



**HAL**  
open science

# Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires

Samira Elazzouzi

► **To cite this version:**

Samira Elazzouzi. Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00080650

**HAL Id: tel-00080650**

**<https://theses.hal.science/tel-00080650>**

Submitted on 19 Jun 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I**

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER**

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

**Discipline : Chimie-Physique Moléculaire et Structurale**

Présentée par

**Samira ELAZZOUI**

**AUTO-ORGANISATION DE WHISKERS DE CELLULOSE EN SUSPENSION  
DANS L'EAU OU DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES APOLAIRES**

Soutenue publiquement le 21 avril 2006 devant le jury composé de :

Valérie CABUIL

**Rapporteur**

Marie Madeleine GIRAUD GUILLE

**Rapporteur**

Maurizio NOBILI

**Examineur**

Amélie LEFORESTIER

**Examineur**

Michel VIGNON

**Directeur de thèse**

Laurent HEUX

**Co-directeur de thèse**

Jean-Luc PUTAUX

**Co-directeur de thèse**

*CEntre de Recherches sur les MACromolécules Végétales (CNRS)*

*A mes parents et à Abdellah,*

*Cette thèse a été réalisée au CERMAV, laboratoire propre du CNRS associé à l'Université Joseph Fourier. Je remercie son directeur, Serge Perez, de m'y avoir accueillie.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Michel Vignon, directeur de Recherche au CNRS, pour son accueil chaleureux au sein de son équipe Structure et propriétés des glycomatériaux.*

*C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ici ma profonde gratitude à Laurent Heux et Jean-Luc Putaux, mes directeurs de thèse, pour leur encadrement et soutien, leur patience, leur disponibilité et la confiance qu'ils m'ont témoignée. La rigueur du travail scientifique à leurs côtés et nos discussions en général auront fortement contribué à mon épanouissement scientifique. Je repars riche de cet enseignement et je suis très heureuse d'avoir rencontré et travaillé avec ces deux chercheurs dynamiques, enthousiastes et riches d'idées nouvelles pour faire avancer la recherche.*

*Je voudrais en plus ajouter que Jean-Luc Putaux a été pour moi un directeur de thèse exceptionnel durant ces trois années. J'admire ses qualités professionnelles autant en recherche qu'en enseignement, mais aussi ses qualités humaines. Il est toujours à l'écoute des autres même dans les moments difficiles. Il m'a beaucoup encouragé pour que je puisse aller au bout de ce projet qui me tenait beaucoup à cœur. Je lui en suis très reconnaissante, je suis consciente du temps qu'il m'a consacré, je n'oublierai pas ces nombreuses discussions scientifiques que l'on a pu avoir, le temps qu'il a passé à relire mon travail ainsi que ses précieux conseils pour la soutenance qui m'ont beaucoup apporté.*

*Je remercie très sincèrement Yoshiharu Nishiyama, que je considère comme mon troisième directeur de thèse. Il a généreusement contribué à l'avancement de mes recherches, notamment pour l'interprétation des données SAXS et WAXS. Je suis très admiratrice de ses compétences scientifiques impressionnantes dans des domaines très variés.*

*J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mon travail et toutes les remarques intéressantes qu'ils ont pu faire lors de la soutenance : Maurizio Nobili (LCVN, Montpellier) pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et pour son rôle d'examineur, Valérie Cabuil (LI2C, Paris) et Marie Madeleine Giraud Guille (LCMC, Paris) pour avoir été les rapporteurs de mon travail, Amélie Leforestier (LPS, Orsay) pour son rôle d'examinatrice, les nombreuses corrections apportées à ma thèse et pour son amitié.*

*Le caractère interdisciplinaire de mon travail m'a donné l'opportunité de collaborer avec des spécialistes de différents domaines scientifiques. Un grand merci à Marc Schmutz (ICS, Strasbourg) et Françoise Livolant (LPS, Orsay) pour les expériences de cryofracture, mais aussi à Cyrille Rochas (spectrométrie physique, Grenoble) pour nous avoir donné accès aux SAXS à l'ESRF. Grâce à leurs grandes qualités scientifiques et humaines, travailler avec eux fut toujours un réel plaisir.*

*J'ai eu la chance de travailler au quotidien dans une équipe joyeuse, motivée et dynamique. Les discussions, scientifiques ou amicales avec toutes ces personnes ont été très enrichissantes. Je remercie notamment, Jean-Luc Putaux et Isabelle Paintrand pour le temps consacré à me former à la microscopie électronique en transmission. Marie-France Marais pour toutes les expériences que l'on a pu faire ensemble et son soutien moral. Danièle Dupeyre pour les observations en microscopie électronique à balayage. J'adresse mes remerciements à Henry Chanzy et Bruno Jean pour leur participation aux discussions scientifiques et leurs précieux conseils. Merci également à Bruno Jean pour la relecture de ma thèse. Je remercie aussi tous les autres qui m'ont apporté leur amitié et leur soutien : Hélène, Mohammad, Nadège, Tsuguyuki, Greg, Youssef, Fabrizio, Nadia, Carole, Damien, Caroline, Sophie, Camélia, Nicole, Aurélie, Elsa, Mateus, Sonia, Pierre, Christine...*

*Je tiens aussi à remercier tous les thésards, post-docs et le personnel du CERMAV pour leur aide et leur bonne humeur, merci particulièrement aux deux Martine et à Magali, Alberte, Annie, Josiane, Patrick, Claudius, Catherine G., Stéphanie, Valérie C., Jean-Daniel et Alain R.*

*Plus personnellement, je dédie ce travail à toute ma famille en France (Grenoble, Avignon, Paris) et au Maroc (Nador et Oujda) qui m'ont toujours soutenue et apporté beaucoup d'affection.*

*Un grand merci du fond du cœur à mes parents, mon frère et mes sœurs pour leur soutien, leurs encouragements. La thèse et les études en général, sont des parcours semés d'embûches. Leur présence dans les moments de bonheur ou de doute, m'a permis de prendre des décisions que je ne regrette pas aujourd'hui. Enfin je souhaite remercier mon mari Abdellah, pour tout l'amour qu'il me donne, sa patience infinie et de toujours être présent pour moi.*

# **Sommaire**

# Sommaire

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |
|-----------------------------------|----------|

## Chapitre I – Travaux antérieurs

|   |           |
|---|-----------|
| <b>A. La cellulose.....</b>   | <b>9</b>  |
| 1. Structures chimique et cristalline .....                                   | 9         |
| 1.1. Structure chimique .....   | 9         |
| 1.2. Structure cristalline .....  | 10        |
| 2. Organisation des microfibrilles de cellulose .....                         | 11        |
| 2.1. Les microfibrilles de cellulose .....                                    | 11        |
| 2.2. Organisation des microfibrilles au sein de la paroi cellulaire .....     | 14        |
| 3. Microcristaux de cellulose .....   | 15        |
| 3.1. Préparation par hydrolyse acide .....                                    | 15        |
| 3.2. Obtention de suspensions aqueuses stables.....                           | 16        |
| 3.2.1. Influence du type d'acide .....  | 16        |
| 3.2.2. Traitement par sonication.....   | 17        |
| 3.3. Influence de l'origine de la cellulose .....                             | 18        |
| 3.4. Biréfringence de suspensions de microcristaux .....                      | 19        |
| <b>B. Les cristaux liquides .....</b>   | <b>20</b> |
| 1. Cristaux liquides.....   | 20        |
| 1.1. Différents types de cristaux liquides .....                              | 20        |
| 1.1.1. Cristaux liquides thermotropes.....                                    | 21        |
| 1.1.2. Cristaux liquides lyotropes .....                                      | 21        |
| 1.2. Caractéristiques géométriques des phases mésomorphes .....               | 23        |
| 1.3. Les cristaux liquides cholestériques.....                                | 24        |
| 1.3.1. Définition et propriétés optiques .....                                | 24        |
| 1.3.2. Caractérisation par microscopie optique en lumière polarisée.....      | 25        |
| 1.3.3. Défauts .....  | 27        |
| 1.3.4. Caractérisation par MET après cryofracture .....                       | 28        |
| 2. Séparation de phase.....   | 29        |
| 2.1. Théorie d'Onsager dans un système de cylindres durs .....                | 29        |
| 2.2. Extension à la théorie d'Onsager .....                                   | 30        |
| <b>C. Auto-organisation des microcristaux de cellulose en suspension.....</b> | <b>31</b> |
| 1. Paramètres influençant l'ordre cholestérique .....                         | 31        |
| 2. Nature polyélectrolyte des microcristaux de cellulose.....                 | 32        |
| 2.1. Influence de l'ajout d'un électrolyte.....                               | 32        |
| 2.2. Influence de la nature du contre-ion.....                                | 33        |
| 3. Stabilisation par répulsion stérique .....                                 | 34        |
| 3.1. Auto-organisation dans l'eau .....                                       | 34        |
| 3.2. Auto-organisation en solvant organique .....                             | 34        |
| 3.1.1. Obtention de suspensions stables .....                                 | 34        |
| 3.1.2. Propriétés colloïdales et d'auto-organisation .....                    | 35        |
| 4. Origine de la chiralité dans les phases cholestériques.....                | 36        |
| 5. Propriétés rhéologiques des suspensions.....                               | 38        |

|  |    |
|--|----|
| 5.1. Influence du taux de charge ..... | 38 |
| 5.2. Gels biréfringents .....          | 38 |
| 6. Applications .....                  | 39 |

## Chapitre II - Matériel et Méthodes

|  |           |
|--|-----------|
| <b>A. Matériel .....</b>                                       | <b>43</b> |
| 1. Sources de cellulose .....                                  | 43        |
| 1.1. Coton .....   | 43        |
| 1.2. Avicel .....  | 43        |
| 1.3. Parenchyme de betterave sucrière .....                    | 43        |
| 1.4. Tunicier .....  | 43        |
| 2. Préparation des whiskers de cellulose .....                 | 44        |
| 2.1. Equipement utilisé pour la préparation des whiskers ..... | 44        |
| 2.1.1. Centrifugeuse .....                                     | 45        |
| 2.1.2. Sonde à ultrasons .....                                 | 45        |
| 2.1.3. Appareil de filtration .....                            | 45        |
| 2.1.4. Homogénéisateur mécanique .....                         | 45        |
| 2.2. Suspensions de whiskers de cellulose de coton .....       | 45        |
| 2.2.1. Hydrolyse des linters de coton .....                    | 45        |
| 2.2.2. Purification et dispersion en milieu aqueux .....       | 46        |
| 2.3. Suspensions de whiskers de cellulose d'Avicel .....       | 47        |
| 2.3.1. Hydrolyse de la poudre d'Avicel PH-105 .....            | 47        |
| 2.3.2. Purification et dispersion en milieu aqueux .....       | 47        |
| 2.4. Suspensions de whiskers de cellulose de parenchyme .....  | 47        |
| 2.4.1. Hydrolyse de la pulpe de betterave .....                | 47        |
| 2.4.2. Purification et dispersion en milieu aqueux .....       | 47        |
| 2.5. Suspensions de whiskers de tunicine .....                 | 47        |
| 2.5.1. Hydrolyse de la tunicine .....                          | 47        |
| 2.5.2. Purification et dispersion en milieu aqueux .....       | 48        |
| 3. Dispersion des whiskers en solvant organique .....          | 49        |
| 3.1. Choix du solvant .....                                    | 49        |
| 3.2. Tensioactif .....   | 50        |
| 3.3. Protocole de dispersion .....                             | 50        |
| 4. Diagramme de phase .....                                    | 51        |
| 4.1. Méthode .....   | 51        |
| 4.1.1. Suspensions aqueuses .....                              | 51        |
| 4.1.2. Suspensions dans les solvants organiques .....          | 51        |
| 5. Elaboration de matériaux structurés .....                   | 52        |
| 5.1. La matrice .....  | 52        |
| 5.1.1. Le polyméthylméthacrylate .....                         | 52        |
| 5.1.2. Le poly (éthylène glycol) diméthacrylate .....          | 52        |
| 5.2. Protocole .....   | 52        |
| 5.3. Caractéristiques de l'amorceur .....                      | 53        |
| 5.4. Caractéristiques de la lampe UV .....                     | 53        |
| <b>B. Techniques de caractérisation .....</b>                  | <b>54</b> |
| 1. Propriétés physico-chimiques .....                          | 54        |
| 1.1. Analyse élémentaire .....                                 | 54        |

|  |    |
|--|----|
| 1.1.1. Siccité .....   | 54 |
| 1.1.2. Taux de soufre .....                                      | 54 |
| 1.2. Polarimétrie .....  | 56 |
| 1.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible .....            | 57 |
| 1.3.1. Généralités.....  | 57 |
| 1.3.2. Détermination des proportions en BNA et en cellulose..... | 58 |
| 2. Caractérisation morphologique et ultrastructurale .....       | 59 |
| 2.1. Méthodes d'observation directe.....                         | 59 |
| 2.1.1. La microscopie optique en lumière polarisée.....          | 59 |
| 2.1.2. La microscopie électronique à balayage .....              | 60 |
| 2.1.3. La microscopie électronique à transmission .....          | 61 |
| 2.2. Techniques de diffusion de rayonnements .....               | 66 |
| 2.2.1. La diffusion des rayons X aux petits angles.....          | 67 |
| 2.2.2. La diffraction des rayons X aux grands angles .....       | 68 |

### **Chapitre III - Caractérisation des whiskers individuels**

|   |            |
|---|------------|
| <b>A. Etude préliminaire sur la préparation des échantillons pour la MET.....</b> | <b>73</b>  |
| 1. Répartition des objets sur le film de carbone .....                            | 73         |
| 2. La coloration négative .....   | 74         |
| <b>B. Observation des whiskers par MET .....</b>                                  | <b>76</b>  |
| 1. Whiskers de cellulose de coton .....   | 76         |
| 1.1. Observation des échantillons après coloration négative .....                 | 76         |
| 1.2. Observation par cryo-MET .....   | 76         |
| 2. Whiskers de cellulose d'Avicel .....   | 78         |
| 3. Whiskers de cellulose de betterave .....                                       | 79         |
| 4. Whiskers de tunicine .....   | 79         |
| 4.1. Observation des échantillons après coloration négative .....                 | 79         |
| 4.2. Observation des whiskers en suspension par cryo-MET .....                    | 81         |
| 5. Conclusion .....   | 84         |
| <b>C. Dimensions des whiskers.....</b>  | <b>84</b>  |
| 1. Mesure à partir d'images MET .....   | 84         |
| 1.1. Histogrammes de distribution en longueur et en largeur .....                 | 84         |
| 1.2. Longueur et largeur moyennes .....   | 89         |
| 2. Etude par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....               | 92         |
| 3. Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....                 | 96         |
| 3.1. Whiskers de coton .....  | 96         |
| 3.2. Whiskers d'Avicel.....   | 102        |
| 3.3. Whiskers de tunicine .....   | 104        |
| 4. Discussion .....   | 105        |
| <b>D. Taux de charge de surface des whiskers .....</b>                            | <b>108</b> |
| <b>E. Polarimétrie.....</b>   | <b>110</b> |
| <b>F. Conclusion .....</b>  | <b>111</b> |

## Chapitre IV - Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau

|   |            |
|---|------------|
| <b>A. Cinétique de séparation de phase.....</b>   | <b>115</b> |
| 1. Evolution au cours du temps suivie par MO .....  | 116        |
| 1.1. Evolution par nucléation et croissance.....  | 116        |
| 1.1.1. Suspensions de whiskers de coton .....   | 116        |
| 1.1.2. Suspensions de whiskers de parenchyme de betterave .....   | 121        |
| 1.2. Evolution par décomposition spinodale .....  | 123        |
| 1.2.1. Suspension de whiskers d'Avicel.....   | 123        |
| 1.2.2. Suspensions de whiskers de tunicine .....  | 125        |
| 1.3. Conclusion.....  | 129        |
| 2. Méthodes pour accélérer la séparation de phase .....   | 129        |
| 2.1. Séparation de phase par centrifugation .....   | 129        |
| 2.2. Séparation de phase à l'étuve à 60°C .....   | 130        |
| 2.3. Evolution au cours du temps en présence de sel .....   | 133        |
| 3. Conclusion.....  | 134        |
| <b>B. Caractérisation de la phase anisotrope.....</b>   | <b>137</b> |
| 1. Dans le domaine de coexistence.....  | 137        |
| 1.1. Suspensions de whiskers de coton .....   | 137        |
| 1.1.1. Caractérisation par MO .....   | 137        |
| 1.1.2. Caractérisation par SAXS .....   | 140        |
| 1.2. Suspensions des whiskers d'Avicel.....   | 142        |
| 1.3. Suspensions de whiskers de tunicine .....  | 143        |
| 1.3.1. Caractérisation par MO .....   | 143        |
| 2. Caractérisation de la phase gel biréfringente par SAXS .....   | 144        |
| 3. Conclusion.....  | 148        |
| <b>C. Analyse quantitative de l'influence de la morphologie des whiskers sur l'auto-organisation.....</b> | <b>149</b> |
| 1. Influence de la morphologie sur la séparation de phase.....  | 149        |
| 2. Influence de la morphologie des whiskers sur le pas .....  | 151        |
| 3. Conclusion .....   | 154        |

## Chapitre V. Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans les solvants organiques

|  |            |
|--|------------|
| <b>A. Auto-organisation des whiskers de coton dans le cyclohexane .....</b>    | <b>157</b> |
| 1. Adsorption du tensioactif .....   | 157        |
| 1.1. Détermination des proportions de BNA et de cellulose par UV-visible ..... | 157        |
| 1.2. Estimation de l'épaisseur de la couche de BNA .....                       | 158        |
| 2. Séparation de phase et textures .....                                       | 160        |
| 2.1. Evolution des suspensions au cours du temps.....                          | 160        |
| 2.2. Les défauts de la texture cholestérique .....                             | 163        |
| 2.3. Caractérisation de la phase anisotrope par SAXS.....                      | 163        |
| 2.3.1. Dans le domaine de coexistence.....                                     | 163        |
| 2.3.2. Cas de la phase gel .....   | 164        |

|  |            |
|--|------------|
| 3. Evolution de la phase anisotrope avec la température .....                                  | 165        |
| 4. Influence de la morphologie des whiskers de coton sur l'auto-organisation .....             | 166        |
| 4.1. Diagramme de phase .....  | 166        |
| 4.1.1. Influence de la morphologie sur la séparation de phase.....                             | 166        |
| 4.1.2. Analyse quantitative de la séparation de phase .....                                    | 168        |
| 4.2. Influence de la morphologie des whiskers sur le pas .....                                 | 168        |
| 5. Conclusion.....   | 170        |
| <b>B. Influence de la nature du solvant sur l'auto-organisation des whiskers de coton.....</b> | <b>171</b> |
| 1. Séparation de phase et textures .....   | 171        |
| 2. Diagramme de phase .....  | 173        |
| 3. Mesure du pas.....  | 174        |
| 4. Evolution de la phase anisotrope.....   | 174        |
| 5. Conclusion.....   | 175        |
| <b>C. Auto-organisation de whiskers d'Avicel et de tunicine.....</b>                           | <b>175</b> |
| 1. Whiskers d'Avicel.....  | 175        |
| 2. Whiskers de tunicine .....  | 176        |
| 5. Conclusion.....   | 179        |

## **Chapitre VI- Résultats préliminaires sur l'ultrastructure des suspensions et des matériaux structurés**

|   |            |
|---|------------|
| <b>A. Analyse des phases organisées par cryofracture.....</b>     | <b>183</b> |
| 1. Artefacts de la cryofracture .....                             | 183        |
| 2. Suspensions aqueuses.....                                      | 184        |
| 2.1. Phase anisotrope cholestérique.....                          | 184        |
| 2.2. Phase anisotrope de type gel .....                           | 187        |
| 3. Suspensions en solvant organique.....                          | 188        |
| 3.1. Phase anisotrope cholésterique.....                          | 189        |
| 3.1.1. Cas d'une suspension de whiskers dans le toluène .....     | 189        |
| 3.1.2. Cas d'une suspension de whiskers dans le cyclohexane ..... | 191        |
| 3.2. Phase anisotrope de type gel .....                           | 194        |
| 4. Discussion .....   | 195        |
| <b>B. Caractérisation des matériaux structurés .....</b>          | <b>197</b> |
| 1. Caractérisation d'un film de whiskers fracturé par MEB .....   | 197        |
| 2. Observation de coupes semi- et ultra-fines des matériaux ..... | 199        |
| 3. Conclusion.....  | 199        |
| <b>Conclusions et perspectives.....</b>                           | <b>201</b> |
| <b>A. Conclusion .....</b>  | <b>203</b> |
| <b>B. Perspectives.....</b>                                       | <b>206</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>                           | <b>209</b> |

# Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

AFM : Microscopie à force atomique

-AlOOH<sub>γ</sub> : Oxyde d'aluminium, la boehmite

BNA : Beycostat NA

C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> : Hexaéthylène glycol dodécyl éther

CMC : Concentration micellaire critique

Cryo-MET : Cryomicroscopie électronique en transmission

DDL : Diffusion dynamique de la lumière

HCl : Acide chlorhydrique

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acide sulfurique

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

MMA : Méthacrylate de méthyle

MO : Microscopie optique

MOLP : Microscopie optique en lumière polarisée

NaOH : Hydroxyde de sodium

PEG : poly(éthylène glycol)

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SANS : Small Angle Neutron Scattering (Diffusion des neutrons aux petits angles)

SAXS : Small-Angle X-Ray Scattering (Diffusion des Rayons X aux petits angles)

SDS : Dodécylsulfate de sodium

TEMPO : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle

TMV : Virus de la mosaïque du tabac

PS : Polystyrène

PMMA : Poly-méthyle-méthacrylate

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Pentoxide de vanadium

WAXS : Wide-Angle X-ray Scattering (Diffusion des Rayons X aux grands angles)

# **Introduction générale**



La cellulose est le biopolymère le plus abondant biosynthétisé par la nature. Cette macromolécule joue un rôle primordial dans l'organisation structurale chez une grande variété de plantes supérieures, d'algues ou d'animaux marins. A l'état natif, cet homopolymère se présente sous forme de microfibrilles qui sont organisées après la biosynthèse selon des arrangements et orientations précises. On rencontre parfois des organisations de type hélicoïdal, mais il existe aussi des structures unidirectionnelles ou enchevêtrées (paroi primaire).

L'hydrolyse acide contrôlée de ces microfibrilles permet d'isoler les parties cristallines qui les constituent et d'obtenir ainsi des microcristaux isolés d'une largeur de 3 nm à 50 nm et d'une longueur de 100 nm à quelques micromètres suivant l'origine de la cellulose. Ces microcristaux sont appelés whiskers.

Lorsqu'ils sont préparés par hydrolyse à l'acide sulfurique, ces whiskers se présentent sous forme de bâtonnets rigides formant dans les milieux aqueux des suspensions colloïdales stables. Ces suspensions sont stabilisées par la présence de charges électrostatiques répulsives sur la surface des whiskers après la réaction de sulfatation [Marchessault *et al.*, 1959]. Il a été montré par ailleurs au début des années 90 que l'on pouvait reproduire des structures ordonnées *in vitro* de type cristal liquide nématique ou nématique chiral (cholestérique) par séparation de phase à partir d'une concentration critique [Revol *et al.*, 1992]. Cette séparation de phase est bien décrite par la théorie d'Onsager fondée sur le gain d'entropie associé à l'auto-organisation d'objets anisotropes [Onsager, 1949], moyennant la prise en compte des interactions électrostatiques [Stroobants *et al.*, 1986]. En deçà de la concentration critique, les suspensions de bâtonnets sont isotropes. Lorsque la concentration augmente, deux phases, l'une isotrope et l'autre anisotrope, coexistent. Au-delà d'une seconde concentration critique, seule la phase anisotrope est présente. D'autres systèmes anisotropes à base d'objets soit organiques, comme le virus de la mosaïque du tabac (TMV) [Bawden *et al.*, 1936] ou l'ADN [Livolant et Leforestier, 1996], soit inorganiques, comme la bohemite [Buining et Lekkerkerker, 1993] ou l'oxyde de vanadium [Davidson *et al.*, 1993], présentent les mêmes propriétés.

Dans le cas de la cellulose, les structures obtenues sont cholestériques et analogues aux organisations hélicoïdales observées dans les parois végétales. Le pas de ce cholestérique et la concentration critique d'apparition de la phase anisotrope dépendent de plusieurs paramètres : la dimension et la polydispersité de la taille des whiskers, leur densité de charge, la force ionique du milieu qui écranter plus ou moins les interactions électrostatiques et la nature du contre-ion [Dong et Gray, 1997a]. Ces paramètres dépendent eux-mêmes des

conditions de préparation qui influencent les propriétés des whiskers. Un bon contrôle des protocoles de préparation est donc indispensable pour mieux comprendre les phénomènes d'auto-organisation de ces objets en suspension.

Néanmoins, toutes ces études ont été conduites sur des suspensions aqueuses pour lesquelles on doit prendre en compte un diamètre effectif dû aux répulsions électrostatiques. Un procédé développé au CERMAV permet d'obtenir des suspensions stables de ces whiskers dans des solvants organiques apolaires à l'aide d'un tensioactif et a fait l'objet d'un dépôt de brevet du CNRS [Heux et Bonini, 2000]. En présence du tensioactif, les suspensions s'auto-organisent également en cristal liquide de type cholestérique, mais avec des concentrations critiques plus élevées et des pas beaucoup plus faibles. Ces caractéristiques sont essentiellement dues à la disparition des interactions électrostatique à longue portée au profit de répulsions stériques à courte distance [Heux *et al.*, 2000]. La dispersion des whiskers dans un monomère polymérisable devient alors envisageable.

L'objectif de cette thèse était de mieux comprendre les mécanismes d'auto-assemblage des whiskers de cellulose en suspension dans le but à plus long terme de préparer des matériaux nanostructurés biomimétiques. Trois axes d'études ont donc été définis. Le premier consistait à préparer et à caractériser sous forme isolée, des whiskers de facteur de forme et de charge de surface différents à partir de cellulose issue de quatre sources : le coton, l'Avicel, la betterave et le tunicier. Dans un second temps, nous nous sommes attachés à étudier l'influence de paramètres physico-chimiques et de la géométrie des microcristaux sur leur auto-organisation dans l'eau et dans des solvants organiques apolaires. Le troisième volet a consisté à caractériser sous forme d'études préliminaires l'ultrastructure de ces phases ordonnées, soit par cryofracture et observation de répliques soit par polymérisation de structures obtenues en solvants monomères.

Au vu des objectifs de la thèse et des travaux réalisés, nous avons choisi d'articuler ce manuscrit autour de six chapitres. Nous présenterons tout d'abord les travaux antérieurs en rappelant quelques généralités sur la cellulose, les cristaux liquides et en présentant un bilan succinct des connaissances actuelles sur l'auto-organisation des microcristaux de cellulose. Dans un second chapitre seront exposés les différents procédés de préparation de suspensions de whiskers de cellulose dans l'eau et en solvants organiques ainsi que les techniques expérimentales employées dans notre étude. Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation des objets isolés, à la détermination de leurs distributions en longueur et en largeur, et à la mesure des taux de charge de surface. Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude sur l'auto-organisation des whiskers en suspension dans

l'eau, tandis que le cinquième chapitre traitera de l'auto-organisation des whiskers dans les solvants organiques. Enfin, le chapitre 6 présentera des résultats préliminaires sur la caractérisation ultrastructurale des suspensions et matériaux structurés au moyen de la microscopie électronique.



# **Chapitre I**

## **Travaux antérieurs**



Dans la première partie de ce chapitre, nous exposerons les connaissances actuelles concernant la cellulose et la préparation de microcristaux. Dans le but de comprendre à quelle échelle d'organisation des matériaux cellulosiques ces microcristaux appartiennent, nous commencerons par rappeler les caractéristiques de la cellulose en décrivant ses structures chimique et cristalline. Nous présenterons ensuite l'organisation de la cellulose en microfibrilles, puis nous exposerons la méthode de préparation des microcristaux, les facteurs principaux permettant d'obtenir des suspensions stables de ces objets, ainsi que l'influence de l'origine de la cellulose sur les dimensions des microcristaux et leur propriété de biréfringence en suspension.

