Ceci est dû aux forces capillaires dues au mince pont liquide reliant la fibre de soie et le solide en contact, par exemple les poils corporels des insectes. La principale source d'adhérence de la gouttelette de colle est son adhérence élastique. L'interception des proies est possible grâce à l'élasticité des fils de soie collante qui absorbent l'énergie cinétique de la proie percutant la toile. Les gouttelettes sont chargées de glycoprotéines entourées d'une solution aqueuse constituée de composés organiques et inorganiques (appelés " sels ") qui leur confèrent un comportement viscoélastique. Lorsque les gouttelettes de colle sont aplaties contre une surface, leurs protéines se condensent et se polymérisent pour fournir un ancrage, se comportant comme un solide viscoélastique [4].

L'extensibilité de la colle augmente avec l'humidité (figure 5). A faible humidité, la colle est complètement décollée de la surface, mais à humidité élevée, la colle reste à l'interface de contact après le décollage.

Figure 10: Modèle pour l'adhérence de la colle d'araignée sensible à l'humidité [4]

Mesure de l'adhérence

L'adhésion de la soie est non seulement impactée par les gouttes de colle ou le nanofibre mais aussi par la souplesse de l'ensemble. En effet l'adhésion visqueuse transfert plus de force au file axiale du à sa grande extensibilité que la criblée se rapprochant la théorie rhéologique (cf fig. 9). De plus, la soie cribellée génère de nombreux points d'adhésion du à sa multitude de fibres nanométriques (170/mm2) alors que la soie visqueuse en génère moins mais sur des points plus larges (30/mm2). Globalement aucune différence majeure est observée dans la valeur d'adhésion des deux soies [8].

Figure 11: Modèle pour l'adhérence de la colle d'araignée sensible à l'humidité [4]

1. Sur les gouttelettes

Des mesures d'adhérence ont été réalisées sur des gouttelettes de la soie visqueuse avec 3 différentes vitesses d'étirement. On peut observer un grand impact non linéaire de la vitesse, en effet plus la traction est rapide plus la force nécessaire pour une même élongation est grande. Ceci met en valeur les propriétés viscoélastiques de la goutte.

Figure 12 : Test d'adhérence de gouttelettes de soie d'araignée par un essai de traction [9].

Conditions d'essais (cf fig. 9) : Un fil est collé sur une lame de verre. Une goutte est repérée au microscope optique et une sonde en verre de 90 µm est appliquée dessus. Pour assurer le contact, la sonde est laissée quelques secondes puis est tirée avec une vitesse constante. La force nécessaire à la traction est enregistrée et présentée dans le graphe ci-dessus [9].

2. Sur la soie visqueuse

Les mesures d'adhérence des fils de capture sont faites sur 5 différentes espèces d'araignées [6]. Les habitats de ces espèces varient allant de sec à humide. Les mesures se

font en fonction de l'humidité (figure 6). Il a été observé à chaque fois une adhérence maximale de la colle aux niveaux d'humidité correspondant à son habitat naturel.

Figure 13 : Conditions d'essai de tests d'adhérence sur 5 espèces d'araignées [6]

Conditions d'essais : des fils individuels de soie ont été prélevés sur les toiles et collés sur des supports en carton. Ils sont mis en contact avec un morceau de verre. Un test de traction (selon la norme ASTM D638-02) permet de mesurer l'adhérence [7]. L'échantillon a d'abord été abaissé jusqu'à ce qu'il entre en contact avec le verre, puis pressé pour assurer un contact ferme avant d'être tiré [6].

Comparaison de l'adhérence par rapport à d'autres colles et sur différents substrats

On peut comparer l'adhérence de la soie d'araignée par rapport à des colles commerciales pour comparer l'efficacité de l'adhésif et aussi l'adhérence de l'adhésif sur différents substrats [11].

Figure 14 : Comparaison de l'adhérence de la soie d'araignée par rapport à d'autres colles et sur différents substrats [11]

Les mesures d'adhérence ont été faites par un test de traction (sur la machine de traction 250 N MTS Tytron 250 à une vitesse de 1.3 mm/min selon la Norme : ASTM D 638 [12]). On remarque

que la soie d'araignée présente de meilleures propriétés adhésives que les colles commerciales, ce qui nous montre une fois de plus l'importance pour les scientifiques de trouver un moyen de synthétiser en grande quantité la soie d'araignée, la soie d'araignée est un meilleur adhésif que les colles commerciales.
De plus, la soie d'araignée présente une bonne adhérence sur de nombreux substrats, la plupart des colles commerciales n'ont pas des propriétés adhésives toujours bonnes sur autant de substrats différents. Cela s'explique car la soie d'araignée présente un caractère amphiphile dû à la présence de zones amorphes et cristallines, cela lui donne la capacité d'interagir avec des surfaces variables aussi bien hydrophile ou hydrophobe.

Figure 15 : Interaction et association de la soie d'araignée selon la nature (hydrophile ou hydrophobe) de la surface du substrat. (Feuillets β en orange, hélices α en vert et rouge) [11]

Cependant il faut faire attention aux données relevées dans la publication, car il n'est pas précisé si les tests ont été effectués en utilisant des fibres de même diamètre ou en sollicitant des fibres et surface de même dimensions. Il peut y avoir une différence sur les valeurs obtenues lors d'un essai de traction ou de pelage si la surface mise en jeu n'est pas la même. Il convient donc d'être prudent vis -à -vis des données figurant dans le tableau de comparaison de la soie d'araignée et d'autres colles [6].

