

La soie d'araignée : une fibre de quasi-nylon naturelle qui fait (trop !) rêver

La soie d'araignée jouit dans les médias non scientifiques et sur Internet d'une aura extraordinaire [1]. Tout semble être parti d'une histoire de lait de chèvre il y a bien longtemps – dans les années 1990 –, promettant que le génie génétique permettrait de fabriquer des fibres à haute performance. On attend toujours ! Essayons de comprendre à la fois les hautes performances des soies de certaines araignées (il y a plus d'un million d'espèces d'araignées et 2 500 d'entre elles tissent différentes soies), et de les comparer avec celles des vers à soie et les fibres synthétiques.

La soie : un polyamide naturel

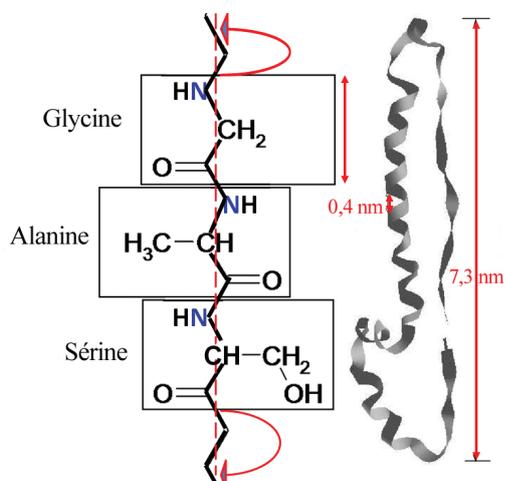


Figure 1 - Schéma de la chaîne macromoléculaire en hélice « GAS » : chaque bloc « amide » peut tourner facilement perpendiculairement à l'axe et la nature des résidus affecte les angles des liaisons C-C et C-N, détruisant la structure en hélice ; une simulation montre la vue 3D d'une chaîne avec l'enroulement « naturel » en hélice perturbé par certains résidus : les portions quasi-plates « déroulées » peuvent se lier par liaison hydrogène et former des « feuillets bêta ».

Les fibres animales, que sont les poils, les cheveux, la laine... sont faites de macromolécules en chaîne de formule $[-R_{n1}CH-(NH)-(C=O)-R_{n2}CH-(NH)-(C=O)-R_{n3}CH-...]$, les côtés de chaîne R_{ni} étant des résidus d'acides aminés (figure 1). La majorité des côtés de chaîne sont formés à partir de la glycine (résidu G : -H), de l'alanine (A : -CH₂) et de la sérine (S : -CH(OH)) – séquence majoritaire GSAAAAAAAAA pour la spidroïne (soie d'araignée) et GAGAGS pour la fibroïne (vers à soie). D'autres molécules plus complexes comme la cystine conduisent à des ponts disulfures entre macromolécules adjacentes, la phénylalanine et le tryptophane contiennent des cycles carbonés qui rigidifient la chaîne, etc., et cassent ainsi la régularité hélicoïdale [2]. La chaîne macromoléculaire est formée de liaisons chimiques très fortes C-C et C-N en quantités égales, qui sont à l'origine des hautes propriétés mécaniques en traction. Il en est de même pour les polyamides synthétiques comme les nylons (nylon 4, nylon 6, nylon 66) où des liaisons C-C supplémentaires sont insérées entre les groupes amide (-NH-CH-N=O-). À l'exception des rares ponts S-S se formant entre chaînes adjacentes, les liaisons inter-chaînes sont très faibles (liaison hydrogène C=O...H-N) et elles ne peuvent contribuer que marginalement aux propriétés mécaniques. Par contre, les résidus cassent la régularité de la chaîne en déterminant l'angle dièdre ; la rotation perpendiculairement à l'axe de la chaîne (désordre d'orientation) forme ainsi des boucles, ce qui abaisse la densité de liaisons fortes par unité de volume et donc la tenue mécanique de la chaîne (figure 3, p. 92) ou des segments « déroulés ». Les hélices et portions déroulées « régulières » permettent en certains points un couplage avec les macromolécules adjacentes, fort par pont S-S, (très) faible par liaison

hydrogène. Les groupements C=O et les résidus hydrophiles (par exemple la sérine) peuvent former des liaisons avec l'eau résiduelle (quelques % en masse, l'eau présente lubrifie le glissement chaîne-chaîne et abaisse la résistance mécanique). Selon la famille (araignées, papillons) et l'espèce (*Nephila*, *Araneus*, etc. pour les araignées, *Bombyx mori*, *Antheraea*, *Gonometa*, etc. pour les vers à soie), la liste des résidus et leur distribution varient légèrement.