Dans une deuxième partie seront évoquées quelques généralités sur les cristaux liquides nécessaires à la compréhension de ce travail. Après un rappel concernant la description des différents types de cristaux liquides et des caractéristiques géométriques de ces phases mésomorphes, nous décrirons la théorie d'Onsager qui permet d'expliquer le mécanisme de séparation de phase dans des suspensions de particules de forme anisotrope, ainsi que l'extension de cette théorie pour des objets de nature polyélectrolyte.

Dans une dernière partie, nous aborderons l'état des connaissances sur le cas particulier de l'auto-organisation des microcristaux de cellulose.

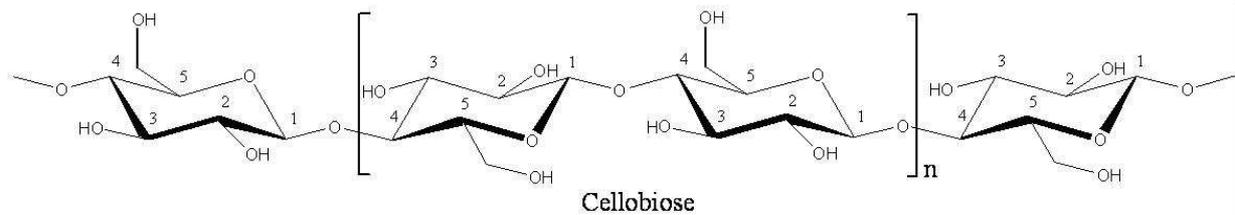
## **A. La cellulose**

### **1. Structures chimique et cristalline**

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur la planète, représentant plus de la moitié de la biomasse terrestre. On estime que la nature produit entre  $10^{10}$  et  $10^{11}$  tonnes de cellulose chaque année [Hon, 1994]. Elle est le constituant majeur des organismes photosynthétiques et assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. On la rencontre également dans certaines algues, quelques champignons, des bactéries, une amibe (*Dyctostelium discoideum*), ainsi que la paroi de l'enveloppe externe d'animaux marins : les tuniciers.

#### **1.1. Structure chimique**

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons  $\beta(1-4)$ . L'unité de répétition, le cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose orientés à  $180^\circ$  l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glycosidique C1-O-C4 (Figure I-1).



**Figure I-1 : Structure chimique de la cellulose et nomenclature utilisée (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 5).**

Dans la nature, les chaînes de cellulose ont un degré de polymérisation (DP) moyen d'environ 10000 unités glucopyranose dans le bois et 15000 dans le coton [Sjoström, 1993]. Les deux extrémités de la molécule ont une fonctionnalité chimique différente : une extrémité non-réductrice en position C4 et une extrémité réductrice en position C1 (fonction hémiacétale de l'alcool secondaire terminal). Ceci confère à la cellulose une polarité chimique.

## 1.2. Structure cristalline

Pendant de nombreuses années, la cellulose native a suscité l'intérêt d'une large communauté qui cherchait à élucider sa structure cristalline [Meyer et Misch, 1937 ; Honjo et Watanabe, 1958 ; Sarko et Muggli, 1974]. La cellulose existe sous la forme de six allomorphes appelés I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> et IV<sub>II</sub> avec la possibilité pour certains d'entre eux de conversion allomorphique [Chanzy *et al.*, 1979 ; Isogai, 1994 ; Helbert *et al.*, 1997]. L'allomorphe I correspond à la cellulose native fibrillaire. Les autres formes sont obtenues par conversion du type I lors de traitements chimiques ou thermiques. Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'à cette cellulose de type I, formée de chaînes parallèles [Chanzy et Henrissat, 1985].

Par des expériences de RMN du solide avec polarisation croisée (<sup>13</sup>C CP/MAS), Atalla et VanderHart [Atalla et VanderHart, 1984 ; VanderHart et Atalla, 1984] ont proposé que la cellulose de type I a une structure composite contenant deux formes cristallines : une phase triclinique I<sub>α</sub> à une chaîne par maille et une phase monoclinique I<sub>β</sub> à deux chaînes par maille. Cette description a été confirmée par des expériences de diffraction électronique sur de la cellulose de paroi cellulaire d'algue [Sugiyama *et al.*, 1991], puis simulé numériquement [Vietor *et al.*, 2000].

La proportion des deux allomorphes I<sub>α</sub> et I<sub>β</sub> varie selon l'origine de la cellulose. La cellulose I<sub>α</sub> est la phase majoritaire des organismes dit primitifs comme les algues, les bactéries ou dans les parois primaires tandis que la phase I<sub>β</sub> est majoritaire chez les végétaux supérieurs mais également dans la paroi des tuniciers [Belton *et al.*, 1989]. L'attribution des

spectres de ces deux formes cristallines a notamment été précisée par RMN  $^{13}\text{C}$  du solide bidimensionnelle [Kono *et al.*, 2002]. Récemment, Nishiyama *et al.* [2002, 2003] ont confirmé et amélioré les structures cristallographiques des deux phases  $\text{I}\alpha$  et  $\text{I}\beta$  par la détermination de la position des atomes d'hydrogène. Les expériences ont été menées en utilisant conjointement la diffraction des rayons X et des neutrons sur des fibres orientées. Les expériences de diffraction des neutrons ont également permis, en remplaçant les atomes d'hydrogène des hydroxyles par des atomes de deutérium, de déduire les liaisons hydrogènes intra- et interchaînes des deux phases. La fraction relative de chaque allomorphe dans une cellulose native peut être déterminée au moyen de techniques comme la spectroscopie infrarouge (FT-IR) ou la RMN  $^{13}\text{C}$  du solide. L'allomorphe  $\text{I}\alpha$  peut être converti en phase  $\text{I}\beta$ , thermodynamiquement plus stable, par traitement hydrothermal à  $260^\circ\text{C}$  [Sugiyama *et al.*, 1990 ; Yamamoto et Horii, 1993] ou par recuit thermique dans des solvants organiques de polarités différentes [Debzi *et al.*, 1991].

## 2. Organisation des microfibrilles de cellulose

### 2.1. Les microfibrilles de cellulose

A l'état natif, la cellulose de type I fait partie d'un édifice architectural complexe qui dépend de l'organisme considéré. Sur la base d'observations par microscopie électronique, il est aujourd'hui admis que la microfibrille est l'élément structural de base constitué de chaînes cellulosiques parallèles les unes aux autres (Figure I-2) [Preston *et al.*, 1948]. Les trois groupes hydroxyles par résidu forment au sein de la structure cristalline des liaisons hydrogène intramoléculaires, qui confèrent une certaine rigidité à la chaîne, et intermoléculaires, qui favorisent un état solide ordonné.

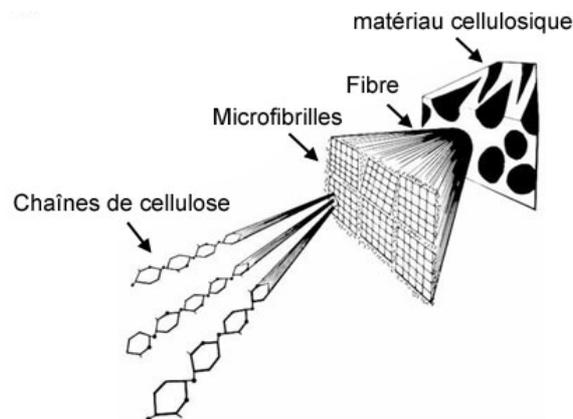
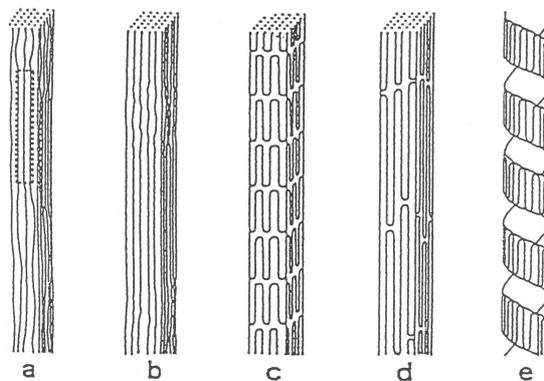


Figure I-2 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique, d'après Marchessault et Sundararajan (1983).

Par ailleurs, l'arrangement des chaînes à l'intérieur de la microfibrille a suscité de nombreuses discussions et plusieurs modèles ont été proposés (Figure I-3). On peut les regrouper en deux catégories : ceux à chaînes étirées (Figures I-3 a et b) et ceux à chaînes repliées (Figures I-3c, d et e). Les modèles à chaînes repliées ont été rapidement contestés à l'aide de la diffraction des rayons X aux petits angles qui révèle une absence de périodicité le long de l'axe de fibre [Bonard, 1966]. Une étude des propriétés mécaniques des fibrilles de cellulose [Mark *et al.*, 1969] et la détermination du DP en fonction de la longueur de l'échantillon indiquent clairement que les chaînes de cellulose existent sous une forme étirée dans le cristal.



**Figure I-3 :** Modèles d'arrangement des chaînes de cellulose dans la microfibrille d'après Mühlethaler (1969). Modèles à chaînes étirées : a) Frey-Wyssling (1954) ; b) Hess *et al.* (1957). Modèles à chaînes repliées : c) Dolmetsch (1962) ; d) Marx-Figini et Schultz (1966) ; e) St John Manley (1964).

A l'état natif, des régions cristallines et amorphes alternent le long des microfibrilles (Figure I-4). L'existence de zones désordonnées a été démontrée par des expériences de RMN du solide  $^{13}\text{C}$  CP/MAS [Earl et VanderHart, 1981], de diffraction des rayons X aux grands angles [Fink *et al.*, 1987] et aux petits angles [Grigoriev et Chmielewski, 1998], ainsi que des tests de traction sur des fibres de cellulose [Ishikawa *et al.*, 1997].

Le modèle microfibrillaire de la cellulose considère un cœur très cristallin entouré de chaînes de surface moins organisées et dont la cohésion avec les chaînes internes est moindre [Preston et Cronshaw, 1958]. La proportion de chaînes de surface dont le signal par RMN du solide est différent de celui du cœur cristallin dépend directement des dimensions de la microfibrille [Heux *et al.*, 1999; Newman, 1999].

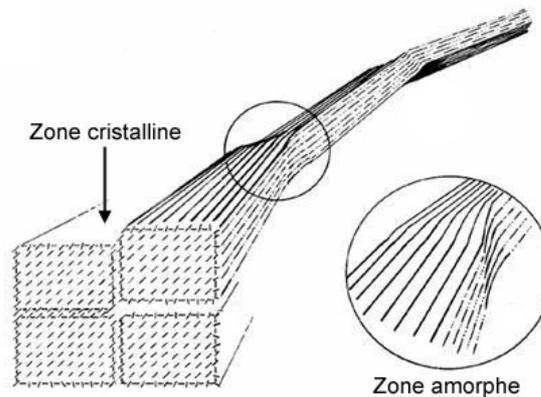


Figure I-4 : Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et désorganisées le long d'une microfibrille, d'après Rowland et Roberts (1972).

Les microfibrilles sont biosynthétisées par des complexes enzymatiques. Ces complexes contiennent des sites catalytiques qui seraient responsables de la polymérisation des chaînes de cellulose en mini-feuillets [Kimura *et al.*, 1999]. La taille de ces complexes conditionne la géométrie et les dimensions des microfibrilles. Brown a proposé plusieurs types d'organisation de ces complexes enzymatiques en fonction des organismes et de la structure des microfibrilles. Il a notamment estimé le nombre de chaînes de glucanes formant un mini-feuillet de cellulose et l'a relié au nombre de sites catalytiques requis pour former de telles structures [Brown, 1996].

Plusieurs études faisant appel à l'observation par microscopie électronique en transmission (MET) ont montré que la forme et la taille des microfibrilles variaient selon l'origine de la cellulose [Chanzy, 1990]. La largeur moyenne des microfibrilles varie typiquement de 1,5 nm (cellulose de paroi primaire, le parenchyme) à 25 nm (microfibrilles de l'algue *Valonia*), tandis que leur longueur peut atteindre quelques dizaines de micromètres (Figure I-5). Par observation de coupes de parois préparées par ultramicrotomie, il a été montré que la section des microfibrilles de *Valonia* était généralement rectangulaire [Sassi et Chanzy, 1995], voire en forme de parallélogramme dans le cas de la tunicine [Van Daele *et al.*, 1992] (Figure I-5).

La fraction de cellulose non-cristalline correspondant aux chaînes de surface et aux zones amorphes est d'autant plus élevée que la microfibrille est fine. Elle est de l'ordre de quelques % chez l'algue *Valonia* qui possède des microfibrilles assez larges (15-25 nm), de 30 à 35 % pour les fibres (aussi appelées linters) de coton d'une section de 5 à 10 nm et de 65 à 70 % dans les parois primaires qui contiennent des microfibrilles très fines (1,5-3 nm).

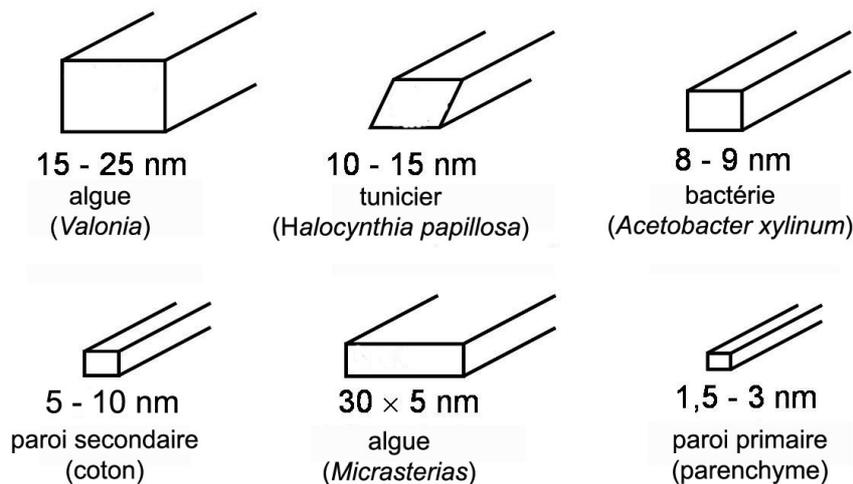


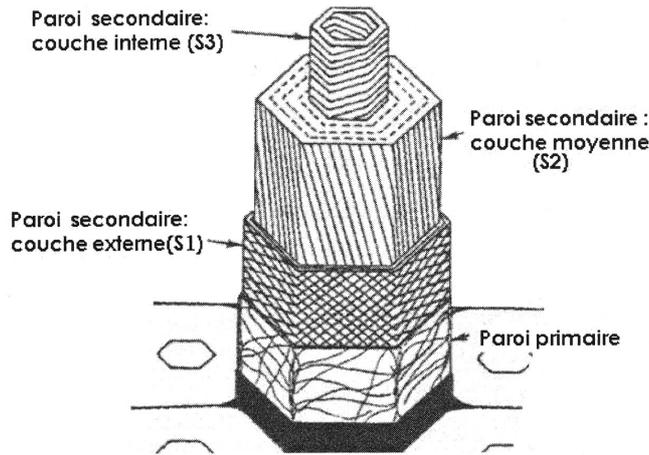
Figure I-5 : Morphologie des microfibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs.

## 2.2. Organisation des microfibrilles au sein de la paroi cellulaire

Les cellules végétales possèdent une paroi cellulosique rigide formée de microfibrilles qui double leur membrane plasmique, ce qui leur permet de résister aux changements de pression osmotique. Les microfibrilles de cellulose sont donc les éléments constitutifs de base de cet édifice architectural. Il s'agit d'une structure complexe dont la composition et l'organisation diffèrent en fonction des espèces et des activités physiologiques de la cellule. On distingue deux types de parois : la paroi primaire et la paroi secondaire.

La paroi primaire est mise en place lors de la division cellulaire et marque ainsi la croissance et l'extension cellulaire. Les microfibrilles de cellulose constitutives de cette paroi primaire n'ont pas d'orientation préférentielle et sont enrobées dans une matrice de polysaccharides pectiques et hémicellulosiques, ce qui confère à cette assise une architecture fibrillaire relativement lâche.

Après la croissance et la différenciation des cellules et lorsque celles-ci atteignent leur taille définitive, une paroi secondaire souvent lignifiée et dépourvue de pectines est déposée et marque l'arrêt de toute modification de la forme de la cellule. Au contraire de la paroi primaire, la paroi secondaire contient une forte proportion de microfibrilles de cellulose. Elle est d'une grande rigidité étant donné la compacité et la cristallinité du réseau microfibrillaire constitutif. Ces microfibrilles sont disposées de façon régulière en hélices par rapport à l'axe de la cellule, et disposées en strates successives et concentriques (S1, S2 et S3) pour lesquelles le sens d'enroulement des hélices peut changer d'une strate à l'autre (Figure I-6).



**Figure I-6 : Représentation schématique de la paroi des cellules végétales, d'après Young et Rowell (1986). Le premier niveau cellulosique formé, correspond à la paroi primaire. Ensuite on trouve trois strates successives S1, S2 et S3 correspondant à la paroi secondaire.**

Dans la strate S1, les microfibrilles sont entrecroisées. Dans la couche S2, elles sont légèrement inclinées par rapport à l'axe de la cellule tandis que dans S3, elles s'organisent autour de l'axe de la cellule.

### 3. Microcristaux de cellulose

#### 3.1. Préparation par hydrolyse acide

L'hydrolyse acide est un traitement chimique largement utilisé dans l'industrie pour transformer certains polysaccharides en glucose. Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la cellulose est schématisé sur la figure I-7. On distingue trois étapes. Dans un premier temps, le proton de l'acide qui est un catalyseur interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison  $\beta(1,4)$ -glycosidique (I), formant un acide conjugué (II). Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III). La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un cation carbonium non cyclique (III'). Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice [Philipp *et al.*, 1979].

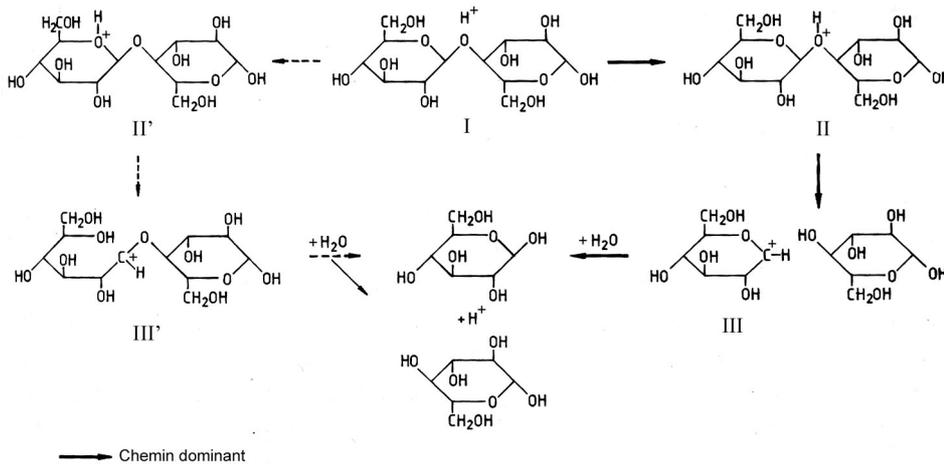


Figure I-7 : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose.

En évitant la dégradation de la cellulose, l'hydrolyse acide ménagée des microfibrilles permet d'obtenir des microcristaux individuels allongés appelés "whiskers". L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des zones désorganisées des microfibrilles (Figure I-4). Les ions hydronium diffusent plus facilement dans ces régions moins ordonnées entraînant la coupure hydrolytique des liaisons  $\beta$ -glycosidiques et conduisant à l'individualisation des parties cristallines sous forme de whiskers.

### 3.2. Obtention de suspensions aqueuses stables

#### 3.2.1. Influence du type d'acide

L'acide le plus couramment utilisé pour hydrolyser les microfibrilles est l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Sous des conditions contrôlées, il permet de préparer des microcristaux de cellulose qui forment des suspensions dans l'eau particulièrement stables [Marchessault, 1959 ; Marchessault *et al.*, 1961 ; Revol *et al.*, 1992, 1994a ; Favier *et al.*, 1995 ; Dong *et al.*, 1996, 1998 ; Orts *et al.*, 1998]. Avec l'acide chlorhydrique (HCl), les suspensions ne sont généralement pas stables et flocculent. La stabilité des suspensions est liée à la densité de charge à la surface des microcristaux, qui peut être déterminée quantitativement par analyse élémentaire ou par dosage conductimétrique.

En adaptant les conditions d'hydrolyse, Araki *et al.* ont montré que des whiskers de cellulose obtenus par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou HCl, ont en moyenne les mêmes dimensions, mais pas la même densité de charge. L'analyse conductimétrique révèle que l'hydrolyse à HCl ne donne que des whiskers chargés par des groupements carboxyles (acides faibles) en quantité très

faible, alors qu'avec  $H_2SO_4$  il y a en plus des groupements sulfates (acides forts) en quantité beaucoup plus importante (Tableau I-1) [Araki *et al.*, 1998, 2000a].

**Tableau I-1 : Quantité de groupements acides forts et faibles sur des whiskers de cellulose de pâte de bois obtenus par hydrolyse à  $H_2SO_4$  ou HCl [Araki *et al.*, 1998].**

| Pâte de bois hydrolysée<br>par : | Taille des<br>particules      | Quantité de groupements acides (mmol/kg) |                          |
|----------------------------------|-------------------------------|--|--------------------------|
|                                  |                               | Groupements acide fort                   | Groupements acide faible |
| $H_2SO_4$                        | $3,5 \times 180 \text{ nm}^2$ | 84                                       | 26                       |
| HCl                              | $3,5 \times 180 \text{ nm}^2$ | 0  | <18                      |

La stabilité pour les suspensions obtenues par  $H_2SO_4$  est due à la présence de ces groupements sulfates chargés négativement. Grâce à la répulsion électrostatique qui en résulte, les microcristaux ne flocculent pas et ont un comportement de suspension colloïdale stable.

La quantité de groupements carboxyles est trop faible pour éviter la floculation des microcristaux obtenus par HCl. Il est tout de même possible de former des suspensions stables pour de faibles forces ioniques atteintes par dialyse [Araki *et al.*, 1998]. On peut aussi obtenir une suspension stable à partir de l'hydrolyse par HCl en réalisant une post-sulfatation mais le taux de groupements sulfates reste plus faible que celui obtenu lors d'une hydrolyse directe par  $H_2SO_4$  [Araki *et al.*, 1999, 2000b]. Il est également possible de préparer des microcristaux de cellulose par hydrolyse à l'acide chlorhydrique suivie d'une oxydation par l'hypochlorite de sodium catalysée par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle), pour introduire des groupements carboxyles à la surface afin de faciliter la stabilisation dans l'eau [Araki *et al.*, 2001a ; Roumani, 2004 ; Montanari *et al.*, 2005].

### 3.2.2. Traitement par sonication

Selon l'origine de la cellulose, les microfibrilles forment dans les parois des architectures complexes dans lesquelles elles ne sont pas nécessairement bien individualisées. L'hydrolyse et la purification ne suffisent alors généralement pas à obtenir des microcristaux indépendants. On observe des objets comprenant plusieurs unités cristallines accolées latéralement via des liaisons hydrogène et/ou des forces de Van der Waals. Ces unités peuvent parfois être séparées par un traitement de sonication qui casse ces liaisons faibles sans rompre

les liaisons covalentes primaires au sein des cristaux. Ceci permet d'améliorer la dispersion et la stabilité des suspensions [Marchessault, 1959 ; Marchessault *et al.*, 1961].

### 3.3. Influence de l'origine de la cellulose

Le degré de cristallinité de la cellulose dans les organismes ainsi que les dimensions des microfibrilles variant d'une espèce à l'autre, des microcristaux de morphologies différentes peuvent être préparés [Battista *et al.*, 1956 ; Marchessault *et al.*, 1961]. Ainsi, les microfibrilles de cellulose d'algues et de tuniciers sont très cristallines (80 à 95 %) et donnent des microcristaux de quelques micromètres de long [Sassi et Chanzy, 1995]. Au contraire, les microfibrilles de bois ont une cristallinité plus faible (60 à 70 %) et donnent des microcristaux plus courts, de quelques centaines de nanomètres [Fengel et Wegener, 1984]. La morphologie et les dimensions des microcristaux sont déterminées en utilisant différentes techniques d'imagerie comme la microscopie électronique à transmission (MET) ou la microscopie à force atomique (AFM), ou bien la diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles (respectivement SAXS pour small-angle X-ray scattering et SANS pour small-angle neutron scattering). Le tableau I-2 rassemble les tailles mesurées des microcristaux issus de sources de cellulose les plus couramment employées, en indiquant la technique utilisée.

Précisons que pour les microcristaux de petits tailles, type coton ou bois, il est difficile d'estimer les dimensions transverses par MET. On trouve cependant dans la littérature (cf. tableau I-2), des informations quantitatives qui sont très parcellaires.

Pour une même source de cellulose, les grandeurs géométriques mesurées en utilisant différentes techniques sont assez proches. Les méthodes de diffusion (globales) sont complémentaires des méthodes d'imagerie (locales). Dans le cas de la tunicine, plusieurs études ont porté sur la caractérisation de la section transverse des microfibrilles et whiskers par MET à partir de coupes préparées par ultramicrotomie [Van Daele *et al.*, 1992 ; Sassi et Chanzy, 1995]. Terech *et al.* ont utilisé la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) et De Souza Lima *et al.*, la diffusion dynamique de la lumière (DDL), pour mesurer les dimensions des whiskers de cellulose de tunicier et de coton [Terech *et al.*, 1999 ; de Souza Lima *et al.*, 2003].

Quelle que soit l'origine de la cellulose, les microcristaux préparés par hydrolyse présentent une forte polydispersité en longueur [Favier *et al.*, 1995 ; Dong *et al.*, 1998]. Celle-ci est probablement due à la distribution hétérogène des régions amorphes et à l'organisation compacte des microfibrilles de cellulose dans les parois ainsi qu'aux conditions d'hydrolyse [Marchessault, 1959 ; Battista et Smith, 1962].

Tableau I-2 : Dimensions de microcristaux de cellulose de sources diverses.

| Source de cellulose    | Technique          | Longueur     | Dimensions transverses   |
|------------------------|--------------------|--------------|--------------------------|
| coton                  | MET <sup>1</sup>   | 100-150 nm   | 5-10 nm                  |
|                        | MET <sup>2</sup>   | 70-170 nm    | ~ 7 nm                   |
|                        | DDL <sup>3</sup>   | 225 nm       | 15 nm                    |
|                        | AFM <sup>4</sup>   | 150-210 nm   | 5-11 nm                  |
| bois                   | MET <sup>5</sup>   | 180 ± 75 nm  | 3,5 nm                   |
|                        | MET <sup>6</sup>   | 100-200 nm   | 5 nm                     |
|                        | AFM <sup>7</sup>   | 141 ± 6 nm   | 5,0 ± 0,3 nm             |
| tunicier               | MET <sup>8</sup>   | 1 µm         | 10-20 nm                 |
|                        | MET <sup>9</sup>   | 1-3 µm       | 15-30 nm                 |
|                        | SANS <sup>10</sup> | -            | 8,8×18,2 nm <sup>2</sup> |
|                        | DDL <sup>3</sup>   | 1,16 µm      | 16 nm                    |
| bactérie               | MET <sup>11</sup>  | 0,1 à 1-2 µm | 10 × 50 nm <sup>2</sup>  |
| <i>Valonia</i> (algue) | MET <sup>12</sup>  | > 1 µm       | 10 à 20 nm               |

<sup>1</sup>[Araki *et al.*, 1999] <sup>2</sup>[Dong *et al.*, 1996], <sup>3</sup>[de Souza Lima *et al.*, 2003], <sup>4</sup>[Miller et Donald, 2003], <sup>5</sup>[Araki *et al.*, 1998], <sup>6</sup>[Revol *et al.*, 1992], <sup>7</sup>[Beck-Candanedo *et al.*, 2005], <sup>8</sup>[Sassi et Chanzy, 1995], <sup>9</sup>[Kimura *et al.*, 2004], <sup>10</sup>[Terech *et al.*, 1999], <sup>11</sup>[Araki et Kuga, 2001b], <sup>12</sup>[Revol, 1982].