Applications / utilité de l'adhésif

Un équilibre entre la rigidité de la soie, la résistance et l'adhésivité de la colle est crucial pour conférer à la soie une adhérence supérieure, ainsi qu'une capacité d'absorption d'énergie et une solidité structurelle exceptionnelles. Les mécanismes révélés approfondissent notre compréhension des principes de fonctionnement de la soie d'araignée et suggèrent des lignes directrices pour la conception biomimétique des dispositifs d'adhésion et de capture inspirés par les araignées.

Cette colle d'araignée est unique en son genre, car son adhérence augmente en réponse à l'humidité, et pour certaines espèces, l'adhérence continue d'augmenter jusqu'à 100% d'humidité relative. C'est exactement le contraire de la façon dont les adhésifs synthétiques, comme ceux sur les pansements, agissent sur la peau humaine en réponse à une humidité plus élevée - dès que l'on transpire, ils s'enlèvent immédiatement. Cela pourrait mener à des « adhésifs intelligents », capables de fonctionner même dans des conditions d'humidité élevée [5]. Les fils d'araignée sont également recyclables en totalité.

D'autres applications seraient aussi envisageables à partir de fils d'araignée, on peut

évoquer la possibilité d'utiliser la colle naturelle des fils d'araignée et y déposer du carbone (provenant de nanotubes de carbones pulvérisés) et ainsi il y aura adhésion entre le fil d'araignée et le carbone. Cette adhésion va permettre le développement de fil d'araignée conducteur d'électricité et obtenir des fils mécaniquement et électriquement très performants. Une autre application vise à utiliser la colle et son affinité avec l'humidité pour créer des récupérateur d'eau en suspension dans l'air humide dans des régions arides et dans certaines applications industrielles pour retenir et éliminer les produits chimiques qui viendraient se condenser sur l'adhésif le long du fil [13].

Cependant, il est quasiment impossible de posséder de la toile d'araignée naturelle en grande quantité, tout simplement parce que ces insectes sont carnivores et s'entredévorent entre eux lorsqu'on les élève. Chaque espèce d'araignée nécessite aussi des conditions particulières d'élevages qui sont longues et coûteuses à mettre en place. Une solution alternative proposée par des scientifiques repose sur la transgénèse; on utilise des chèvres génétiquement modifiées c'est -à -dire dans lesquelles on a implanté le gène codant pour la production de soie d'araignée, qui produisent un lait très concentré en protéine responsable des particularités de la soie d'araignée. On peut avec cette méthode obtenir un lait contenant la protéine de soie, il ne reste plus qu'à filer ces protéines pour obtenir le fil. Cette méthode permet donc d'obtenir une plus grande quantité de soie d'araignée mais elle présente de nombreux désavantages comme le fait que la quantité de protéine produite dans le lait est aléatoire, il faut filtrer les protéines pour les séparer du lait, et la qualité finale du fil est inférieure à un fil naturel d'araignée [14].

D'autres alternatives plus récentes basées aussi sur la transgénèse avec des vers à soie, des bactéries ou encore des plantes tel que le tabac et la pomme de terre sont à l'étude permettraient d'obtenir des protéines de soie bon marché et en quantité industrielle. Mais la qualité des fils obtenus par ces organismes n'est pas encore aussi bonne que ceux obtenus par l'araignée.

Références bibliographique

Ce travail est la suite du travail réalisé par Corentin CHATELET et Julien MORICHAUD

[1] Elasto-capillary windlass: from spider silk to smart actuators - Hervé Elettro, thèse, Institut Jean Le Rond d'Alembert, 2015

[2] Contributions to the understanding of the hierarchical structure and dynamics of spider dragline silk - Daniel Sapede, thèse, Institut Laue-Langevin, 2006

[3] La soie, " modèle " de polymères naturels fibreux : analyse vibrationnelle et nano/micromécanique, de la fibre au composite - Marine Wojcieszak, thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2014

[4] Van der Waals and hygroscopic forces of adhesion generated by spider capture threads., J. Exp. Biol. Hawthorn, A. C. and Opell, B. D., J. Exp. Biol. 206, 3905–3911, Journal of Experimental Biology, 2003

[5] Adhesion of dry and wet cribellate silk - H. Elettro, S. Neukirch, A.Antkowiak & F. Vollrath - The Science Of Nature, 102(7):1–4 (2015)

[6] Spiders Tune Glue Viscosity to Maximize Adhesion - Gaurav Amarpuri and al. Department of Polymer Science and Department of Biology, Integrated Bioscience Program, The University of Akron, Ohio , 2015

[7] Norme ASTM D636-02

[8] A Review on Spider Silk Adhesion, Ali Dhinojwala, Todd A Blackledge, Vasav Sahni, Article de Journal The Journal of Adhesion, 2011

[9] Viscoelastic solids explain spider web stickiness, Vasav Sahni , Todd A. Blackledge & Ali Dhinojwala, Article Nautre, 2010

[10] Spider silk fiber: A brief review on molecular structure, properties and applications of spider silk - K. G. Thirugnanasambantham et al. - AIP Conference Proceedings, 2020

[11] Sticky Situation: An Investigation of Robust Aqueous-Based Recombinant Spider Silk Protein Coatings and Adhesives - Thomas I. Harris et al. - Biomacromolecules; Utah State Univercity, 2016;

[12] Norme ASTM D638 - 14

[13] Spider silks and their applications - Jonathan A.Kluge et al. - Trends in Biotechnology, Tufts University, 2008;

[14] La transgénèse de la soie à partir des animaux - http://soiearaignee.wifeo.com/

[15] SOIE, ARAIGNÉE ET HOMME - https://tpesoiearaignee.wordpress.com/category/1-laraignee-et-sa-soie/

[16] Effect of bonding defects on shear strength in tension of lap joints having brittle adhesives - T.T Wang et al. - J.Appl. Polym. Sci, 2016