En fait, les araignées fabriquent plusieurs types de soies (jusqu'à sept) aux fonctions différentes : soie collante pour capturer leurs proies, soie « solide » du fil de rappel ou des membrures de la toile, etc. Comme les vers à soie, l'animal produit le fil par extrusion-traction au travers d'une filière où le gel précurseur (une phase qui serait de type cristal liquide) perd son eau et se solidifie à l'air formant une fibre (bi-fibre pour le ver à soie), le passage par la filière alignant fortement les macromolécules. Le matériau est semi-cristallin, ou plutôt, comme le montrent les dernières études, possède des zones semi-cristallines dispersées irrégulièrement dans une matrice orientée mais très amorphe. Les différences entre la soie d'araignée et celle des vers à soie vient de leur usage par l'animal : fil de sustentation-rappel pour la première, donc de quelques dizaines de centimètres au plus, fil d'enrobage pour le second d'une longueur dépassant largement un kilomètre. Le premier est très fin (1 à 10 μm typiquement), nu et lisse avec une section parfaitement circulaire, tandis que le second est plus gros (10-25 μm), enrobé dans une « colle », la sérécine (le ver à soie fabrique une bi-fibre), avec une section en demi-lune (figure 2). Les deux objets sont donc très différents. Alors que l'élevage des vers à soie se fait depuis des milliers d'années, les araignées, canibales, ne peuvent pas être élevées ; elles doivent être récoltées et relâchées dans la nature une fois leur soie défilée. En trayant manuellement ou avec un petit treuil, il est possible d'allonger la longueur du fil d'araignée au prix d'une diminution du diamètre. Il faut savoir que les dimensions sont un critère déterminant dans les performances d'une fibre ; ainsi c'est la longueur (plus de 50 cm pour les chèvres

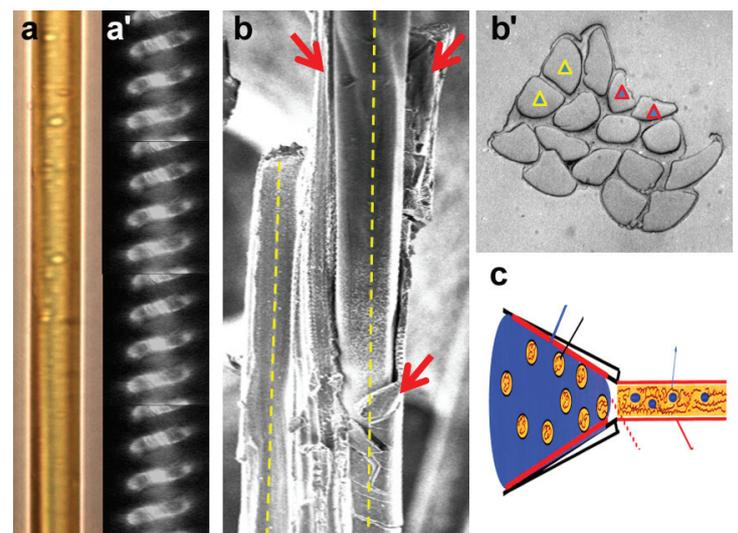


Figure 2 - Vue optique de fils de suspension de soie d'araignée (diamètre $\sim 5 \mu\text{m}$) : a) *Nephila madagascariensis* ; a') araignée de jardin pour laquelle un second type de fil de soie s'enroule autour du premier, modifiant son comportement mécanique ; b) image au microscope électronique de la bi-fibre de *Bombyx mori* (traits pointillés) avec son enveloppe de sérécine partiellement édatée par le vide du microscope (flèches) ; b') section d'un fil de soie grège, la sérécine a été conservée pour coller les fibres et maximiser les propriétés du fil à tisser ; les couples de bi-fibre sont marqués par des triangles ; c) schéma de la transformation de la soie avant et après la filière : les amas de soie à couche externe hydrophobe fusionnent, l'eau (en bleu) est éliminée et les macromolécules sont alignées dans l'axe du fil.