Des études ont montré qu'il est possible de réduire la polydispersité des whiskers de cellulose par fractionnement. Dong *et al.* [1998] ont montré par MET qu'après séparation de phase d'une suspension isotrope obtenue par augmentation de la concentration (par évaporation de l'eau), les whiskers les plus courts se retrouvent dans la phase isotrope et les plus longs dans la phase anisotrope. De Souza Lima et Borsali [2002] ont fractionné en trois phases une suspension de whiskers de tunicine très polydisperse par ultracentrifugation en utilisant un gradient de saccharose. Les trois fractions obtenues ont une distribution en taille différente avec une importante réduction de la polydispersité.

### 3.4. Biréfringence de suspensions de microcristaux

En 1959, Marchessault *et al.* ont mis en évidence le caractère biréfringent permanent des suspensions de microcristaux de cellulose et de chitine, révélant ainsi la formation d'une phase anisotrope (présentant des orientations préférentielles) au repos [Marchessault, 1959]. Revol *et al.* ont montré qu'au-delà d'une concentration critique, une suspension colloïdale de

microcristaux de cellulose se séparait spontanément en une phase isotrope et une phase anisotrope biréfringente [Revol *et al.*, 1992, 1994a]. En général, pour les whiskers de cellulose de coton ou de bois en suspension dans l'eau, l'apparition de la phase anisotrope a lieu à une concentration d'environ 5 % [Revol *et al.*, 1992 ; Dong *et al.*, 1996]. Les suspensions de microcristaux se comportent donc comme des cristaux liquides. Les whiskers s'auto-organisent pour former une phase présentant un ordre hélicoïdal comparable à l'organisation structurale que l'on rencontre dans différents systèmes biologiques [Bouligand, 1972a ; Neville, 1993]. Avant de détailler les caractéristiques de ces phases ordonnées de microcristaux de cellulose, nous donnerons quelques généralités sur les cristaux liquides et les différents types de phases et plus particulièrement sur ceux présentant une organisation de type cholestérique qui est le type le plus représenté dans les suspensions de whiskers de cellulose.

## **B. Les cristaux liquides**

### **1. Cristaux liquides**

Les cristaux liquides ont été découverts à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, dans le cadre d'une collaboration entre un botaniste autrichien, Friedrich Reintzer, et un cristallographe allemand, Otto Lehmann. Ces cristaux liquides représentent des états de la matière intermédiaires entre solide et liquide. Ce fut Georges Friedel, célèbre cristallographe français du XX<sup>e</sup> siècle qui, le premier, proposa que les cristaux liquides sont des phases à part entière, ayant des structures moléculaires dites "mésomorphes", intermédiaires entre celles des liquides isotropes et des cristaux. En 1922, il écrivit un article fondateur intitulé : "Etats mésomorphes de la matière" [Friedel, 1922].

#### **1.1. Différents types de cristaux liquides**

Deux familles de cristaux liquides sont répertoriées : les thermotropes et les lyotropes. Les thermotropes présentent des transitions de phase en fonction de la température tandis que les lyotropes sont sensibles à la concentration.

Nous décrirons tout d'abord brièvement la classe des cristaux liquides thermotropes puis, plus en détails, celle des cristaux liquides lyotropes.

### 1.1.1. Cristaux liquides thermotropes

Pour ces cristaux liquides, les molécules ont le plus souvent la forme de bâtonnets de quelques nanomètres de longueur et quelques dixièmes de nanomètre de section. Ils sont constitués pour la plupart de molécules organiques qui comportent au moins deux parties différentes par leur structure (une partie rigide et une partie flexible). On peut citer l'exemple de la molécule 7CB (Figure I-8a) qui entre dans la composition de nombreux mélanges nématiques utilisés dans les afficheurs à cristaux liquides [Demus, 1988]. On trouve aussi des molécules en forme de disque (Figure I-8b) [Tinh *et al.*, 1979 ; Destrade *et al.*, 1980] ou de pyramide (Figure I-8c) [Destrade *et al.*, 1981 ; Malthete et Collet, 1987].

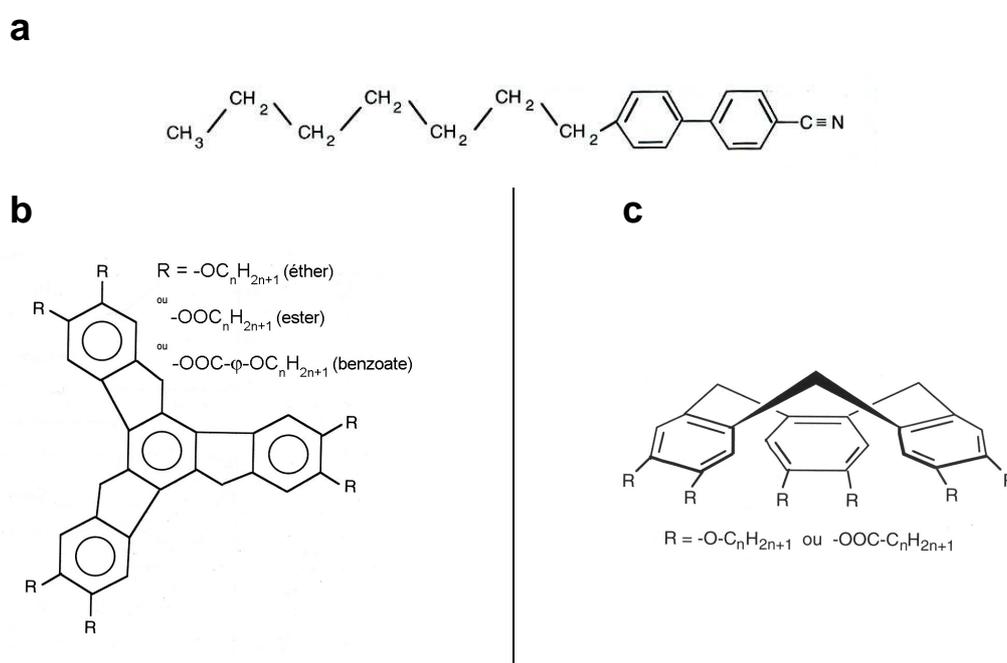


Figure I-8 : Exemples de molécules pouvant former des cristaux liquides thermotropes : a) molécule 7CB, b) molécule en forme de disque (série des truxènes), c) molécule en forme de pyramide (hexaéther ou hexaester de cyclotricatéchlène).

### 1.1.2. Cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes peuvent être obtenus à partir de molécules amphiphiles, de polymères ou de particules rigides colloïdales.

#### 1.1.2.1. Les molécules amphiphiles

En solution aqueuse, les molécules amphiphiles possèdent deux parties d'affinités très différentes : l'une est hydrophobe tandis que l'autre est hydrophile et recherche un environnement aqueux. Les molécules tensioactives telles que le dodécylsulfate de sodium (SDS)

ou l'hexaéthylène glycol dodécyl éther (C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>) appartiennent à cette catégorie. Elles forment des micelles lorsqu'on atteint la concentration micellaire critique (CMC). Suivant les molécules, ces micelles peuvent prendre différentes formes : sphérique, cylindrique, lamellaire. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, les interactions stériques augmentent et deviennent dominantes ce qui peut conduire à la formation de mésophases [Oswald et Pieranski, 2000].

### *1.1.2.2. Les polymères*

Les plus connus sont les copolymères diblocs, dont les deux composants sont incompatibles. La nature du diagramme de phase est essentiellement dépendante de la taille respective de chacun des composants. Par exemple, dans le cas du copolymère PS (polystyrène)-PMMA (poly-méthyle-méthacrylate), si les deux polymères du dibloc sont de tailles voisines, on obtient une phase lamellaire. Dans le cas contraire, on forme des cylindres voire des micelles [Hasegawa *et al.*, 1985].

### *1.1.2.3. Les particules rigides colloïdales*

Les suspensions de particules rigides colloïdales peuvent donner des phases organisées lorsqu'on fait varier la concentration en objets anisotropes. Nous nous limiterons au cas des cylindres qui est celui qui nous intéresse. Une grande variété de ces cristaux liquides de nature inorganique, organique et biologique, a été étudiée. Du côté des particules minérales [Davidson et Gabriel, 2005], on trouve le pentoxide de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), sous forme de particules plates avec une épaisseur de 1 nm, une largeur de 10 nm et une longueur qui varie de 100 nm à 1 µm [Davidson *et al.*, 1995]. La boehmite, un oxyde d'aluminium (γ-AlOOH), peut avoir des longueurs moyennes entre 80 nm et 300 nm suivant la quantité de réactif de départ [Buining *et al.*, 1993, 1994]. Parmi les cristaux liquides organiques, on trouve ceux d'origine naturelle : des polysaccharides comme les whiskers de cellulose obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique, qui ont des tailles et des sections différentes suivant leurs origines (cf. partie A § 3.3) [Revol *et al.*, 1992, 1994a,b ; Dong *et al.*, 1996, 1998 ; Orts *et al.*, 1998 ; De Souza Lima et Borsali, 2004], les whiskers de chitine dont les longueurs sont de l'ordre de 100 à 300 nm [Revol *et al.*, 1993, Belamie *et al.*, 2004] ou le collagène [Giraud-Guille, 1989]. Il existe aussi ceux d'origine synthétique comme le poly-tetrafluoroethylene dont la largeur est uniforme et la longueur peut atteindre une dizaine de µm [Folda *et al.*, 1988]. Pour les particules biologiques, on peut citer la plus connue depuis 1936, le virus de la mosaïque du tabac qui se présente sous forme de cylindres

rigides monodisperses avec une longueur de 300 nm et un diamètre de 18 nm [Bawden *et al.*, 1936 ; Oster et McLaren, 1950], le virus *fd* [Dogic et Fraden, 2000], ou encore les fragments d'ADN qui selon leurs origines ont des longueurs très différentes [Strzelecka *et al.*, 1988 ; Livolant et Leforestier, 1996].

Toutes ces suspensions colloïdales d'objets anisotropes présentent après séparation de phase, des phases anisotropes spécifiques dites nématiques ou smectiques.

## 1.2. Caractéristiques géométriques des phases mésomorphes

Dans ce paragraphe, nous décrirons les différentes phases mésomorphes des cristaux liquides colloïdaux lyotropes. Lorsqu'on accroît la concentration en particules à partir de la phase isotrope, où la position et l'orientation des objets sont désordonnées, on peut distinguer plusieurs phases.

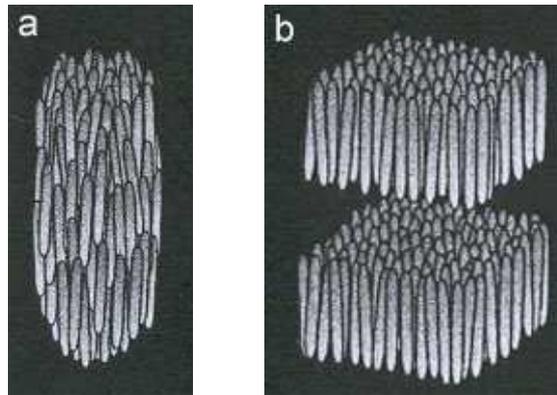


Figure I-9 : a) phase nématique, b) phase smectique A.

La première est la phase nématique (Figure I-9a), la moins ordonnée des mésophases. Elle est fluide et coule comme un liquide simple. Les particules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres. On a donc un ordre d'orientation, mais pas d'ordre de position. L'observation au microscope optique en lumière polarisée révèle que cette phase est biréfringente et diffuse fortement la lumière. Des lignes caractéristiques semblables à des "fils" qui correspondent à des discontinuités linéaires du directeur des objets, sont observées (texture de type Schlieren). Les phases nématiques peuvent présenter une organisation hélicoïdale des objets. On les nomme alors phases nématiques chirales ou cholestériques.

Aux concentrations plus élevées, on trouve, si les particules sont monodisperses, les phases smectiques. Il existe de nombreuses sous-familles de smectiques. Dans le cas le plus simple, le smectique A (Figure I-9b), les particules sont alignées parallèlement les unes aux autres comme dans les nématiques, mais en étant regroupées en couches parallèles

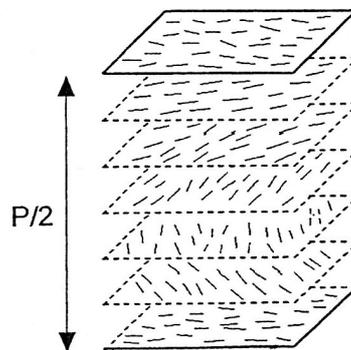
régulièrement espacées. Ce type d'arrangement est possible pour les cristaux liquides colloïdaux comme le virus de la mosaïque du tabac ou les particules de virus *fd* [Wen *et al.*, 1989; Dogic et Fraden, 1997]. Certaines des phases smectiques peuvent présenter une organisation hélicoïdale, On les nomme alors phases smectiques chirales.

### 1.3. Les cristaux liquides cholestériques

Rappelons que les suspensions de microcristaux de cellulose obtenues par hydrolyse à l'acide sulfurique peuvent s'organiser en cristaux liquides cholestériques. Les paragraphes suivants sont destinés à définir les propriétés optiques et les caractéristiques géométriques et structurales que l'on peut obtenir par des techniques microscopiques.

#### 1.3.1. Définition et propriétés optiques

La phase cholestérique doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol [Reinitzer, 1889]. Il s'agit d'une phase nématique au sein de laquelle est introduite une chiralité de structure. La représentation schématique de cette phase cholestérique est donnée figure I-10.



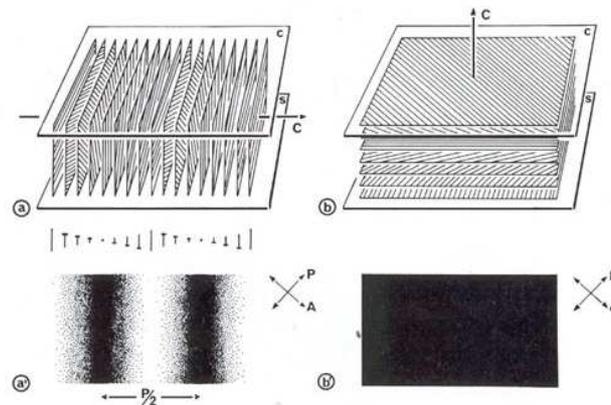
**Figure I-10. Phase cholestérique. Le demi-pas ( $P/2$ ) mesure la distance qui équivaut à une rotation de  $180^\circ$  des objets.**

On peut décrire la phase cholestérique comme un empilement continu de plans fictifs dans chacun desquels règne un ordre nématique. Lorsqu'on se déplace le long d'un axe perpendiculaire aux plans, l'orientation des molécules tourne régulièrement. La structure hélicoïdale est caractérisée par le pas  $P$  qui correspond à la distance obtenue pour une rotation de  $360^\circ$  des objets. Cette distance peut varier de quelques dixièmes à quelques dizaines de microns (Figure I-10).

La structure en hélice confère au cholestérique des propriétés optiques spécifiques lorsque le pas est de l'ordre de grandeur de  $\frac{\lambda}{n}$ . Une des propriétés les plus remarquables est son aptitude à réfléchir la lumière. Pour un cholestérique, la lumière est réfléchie de façon sélective. La longueur d'onde  $\lambda_o$  de réflexion est donnée par l'expression :  $\lambda_o = n.p.\cos\theta$ , où  $n$  est l'indice moyen de réfraction du cristal liquide,  $p$  le pas de l'hélicoïde et  $\theta$  l'angle d'observation par rapport à une direction perpendiculaire à la surface du cristal liquide. La valeur de la longueur d'onde réfléchie est liée à la valeur du pas. La lumière réfléchie est polarisée circulairement. Sa couleur varie avec l'angle de vue.

### 1.3.2. Caractérisation par microscopie optique en lumière polarisée

La phase cholestérique peut être identifiée à partir des textures très caractéristiques observées au microscope optique en lumière polarisée (MOLP), notamment la texture en "empreinte digitale" (ou "fingerprints") et la texture planaire, qui dépendent de l'orientation par rapport à l'axe d'observation.



**Figure I-11:** a) Texture d'un cholestérique : les plans des objets sont perpendiculaires au plan d'observation. a') Contraste résultant (polariseur P et analyseur A croisés) : alternance régulière de bandes brillantes et sombres. b) Configuration planaire d'un cholestérique les plans des objets sont parallèles au plan d'observation. b') Extinction de la préparation entre polariseurs croisés. D'après Leforestier et Livolant (1993).

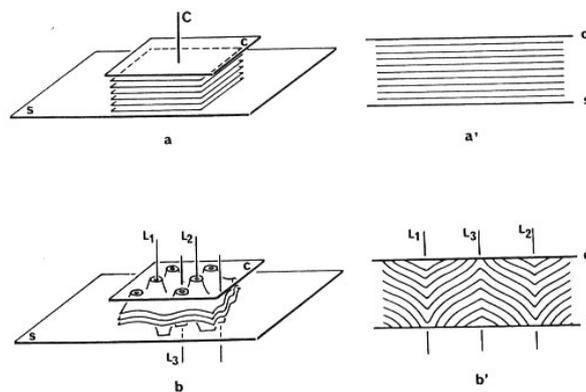
La texture en "empreinte digitale" correspond à un cholestérique dont les plans sont perpendiculaires au plan d'observation (Figure I-11a). Par MOLP, si l'on considère un faisceau lumineux dont la direction de propagation est parallèle aux plans du cholestérique, entre polariseurs croisés, l'intensité transmise liée à l'orientation des objets dans le milieu est maximale pour les régions correspondant aux objets parallèles et minimale pour les régions dont les objets sont perpendiculaires. L'organisation cholestérique est donc visualisée comme

une alternance régulière de bandes brillantes et sombres, qui ressemble à une empreinte digitale (Figure I-11a'). La distance qui sépare deux bandes identiques représente le demi-pas de l'hélice.

La texture planaire (texture de Grandjean) (Figure I-11b) correspond à un cholestérique dont l'axe hélicoïdal est perpendiculaire au plan d'observation. Par MOLP, on observe alors une extinction (Figure I-11b'), due au fait que les objets présentent toutes les orientations possibles en raison de la structure hélicoïdale.

La structure cholestérique est rarement parfaite, elle peut présenter de nombreux défauts. La texture des phases cholestériques est souvent un mélange des textures en "fingerprints" et planaires [Maret *et al.*, 1981 ; Revol *et al.*, 1992 ; Leforestier *et al.*, 1996]. Néanmoins, l'alignement des objets peut être effectué par un champ électrique ou magnétique [Iizuka et Kondo, 1979 ; Brandes et Kearns, 1986 ; Rill *et al.*, 1991 ; Revol *et al.*, 1994 ; Dong et Gray, 1997b].

On peut aussi obtenir des textures dites "polygonaux" [Bouligand, 1972b ; Livolant et Bouligand, 1986 ; Leforestier et Livolant, 1993]. Bouligand [1972b] a donné une description topologique précise des textures polygonales, lesquelles peuvent être vues par MOLP comme deux réseaux conjugués, un attaché à la face supérieure et l'autre attaché à la face inférieure du capillaire à plat. Cette texture est due à une ondulation des couches du cholestérique, qui provoque la formation d'une distribution périodique de dômes et de bassins. Le point maximum de courbure des couches correspond à des lignes focales. Ces lignes virtuelles sont normales au plan d'observation (Figure I-12).



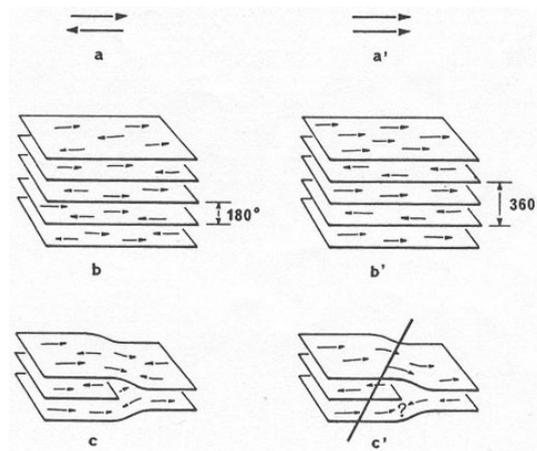
**Figure I-12: Transformation des textures planaires (a) en textures polygonales (b). La structure du cholestérique est schématisée par des séries de plans parallèles séparés par la moitié du pas hélicoïdal  $P/2$  (a), les couches sont parallèles au plan des deux verres plats du capillaire. L'ondulation des couches se produit et forme une distribution périodique de dômes et de bassins. Les couches présentent maintenant une courbure très forte le long de lignes focales (L), lesquelles sont normales au plan du capillaire. Des sections normales au plan du capillaire montrent l'alignement parallèle des couches dans les textures planaires (a') et leur distorsion régulière dans les textures polygonales (b'). D'après Leforestier et Livolant (1993).**

Ces textures polygonales sont observées dans les phases cholestériques d'ADN. Elles se produisent dans des textures planaires dans des régions de très faible pas hélicoïdal [Leforestier et Livolant, 1993]. On retrouve aussi cette texture dans des phases cholestériques d'hydroxypropyl de cellulose [Werbowyj et Gray, 1976 ; Meeten et Navard, 1988], de xanthane [Livolant, 1984] et dans des films de microcristaux de cellulose séchés [Roman et Gray, 2005].

Les textures de la phase cholestérique dépendent de plusieurs facteurs, comme la forme et les dimensions de l'échantillon, l'orientation de l'axe cholestérique par rapport au plan de préparation (les conditions d'ancrage sur les surfaces), le pas de l'hélice, la présence de champs extérieurs ainsi que la nature et la présence de défaut.

### 1.3.3. Défauts

La structure cholestérique n'est pas parfaite à longue distance. Elle peut contenir des défauts, le plus souvent des disinclinaisons et des dislocations. Ces défauts peuvent nous donner des informations sur l'orientation des objets les uns par rapport aux autres. Dans le cas d'objets polaires l'addition d'un nombre impair de couche n'est possible que lorsque les objets sont tous dans le même sens (Figure I-13). Lorsque les objets polaires sont alignés en parallèle, seul des dislocations correspondant à un nombre pair de couches sont possibles. La période est alors de  $P$ .



**Figure I-13 : Relation entre les contraintes d'alignement des bâtons et la nature des défauts dans la phase cholestérique. Deux situations sont considérées : les objets peuvent être soit répartis aléatoirement (la polarité des objets est prise arbitrairement dans un sens) (a) soit ils s'alignent strictement en parallèle (a'). Dans la structure cholestérique, représentée par une série de plans séparés par une rotation de  $180^\circ$  des orientations des objets, la période vraie correspond alors à  $P/2$  dans le premier cas (b) et à  $P$  dans le deuxième. Par conséquent, un défaut correspondant à l'addition d'une couche  $P/2$ , est possible dans la première hypothèse (c), alors qu'elle est interdite pour l'alternative (c'), ce qui implique un alignement antiparallèle des objets. D'après Leforestier et Livolant (1993).**

### 1.3.4. Caractérisation par MET après cryofracture

La phase cholestérique présente une grande richesse structurale. Pour obtenir une analyse structurale complète, les résultats de microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) peuvent être complétés par des observations MET après cryofracture de l'échantillon. Ces deux méthodes complémentaires fournissent des informations sur l'organisation à courte et à longue distance.

Pour une phase cholestérique, trois types de fracture sont possibles : parallèle, oblique ou normale à l'axe du cholestérique (Figure I-14). Pour chaque fracture, il est possible de suivre précisément l'orientation des objets. Dans le cas d'une fracture normale à l'axe du cholestérique, les objets ont une orientation unidirectionnelle (Figure I-14a). Pour une fracture parallèle à l'axe du cholestérique, toutes les orientations sont possibles, avec une alternance périodique des objets parallèles, obliques ou normaux à la surface du cholestérique (Figure I-14b). Lorsque la fracture est oblique à l'axe du cholestérique, les objets forment des arceaux (Figure I-14c).

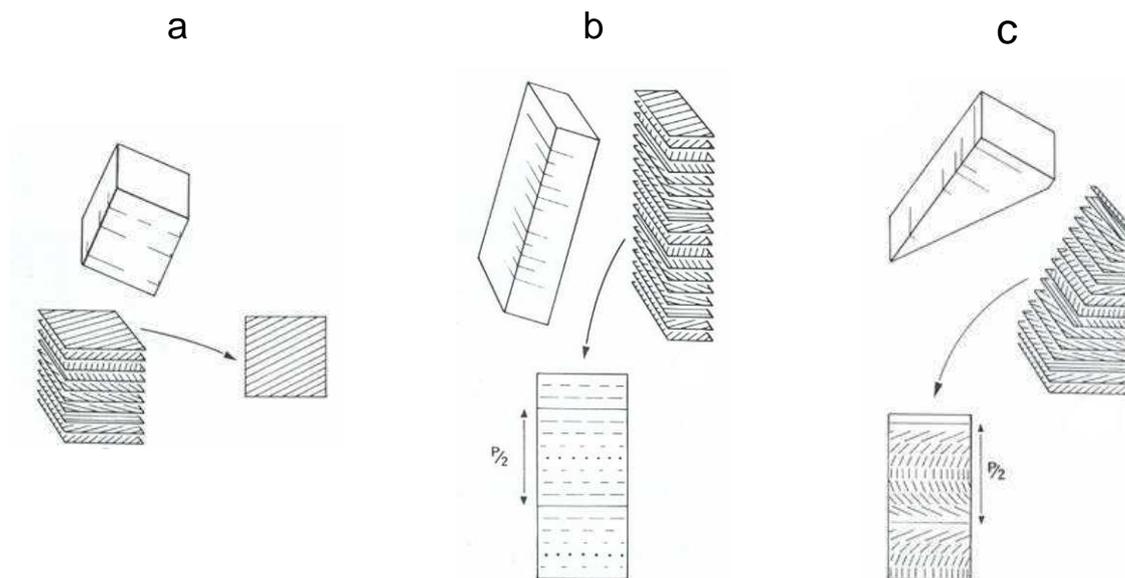


Figure I-14 : Les différentes fractures possibles d'une phase cholestérique. La fracture peut être, a) normale, b) parallèle, c) oblique à l'axe du cholestérique. D'après Leforestier et Livolant (1993).

Il faut préciser que le plan d'observation défini par la fracture est une surface irrégulière qui présente deux types de reliefs. Le premier de faible amplitude est dû aux objets eux-mêmes. Le deuxième est beaucoup plus important. Il correspond à des marches de hauteur variable dont la formation dépend de la direction du passage du couteau par rapport à l'orientation de la structure cholestérique. Ces reliefs peuvent parfois gêner l'observation de l'orientation des objets.

## 2. Séparation de phase

Nous avons vu que les suspensions de particules anisotropes peuvent s'organiser sous forme de cristaux liquides en faisant varier la concentration. Les suspensions se séparent en une phase isotrope et une phase cristal liquide. La séparation spontanée qui a été observée pour la première fois sur des suspensions de virus de la mosaïque du tabac par Bawden *et al.* [1936], a trouvé plus tard un cadre théorique grâce aux travaux d'Onsager [1949]. Après une brève description de ce modèle, nous verrons que cette transition caractéristique d'objets en interaction de cœur dur peut s'appliquer à des systèmes chargés à condition de renormaliser le volume des particules en tenant compte d'un diamètre effectif.

### 2.1. Théorie d'Onsager dans un système de cylindres durs

Le premier modèle permettant de comprendre le mécanisme de la transition entre les phases isotrope et nématique d'une suspension de bâtonnets rigides a été proposé par Onsager [Onsager, 1949]. Cette transition se caractérise par un changement d'un paramètre d'ordre orientationnel uniquement. Dans la phase isotrope, les particules sont réparties de façon aléatoire. Il n'y a ni ordre de position, ni ordre d'orientation privilégié. Dans la phase nématique, les particules ont des positions aléatoires mais possèdent un ordre orientationnel. En effet, elles ont tendance à s'aligner parallèlement les unes par rapport aux autres. Cette théorie est adaptée aux suspensions colloïdales d'objets anisotropes tel que l'ADN, le virus de la mosaïque du tabac, les microfibrilles de cellulose dont la forme est celle d'un bâtonnet. Elle décrit une assemblée de  $N$  cylindres allongés de longueur  $L$  et de diamètre  $d$  ( $d \ll L$ ) en suspension dans un volume  $V_{\text{susp}}$ . Dans le modèle d'interaction de cylindres durs, lorsque les bâtons ne se recouvrent pas, le potentiel d'interaction est considéré comme nul. Dans le cas contraire, si les particules se recouvrent, l'interaction est alors infinie. Pour les bâtons cylindriques chargés, des forces de nature électrostatiques entrent de plus en considération.

Ce modèle est basé sur le calcul de l'énergie libre et permet la détermination des fractions volumiques,  $\phi_i$  et  $\phi_a$  des différentes phases. Nous ne rentrerons pas dans le détail du calcul mais donneront seulement les principales conclusions.

Quand  $\phi < \phi_i$  la suspension est isotrope ; quand  $\phi > \phi_a$  la solution est anisotrope. Et pour  $\phi_i < \phi < \phi_a$  la solution se sépare en deux phases, une isotrope et une anisotrope, avec :

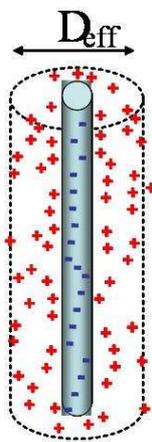
$$\begin{aligned}\phi_i &= 3,34 \text{ d/L} \\ \phi_a &= 4,49 \text{ d/L}\end{aligned}\tag{Eq I-1}$$

Pour les bâtons neutres avec une longueur  $L$  et un diamètre  $d$ , les concentrations critiques dépendent donc seulement du paramètre  $L/d$ , aussi appelé "facteur de forme".

## 2.2. Extension à la théorie d'Onsager

Pour des suspensions de bâtons assimilables à des polyélectrolytes, les concentrations critiques prédites par Onsager qui tiennent compte de la géométrie des bâtons sont généralement plus faibles que celles prédites par la théorie. Cette différence est due à la présence de charges de surface autour des particules qui induisent des forces de répulsions entre les particules plus importantes et donc une augmentation du volume exclu. Il faut donc tenir compte des répulsions électrostatiques qui jouent un rôle clé dans la séparation de phase de suspensions colloïdales.

Plusieurs théories ont été proposées pour quantifier cette différence dont celle de Stroobants *et al.* [1986]. Ce modèle théorique est basé également sur le calcul de l'énergie libre du système. Il introduit par rapport à la théorie d'Onsager deux nouveaux facteurs. Le premier permet d'estimer une augmentation du diamètre de l'objet que l'on appelle diamètre effectif ( $D_{eff}$ ) qui tient compte du diamètre réel de l'objet et de la portée des interactions inter-particules (Figure I-15) :



**Figure I-15 : Représentation schématique du diamètre effectif. Les signes "-" représentent les groupements sulfates à la surface des whiskers et les signes "+" les contre-ions.**

Tout se passe donc comme si les bâtons avaient un diamètre supérieur à leur dimension géométrique ( $D_{eff}$ ) ce qui donne une fraction volumique également supérieure. Le deuxième facteur est le paramètre de torsion ( $h$ ), qui quantifie la rotation entre les bâtons due aux répulsions électrostatiques.

Cette théorie décrivant la séparation de phase de bâtons chargés peut être traduite par les expressions suivantes, où les concentrations  $C_i$  et  $C_a$  de la phase isotrope et de la phase anisotrope sont données par [Odijk, 1986]

$$\begin{aligned} C_i &= 3,290[(1 - 0,675h)b]^{-1} \\ C_a &= 4,191[(1 - 0,730h)b]^{-1} \end{aligned} \quad \text{Eq I-2}$$

Les concentrations sont exprimées comme la densité de nombre des bâtons.  $b$  est le second coefficient du viriel du système. Il représente la quantification des interactions intermoléculaires.  $b$  et  $h$  sont donnés par

$$b = \frac{\pi}{4} L^2 D_{eff} \quad \text{Eq I-3}$$

$$h = (\kappa D_{eff})^{-1} \quad \text{Eq I-4}$$

Ici,  $D_{eff}$  est défini comme

$$\begin{aligned} D_{eff} &= D_{géométrique} + D_{électrostatique} \\ D_{eff} &= D + \kappa^{-1} (\ln A' + 0,7704) \end{aligned} \quad \text{Eq I-5}$$

où

$$A' = 2\pi v_{eff}^2 Q \kappa^{-1} \exp(-\kappa D) \quad \text{Eq I-6}$$

Dans cette équation  $Q = e^2 / \epsilon k_B T$  représente la longueur de Bjerrum (distance entre deux charges élémentaires identiques dans un milieu de permittivité relative correspondant à une énergie électrostatique égale à  $kT$ ).  $Q = 7,14 \text{ \AA}$  à  $25^\circ\text{C}$  pour des espèces monovalentes en solution aqueuse),  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\epsilon$  est la permittivité électrique du milieu,  $T$  est la température,  $v_{eff}$  est la densité de charge linéaire effective,  $\kappa^{-1}$  est la longueur de Debye.

## C. Auto-organisation des microcristaux de cellulose en suspension

### 1. Paramètres influençant l'ordre cholestérique

La formation de l'ordre cholestérique et ses caractéristiques (concentration critique et pas de l'hélice) dépendent de plusieurs paramètres : le facteur de forme géométrique des whiskers, la charge à leur surface et leur polydispersité. Ces paramètres dépendent eux-même des conditions de préparation des suspensions telles que la température, le temps de l'hydrolyse, l'intensité de la dispersion avec les ultrasons, la nature des contre-ions et la

concentration en sel [Dong *et al.*, 1996, 1997a]. Il faut également noter que seuls les whiskers présentant des charges de surface sont susceptibles de former un ordre cholestérique à des concentrations supérieures à une valeur critique. Lorsque les whiskers ne sont pas chargés (traitement HCl) les suspensions ne sont pas stables et ne présentent donc pas d'ordre cholestérique [Dong *et al.*, 1998]. Pour des suspensions de whiskers préparées à l'acide chlorhydrique puis traitées à l'acide sulfurique, un ordre cristal liquide qui n'est pas cholestérique est observé [Araki *et al.*, 2000b].

## 2. Nature polyélectrolyte des microcristaux de cellulose

En 1996, Dong *et al.* rapportent la nature polyélectrolyte des whiskers de cellulose. Les concentrations critiques prédites par Onsager qui tiennent compte de la géométrie des whiskers sont plus faibles que celles calculées par la théorie d'Onsager [Dong *et al.*, 1996]. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, cette différence est due à la force des répulsions induites par les groupements sulfates à la surface des whiskers, ce qui provoque une augmentation du volume exclu.

### 2.1. Influence de l'ajout d'un électrolyte

L'addition en excès d'un électrolyte monovalent à des suspensions de microcristaux de cellulose écrante les effets de l'interaction électrostatique sur la séparation de phase, ce qui entraîne une diminution du diamètre effectif et donc du volume exclu [Dong *et al.*, 1996 ; Araki et Kuga, 2001b]. Dans ce cas, l'influence de l'ajout d'un électrolyte sur la séparation de phase est en accord avec les théories proposées [Vroege et Lekkerkerker, 1992].

Néanmoins, à partir d'une certaine concentration en sel, un phénomène de floculation apparaît. Typiquement, une suspension obtenue par hydrolyse avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> précipite en présence d'électrolyte à partir d'une concentration d'environ 20 mM [Araki *et al.*, 1998].

Le pas d'une phase anisotrope cholestérique dépend de la concentration en sel ajouté [Dong *et al.*, 1996]. L'addition d'électrolytes tels que HCl, NaCl et KCl induit une diminution de la valeur du pas et une augmentation de la puissance de la torsion chirale, définie comme  $1/P$ , révélant de plus fortes interactions chirales. La double couche électrique formée par les groupements sulfates à la surface limite ces interactions. A force ionique élevée, l'effet de la double couche électrique est écranté et les interactions chirales augmentent.

Le comportement des suspensions de whiskers de chitine en présence d'électrolyte, qui sont aussi des bâtons chargés, est similaire à celui des whiskers de cellulose. Belamie *et al.* ont montré sur des suspensions de whiskers de chitine que dans le domaine de coexistence, une

augmentation de la force ionique affecte les concentrations des phases isotrope et cristal liquide formées. Le modèle d'Onsager surestime les concentrations critiques de ces deux phases de plus de deux fois. De plus, lorsque la force ionique atteint  $10^{-2}$  M, le système ne présente plus de séparation de phase macroscopique et se comporte comme un gel [Belamie *et al.*, 2004].

## 2.2. Influence de la nature du contre-ion

Les interactions interparticules et la séparation de phase sont aussi fortement affectées par le contre-ion associé à la nature polyélectrolyte des whiskers de cellulose. La présence et la nature du contre-ion gouvernent la majorité des propriétés des polyélectrolytes incluant la pression osmotique [Chu et Marinsky, 1967], l'hydratation [Pashley, 1981] et les propriétés d'échanges d'ions [Anderson et Record, 1990]. En présence du contre-ion  $H^+$ , les suspensions de whiskers de cellulose forment des phases ordonnées à plus faible concentration critique.

Dong et Gray [1997a] ont étudié l'influence de la taille de contre-ions inorganique et organique sur la séparation de phase. Ils constatent dans les deux cas une augmentation de la concentration critique pour la formation d'une phase ordonnée lorsque la taille du contre-ion augmente.

Ils ont également étudié la variation du volume hydrodynamique des whiskers en fonction du contre-ion associé en mesurant le coefficient de diffusion translationnel par spectroscopie de corrélation de photons. Pour ceux de nature organique, comme le TMA (triméthyl ammonium), contrairement aux contre-ions inorganiques, ils constatent une augmentation du volume hydrodynamique donc du diamètre effectif, avec l'augmentation de la taille des particules. Or ce résultat est contradictoire avec la formation d'une phase anisotrope qui se fait à plus forte concentration, lorsque la taille du contre-ion augmente. Il y a donc d'autres facteurs que la taille effective des particules dont il faut tenir compte. Pour expliquer cette divergence, les auteurs suggèrent l'existence d'un équilibre entre des forces de répulsions qui induisent une augmentation du volume exclu entre les whiskers et des forces d'attractions hydrophobes entre les chaînes alkyles des contre-ions qui augmentent avec l'augmentation de l'hydrophobicité du contre-ion et induisent une réduction du volume exclu [Dong et Gray, 1997a].

### 3. Stabilisation par répulsion stérique

Pour s'affranchir des répulsions électrostatiques, les suspensions colloïdales peuvent être également stabilisées par greffage ou par adsorption d'un polymère à la surface des bâtons. Cette stabilisation stérique a plusieurs avantages. Elle permet une stabilité à plus forte force ionique. La viscosité peut être réduite par ajout d'électrolyte et des suspensions à des fortes concentrations peuvent être réalisées. Enfin, les particules hydrophiles peuvent ainsi être dispersées dans les solvants non aqueux.

Les études sur la stabilisation stérique des particules allongées sont peu développées. A notre connaissance, elles ont débuté sur des particules inorganiques d'oxyde d'aluminium greffées avec du poly(isobutène) ou de l'octadecyl alcool [Buining *et al.*, 1993, 1994 ; Philipse *et al.*, 1994] et des particules d'or en forme de bâton stabilisées par du polyvinylpyrrolidone [Van der Zande *et al.*, 1997, 2000]. Récemment Grelet et Fraden [2003] ont greffé du poly(éthylène glycol) (PEG) sur des bâtons de virus *fd*. Pour les microcristaux de cellulose, des études récentes de stabilisation stérique dans l'eau et en solvant organique ont été réalisées. Ces études sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

#### 3.1. Auto-organisation dans l'eau

Le greffage d'un polymère sur des whiskers de cellulose n'affecte pas les propriétés d'auto-organisation de ces particules en suspension. En effet, Araki *et al.* [2001a] ont montré qu'une suspension de whiskers préparée par hydrolyse acide (HCl) de la cellulose native suivit d'une carboxylation des microcristaux et du greffage de poly(éthylène glycol) avec un groupe amine en extrémité (PEG-NH<sub>2</sub>), présente à partir d'une concentration de 5 % en poids une séparation de phase en donnant une phase isotrope et une phase anisotrope cholestérique. Ces caractéristiques (concentrations critiques, pas) sont les mêmes que dans le cas de whiskers de cellulose préparés par hydrolyse à l'acide sulfurique.

Dans le cas des virus *fd*, l'influence de la présence d'une couronne de PEG n'a d'effet sur la séparation de phase qu'à force ionique élevée, lorsque les interactions électrostatiques sont fortement écrantées [Grelet et Fraden, 2003].

#### 3.2. Auto-organisation en solvant organique

##### 3.1.1. Obtention de suspensions stables

Les whiskers de cellulose ont tendance à s'agréger dans les solvants organiques apolaires de manière irréversible par l'établissement de liaisons hydrogène entre les bâtons.

Dans ces solvants, il est nécessaire de créer un autre type de répulsion : la répulsion stérique entre les particules dispersées. Araki *et al.* [2001a] ont montré qu'il est possible de disperser des microcristaux greffés par du poly(éthylène glycol) (PEG) après lyophilisation, dans des solvants organiques comme le chloroforme.

Heux *et al.* [2000] ont montré que les whiskers pouvaient être dispersés dans différents types de solvants organiques apolaires par adsorption de molécules de tensioactifs. Le transfert des whiskers d'une suspension dans l'eau vers une suspension en solvant organique (Figure I-16) nécessite un protocole adapté de celui utilisé pour disperser les particules de ferrofluides en solvant organique [Neveu-Prin, 1992] avec des précautions supplémentaires en raison de la forte tendance à l'agglomération des bâtonnets de cellulose. Le tensioactif s'adsorbe à la surface des whiskers et les rend hydrophobes.

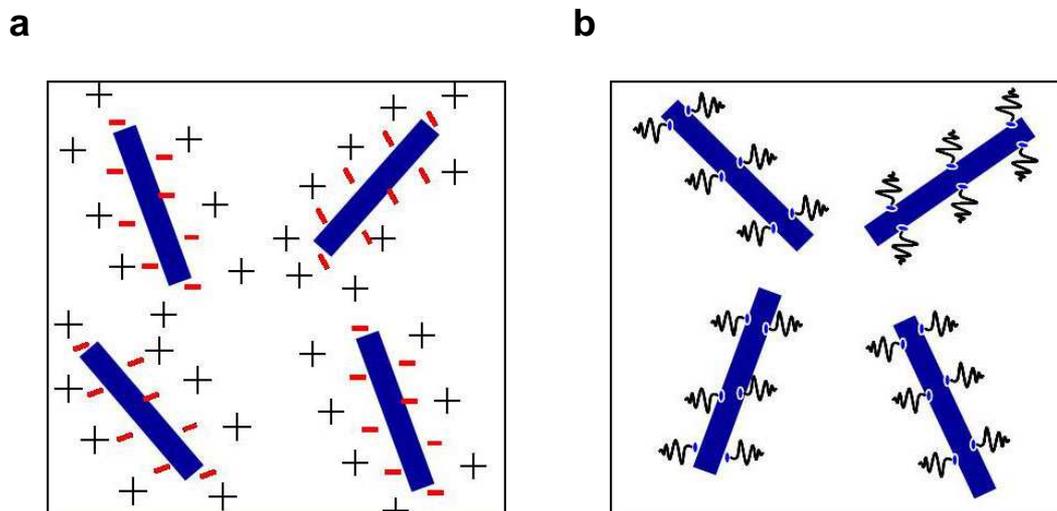


Figure I-16 : Représentation schématique du type de répulsion entre les whiskers pour la mise en suspension, (a) dans l'eau avec l'effet des répulsions électrostatiques, (b) en solvant organique avec l'effet des répulsions stériques.

Ces suspensions en solvant organique peuvent être utilisées pour l'élaboration de matériaux nanocomposites à propriétés spécifiques. La dispersion de ces whiskers modifiés dans une matrice de polypropylène permet une amélioration sensible des propriétés mécaniques, qui ne peut pas être obtenue par incorporation directe [Ljungberg *et al.*, 2005].

### 3.1.2. Propriétés colloïdales et d'auto-organisation

Il a été montré que ces suspensions en solvant organique conservent leur caractère d'auto-organisation [Heux *et al.*, 2000]. A notre connaissance, il s'agit du seul exemple de

dispersion de bâtonnets chiraux stabilisés par répulsion stérique, donnant naissance à des structures cristal liquide de type cholestérique en solvant apolaire. Elles ont également été caractérisées par SANS. Il a été ainsi montré que les whiskers de cellulose se présentaient sous forme d'objets isolés uniformément recouverts d'une couche de tensioactif de 15 Å environ [Bonini *et al.*, 2002].

#### 4. Origine de la chiralité dans les phases cholestériques

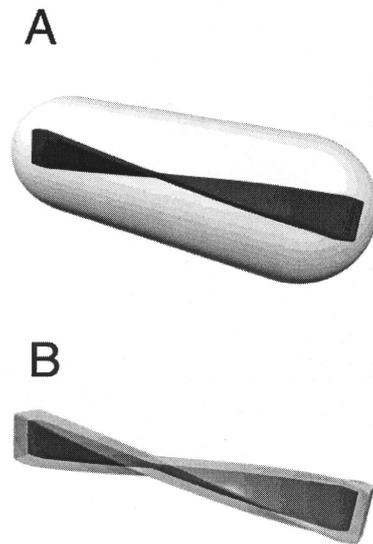
Le lien entre la chiralité à l'échelle moléculaire et la structure macroscopique chirale des cristaux liquides fait l'objet de nombreux débats. Une prédiction quantitative du pas cholestérique basée sur des caractéristiques moléculaires reste un problème non résolu. La difficulté supplémentaire dans le cas des cristaux liquides colloïdaux provient des distances parfois considérables entre les particules.

Des travaux préliminaires proposent deux mécanismes possibles pour décrire la formation de la phase nématique chirale des suspensions de microcristaux de cellulose. La première est basée sur une distribution hélicoïdale de la charge de surface [Revol *et al.*, 1992]. La deuxième suppose une torsion géométrique des microcristaux entourés de couches de charges [Revol *et al.*, 1992, 1993 ; Orts *et al.*, 1998].

Araki *et al.* [Araki *et al.*, 2001a] suggèrent que le second mécanisme est le plus probable. Dans ces travaux, trois types de microcristaux de cellulose ont été élaborés : hydrolysés par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, carboxylés et ou greffés par du PEG. Ces trois types de whiskers chargés donnent pourtant lieu à la formation d'une phase nématique chirale. Ceci semble indiquer que l'arrangement des groupements chargés n'affecte pas la formation de la phase nématique chirale.

Heux *et al.* confirment cette idée. Ils ont montré qu'on pouvait obtenir des phases nématiques chirales à partir des whiskers de cellulose stabilisés stériquement dans du toluène. Ces auteurs confortent donc l'hypothèse que la chiralité est éventuellement due à la forme géométrique des particules [Heux *et al.*, 2000]. D'autres travaux d'Araki *et al.* sur la cellulose bactérienne, connue pour avoir une torsion intrinsèque [Hirai *et al.*, 1998 ; Araki et Kuga, 2001b], ont aussi montré que la morphologie pouvait être la cause de la chiralité dans la phase anisotrope. Les expériences révèlent que sans la présence de sel, une suspension de whiskers de cellulose bactérienne s'organise spontanément sous forme nématique après une semaine. L'ajout d'une très faible quantité de sel provoque une diminution de la viscosité et une séparation de phase au bout de deux jours. Cette phase anisotrope devient chiral nématique. Araki et Kuga [2001b] expliquent ce phénomène par le changement de la forme effective des

particules d'une forme cylindrique à une forme hélicoïdale des bâtons (Figure I-17). En effet, les forces de répulsions dues aux charges de surface écrantent la morphologie chirale, ce qui rend les bâtons droits et lisses et leur donnent une forme cylindrique (Figure I-17a). Cette situation provoque la formation du nématique. L'addition d'un électrolyte provoque une diminution du diamètre apparent des particules du fait de l'écrantage des charges à la surface (Figure I-16b). Dans ce cas, la torsion a une influence sur l'alignement des bâtons et provoque la formation de la phase chiral nématique [Araki et Kuga, 2001b].



**Figure I-17 : Représentation schématique de microcristaux de cellulose bactérienne : (A) dans l'eau, la répulsion par la surface chargée à longue portée donne lieu à un bâton d'apparence non chirale. (B) l'addition de NaCl diminue la portée de la répulsion et la particule effective reste un bâton hélicoïdal. D'après Araki et Kuga (2001b).**

Cependant la chiralité moléculaire ne garantit pas l'existence d'une phase cholestérique. Si l'on ne se limite pas au cas de la cellulose, les virus chiraux tels que le virus mosaïque du tabac (TMV) ou Pfl avec une structure hélicoïdale forment néanmoins une phase nématique, à l'inverse du virus *fd* qui forme une phase cholestérique [Bawden *et al.*, 1936 ; Dogic et Fraden, 2000].

Ces différentes constatations montrent bien la difficulté à mettre en évidence l'origine de la chiralité.

## 5. Propriétés rhéologiques des suspensions

### 5.1. Influence du taux de charge

La viscosité des suspensions de whiskers de cellulose obtenues par hydrolyse acide avec HCl est beaucoup plus importante que celle des suspensions de whiskers obtenues par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cette différence de viscosité entre les deux types de suspension est attribuée à la différence des charges à la surface des whiskers qui gouvernent les interactions inter-particules [Araki *et al.*, 1998, 1999, 2000a]. Araki *et al.* ont étudié le comportement rhéologique de ces deux suspensions en suivant l'influence du temps d'application de la contrainte sur la viscosité. Contrairement à la suspension obtenue par hydrolyse avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (où les whiskers sont beaucoup plus chargés), la suspension obtenue par hydrolyse avec HCl (où les whiskers ont une charge pratiquement nulle) montre une viscosité qui dépend du temps et de la concentration en microcristaux. Pour des concentrations inférieures à 0,3 % la suspension est anti-thixotrope (la viscosité augmente avec le temps). Pour des concentrations supérieures à 0,5 %, la suspension est thixotrope (la viscosité diminue avec le temps). Cette thixotropie traduit l'effet d'une importante agrégation inter-particules qui se forme dans des conditions statiques et qui peut être détruite par cisaillement [Mewis, 1979 ; Helbert *et al.*, 1996]. Le comportement anti-thixotrope à faible concentration est expliqué par une augmentation des interactions inter-particules due à un alignement mutuel des particules durant le cisaillement.

Araki *et al.* ont confirmé l'influence de la charge sur la viscosité en étudiant des suspensions avec différents taux de charge intermédiaires obtenues par une hydrolyse directe par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou par une hydrolyse par HCl suivie d'une post-sulfatation. Ils constatent que la dépendance de la viscosité en fonction du temps disparaît avec l'augmentation du taux de charge [Araki *et al.*, 1998].

### 5.2. Gels biréfringents

Dans certaines conditions, les suspensions de cellulose peuvent former des gels comme beaucoup d'autres colloïdes. Ainsi, la post-sulfatation de microcristaux de cellulose de coton ne donne pas lieu à une séparation de phase. En revanche, les suspensions présentent à partir de 2 %, une phase visqueuse biréfringente qui persiste après l'écoulement et les cisaillements. À partir de 7 %, les suspensions deviennent trop visqueuses pour couler, mais présentent toujours une biréfringence [Araki *et al.*, 2000b] avec une structure qui n'a pas été identifiée. Pour une suspension de cellulose bactérienne dont la concentration est supérieure à 3 % la viscosité est forte. On est également en présence d'un gel qui ne coule pas

[Araki et Kuga, 2001b]. Le même type de gélification a également été observé sur la chitine [Li *et al.*, 1997 ; Belamie *et al.*, 2004]. Entre polariseurs croisés, le gel est biréfringent. Cette biréfringence ne disparaît pas après quelques secondes et persiste après l'application d'un cisaillement [Araki et Kuga, 2001b]. Cette persistance de la biréfringence a également été observée sur des suspensions de bohemite stabilisées par répulsions électrostatiques [Buining *et al.*, 1994] et stériques [van Bruggen et Lekkerkerker, 2002].

La formation de gels biréfringents est liée à plusieurs paramètres dont la taille des particules et la force ionique du milieu [Marchessault *et al.*, 1961 ; Buining *et al.*, 1994]. Cependant, les origines physiques de la gélification ne sont pas encore totalement élucidées et impliquent différents mécanismes dépendant de la nature attractive ou répulsive des interactions.

## 6. Applications

L'utilisation des microcristaux de cellulose a été envisagée dans le domaine des matériaux nanocomposites pour améliorer les propriétés de renfort [Favier *et al.*, 1995 ; Azizi *et al.*, 2005; Ljungberg *et al.*, 2005]. Leur capacité à former des phases nématiques chirales et l'alignement de ces objets en suspension sous un champ magnétique permettent d'envisager de futures applications. De plus, ces microcristaux possèdent des caractéristiques intéressantes telles que leur abondance, leur nature renouvelable, leur stabilité chimique.

Par séchage à partir de microcristaux de cellulose, Revol *et al.* [1998] ont élaboré des films présentant une organisation cholestérique. La formation de films colorés, où le pas est dans le domaine requis pour réfléchir la lumière visible, est rendue possible par addition d'un électrolyte tel que NaCl, avant l'évaporation. L'intensité des couleurs réfléchies dépend principalement de l'uniformité et de l'orientation de la phase nématique chirale. Une orientation parfaite des whiskers de cellulose est facilement obtenue quand la suspension aqueuse est soumise à un champ magnétique intense le long de l'axe nématique chiral durant le procédé d'évaporation de l'eau. Ces orientations qui permettent d'obtenir des films colorées peuvent aussi être obtenues lorsqu'on applique un champ électrique [Nishio *et al.*, 1998]. Ces films colorés peuvent avoir un certain intérêt comme composants des papiers de sécurité (passeports, certificats...) et comme films et pigments décoratifs.



# **Chapitre II**

## **Matériel et Méthodes**



Ce chapitre se compose de deux parties. Dans la première, nous décrivons les matières premières et les protocoles expérimentaux utilisés pour préparer des suspensions de whiskers de cellulose dans l'eau et en solvant organique, ainsi que le procédé de mise en œuvre de matériaux nanocomposites biomimétiques. Dans la seconde partie, nous présenterons les principales techniques de caractérisation physico-chimique, morphologique et ultrastructurale.

## **A. Matériel**

### **1. Sources de cellulose**

#### **1.1. Coton**

Les fibres courtes du coton qui ne peuvent être filées sont appelées *linters*. Ceux que nous avons utilisés ont été fournis par Rhône-Poulenc Tubize Plastics (Belgique). Le coton, en raison de sa pureté de 98 % [Engelhart, 1995], n'a pas subi de purification supplémentaire.

#### **1.2. Avicel**

Ce produit résulte de l'hydrolyse de cellulose de bois par l'acide chlorhydrique [Battista et Smith, 1962]. L'Avicel est commercialisée par la société FMC Europe NV à Bruxelles (Belgique) sous la forme d'une poudre blanche, dénommée "cellulose microcristalline PH-105", contenant des particules d'une taille moyenne de 20  $\mu\text{m}$ .

#### **1.3. Parenchyme de betterave sucrière**

Le parenchyme de betterave sucrière, issu de pulpes purifiées, est fourni par la Générale Sucrière (France). La cellulose de betterave a été obtenue par des traitements alcalins pour solubiliser les pectines et les hémicelluloses et après blanchiment par un traitement au chlorite [Roumani, 2004], selon la méthode décrite dans le paragraphe suivant. Cette purification augmente la blancheur de la pulpe, à l'origine beige, par dégradation des composés insaturés.

#### **1.4. Tunicier**

Les tuniciers sont des animaux marins présents dans toutes les mers du monde. Ils possèdent une épaisse tunique, tissu vivant riche en cellulose, la *tunicine*, sécrétée par l'épiderme. Des tuniciers d'une espèce originaire du Japon, *Halocynthia roretzi* (Figure II-1) ont été soumis à différents traitements de purification afin d'extraire la cellulose.



**Figure II-1 : Tuniciers du Japon (*Halocynthia roretzi*) (Source de l'image : [www.johnharveyphoto.com/](http://www.johnharveyphoto.com/)).**

On laisse environ 1 kg de tuniciers grossièrement découpés et nettoyés à l'eau dans une solution aqueuse de potasse à 5 % (p/v), pendant une nuit, à température ambiante. Après lavage à l'eau distillée, les morceaux de parois sont blanchis trois fois, sous agitation et pendant 2 h à 80°C dans un mélange constitué de :

- un litre de solution de chlorite de sodium à 1,7 % (p/v) ;
- une solution tampon d'acétate à pH = 4,5 (27 g de soude et 75 ml d'acide acétique complétés à un litre avec de l'eau distillée).