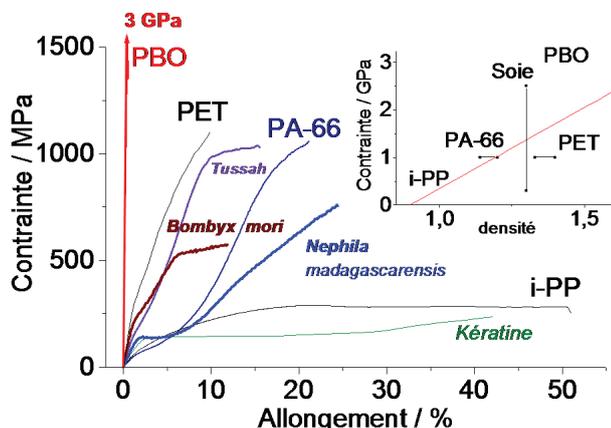


Figure 3 - Comparaison des contraintes en traction jusqu'à rupture en fonction de l'allongement pour les principales fibres naturelles (*Nephila madagascarensis* (araignée), *Bombyx mori* (ver domestique des régions tempérées) et Tussah/*Antheraea* (ver sauvages des régions tropicales), cheveu/kératine, et fibres artificielles (PBO, PET, PA-66, i-PP). En insert, les valeurs portées en fonction de la densité de la matière montrent la grande variabilité des soies naturelles : si les diamètres et les valeurs de contrainte à rupture d'une fibre synthétique varient de quelques % ou moins, cette variabilité est supérieure à 25 %, voire de 100 % pour les fibres naturelles. La forme de la courbe est aussi variable (quatre profil-types sont identifiés pour les soies) [2].

cachemire contre quelques cm pour le mouton) et la finesse des fibres de cachemire qui font l'intérêt de cette laine, et il en est de même pour la soie.

Propriétés intrinsèques et extrinsèques : matière ou objet

La figure 3 compare les courbes de contrainte/allongement représentatives pour les grands types de fibres : fibres au comportement fragile comme les fibres de carbone, de Kevlar®, de PBO Zylon® ou de céramique [3], qui ont donc avec un très grand module de Young (pente de la courbe ~ 350 GPa) et très peu d'allongement à rupture (quelques %), atteignant une contrainte à rupture de près de 4 GPa ; et fibres viscoélastiques comme le PET (polyéthylène téréphtalate), le polyamide 66 et les soies naturelles au comportement intermédiaire avec plusieurs régimes, d'abord linéaire avec un module de Young beaucoup plus faible (~ 10 GPa) mais un allongement à rupture conséquent, ce qui maximise le travail dissipé à rupture représenté par l'aire sous la courbe : le travail dissipé à rupture est en quelque sorte le paramètre de fiabilité. L'aire est très faible pour les fibres de céramique, de Kevlar®, de PBO ou de carbone malgré leur exceptionnelle résistance à la rupture (3 à 4 GPa). Dans de nombreuses applications, la combinaison haute résistance à la rupture-allongement à rupture significatif est indispensable. Au contraire, le polypropylène isotactique (i-PP) et le cheveu ont un comportement très viscoélastique, avec un très fort allongement (plus de 40 %) mais une résistance mécanique médiocre. Pour la kératine, ce comportement résulte d'une transition de phase : le déroulement des hélices survient lorsque suffisamment de ponts disulfures ont été rompus. Typiquement, les « très bonnes fibres » de soie ont des résistances à la rupture entre 1 et 2 GPa et des allongements entre 10 et 30 %, ces derniers étant plus élevés pour la soie d'araignée [2, 4]. En compression, comme pour tous les polymères, les propriétés sont beaucoup plus faibles (~ 40 MPa pour la soie, 70 MPa pour les fibres artificielles). Ces courbes sont représentatives mais varient selon les objets, la présence de défauts, en particulier de surface (les fibres à hautes performances mécaniques doivent être exemptes de défauts et avoir leur « peau » en compression, comme le verre trempé). Plus l'objet sera petit, meilleures seront les performances mécaniques (le ratio surface/volume augmente alors que le nombre de défauts est en premier

lié au volume) et la comparaison doit se faire pour des objets comparables (fibres de même diamètre et de même longueur), ce qui n'est pas toujours fait ni possible, par exemple pour les fibrilles de soies obtenues par génie génétique. La forme parfaite et le faible diamètre du fil de suspension-rappel d'araignée est un avantage par rapport au fil de ver à soie à forme complexe et devant subir un traitement chimique pour éliminer la séricine, traitement qui peut l'endommager.