Cette étape de purification au chlorite est indispensable si l'on veut éliminer les incrustations organiques des parois. Entre chaque cycle de blanchiment, les fragments sont soigneusement lavés à l'eau distillée. Les morceaux de tuniciers purifiés sont ensuite désintégrés en suspension dans l'eau distillée par 20 passages de 1 minute dans un mixer Waring Blender. On obtient une suspension aqueuse floculante diluée à environ 1 % (p/p). Celle-ci est conservée au réfrigérateur, après addition de quelques gouttes de chloroforme pour empêcher les développements bactériens.

## **2. Préparation des whiskers de cellulose**

### **2.1. Equipement utilisé pour la préparation des whiskers**

Les microcristaux de cellulose ont été préparés selon un protocole semblable à celui de Revol *et al.* [1992]. Il consiste en une première étape d'hydrolyse à l'acide sulfurique suivie de plusieurs étapes de purification. La réaction induit le greffage de groupements  $\text{SO}_3^-$  à la surface des whiskers. Les forces de répulsion électrostatique qui s'exercent entre ces groupements permettent leur dispersion dans l'eau. Avant de présenter le protocole d'obtention de suspensions aqueuses de whiskers de cellulose, nous donnerons un bref descriptif des appareils nécessaires à cette préparation.

### **2.1.1. Centrifugeuse**

Au cours de la préparation des whiskers, les suspensions sont centrifugées à l'aide d'une centrifugeuse 6K15 de Sigma. Le rotor utilisé possède une accélération maximum de 20 336 g. La centrifugation est réalisée à température ambiante.

### **2.1.2. Sonde à ultrasons**

Pour obtenir des suspensions de whiskers dispersées et homogènes, un sonicateur de type Sonicator Ultrasonic Liquid Processor XL2020 de Misonix est utilisé. Sa puissance est de 550 W et sa fréquence est de 20 Hz. La sonde utilisée a un diamètre de 13 mm.

### **2.1.3. Appareil de filtration**

On utilise un système de filtration sous pression Sartorius (SM162 49). Au cours de la filtration, nous avons utilisé des membranes en nitrate de cellulose de porosité 1 et 8  $\mu\text{m}$  pour les suspensions aqueuses et des membranes en téflon de 1,2 et 5  $\mu\text{m}$  pour les suspensions en solvant organique.

### **2.1.4. Homogénéisateur mécanique**

L'Ultra-Turrax T25 (Ika-Labortechnik, Staufen, Allemagne) est un homogénéisateur mécanique dont le fonctionnement est basé sur le principe rotor-stator. La suspension est aspirée en direction axiale dans la tête dispersante et ensuite expulsée en direction radiale dans les rainures de l'agencement rotor/stator. Le matériau est ainsi soumis à des contraintes de cisaillement. Nous avons utilisé une tige avec un diamètre du stator 18 mm, une vitesse de rotation pouvant monter jusqu'à 24 000 tr/min, une concentration en cellulose de 1 % et un volume de suspension d'environ 800 ml. La dispersion est effectuée pendant 5 minutes.

## **2.2. Suspensions de whiskers de cellulose de coton**

### **2.2.1. Hydrolyse des linters de coton**

840 ml d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 65 % sont versés dans un ballon tricol, placé dans un bain-marie à une température variant de 40 à 80°C. Après stabilisation de la température de la solution, on procède à l'hydrolyse en ajoutant 60 g de linters de coton secs. La solution est homogénéisée par agitation mécanique à 260 tr/min pendant 30 minutes. La suspension change de couleur au cours de l'hydrolyse. Elle passe du blanc à une teinte ivoire au bout d'environ 5 minutes pour évoluer vers une couleur beige en fin d'hydrolyse. Dans la suite, les

microcristaux issus de ces hydrolyses acides seront nommés **Cot45**, **Cot54**, **Cot63** et **Cot72**, les deux derniers chiffres faisant référence à la température d'hydrolyse.

## **2.2.2. Purification et dispersion en milieu aqueux**

### ***2.2.2.1. Centrifugation***

Après 30 minutes d'hydrolyse, la suspension est centrifugée pendant 15 minutes à 11 200 tr/min (soit 20336 g), afin d'éliminer la plus grande quantité d'acide. Le culot obtenu est ensuite redispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 11 200 tr/min pendant 15 minutes. Cette étape est répétée trois fois. Les microcristaux constituant le culot final sont dispersés dans de l'eau distillée. La suspension est alors placée dans une membrane à dialyse (Carl Roth GmbH +Co D 76185 Karlsruhe) (préalablement lavée à l'eau chaude à 60°C puis à l'eau distillée à température ambiante) et dialysée jusqu'à ce que la conductivité des eaux de dialyse soit stable (c'est-à-dire sensiblement égale à celle de l'eau distillée ajoutée). Cette opération dure une semaine à 15 jours et il est nécessaire de changer le bain d'eau distillée deux fois par jour.

### ***2.2.2.2. Individualisation des monocristaux par ultrasons***

Après la dialyse, la suspension est traitée aux ultrasons par part de 200 ml à 3 % (p/p) environ. Pour éviter la cavitation autour de la sonde, il faut en effet diluer la pâte avant de la soniquer. Les ultrasons entraînant un échauffement rapide de la suspension, la durée de traitement est de 4 min pour chaque part. On obtient finalement une suspension stable de monocristaux.

### ***2.2.2.3. Filtration***

Afin d'éliminer les plus petits agrégats persistant après la sonication, la suspension est filtrée sous pression à l'aide d'un système de filtration Sartorius sur des membranes en nitrate de cellulose, de diamètre de pores de 8 µm puis 1 µm.

### ***2.2.2.4. Passage sur résine échangeuse d'ions***

Un dernier traitement par ajout de résine échangeuse d'ions (Sigma tmd-8, environ 1 g pour 400 g de suspension) permet d'éliminer les ions résiduels et notamment les dernières traces d'acide sulfurique. Cette résine est préalablement lavée à l'eau millipore pour la débarrasser de toutes les poussières, puis déposée au fond du flacon contenant la suspension à déioniser. Les billes de résine sont ensuite éliminées par filtration sur un fritté n°0 ou n°1 lors de l'utilisation de la suspension.

## **2.3. Suspensions de whiskers de cellulose d'Avicel**

### **2.3.1. Hydrolyse de la poudre d'Avicel PH-105**

L'hydrolyse est effectuée sur 60 g de poudre à une température de 72°C. Les autres conditions d'hydrolyse ainsi que les observations des changements de couleur du milieu réactionnel sont les mêmes que pour le coton (cf. § 2.2.1.). Dans la suite, les microcristaux issus de cette hydrolyse acide seront nommés **Avi72**.

### **2.3.2. Purification et dispersion en milieu aqueux**

La suite des opérations est la même que pour le coton (cf. § 2.2.2.).

## **2.4. Suspensions de whiskers de cellulose de parenchyme**

### **2.4.1. Hydrolyse de la pulpe de betterave**

L'hydrolyse est effectuée à partir d'une pulpe de microfibrilles de cellulose de parenchyme de betterave. Pour obtenir cette pulpe, les cellules des parois (parenchyme) ont été déstructurées à l'aide d'un homogénéisateur Gaulin (15MR-8TBA, APV Gaulin Inc., Wilmington), grâce à une action mécanique et thermique. Il permet d'atteindre de faibles granulométries pour un solide dispersé dans une phase liquide. 250 g de pulpe à 2 % (p/p) sont ensuite introduits dans un ballon placé dans un bain de glace. On ajoute 245 g d'eau distillée et 490 g d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 95 % au goutte à goutte. On chauffe ensuite la suspension pendant 30 minutes au bain-marie à une température de 70°C. La suspension au départ blanche prend une teinte brune au bout d'environ 10 minutes. En fin d'hydrolyse, la couleur est toujours légèrement brune. Dans la suite, les microcristaux issus de cette hydrolyse acide seront nommés **Bet70**.

### **2.4.2. Purification et dispersion en milieu aqueux**

La suite des opérations est la même que pour le coton (cf. § 2.2.2.).

## **2.5. Suspensions de whiskers de tunicine**

### **2.5.1. Hydrolyse de la tunicine**

Deux modes opératoires ont été employés avec pour l'un, des conditions drastiques et, pour l'autre, des conditions plus douces.

*Premier mode opératoire :* Les microcristaux de cellulose sont préparés par hydrolyse à l'acide sulfurique 65 % (p/v). 250 g de mélange à 1 % (p/p) de tunicine obtenue après broyage sont introduits dans un ballon placé dans un bain de glace. On ajoute 250 g d'eau distillée et 500 g d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 95 % au goutte à goutte. Après l'ajout d'acide, on chauffe pendant 40 min au bain-marie à une température de 85°C et sous agitation mécanique constante. Dans la suite, les microcristaux issus de cette hydrolyse acide seront nommés **Tun85**.

*Deuxième mode opératoire :* Les microcristaux de cellulose sont préparés par hydrolyse à l'acide sulfurique 48 % (p/v). 100 g de mélange à 3 % (p/p) de tunicine obtenue après broyage sont introduits dans un ballon. On ajoute 200 g d'acide sulfurique à 72 % au goutte à goutte. Après l'ajout d'acide, on chauffe pendant 13 heures au bain-marie à une température d'environ 55°C et sous agitation mécanique constante. Dans la suite, les microcristaux issus de cette hydrolyse acide seront nommés **Tun55**.

## 2.5.2. Purification et dispersion en milieu aqueux

### 2.5.2.1. Centrifugation

Pour la suspension **Tun85**, la méthode de lavage est celle que nous utilisons au CERMAV et qui correspond, à celle décrite pour le coton dans le § 2.2.2.1. Après traitement de sonication (cf § 2.5.2.2), l'observation de la suspension au microscope optique révèle la présence d'agrégats, ce qui montre que cette méthode ne suffit pas à les éliminer. Une nouvelle centrifugation du surnageant est donc effectuée à plus faible vitesse 5000 tr/min pendant environ 3h afin d'éliminer les agrégats que l'on récupère au fond des pots de centrifugation. Pour la suspension **Tun55**, nous avons utilisé une autre méthode de lavage décrite par Araki *et al* qui permet d'éliminer les agrégats avant la dialyse et beaucoup plus efficacement [Araki *et al.*, 2000a]. Après hydrolyse, la suspension est centrifugée pendant 15 minutes à 11 200 tr/min (soit 20 336 g), afin d'éliminer la plus grande quantité d'acide. Le culot obtenu est ensuite dispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 2000 tr/min (soit 648 g) pendant 15 minutes. Le surnageant laiteux est récupéré. Le culot obtenu est dispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 2000 tr/min pendant 15 minutes. Cette étape est répétée trois fois. Tous les agrégats restent dans le culot final qui est éliminé. La suspension de whiskers constituant le surnageant est alors placée dans une membrane à dialyse (préalablement lavée à l'eau chaude à 60°C puis à l'eau distillée à température ambiante) et dialysée jusqu'à ce que la conductivité des eaux de dialyse soit

stable (c'est-à-dire sensiblement égale à celle de l'eau distillée ajoutée). Cette opération dure environ une semaine et il est nécessaire de changer le bain d'eau distillée deux fois par jour.

### 2.5.2.2. Individualisation des monocristaux par ultrasons

La suspension **Tun55** est soniquée 1 min par petites quantités (20 ml) à 0,5 % (p/p). La suspension **Tun85** est soniquée 2×3 minutes par plus grandes quantités, soit environ 200 ml à 0,2 % (p/p). Les deux suspensions de microcristaux obtenues sont stables.

### 2.5.2.3. Passage sur résine échangeuse d'ions

On procède de la même manière que pour le coton (cf § 2.2.2.4).

## 3. Dispersion des whiskers en solvant organique

### 3.1. Choix du solvant

Ainsi qu'il a été décrit dans la partie bibliographique, les whiskers peuvent être dispersés en solvant organique à l'aide d'agents tensioactifs. Cependant, les whiskers ne sont pas dispersables dans tous les solvants. Le choix du solvant s'effectue suivant différents critères qui sont l'absence de floculation, et la stabilité de la suspension. L'absence de floculation des suspensions est due à la répulsion stérique des whiskers recouverts de tensioactif. Pour la dispersion dans les solvants peu polaires, elle nécessite la compatibilité chimique de la partie apolaire du tensioactif et du solvant ainsi qu'une interaction efficace de la partie polaire avec la cellulose. La stabilité colloïdale est régie par la constante de Hamaker :

$$A = \left[ 3,1 \cdot 10^{-21} \frac{(\epsilon_{cell} - \epsilon_{sol})^2}{(\epsilon_{cell} + \epsilon_{sol})^2} + 2,6 \cdot 10^{-19} \frac{(n_{cell}^2 - n_{sol}^2)^2}{(n_{cell}^2 + n_{sol}^2)^{1,5}} \right] \times \frac{1}{4,4 \cdot 10^{-21}} \quad \text{Eq II-1}$$

$\epsilon$  étant la constante diélectrique et  $n$ , l'indice de réfraction.

Dans le cas de la cellulose des essais préliminaires ont montré que la solution est stable pour  $A < 1,5$  et instable si  $A > 2$ .

En considérant tous ces critères, différents solvants sont possibles. Nous avons utilisé le cyclohexane, le toluène et un monomère, le méthacrylate de méthyle (MMA), ce dernier permettant par la suite de préparer des matériaux.

### 3.2. Tensioactif

Un agent tensioactif est constitué d'une tête polaire (ionique ou non) et d'une longue chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée. Le tensioactif utilisé au cours de cette étude est le Beycostat NA (BNA), commercialisé par la société CECCA. C'est un mélange de mono et de diesters de l'acide phosphorique (Figure II-2). Les chaînes hydrocarbonées comportent un noyau aromatique, ce qui permet d'envisager la dispersion dans un grand nombre de solvants ou d'huiles organiques.

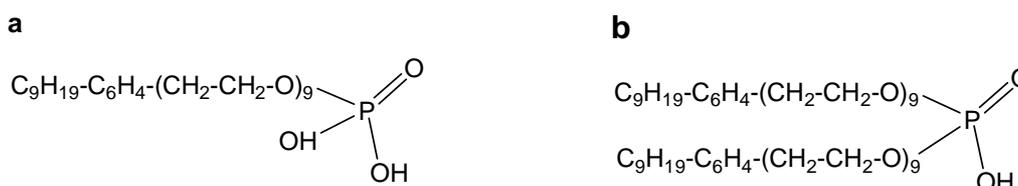


Figure II-2: Formule chimique du Beycostat NA : a) monoester, b)diester.

### 3.3. Protocole de dispersion

Le BNA est ajouté à la suspension aqueuse de whiskers, dans une proportion 1/4 en masse. La suspension est basifiée à l'aide d'une solution de NaOH à 1 % jusqu'à pH = 8 pour favoriser l'interaction tensioactif-whiskers [Heux et Bonini, 2000]. Le mélange est ensuite lyophilisé, afin d'éliminer l'eau, puis redispersé dans le solvant organique pour atteindre une concentration de 1 % (p/p) en whiskers. La suspension est dispersée à l'aide d'un homogénéisateur mécanique (Ultra-Turrax T25) et traitée aux ultrasons par parts de 200 ml pendant 4 minutes. La suspension est filtrée sous pression à l'aide d'un Sartorius (filtres en Téflon de 5  $\mu$ m et 1,2  $\mu$ m) afin d'éliminer les agrégats. La suspension est ensuite centrifugée pendant 2 heures à 11 200 tr/min (soit 20 336 g) afin d'éliminer le tensioactif en excès. Le culot est redispersé dans le solvant organique pour obtenir une suspension concentrée à 40 % (p/p) environ qui sera considéré comme la suspension mère.

## 4. Diagramme de phase

L'influence de la concentration sur l'auto-organisation des whiskers en suspension a été étudiée sur tous les systèmes. C'est en faisant varier ce paramètre physico-chimique qu'on obtient la séparation de phase avec une phase isotrope et une phase anisotrope. Après un temps d'équilibre qui dépend de chaque système, on peut alors déterminer la proportion de la phase anisotrope et sa fraction volumique. Cette détermination permet par la suite d'établir un diagramme de phase et de définir les limites d'obtention de ces structures.

### 4.1. Méthode

Afin d'établir un diagramme de phase, nous avons préparé une suspension mère de concentration élevée pour chaque système. A partir de cette suspension mère, des suspensions diluées sont obtenues à différentes concentrations par ajout de solvant pur. Chaque suspension est introduite par capillarité dans des capillaires en verre de dimensions  $0,2 \times 2,0 \times 50 \text{ mm}^3$  (Microslides, VitroCom Inc.). Les capillaires sont scellés à l'aide d'un micro-chalumeau, puis laissés à la verticale au repos à température ambiante pendant un temps qui dépend de la cinétique de séparation. Les proportions de la phase anisotrope et de la phase isotrope sont mesurées pour toutes les concentrations. La fraction volumique correspondante est calculée et on peut alors établir le diagramme de phase. L'extrapolation de la fraction volumique de la phase anisotrope à 0 donne la concentration critique à laquelle la phase anisotrope apparaît [Dong *et al.*, 1996].

#### 4.1.1. Suspensions aqueuses

Nous avons appliqué la méthode pour toutes les suspensions étudiées Cot45, Cot54, Cot63 et Cot72, Avi72, Bet70, Tun55 et Tun85. Pour tous ces systèmes, la suspension mère qui permet d'établir le diagramme de phase est obtenue soit par centrifugation à 20 000 tr/min (dans le cas de Tun55) ou par dialyse, contre une solution aqueuse concentrée à 40 % de polyéthylène glycol de poids moléculaire  $M = 35\,000$  (pour tous les autres systèmes). Cette méthode permet de concentrer la dispersion de façon homogène, sans former d'agrégats.

#### 4.1.2. Suspensions dans les solvants organiques

Nous avons dispersé les whiskers issus de cellulose de coton, d'Avicel et de tunicier dans le cyclohexane. Par la suite ces suspensions seront nommées :

- Pour le coton : **Cot45c, Cot54c, Cot63c et Cot72c,**

- Pour l'Avicel : **Avi72c**
- Pour le tunicier : **Tun55c et Tun85c.**

Les whiskers de cellulose de coton obtenus après hydrolyse à 63°C ont également été dispersés dans le toluène et le MMA. Par la suite, ces suspensions seront nommées respectivement **Cot63t et Cot63m.**

## **5. Elaboration de matériaux structurés**

### **5.1. La matrice**

Il existe différentes classes de composites qui diffèrent par leurs taille, géométrie et arrangement de renfort au sein de la matrice. Pour tous ces composites, la matrice lie les renforts, repartit les efforts et permet la protection chimique, donnant de plus la forme du produit réalisé.

#### **5.1.1. Le polyméthylméthacrylate**

Le polyméthylméthacrylate (PMMA) fait partie de la famille des acrylates et donc des polymères vinyliques. Les monomères acrylates sont des esters qui contiennent des groupes vinyliques. Le PMMA atactique, utilisé dans cette étude, est fabriqué par polymérisation radicalaire à partir du monomère méthacrylate de méthyle, MMA. C'est un polymère thermoplastique transparent avec une température de transition vitreuse de 378 K.

Le méthacrylate de méthyle est un composé très réactif, qui se polymérise facilement à la température ambiante, lorsqu'il n'est pas convenablement stabilisé. Le produit commercial est généralement stabilisé par addition d'un dérivé phénolique, ensuite éliminé par lavage avec soude et eau distillée.

#### **5.1.2. Le poly (éthylène glycol) diméthacrylate**

Le poly (éthylène glycol) diméthacrylate fait partie de la famille des acrylates et a été additionné à la matrice originelle pour obtenir une réticulation et des propriétés mécaniques améliorées.

### **5.2. Protocole**

Ce protocole d'élaboration de matériaux structurés a été établi par Nicole Montesanti lors de son stage de DEA en 2004. Les échantillons sont polymérisés à partir d'une suspension mère de whiskers dans le MMA à laquelle on ajoute 10 % de poly(éthylène

glycol) diméthacrylate et 1 % d'un amorceur photochimique, afin d'effectuer une photopolymérisation radicalaire. Le mélange est homogénéisé pendant quelques minutes à l'aide d'un vortex. La suspension est ensuite placée dans un capillaire en verre de dimensions  $1 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  qui est ensuite positionné sous rayonnement UV (voir § 5.3) dans une enceinte fermée et ventilée conçue spécifiquement pour cette étude. La distance de la lampe par rapport à l'échantillon a une influence sur la vitesse de polymérisation de ce dernier. Les conditions optimales de polymérisation ont été obtenues pour une hauteur de 60 cm, ce qui conduit à un temps de polymérisation d'environ 15 minutes.

### 5.3. Caractéristiques de l'amorceur

Le photoamorceur utilisé est l'Irgacure 819 (phenylbis (2,4,6-triméthylbenzoyl), Ciba Speciality Chemicals). C'est une poudre de couleur jaune clair qui permet, une fois mélangée en suspension avec l'échantillon et grâce à son blanchiment pendant le rayonnement, de réticuler spécifiquement le cœur de l'échantillon et d'accélérer la réticulation du système. Sa structure chimique est présentée sur la Figure II-3.

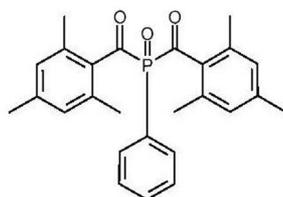


Figure II-3 : Structure chimique de l'amorceur Irgacure 819.

### 5.4. Caractéristiques de la lampe UV

L'Irgacure 819 présente un spectre d'absorption maximal entre 200 et 440 nm. Nous avons utilisé une lampe UVASPOT 400/T F-lamp, filtre H1 (Hönle UV France), d'une puissance de 400 W, dopée halogénures (haute intensité UVB, UVA). Elle émet principalement des radiations dans le domaine de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 450 nm (Figure II-4). Un filtre permet d'éliminer les longueurs d'ondes au dessus de 450 nm. La filtration des IR permet ainsi de maintenir la température au dessous de 37°C à l'intérieur de l'enceinte, ce qui évite la formation de bulles d'air et de plis à la surface de l'échantillon.

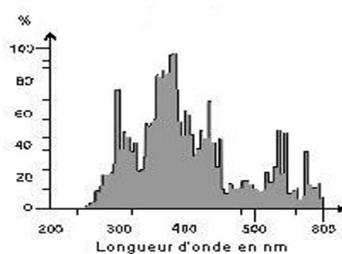


Figure II-4 : Spectre de la lampe UV utilisée pour la photopolymérisation.

## B. Techniques de caractérisation

### 1. Propriétés physico-chimiques

#### 1.1. Analyse élémentaire

##### 1.1.1. Siccité

La siccité est définie comme le pourcentage massique de matière sèche contenue dans un échantillon. Elle a été déterminée après déshydratation dans une étuve à 60°C pendant 24 heures, à pression atmosphérique, de masses connues d'échantillons déposées dans un pilulier en verre propre et sec. A la sortie de l'étuve, le produit est laissé dans un dessiccateur jusqu'à retour à la température ambiante avant d'être pesé.

##### 1.1.2. Taux de soufre

###### *1.1.2.1. Analyse élémentaire*

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différentes teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme. Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons. Nous avons utilisé l'analyse élémentaire pour déterminer le taux de soufre des diverses suspensions de whiskers en milieu aqueux. Les microanalyses ont été réalisées par le Service Central d'Analyse Élémentaire du CNRS à partir d'échantillons lyophilisés. La précision des résultats est de l'ordre de 0,1 %.

###### *1.1.2.2. Conductimétrie*

La conductimétrie permet de déterminer le taux de soufre des suspensions de cellulose. Nous avons utilisé un conductimètre de type CDM 210 et une électrode CDM

614T. Une quantité de suspension de concentration connue est introduite dans un tube. La titration est réalisée au moyen d'une solution de NaOH 0,01 M. La suspension est agitée durant le dosage. A l'équivalence, on a :

$$V_{eq} \times C_{soude} = n_{cellulose} \times d_s \quad \text{Eq II-2}$$

où  $V_{eq}$  est le volume équivalent de la soude (connu),  $C_{soude}$  sa concentration (connue),  $n_{cellulose}$  le nombre de moles de résidus de glucose et  $d_s$  le degré de substitution, c'est-à-dire le nombre d'atomes de soufre par unité glucose. Or, nous savons que :

$$n_{cellulose} = \frac{m_{cellulose}}{M_{moy}} \quad \text{Eq II-3}$$

où  $m_{cellulose}$  est la masse sèche de nanocristaux que l'on dose et  $M_{moy}$ , la masse molaire moyenne d'un résidu de glucose substitué. Celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$M_{moy} = (1 - d_s) \times 162 + 242d_s \quad \text{Eq II-4}$$

où  $162 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $242 \text{ g.mol}^{-1}$  sont respectivement les masses molaires d'une unité glucose seule et d'une unité sulfatée. Les équations II-2 et II-3 nous permettent d'écrire :

$$d_s = \frac{V_{eq} \times C_{soude} \times M_{moy}}{m_{cellulose}} \quad \text{Eq II-5}$$

On obtient donc un système de deux équations (II-4 et II-5) à deux inconnues ( $d_s$  et  $M_{moy}$ ). La masse molaire moyenne est calculée d'après la relation suivante :

$$M_{moy} = \frac{162}{1 - 80 \times \frac{V_{eq} \times C_{soude}}{m_{cellulose}}} \quad \text{Eq II-6}$$

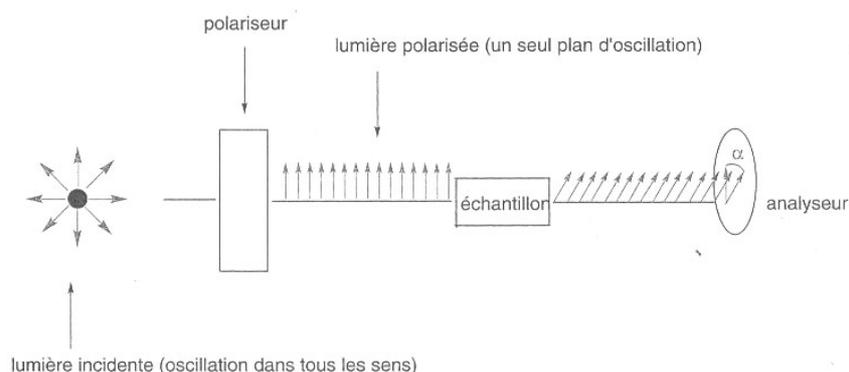
On calcule ensuite le degré de substitution grâce à l'équation II-5. Enfin, le taux de soufre,  $\tau_s$ , est donné par la relation suivante :

$$\tau_s = \frac{32 \times d_s}{M_{moy}} \quad \text{Eq II-7}$$

où  $32 \text{ g.mol}^{-1}$  est la masse molaire du soufre.

## 1.2. Polarimétrie

Une substance chirale a la propriété de polariser la lumière. L'activité optique est mise en évidence à l'aide d'un polarimètre. Un faisceau polarisé de lumière plane passe à travers une cellule de longueur connue dans laquelle est placée la substance à analyser (Figure II-5). Si la substance est optiquement active, le plan de la lumière polarisée est dévié d'un angle  $\alpha$ , enregistré par un analyseur. Cet angle de déviation est appelé *pouvoir rotatoire* de la substance. Sa valeur dépend de la concentration de la molécule dans la cellule d'analyse, du solvant utilisé, de la longueur de la cellule et de la température.



**Figure II-5 : Représentation schématique d'un polarimètre.**

Pour s'affranchir de la concentration de la solution et de la longueur de la cellule, on calcule un pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]$  qui est défini selon :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c} \quad (\text{Loi de Biot}) \quad \text{Eq II-8}$$

$[\alpha]$  est le pouvoir rotatoire spécifique (constant pour un composé donné, si la température, la nature du solvant et la longueur d'onde de la lumière utilisée sont fixés).  $\alpha$  est l'angle de rotation mesuré (en degrés).  $l$  est la longueur de la cellule contenant l'échantillon (trajet optique, en dm).  $c$  est la concentration de l'échantillon exprimée en  $\text{g.ml}^{-1}$ .

Le pouvoir rotatoire peut être positif (le plan de la lumière polarisée est dévié vers la droite) ou négatif (le plan est dévié vers la gauche). Le composé analysé est alors

respectivement dextrogyre et noté D ou (+) ou lévogyre et noté L ou (-). Pour cette étude, les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à 25°C au moyen d'un polarimètre Perkin Elmer 341. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie D du sodium (589 nm).

### 1.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

#### 1.3.1. Généralités

La spectrophotométrie d'absorption est l'étude de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un milieu constitué d'entités chimiques en solution dans un solvant. La méthode peut être appliquée à des études quantitatives.

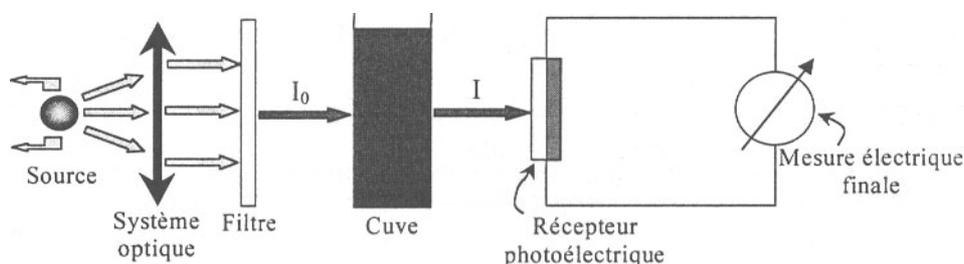


Figure II-6 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

Quand une solution est traversée par un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde de travail choisie d'intensité  $I_0$ , elle ne laisse passer qu'une fraction de la lumière incidente (Figure II-6). L'absorbance  $A$  est reliée à la concentration  $C$  en composé dissout par la loi de Beer-Lambert.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad \text{Eq II-9}$$

$I_0$  étant l'intensité incidente,  $l$  la longueur de la cuve et  $\epsilon$  le coefficient d'extinction spécifique ou moléculaire selon que la concentration  $C$  est exprimée en g/L ou en mol/L.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre CARY50. Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou diffractant (réseau). Le faisceau est ensuite dédoublé. Un des faisceaux traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission puis l'information est traitée de façon à donner l'absorption (Figure II-6).

### 1.3.2. Détermination des proportions en BNA et en cellulose

Le BNA est un composé qui possède des groupements benzéniques qui absorbent dans l'UV-visible. Son spectre d'absorption entre 200 nm et 800 nm donne lieu à deux absorptions maximales à 225 nm et 278 nm. L'étude a été réalisée à 278 nm afin d'avoir un minimum d'interférences dues au cyclohexane (qui absorbe à environ 190 nm). L'étude est réalisée dans le domaine de validité de la loi de Beer Lambert, pour des concentrations en poids allant de 0,002 % (p/p) à 0,03 % (p/p).

La méthode consiste à tracer la courbe d'étalonnage d'une suspension de BNA dans le cyclohexane et la courbe d'étalonnage pour chaque suspension Cot45c, Cot54c, Cot63c et Cot72c. Les équations des droites d'étalonnage sont données respectivement par :

$$\begin{aligned} A_{BNA} &= k_1 \cdot C_{BNA} \\ A_{BNA} &= k_2 \cdot (C_{BNA} + C_c) \end{aligned} \quad \text{Eq II-10}$$

où  $A_{BNA}$  est l'absorbance du BNA,  $k_1$  et  $k_2$  des constantes représentant les pentes des droites d'étalonnage,  $C_{BNA}$  et  $C_c$  les concentrations respectives du BNA et de la cellulose. Le rapport des deux équations donne la proportion en poids de BNA totale dans la suspension. A partir de cette valeur on en déduit facilement la proportion en poids de cellulose.

$$P_{BNA_t} = \frac{k_2}{k_1} \times 100 \quad \text{Eq II-11}$$

$$P_{C_c} = 100 - \%BNA_t \quad \text{Eq II-12}$$

L'incertitude sur les proportions est déterminée par des méthodes statistiques. Elle s'exprime suivant l'expression :

$$\Delta P_{BNA_t} = \left( \frac{\Delta k_2}{k_2} + \frac{\Delta k_1}{k_1} \right) \times P_{BNA_t} \quad \text{Eq II-13}$$

$\Delta k_1$  et  $\Delta k_2$  correspondent à l'incertitude sur les pentes  $k_1$  et  $k_2$  et sont déterminées graphiquement. Chaque point représentatif d'une courbe d'étalonnage peut appartenir à une surface rectangulaire de largeur  $2 \Delta C_{BNA}$  ou  $2 \Delta C_c$  et de longueur  $2 \Delta A_{BNA}$ .  $\Delta k_1$  et  $\Delta k_2$  sont déterminées graphiquement en traçant deux droites d'étalonnage passant par tous les rectangles d'incertitude, une de pente maximum ( $k_{\max}$ ) et une de pente minimum ( $k_{\min}$ ), soit donc :

$$\Delta k = \frac{k_{\max} - k_{\min}}{2} \quad \text{Eq II-14}$$

## 2. Caractérisation morphologique et ultrastructurale

### 2.1. Méthodes d'observation directe

#### 2.1.1. La microscopie optique en lumière polarisée

##### 2.1.1.1. Principe de la lumière polarisée

Certains milieux ne transmettent que les composantes des trains d'ondes incidents dont le vecteur  $E$  vibre parallèlement à une direction déterminée, direction qui sera la direction de polarisation du rayon émergent. De tels milieux sont dits *polariseurs*. Lorsque l'on place un second polariseur, appelé *analyseur*, à la suite du premier, si l'amplitude du champ électrique de la lumière polarisée à la sortie du polariseur est  $E_0$ , l'amplitude à la sortie de l'analyseur sera  $E_0 \cos \theta$  (avec  $\theta$  l'angle entre les directions de polarisation du polariseur et de l'analyseur). L'intensité  $I$  à la sortie de l'analyseur, proportionnelle au carré de l'amplitude, est  $I = I_0 \cos^2 \theta$  où  $I_0$  est l'intensité à la sortie du polariseur. L'intensité est maximum si les directions de polarisation du polariseur et de l'analyseur sont parallèles. Elle est nulle (aucune lumière ne sort de l'analyseur) si  $\theta = 90^\circ$ , c'est-à-dire si les polariseurs sont croisés (Figure II-7).

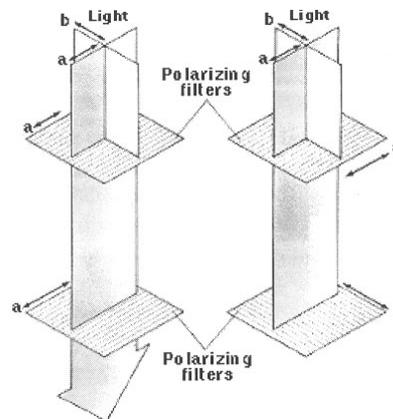


Figure II-7 : Polariseurs en positions parallèles et croisés

##### 2.1.1.2. Préparation des échantillons et appareillage

Les suspensions sont introduites dans des capillaires plats en verre (Microslides, VitroCom Inc), de dimensions intérieures  $0,2 \times 2,0 \times 50 \text{ mm}^3$  ou  $0,4 \times 4,0 \times 50 \text{ mm}^3$ , qui sont ensuite scellés à la flamme. Nous avons utilisé le microscope Zeiss Axiopot 2 du CERMAV, équipé d'un polariseur et d'un analyseur croisés. Il possède trois objectifs de grandissement

2,5×, 10× et 40×. Les images sont acquises sous forme numérique au moyen d'une caméra CCD ColorView12 de SIS, pilotée par le logiciel AnalySIS.

## **2.1.2. La microscopie électronique à balayage**

### **2.1.2.1. Principe**

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions de 5 à 30 kV. Ces électrons vont interagir avec la surface de l'échantillon. Les deux principaux types d'électrons réémis par la surface sont:

- *les électrons rétrodiffusés* renvoyés par l'échantillon après des chocs élastiques avec la cible. Leur énergie est à peu près égale à celle des électrons incidents.

- *les électrons secondaires*, émis après des interactions de la cible avec des électrons incidents ou rétrodiffusés. Ils sont de faible énergie (typiquement 5 à 50 eV).

Le signal émis en chaque point de la surface de l'objet est capté et amplifié par différents types de détecteurs. Le balayage du faisceau est synchronisé avec celui d'un écran vidéo, permettant la formation d'une image composite modulée par l'intensité du signal détecté. Les images contiennent des informations sur la topographie de la surface ainsi que ses variations de composition.

### **2.1.2.2. Préparation des échantillons et appareillage**

Les échantillons ont été préparés par fracture de films composites trempés au préalable dans de l'azote liquide. Les fragments de films ont été déposés sur des plots métalliques recouverts d'adhésif. Le matériau composite étant isolant, les surfaces fraîchement fracturées ont été rendues conductrices par évaporation d'une couche d'or de quelques nm d'épaisseur à l'aide d'un métalliseur JEOL JFC-1100. Les observations ont été réalisées au CERMAV par Danielle Dupeyre au moyen d'un microscope JEOL JMS-6100 (Figure II-8 a), équipé d'un détecteur à électrons secondaires. Les images sont acquises sous forme numérique à l'aide du système ADDA II de SIS (Allemagne), piloté par le logiciel AnalySIS.

### 2.1.3. La microscopie électronique à transmission

#### 2.1.3.1. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer des échantillons à une échelle nanométrique. Un faisceau d'électrons fortement accélérés (typiquement 80-200 keV) traverse un spécimen très mince (quelques centaines de nm d'épaisseur au maximum). Un système de lentilles électromagnétiques permet de contrôler la trajectoire des électrons et de former sur un écran fluorescent une image très agrandie du volume projeté de l'échantillon. Cette image peut être enregistrée sur une plaque photo ou numérisée au moyen d'une caméra CDD. L'interaction des électrons avec la matière conduit à différents phénomènes d'absorption, de diffusion ou de diffraction qui sont à l'origine de contrastes dans les images :

- *le contraste de diffusion*. Les objets épais ou composés d'atomes lourds diffusent plus fortement les électrons que les spécimens minces ou légers. L'insertion d'un diaphragme d'objectif ne laissant passer que les électrons transmis par l'échantillon et éliminant une certaine proportion d'électrons diffusés génère des contrastes dans l'image entre les objets épais/lourds, qui apparaîtront sombres, et ceux minces/légers, qui apparaîtront clairs.

- *le contraste de diffraction*. Certains électrons incidents sont déviés par les plans atomiques des échantillons cristallins selon des angles définis par la loi de Bragg. Si le diaphragme d'objectif ne sélectionne que les électrons transmis par le spécimen, les objets cristallins en position de Bragg apparaissent en sombre.

- *le contraste de phase*. Des interférences sont générées aux interfaces entre des zones du spécimen de différents indices de réfraction des ondes électroniques. L'intensité, le contraste (sombre ou clair) et la distribution des franges de Fresnel ainsi formées dépendent de la focalisation de la lentille objectif, contrôlée par l'opérateur.

Les polysaccharides étant composés d'atomes légers, ils n'engendrent qu'un faible contraste de diffusion. Le contraste de phase joue donc un rôle très important. Les échantillons cristallins, tels que les whiskers de cellulose, sont essentiellement visibles grâce au contraste de diffraction. Cependant, durant l'observation et l'enregistrement des images, du fait de leur grande sensibilité, leur cristallinité diminue rapidement sous irradiation.

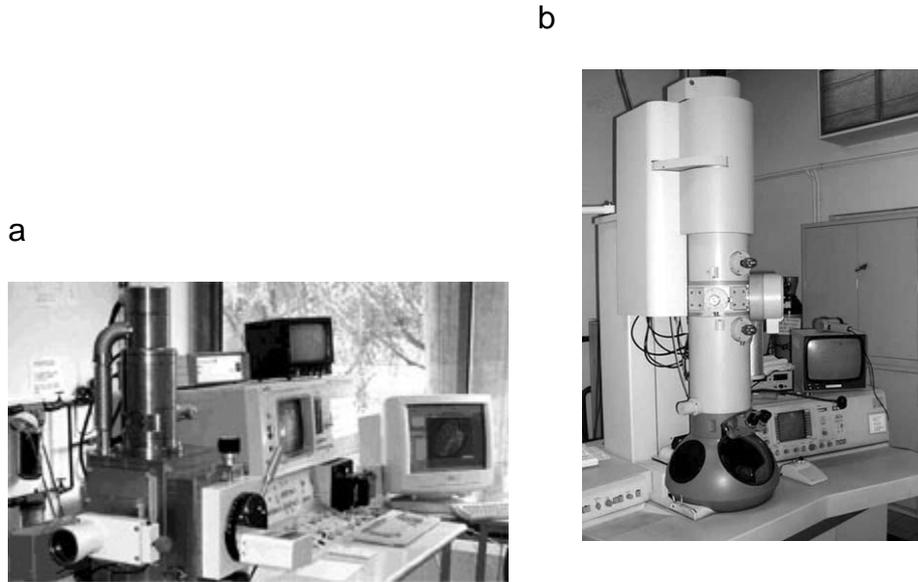


Figure II-8: Microscopes électroniques à balayage JEOL JFC1100 (a) et à transmission Philips CM200 (b)

### 2.2.3.2. Appareillage et modes d'imagerie

L'observation par MET a été effectuée à l'aide d'un microscope Philips CM200 'Cryo', fonctionnant à une tension de 80 kV (Figure II-8b). Les échantillons ont été observés sous faible illumination (ou "low dose") afin de limiter les dégâts d'irradiation. Les images ont été enregistrées sur des plaques photo Kodak SO163.

### 2.1.3.3. Préparation des échantillons

Nos échantillons se présentent sous la forme de suspensions plus ou moins diluées de whiskers de cellulose. Pour les observer par MET, on laisse une gouttelette de suspension sécher sur un mince film de carbone amorphe transparent aux électrons. Deux problèmes se présentent alors. D'une part, les whiskers étant de faible volume et constitués d'atomes légers (C, H, O), ils n'engendrent qu'un contraste très faible vis-à-vis du support de carbone. D'autre part, ils sont particulièrement sensibles à l'irradiation électronique et se dégradent rapidement dès lors qu'on les observe à fort grossissement. Pour limiter ces problèmes, une technique de préparation spécifique a été utilisée pour renforcer le contraste : la *coloration négative*. Deux autres techniques, la *cryomicroscopie* (cryo-MET) et la *cryofracture*, s'appuyant sur la congélation ultra-rapide des échantillons, ont été respectivement utilisées pour observer des suspensions diluées et concentrées de whiskers auto-organisés tout en s'affranchissant des effets de séchage. Enfin, l'*ultramicrotomie* a été employée pour préparer des coupes de matériaux nanostructurés massifs transparentes aux électrons.

### *Prétraitement des grilles carbonées*

Les grilles de cuivre utilisées en MET sont recouvertes d'un mince film-support de carbone amorphe. Ce carbone est généralement hydrophobe, ce qui empêche une bonne distribution des objets sur sa surface. Deux traitements préalables sont possibles. L'*effluage*, aussi appelé "glow discharge", consiste à placer les grilles carbonées dans une enceinte en présence d'une très faible pression d'air. Une haute tension est appliquée entre deux électrodes. L'air est ionisé et les ions "décapent" la surface du film, laissant des charges résiduelles. L'effluage dure environ 30 secondes. La suspension à étudier peut être ensuite déposée sur la surface décapée. Un autre traitement consiste à déposer une goutte de solution de poly-L-lysine à 0,1 % sur le film de carbone. Après 1 minute, la grille est rincée dans de l'eau distillée. Il reste sur le carbone une couche de molécules de poly-L-lysine chargées positivement sur laquelle la suspension à étudier peut être adsorbée.

### *La coloration négative*

Il s'agit d'une technique rapide à mettre en œuvre. On utilise une solution aqueuse à 2 % d'un sel d'atomes lourds (acétate d'uranyle ou silicotungstate). Une goutte de suspension est tout d'abord déposée sur une grille de MET préalablement rendue hydrophile par effluage ou par la poly-L-lysine. Après une minute, l'excès de liquide est absorbé lentement avec du papier filtre. Avant séchage, on dépose une goutte de colorant. Après une minute, on absorbe l'excès de colorant et on laisse l'échantillon sécher. Un mince dépôt de colorant s'est formé sur le carbone et vient souligner les contours des objets. Ceux-ci apparaissent donc en clair sur un fond plus foncé et la coloration est dite "négative".

### *La cryomicroscopie électronique*

La cryo-MET a été développée afin d'observer des objets dont la morphologie ou la structure dépendent de l'hydratation ou de l'environnement liquide [Dubochet *et al.*, 1988 ; Harris, 1997]. Cette technique permet alors d'observer ces objets dispersés dans un mince film de glace vitreuse. Le principe de la congélation rapide pour la cryo-MET est schématisé sur la figure II-9 [Durrieu *et al.*, 2004].

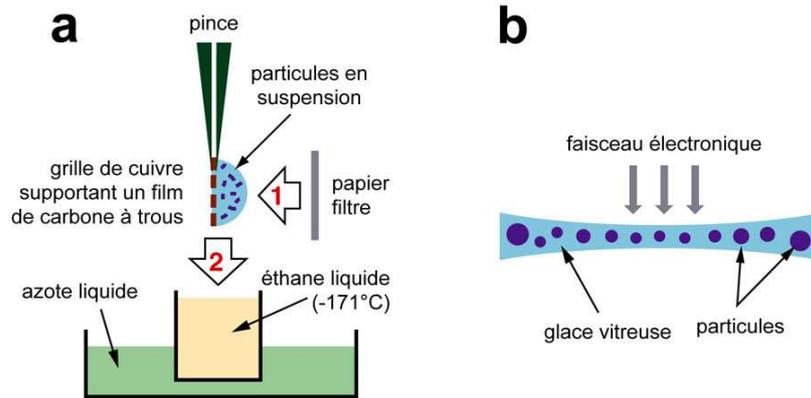


Figure II-9 : Principe de la congélation rapide pour la cryomicroscopie (d'après Durrieu et al, 2004).

Une goutte de suspension est déposée sur une membrane de carbone à trous (films "lacey" NetMesh, Pelco). La grille est montée sur la guillotine d'un appareil de congélation ultra-rapide Leica EMCPC. L'excès de liquide est absorbé à l'aide d'un papier filtre (Figure II-9 a, étape 1) et la grille est immédiatement plongée dans l'éthane liquide refroidi à  $-171^{\circ}\text{C}$  par de l'azote liquide (Figure II-9 a, étape 2). L'échantillon est alors monté sur un porte-objet Gatan 626 refroidi par de l'azote liquide. Le tout est transféré à froid dans le microscope et observé en conditions de faible illumination, à  $-180^{\circ}\text{C}$ .

### *La cryofracture*

Cette technique permet de fracturer à basse température un échantillon massif ou une suspension congelée puis de préparer des répliques des surfaces de fracture qui seront ensuite observées par MET. Les échantillons ont été réalisés avec Marc Schmutz à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, au moyen de l'appareil de cryofracture "maison" développé par Jean-Claude Homo (Figure II-10c).

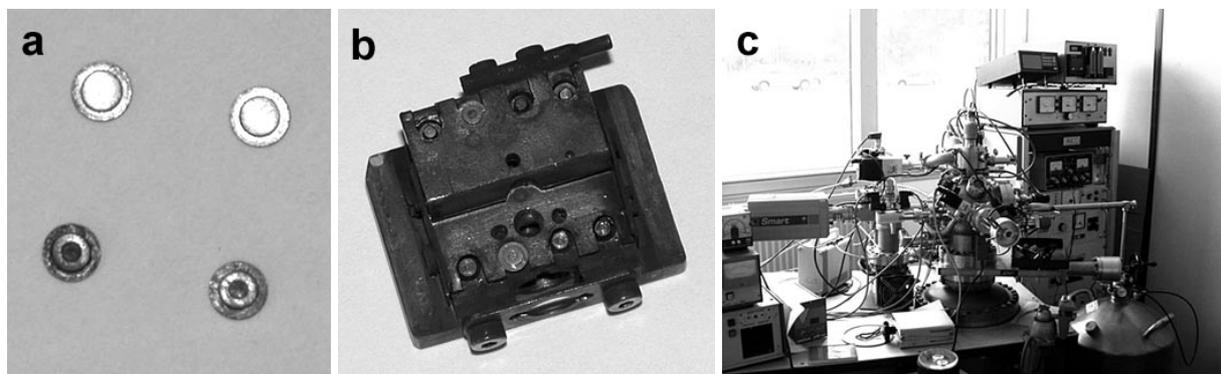
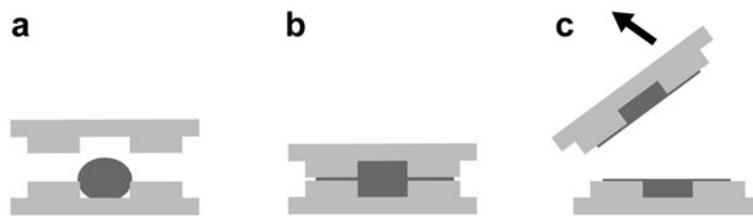


Figure II-2 : Préparation de répliques par cryofracture : a) cupules en cuivre de 3 mm de diamètre ; b) porte-objet ; c) appareil de cryofracture de l'Institut Charles Sadron (photos: M. Schmutz).

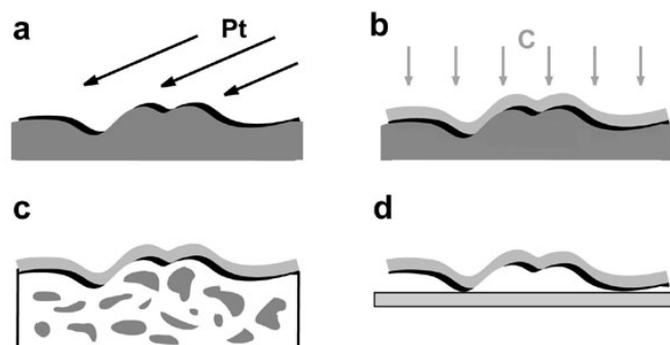
La méthode de préparation des échantillons est décrite sur la figure II-11. On dépose une microgoutte de suspension dans une petite cupule en cuivre (Figure II-10a). Une seconde cupule symétrique vient prendre la goutte en sandwich. A l'aide d'une pince, l'ensemble est rapidement plongé dans de l'azote liquide. L'ensemble congelé est ensuite introduit dans un porte-objet (Figure II-10b) pouvant accueillir jusqu'à quatre échantillons. Cette étape est réalisée dans de l'azote liquide.

L'échantillon est introduit dans le sas de l'appareil puis placé dans la chambre de cryofracture sous ultra-vide. Les échantillons sont fracturés par une brusque ouverture du porte-objet (Figure II-10 b).



**Figure II-3 : Méthode de préparation des échantillons pour la cryofracture. a) dépôt d'une microgoutte de suspension dans une petite cupule en cuivre ; b) une seconde cupule symétrique vient prendre la goutte en sandwich; c) fracture de l'échantillon.**

On réalise ensuite un ombrage des surfaces de fracture en évaporant une fine couche de platine (typiquement 5 nm) sous un angle d'incidence de 35° puis une couche de carbone plus épaisse, assurant une meilleure résistance mécanique. Après retour à la température ambiante, l'échantillon est rincé à l'eau. La réplique est récupérée sur des grilles de cuivre 600 mesh et observée par MET à 80 kV (Figure II-12).



**Figure II-4 : Principe de préparation des répliques de surface après cryofracture de l'échantillon : a) évaporation d'une fine couche de platine (Pt) sur la surface fracturée ; b) évaporation d'une couche épaisse de carbone ; c) décollage par lavage à l'eau de l'échantillon ; d) récupération de la réplique sur une grille de cuivre pour observation au MET.**

### *L'ultramicrotomie*

Cette technique permet d'obtenir des coupes ultrafines (20 à 90 nm) de matériaux massifs. Les coupes ont été réalisées au CERMAV, en collaboration avec Isabelle Paintrand. Nous avons utilisé un microtome Leica UC6 équipé d'un couteau d'angle 35° serti dans une pièce métallique réduisant les vibrations du tranchant. Les coupes sont récupérées dans l'eau d'un réservoir fixé sous le couteau. Les sections ultrafines sont recueillies sur des grilles de cuivre carbonées puis observées par MET. Le même appareil permet de préparer des coupes semi-fines d'une épaisseur de l'ordre du micromètre et observables par MO.

La qualité des coupes dépend de :

- La dureté et l'homogénéité de la dureté des blocs,
- La vitesse de coupe. Elle est en générale de 1 mm/s mais peut varier de 0,1 à 15 mm/s. Elle est plus élevée lorsque le matériau est mou et plus lente avec un bloc dur.
- Le niveau d'eau dans le réservoir. Il doit être ajusté avec précision pour affleurer le tranchant du couteau.

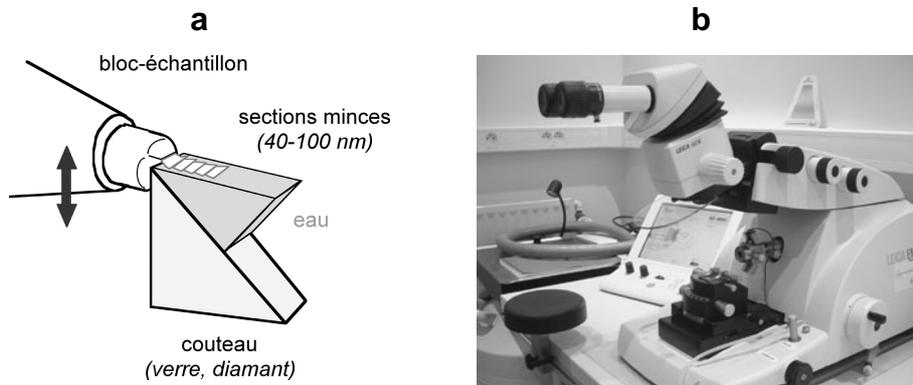


Figure II-5 : a) Coupe de sections par ultramicrotomie. b) Ultramicrotome Leica UC6 du CERMAV.

## 2.2. Techniques de diffusion de rayonnements

On enregistre l'intensité diffusée d'un échantillon éclairé par un rayonnement monochromatique en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  défini par les vecteurs de l'onde incidente  $\vec{k}_o$  et de l'onde diffusée  $\vec{k}$  (Figure II-14).

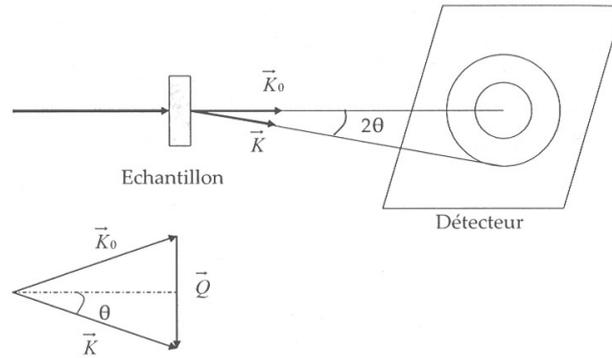


Figure II-14 : Principe d'une expérience de diffusion.

Pour s'affranchir des conditions expérimentales, les courbes de diffusion sont représentées en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{Q} = (\vec{k} - \vec{k}_o)$ .  $E_o$  étant l'énergie du rayonnement incident et  $E$  l'énergie du rayonnement diffusé, l'énergie de transfert a pour expression :

$$\Delta E = E - E_o = (\hbar^2 / 2m)(k^2 - k_o^2) \quad (\text{Eq II-15})$$

Lorsque la diffusion est élastique,  $\Delta E = 0$  et  $k = k_o$ . Le vecteur  $\vec{Q}$  peut donc s'écrire :

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{Eq II-16})$$

où  $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}_o|}$  est la longueur d'onde du rayonnement incident et  $\theta$  l'angle de diffusion.

### 2.2.1. La diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (ou SAXS pour small-angle X-ray scattering) permet d'obtenir des informations sur la structure de nombreux systèmes tels que les polymères, les colloïdes, les alliages solides ou les systèmes biologiques. La théorie et le formalisme associés à cette technique sont développés dans de nombreux ouvrages [Guinier, 1955 ; Lindner, 1991] et ne seront pas rappelés ici. Les échantillons présentant une organisation à courte distance (typiquement de 1 à 100 nm) diffusent les faisceaux de rayons X à faibles  $Q$ .