Le génie génétique peine à rivaliser avec la chimie

L'énorme dispersion des performances des êtres vivants (il suffit de se comparer aux champions olympiques !) nécessite l'optimisation des lignées et des conditions d'élevage, paramètres délicats mais parfaitement maîtrisés par certains élevages de vers à soie. Aussi, certains ont exploré d'autres possibilités susceptibles d'allier production de qualité et de masse : insertion de gènes d'araignées pour améliorer le « tout-venant » des vers à soie [2, 5], production de macromolécules ayant la composition de la fibroïne ou de la spidroïne par d'autres espèces vivantes (bactéries *Escherichia coli*, plants de pomme de terre, de tabac ou chèvres [2, 6]), et dissolution du « tout-venant » et synthèse de fibre(s) par passage de la « solution » dans une filière portée à un haut potentiel électrique pour « ressouder » les macromolécules [2]. Si fabriquer de la matière « soie » par génie génétique « fonctionne », les objets produits sont de faible qualité : les fibres sont courtes et les propriétés mécaniques décevantes, au mieux 1/10 de celles des fibres naturelles, comme pour la soie régénérée par voie chimique ; la soie de vers « dopée » aux gènes d'araignées n'est pas meilleure que celle sans. Il suffit de se pencher sur le schéma de la figure 1 pour comprendre que ce sont les liaisons fortes de la chaîne centrale qui sont déterminantes, pas les résidus de côté ou les liaisons hydrogène : la résistance mécanique à la rupture est fonction de la densité de liaisons fortes par unité de volume.

Si l'activité de recherche sur les soies d'araignées reste marginale, celle sur la soie de vers à soie est importante : fabrication de composites alliant soie (fibre ou soie régénérée) à d'autres polymères, fibres ou matrices, naturels (chitosane) ou synthétiques, principalement pour des applications potentielles en rapport avec la cosmétique ou la médecine [2]. Ce n'est pas nouveau : la soie directement extraite de la glande des vers, les « crins de Florence », a été utilisée comme fil de suture jusqu'au milieu du XX^e siècle, du fait de ses propriétés mécaniques mais aussi de sa compatibilité (résorption) *in vivo*.

[1] www.futura-sciences.com/planete/actualites/zoologie-soie-araignee-secrets-resistance-enfin-reveles-28466 ; www.futura-sciences.com/tech/dossiers/technologie-biotechnologie-soie-araignees-fibre-tres-performante-121 ; www.lefil.ulaval.ca/Au.fil.des.evenements/2003/12.11/soie.html

[2] Colomban P., Jauzein V., Silk: fibres, films and composites - Types, processing, structure, and mechanics, ch. 5, in *Handbook of properties of textile and technical fibres*, 2nd ed., A.R. Bunsell (ed.), Woodhead Publishing, 2018, p. 137-183 ; Ko F.K., Wan L.Y., Engineering properties of spider silk, ch. 6, *ibid*, p. 185-215.

[3] Kevlar® (poly(p-phénylène-téréphtalamide)), www.societechimiquedefrance.fr/kevlar.html ; PBO Zylon® (poly(paraphénylène benzobisoxazole)).

[4] Vollrath F., Madsen B., Shao Z., The effect of spinning conditions on the mechanics of a spider's dragline silk, *Proc. Biol. Sci.*, 2001, 268, p. 2339.

[5] Royer C. et al., Biosynthesis and cocoon-export of a recombinant globular protein in transgenic silkworms, *Transgenic Res.*, 2005, 14, p. 463 ; Swanson B.O., Blackledge T.A., Beltran J., Hayashi C.Y., Variation in the material properties of spider dragline silk across species, *Appl. Phys. A*, 2006, 82, p. 213.

[6] Stark M. et al., Macroscopic fibers self-assembled from recombinant miniature spider silk proteins, *Biomacromolecules*, 2007, 8, p. 1695 ; Grip S., Johansson J., Hedhammar M., Engineered disulfides improve mechanical properties of recombinant spider silk, *Protein Sci.*, 2009, 18, p. 1012 ; Andersson M. et al., Biomimetic spinning of artificial spider silk from a chimeric minispidroin, *Nat. Chem. Biol.*, 2017, 15, p. 262.

Cette fiche a été réalisée par **Philippe COLOMBAN**, directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MONARIS (UMR 8233), Sorbonne Université, Paris (philippe.colomban@sorbonne-universite.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (jpoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.