Nos expériences de SAXS sur les suspensions de whiskers de cellulose ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble, sur la ligne CRG française D2AM, en collaboration avec Cyrille Rochas (Laboratoire de Spectrométrie

Physique de Grenoble). D'une part, nous avons directement utilisé les capillaires préparés pour l'observation par MO, en les fixant sur un passeur d'échantillons. D'autre part, les suspensions aqueuses les plus diluées ont été placées dans des cellules circulaires munies de fenêtres en mica de 0,25 mm d'épaisseur, pour un trajet optique total de 1 mm. Les clichés ont été enregistrés avec un temps d'exposition de 20 s, au moyen d'une caméra CCD (1340×1300 pixels, dynamique de 16 bits) Ropper Scientific (1340×1300 pixels, taille du pixel 50 μm) placée à environ 1,60 m des échantillons. L'énergie du faisceau incident était de 8, 14 et 16 keV selon les expériences. Les angles de diffusion augmentant lorsque l'énergie du faisceau incident diminue, des gammes de  $\vec{Q}$  plus petits (donc des distances plus grandes dans l'échantillon) ont été explorées. Les distorsions du détecteur ont été corrigées au moyen du logiciel *bm2img* disponible sur la ligne D2AM. La calibration des valeurs de  $Q$  a été faite au moyen du behenate d'argent [Blanton *et al.*, 1995].

Les expériences ont permis d'estimer le diamètre moyen des whiskers de cellulose. Les modèles développés pour analyser les profils de diffusion seront décrits en détail dans le chapitre III (§ 1.2.4 et 1.3.3).

### 2.2.2. La diffraction des rayons X aux grands angles

La diffraction des rayons X aux grands angles (ou WAXS pour wide-angle X-ray scattering) est une technique de choix pour élucider la structure cristalline de composés organiques. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles  $\theta_i$  bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances  $d_i$  entre plans atomiques par la formule de Bragg :

$$2d_i \sin \theta_i = n\lambda \quad (\text{Eq II-17})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident et  $n$  un nombre entier.

Le diagramme enregistré sur un détecteur à deux dimensions est constitué d'anneaux, d'arcs ou de tâches selon que l'on a à faire à une poudre isotrope, un échantillon orienté ou un monocristal. Dans les trois cas, les distributions radiales et angulaires des réflexions et leur intensité sont caractéristiques de la structure atomique du spécimen. La distance au centre de chaque réflexion est reliée à l'espacement réticulaire d'une famille de plans cristallins par la loi de Bragg (Eq. II-17). Pour mesurer ces distances réticulaires, on calibre les clichés de diffraction au moyen de celui enregistré sur un échantillon standard dont les réflexions sont

connues. De plus, l'analyse de la forme des pics permet d'estimer le degré de cristallinité du composé ainsi que la taille des cristallites, via l'équation de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos \theta} \quad (\text{Eq.II-18})$$

où  $D_{(hkl)}$  représente la dimension du cristal perpendiculaire au plan diffractant dans la direction du faisceau,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur et  $\theta$  est l'angle de Bragg [Klug, 1954]. La taille est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur d'un pic individuel. Plus le pic est fin, plus les objets sont larges.

Plusieurs spécimens ont été préparés en laissant sécher des gouttes de suspensions de whiskers de cellulose (3-4 %) sur des supports en téflon. Des morceaux des films ainsi obtenus ont ensuite été montés sur un porte-échantillon afin d'être disposés soit perpendiculairement soit parallèlement au faisceau de rayons X incident. Les clichés ont été enregistrés au CERMAV au moyen d'un générateur Philips PW 3830 fonctionnant à une tension de 30 kV et une émission de 20 mA (radiation  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Nous avons utilisé des "image plates" Fuji, détecteurs bidimensionnels à dynamique élevée, permettant une analyse quantitative des intensités diffractées. Ces plaques ont été exposées sous vide durant 1 heure puis lues par balayage laser au moyen d'un phospho-imageur Fujifilm BAS 1800 II. Les diagrammes de diffraction ont été calibrés au moyen de calcite (anneau de diffraction à  $d = 0,3035 \text{ nm}$ ).



# **Chapitre III**

## **Caractérisation des whiskers individuels**



Suivant l'origine végétale ou animale de la cellulose, il est possible de préparer, par hydrolyse à l'acide sulfurique, des whiskers de facteur de forme variable. Ce chapitre est consacré à la caractérisation, à l'échelle de l'objet individuel, des whiskers préparés à partir de celluloses de différentes sources (coton, Avicel, parenchyme de betterave, tunicine). Nous présenterons tout d'abord une étude préliminaire sur la préparation des échantillons pour l'observation par MET. Nous décrirons ensuite, pour chaque source de cellulose, la morphologie des whiskers observés par MET et comparerons leurs dimensions, déterminées à partir des images et de données de diffusion et diffraction des rayons X, ainsi que leur taux de charge de surface. Dans le cas des whiskers de coton, nous présenterons les mesures de pouvoir rotatoire.

## **A. Etude préliminaire sur la préparation des échantillons pour la MET**

Pour procéder à l'analyse morphologique des whiskers par MET, il est nécessaire d'enregistrer des images d'objets individuels convenablement dispersés sur le film de carbone. Nous avons donc testé différentes techniques afin d'optimiser la préparation des échantillons. Ces essais ont été effectués à partir de suspensions de whiskers de coton.

### **1. Répartition des objets sur le film de carbone**

Nous avons tout d'abord évalué l'état de dispersion des objets sur des films de carbone sans traitement préalable et ayant donc un caractère hydrophobe. La répartition est très hétérogène. Après dépôt de suspensions faiblement concentrées (typiquement 0,001 %), on observe quelques rares zones où les whiskers sont assez bien dispersés (Figure III-1a) mais surtout de nombreuses plages sans aucun objet. Si l'on augmente la concentration, les whiskers ont tendance à s'agréger, ce qui rend les mesures difficiles (Figure III-1b).

Pour améliorer l'adsorption des objets sur le carbone tout en assurant une meilleure dispersion, il est indispensable de rendre le film hydrophile. Pour cela, nous avons comparé deux méthodes, décrites en détail dans le chapitre "Matériel et Méthodes": l'effluvage et le traitement à la poly-L-lysine. Elles ont pour effet de charger positivement la surface du carbone, par décapage ionique pour la première, et par adsorption de molécules pour la seconde. Dans les deux cas, les suspensions de whiskers doivent être très diluées, de l'ordre de 0,001 %, afin d'éviter le recouvrement d'objets.

L'image de la figure III-1c montre un exemple de répartition satisfaisante sur un film préalablement décapé par effluvage. Cependant, nous avons parfois observé la formation de bandes de whiskers de forte concentration (Figure III-1d). Il est possible que cet effet soit dû à des concentrations de charges électriques sur le carbone ou bien à l'existence de défaut de planéité du film. Des dispersions de whiskers satisfaisantes sont aussi obtenues en traitant la surface du carbone à la poly-L-lysine, technique plus simple à mettre en œuvre et qui conduit à une bonne homogénéité des charges (Figure III-1e).

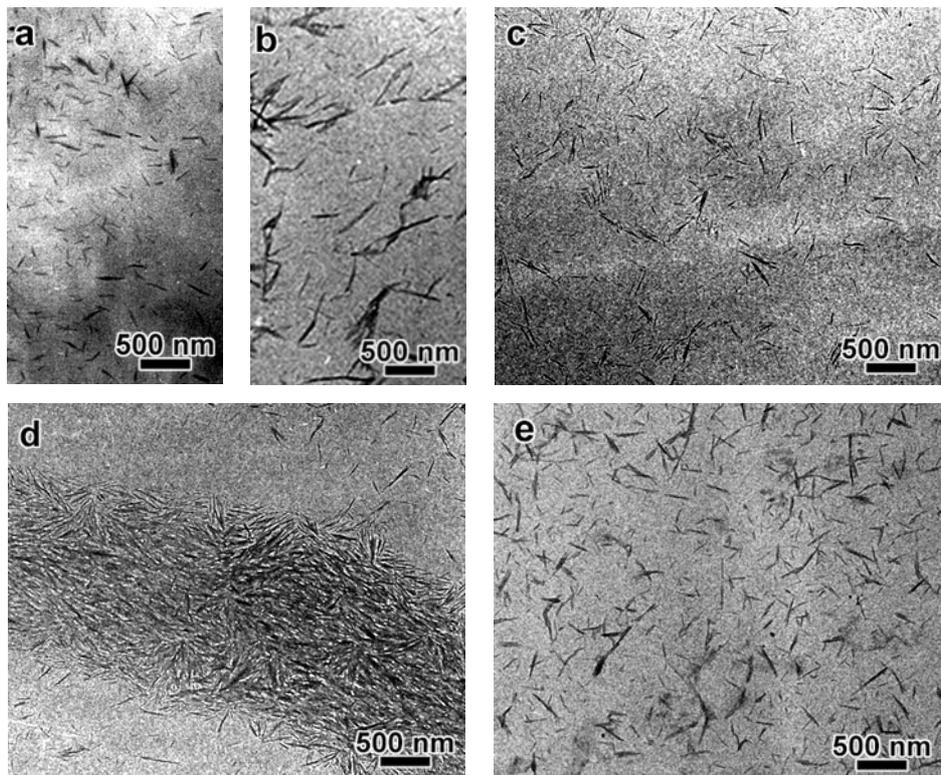


Figure III-1: Whiskers de coton observés par MET sans prétraitement de la grille (a,b), après effluvage (c,d), après traitement à la poly-L-lysine (e).

## 2. La coloration négative

Afin d'observer des détails fins sur les plus petits objets, il devient nécessaire d'enregistrer des images à plus fort grossissement ( $>5000\times$ ). Cependant, la cellulose étant particulièrement sensible à l'irradiation électronique, les whiskers se dégradent très rapidement sous le faisceau. La coloration négative, technique décrite dans le chapitre "Matériel et Méthodes", permet de pallier à ce problème en enrobant les objets d'une pellicule d'atomes lourds résistant aux électrons. Les whiskers peuvent alors être observés avec un fort

contraste, à un grossissement plus élevé (10000 à 40000×). Deux colorants ont été testés: l'acétate d'uranyle à 2 % et le silicotungstate de sodium à 1 %.

Si le film de carbone n'a subi aucun traitement préalable, le résultat est généralement très mauvais. Le colorant ne s'étale pas et tend même à agréger les whiskers (Figure III-2a). En traitant le carbone par effluage, on obtient généralement un film mince et homogène de colorant, créant un fond foncé sur lequel se détachent nettement les whiskers (Figure III-2b). L'utilisation de la poly-L-lysine permet aussi d'obtenir un bon contraste négatif (Figure III-2c) mais le film de colorant est parfois moins homogène et des petites "bulles" blanches persistent (Figures III-2d et III-2e). Les deux colorants testés donnent des résultats comparables. Le contraste négatif est élevé et on peut observer des détails assez fins sur les whiskers. Le liseré sombre autour des objets est cependant plus marqué dans le cas de l'acétate d'uranyle.

Pour nos études par MET, nous avons donc choisi d'observer les différents types de whiskers de cellulose déposés sur des films de carbone préalablement décapés par effluage et après coloration négative à l'acétate d'uranyle.

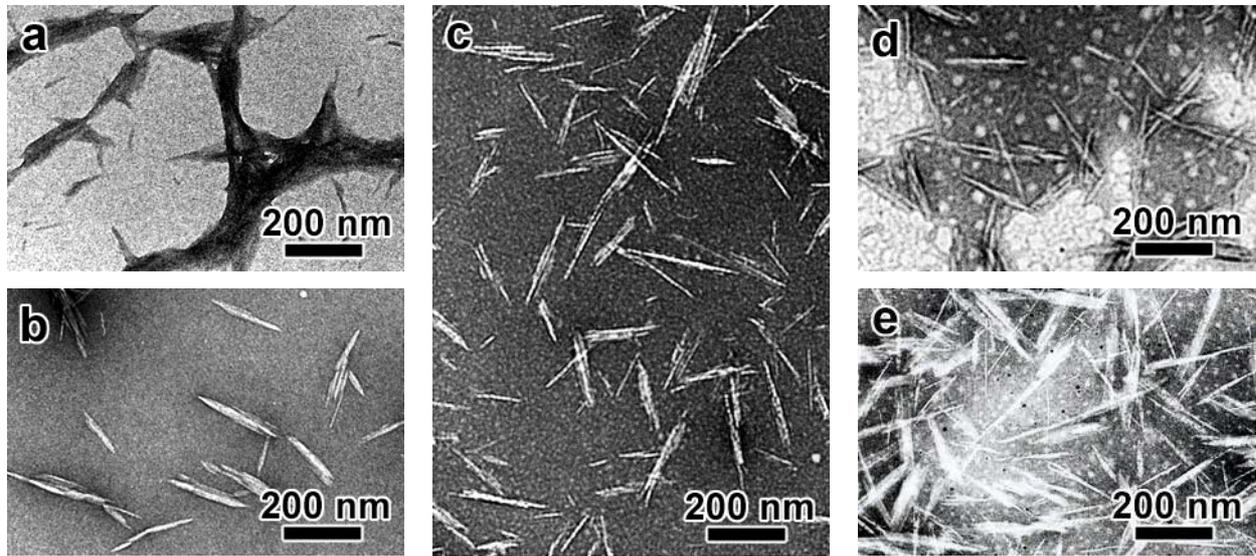


Figure III-2: Whiskers de coton observés par MET après coloration négative : a) à l'acétate d'uranyle sur une grille non chargée, b) à l'acétate d'uranyle sur une grille chargée par effluage c) au silicotungstate sur une grille chargée à la poly-L-lysine d) à l'acétate d'uranyle sur une grille chargée à la poly-L-lysine et e) au silicotungstate sur une grille chargée à la poly-L-lysine.

## **B. Observation des whiskers par MET**

### **1. Whiskers de cellulose de coton**

Nous avons étudié l'influence de la température d'hydrolyse sur la morphologie et les dimensions (longueur et largeur) des whiskers. Pour cela, quatre hydrolyses ont été réalisées à des températures de 45, 54, 63 et 72°C, tout en gardant les autres paramètres identiques et en travaillant dans les mêmes conditions expérimentales.

#### **1.1. Observation des échantillons après coloration négative**

La figure III-3 montre des micrographies de whiskers de coton issus des suspensions **Cot45**, **Cot54**, **Cot63** et **Cot72** colorés négativement à l'acétate d'uranyle. D'un point de vue qualitatif, les objets apparaissent comme des bâtons courts et rigides, avec des longueurs de l'ordre de 100 à 200 nm et des largeurs variant de 7 à 40 nm. Pour les quatre suspensions, les images traduisent une forte polydispersité des whiskers. On observe aussi que les objets les plus larges sont souvent constitués de sous-unités parallèles (Figure III-3). Il est difficile de dire si ces objets sont le résultat d'une agrégation due au séchage et à la coloration, et donc de déterminer une largeur moyenne qui ait un sens. Afin d'éviter ces artefacts, nous avons utilisé la cryo-MET.

#### **1.2. Observation par cryo-MET**

Cette technique, décrite dans le chapitre "Matériel et Méthodes", permet d'observer les objets en suspension en s'affranchissant d'éventuels artefacts de séchage et de coloration. L'image de la figure III-4 montre des whiskers de la suspension Cot45 figés par refroidissement rapide dans un mince film de glace vitreuse. Comme précédemment les objets sont souvent larges et constitués de sous unités. Compte-tenu de l'épaisseur des films liquides préparés par cette méthode, typiquement de 50-200 nm, comparable à la longueur moyenne des whiskers de coton, ces derniers se sont orientés sous l'effet des forces de surface et se présentent donc en grande majorité en vue longitudinale, comme pour les observations sur films de carbone. Cependant, en supposant que les whiskers peuvent être biaxiaux, la rotation autour de leur grand axe restant possible, certains objets plus larges pourront être vus sur la tranche alors qu'ils seraient plus probablement à plat sur un film de carbone. L'observation à basse température ralentit certainement la dégradation des whiskers par irradiation électronique, permettant de conserver un bon contraste pour les images. Les observations à fort grossissement (>15000×) restent cependant difficiles.

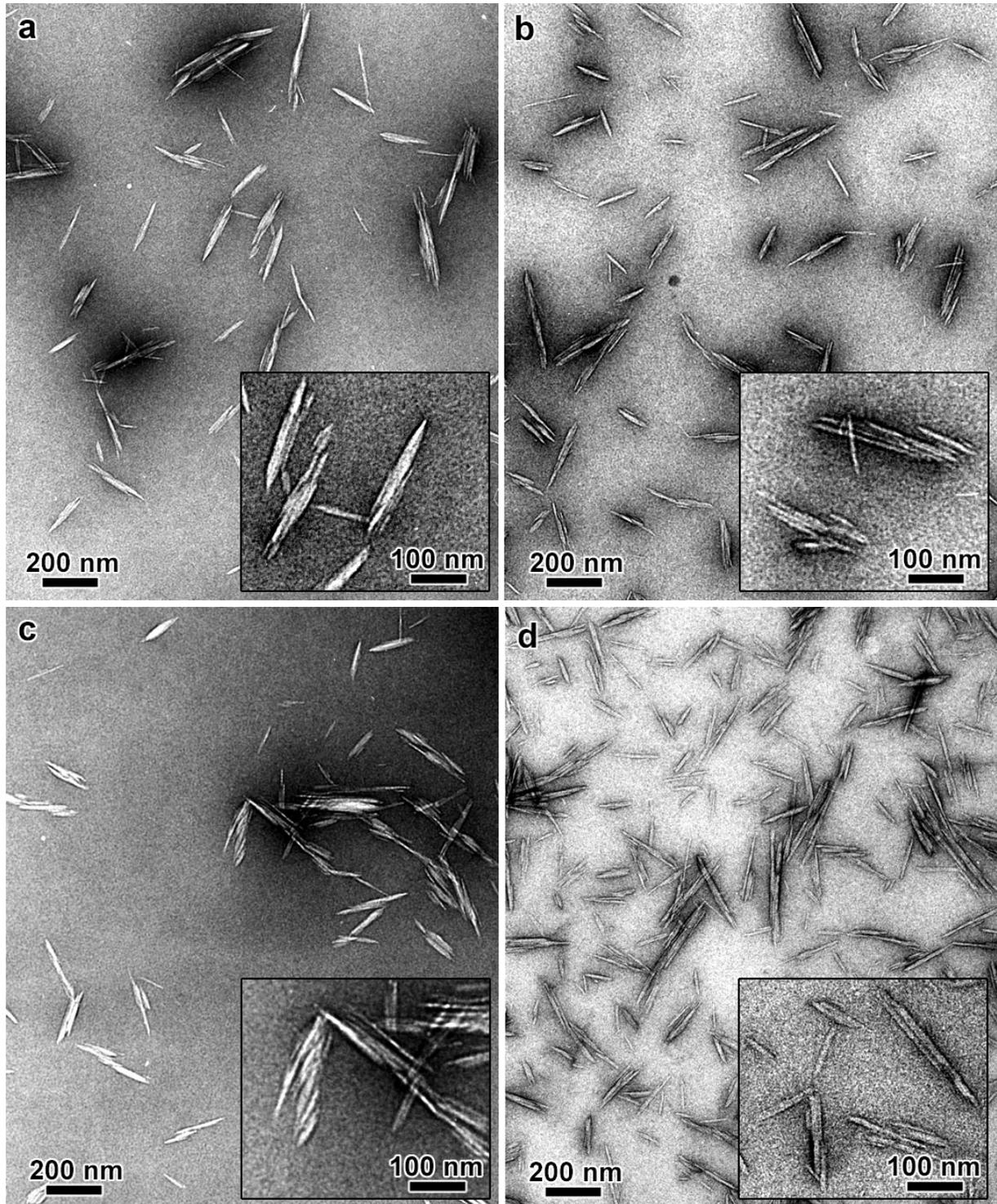


Figure III-3: Whiskers de coton préparés par hydrolyse acide à 45°C (a), 54°C (b), 63°C (c) et 72°C (d), déposés sur un film de carbone décapé par effluage et observés par MET après coloration négative à l'acétate d'uranyle. En insert: vues agrandies de quelques cristallites caractéristiques.

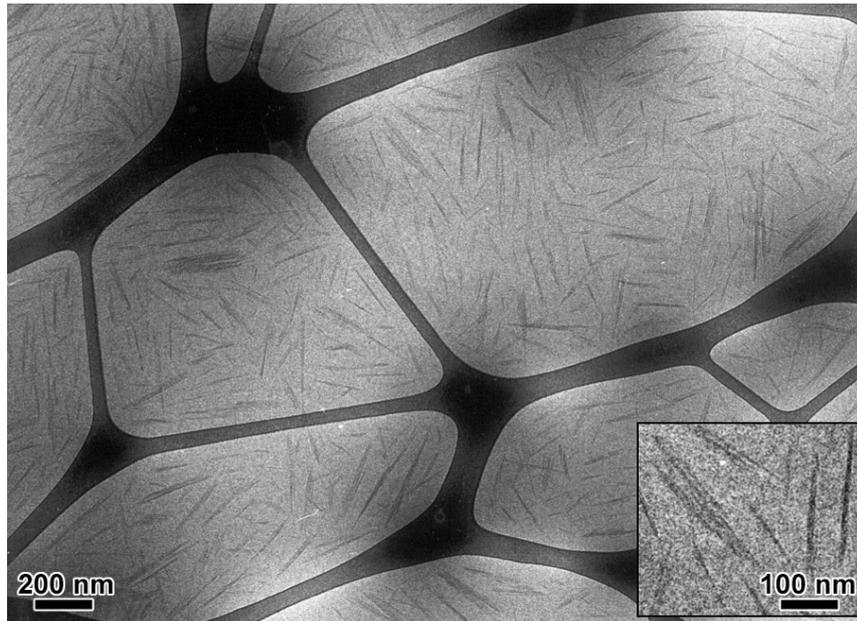


Figure III-4 : Suspension Cot45 observée par cryo-MET. Les whiskers sont figés dans un mince film de glace vitreuse. En insert: vue agrandie de quelques cristallites caractéristiques.

## 2. Whiskers de cellulose d'Avicel

Les whiskers d'Avicel obtenus après hydrolyse à 72°C (Avi72) ont un aspect similaire à celui des whiskers de coton. Ils ont une longueur comparable et se présentent souvent aussi sous forme de paquets de quelques entités parallèles (Figure III-5). Cependant, les polydispersités en longueur et en largeur semblent moins importantes.

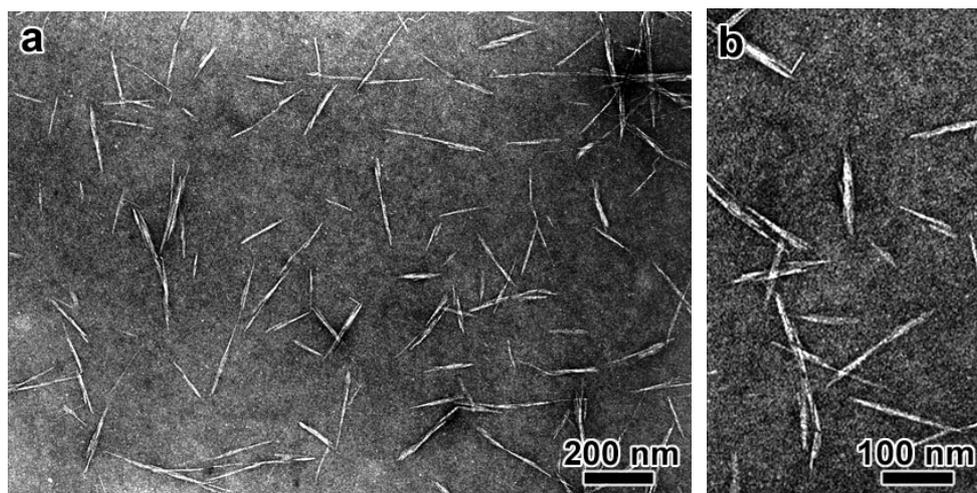


Figure III-5: Whiskers d'Avicel préparés par hydrolyse acide à 72°C (coloration négative).

### 3. Whiskers de cellulose de betterave

Les whiskers de cellulose de parenchyme de betterave obtenus par hydrolyse à 70°C apparaissent plus longs que ceux de coton ou d'Avicel (Figure III-6a). Ils sont eux aussi constitués de sous-unités. Par rapport au coton ou à l'Avicel, on trouve de très long objets correspondant à des restes de faisceaux de microfibrilles non hydrolysés ou réassociés (Figure III-6b). Les conditions d'hydrolyse utilisées pour cette source de cellulose ne semblent pas convenir pour obtenir des whiskers. Il faut donc réfléchir à optimiser ces conditions afin d'éliminer les microfibrilles. Une idée serait de réduire la température d'hydrolyse et d'augmenter sa durée pour avoir une attaque plus homogène. On peut difficilement déterminer une longueur moyenne ainsi qu'un diamètre moyen en présence de ces microfibrilles.

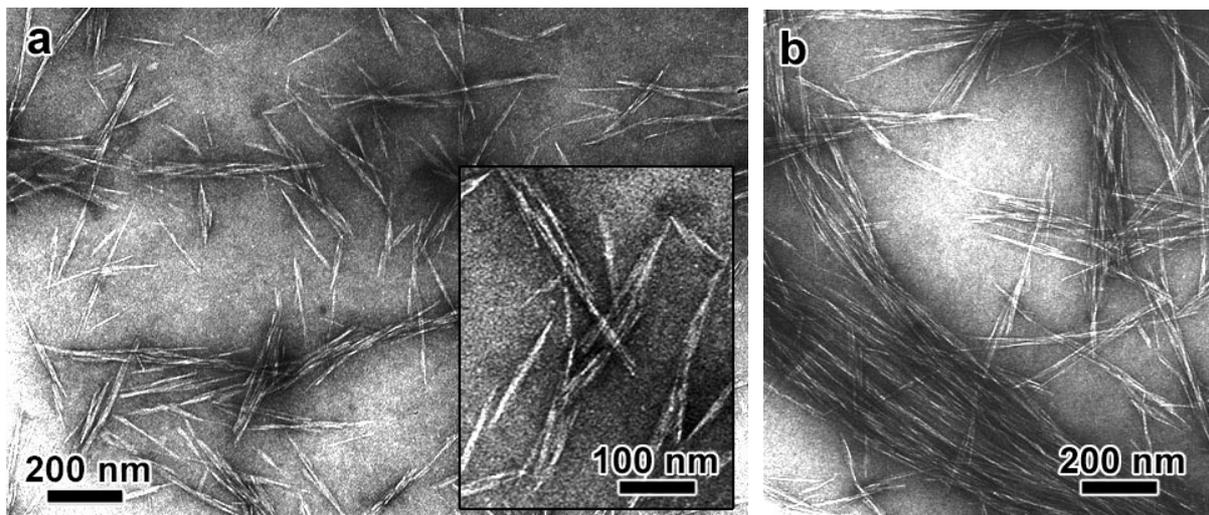


Figure III-6: Whiskers de betterave préparés par hydrolyse acide à 70°C déposés sur un film de carbone décapé par effluage et observés par MET après coloration négative à l'acétate d'uranyle : a) cristallites dispersés. En insert: vue agrandie de quelques cristallites caractéristiques ; b) faisceaux de microfibrilles.

### 4. Whiskers de tunicine

#### 4.1. Observation des échantillons après coloration négative

Les suspensions obtenues par hydrolyse à l'acide sulfurique des fragments de parois de tuniciers (*Halocynthia roretzi*) à 55 et 85°C (respectivement Tun55 et Tun85) contiennent des microcristaux rigides de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres de longueur. Ils sont bien plus longs et réguliers que les whiskers de coton, d'Avicel ou de betterave (Figures III-7 a et b).

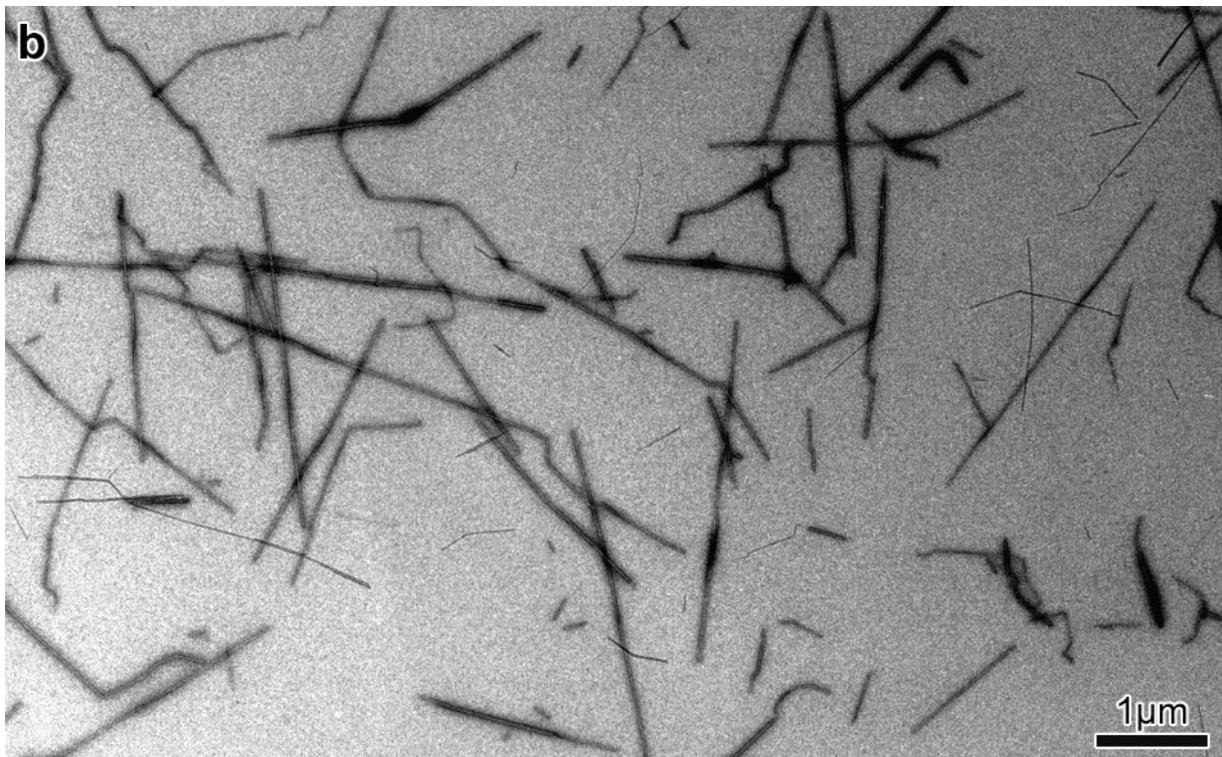
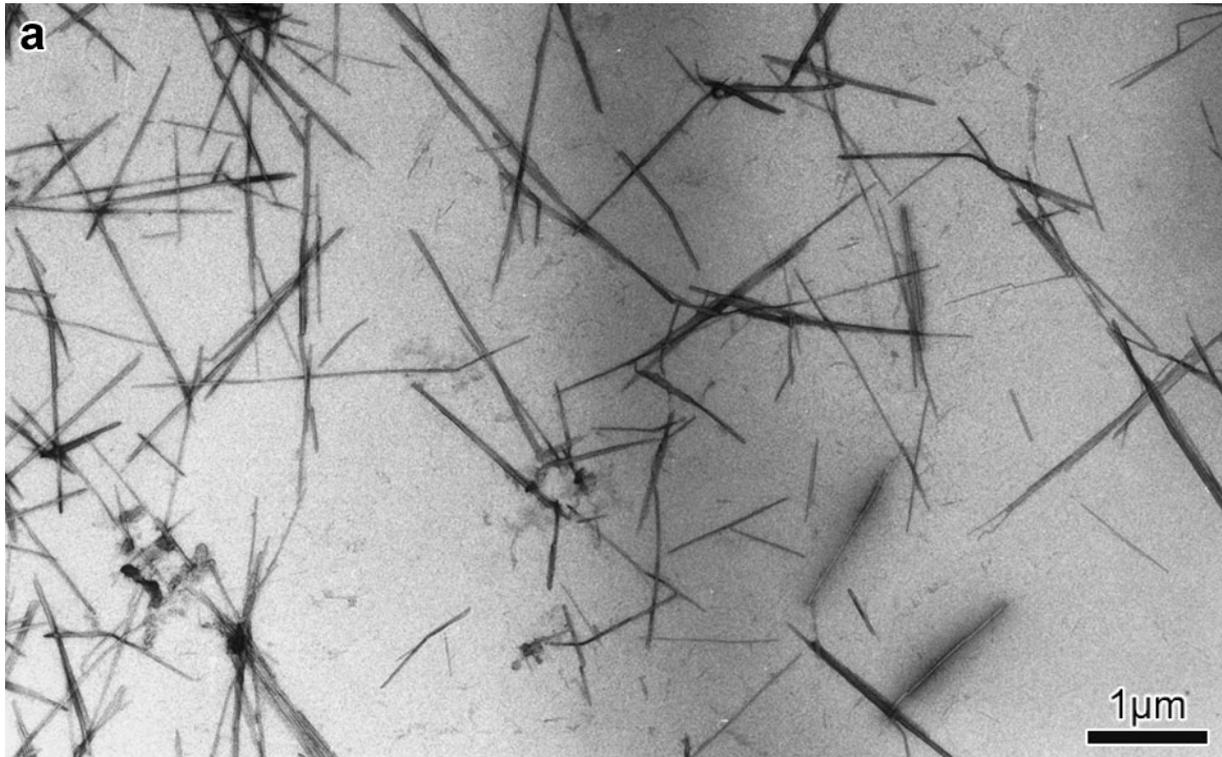


Figure III-7: Whiskers de tunicine préparés par hydrolyse acide, déposés sur un film de carbone décapé par effluage et observés par MET après coloration négative à l'acétate d'uranyle. a) Tun55, b) Tun85.

La polydispersité en longueur est très importante. De plus, pour les deux suspensions on peut constater la présence de défauts sur les plus longs bâtons. Ces défauts qui ressemblent à des cassures (Figures III-7a et b), sont beaucoup moins nombreux et moins importants dans le cas de Tun55 que dans celui de Tun85. Afin d'identifier l'origine de ces défauts, nous avons observé par MET les whiskers de Tun55 avant et après la sonication de la suspension, après hydrolyse acide. On voit sur l'image de la figure III-8a qu'avant le traitement, les microcristaux sont des objets composites constitués de monocristaux parallèles. Ces objets se dissocient au cours de la sonication, et on constate effectivement l'apparition des cassures (Figures III-7a et b). Le traitement plus long pour Tun85 (3×2 min) que pour Tun55 (1 min) peut expliquer pourquoi on observe plus de défauts le long des whiskers dans Tun85, mais aussi le plus grand nombre de paquets pour Tun55. Les figures III-8b, c montrent des exemples de défauts importants que l'on peut trouver dans Tun85. Apparemment, des temps de sonication trop longs entraînent de fortes détériorations des bâtons. La figures III-8d montre des exemples de whiskers sous forme de paquets pouvant contenir une ou plusieurs sous-unités.

A plus fort grossissement (Figure III-8 e), le long des plus grands microcristaux, on note la présence d'une zone plus mince autour de laquelle la répartition du colorant est asymétrique. Il s'agit donc de zones de torsion réparties assez régulièrement avec une demi-période d'environ  $1,4 \mu\text{m}$  (Figures III-8 e, f et g). Dans ces zones plus fines, le microcristal est vu sur la tranche. Il est néanmoins possible que cette torsion résulte de l'adsorption et du séchage des whiskers sur le film de carbone. Afin de le vérifier, nous avons procédé à des observations par cryo-MET.

#### 4.2. Observation des whiskers en suspension par cryo-MET

Comme on peut le voir sur les images de la figure III-9, les whiskers figés dans la glace vitreuse ont le même aspect que ceux colorés négativement. On reconnaît les mêmes objets composites (Figures III-9a et b) et plusieurs d'entre eux présentent une torsion telle que celle observée en coloration négative, avec une demi-période d'environ  $1,4 \mu\text{m}$  (Figures III-9c, d et e). La torsion observée sur les images de préparations colorées négativement n'est donc pas un artefact.

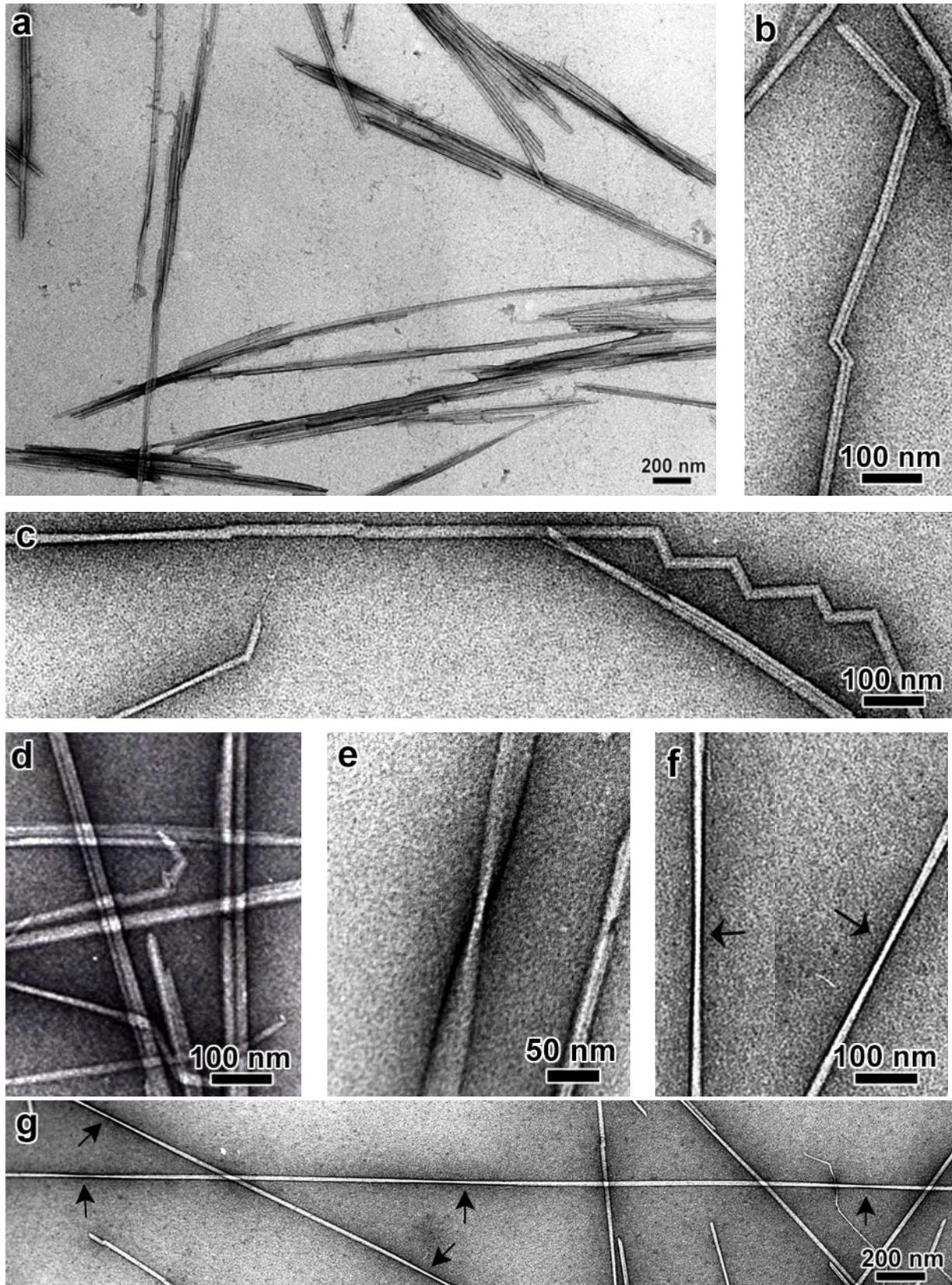


Figure III-8 : a) Suspension Tun55 observée avant le traitement de sonication ; b-e) cristallites associés et défauts créés durant la sonication (b et c : Tun85 ; d et e : Tun55) ; f,g) mise en évidence de la torsion des whiskers : les flèches indiquent les zones où les objets sont vus sur la tranche (images MET après coloration négative).

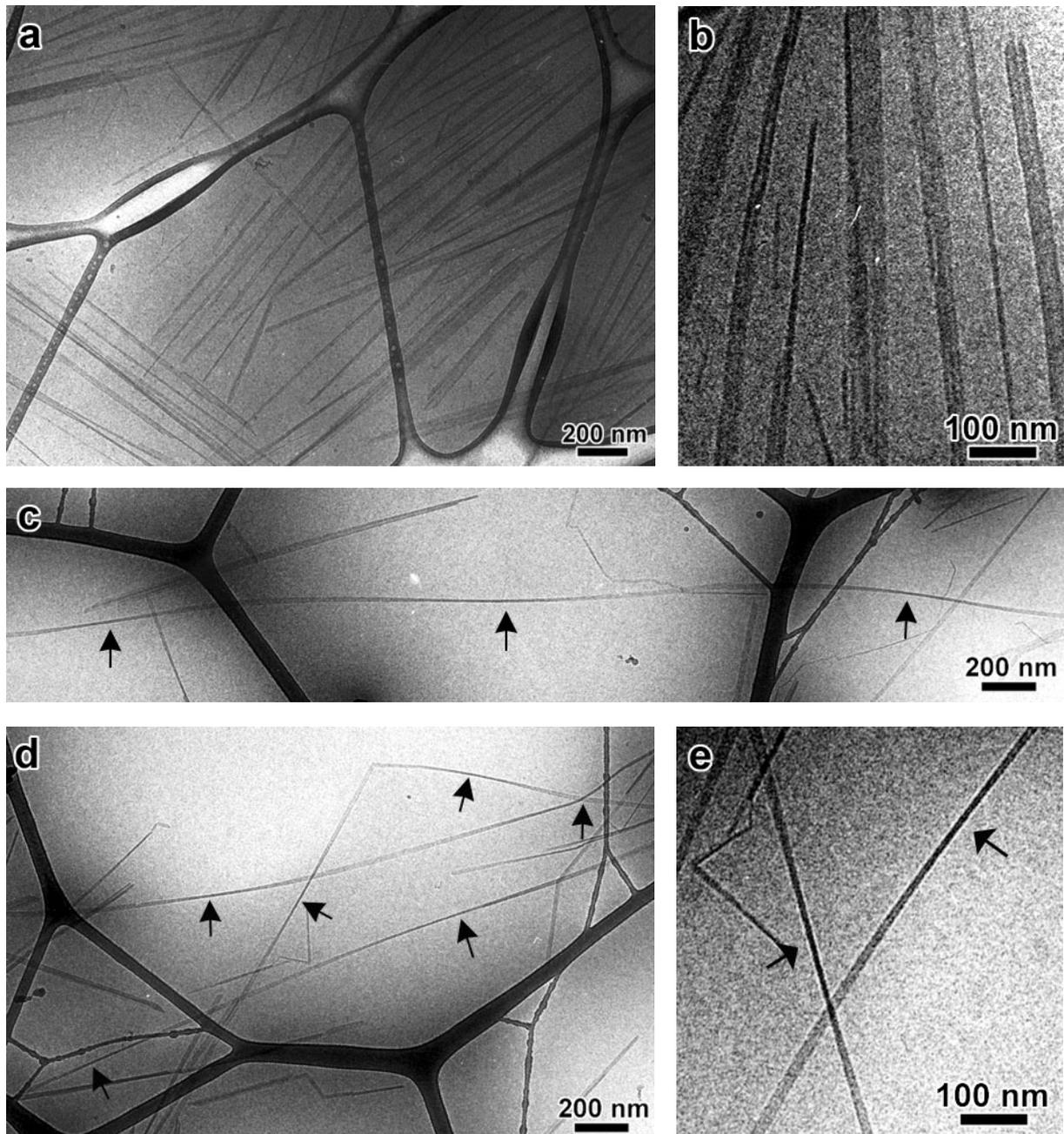


Figure III-9 : Whiskers de tunicine observés par cryo-MET : a,b) cristallites associés ; c,d,e) mise en évidence de la torsion des whiskers : les flèches indiquent les zones où les objets sont vus sur la tranche.

## **5. Conclusion**

D'après les observations MET, on peut conclure que les whiskers issus des différentes sources de cellulose sont généralement composés de sous-unités associées. Selon l'origine, nous avons préparé des whiskers qui ont des longueurs et/ou des largeurs différentes. Les whiskers de tunicine, d'origine animale, sont plus longs que ceux d'Avicel ou de coton issus de parois végétales. Ils ont en plus la particularité de présenter une torsion périodique. Par rapport aux whiskers de coton, d'Avicel ou de tunicine, ceux de betterave semblent plus difficile à préparer. En effet, après hydrolyse, nous avons vu qu'il restait toujours des faisceaux de microfibrilles. Cependant, ils semblent légèrement plus longs que ceux de coton ou d'Avicel et plus courts que ceux de tunicine.

Cette partie B présentait une comparaison qualitative de la morphologie des whiskers préparés à partir de différentes sources de cellulose. Dans la section suivante, nous caractériserons la géométrie des whiskers de manière quantitative en mesurant leurs dimensions au moyen de techniques complémentaires d'imagerie, de diffraction et de diffusion des rayons X.

## **C. Dimensions des whiskers**

### **1. Mesure à partir d'images MET**

#### **1.1. Histogrammes de distribution en longueur et en largeur**

Les histogrammes de distribution en longueur et largeur ont été obtenus à partir de micrographies prises sur des échantillons préparés par coloration négative. Différentes zones de la grille ont été photographiées afin d'avoir un échantillonnage représentatif. La longueur et la largeur d'un certain nombre de bâtons ont ensuite été mesurées sur ces photos en utilisant le logiciel AnalySIS. Généralement, pour toutes les suspensions, nous avons mesuré la longueur et la largeur d'environ 1000 bâtons, à l'exception de la largeur des whiskers de tunicier qui a été mesurée à partir de 200 bâtons.

Les figures III-10 et III-11 présentent les histogrammes de distribution, de longueur et de largeur des whiskers. Les histogrammes sont larges ce qui traduit une polydispersité importante. Les whiskers de coton ont une longueur qui varie de 25 à 320 nm et une largeur variant de 6 à 70 nm. De plus, on constate que lorsque la température d'hydrolyse augmente, la fraction en nombre des whiskers de longueur comprise entre 25 et 75 nm augmente et celle

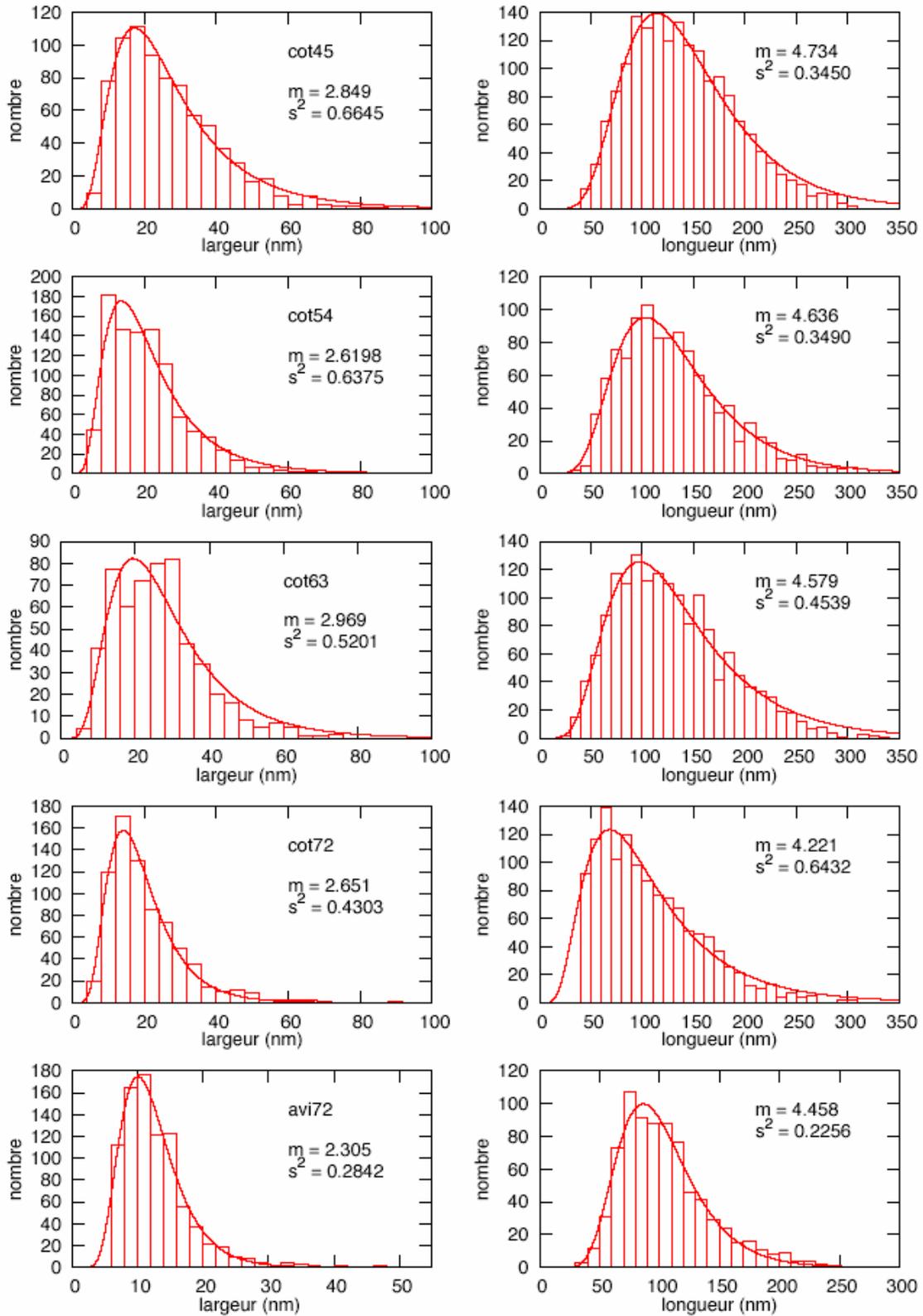


Figure III-10: Histogrammes de distribution en largeur (colonne de gauche) et en longueur (colonne de droite) des suspensions Cot45, Cot54, Cot63 Cot72 et Avi72, obtenus à partir de la mesure des largeurs et longueurs sur des micrographies MET en coloration négative. Les courbes continues correspondent à un ajustement des données par une fonction "log normal".

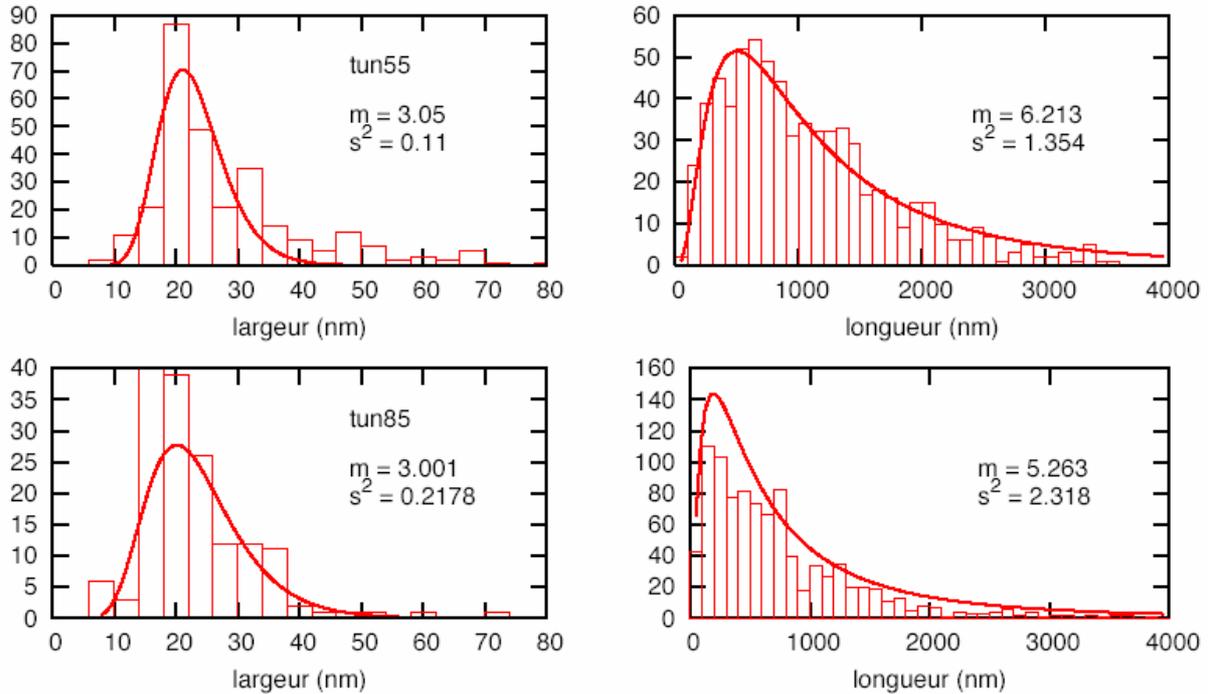


Figure III-11: Histogrammes de distribution en largeur (colonne de gauche) et en longueur (colonne de droite) des suspensions Tun55 et Tun85, obtenus à partir de mesure des largeurs et longueurs sur des micrographies MET en coloration négative. Les courbes continues correspondent à un ajustement des données par une fonction "log normal".

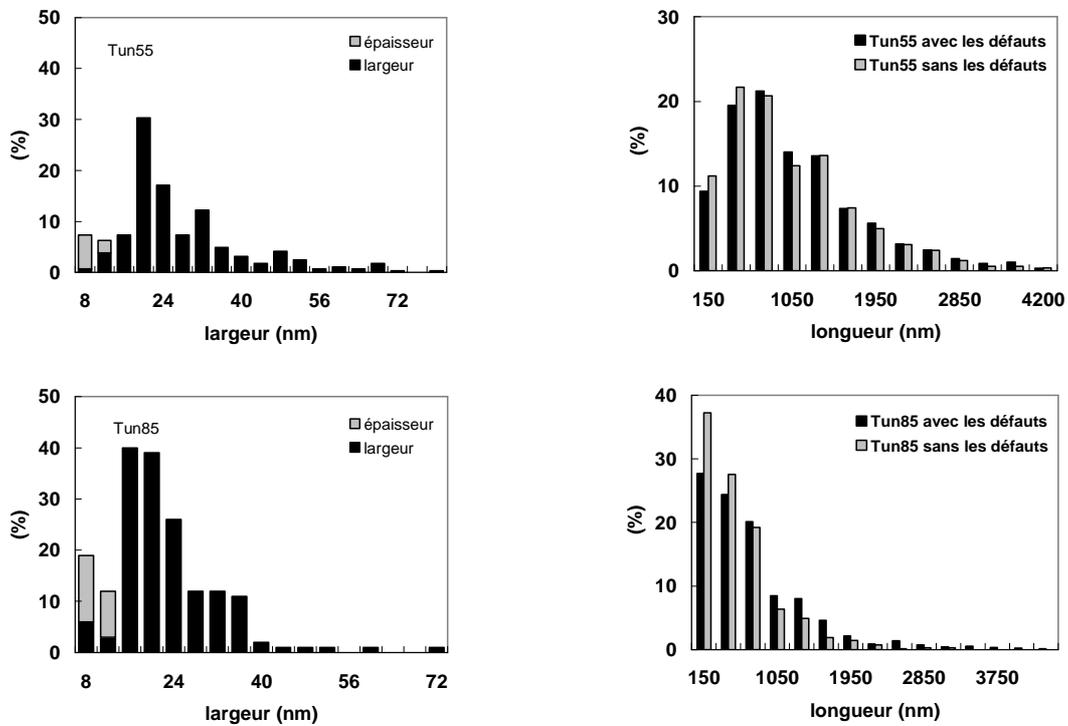


Figure III-12: Histogrammes de distribution en largeur/épaisseur (colonne de gauche) et en longueur avec et sans défauts (colonne de droite) des suspensions Tun55 et Tun85, obtenus à partir de mesure des longueurs, largeurs et épaisseurs sur des micrographies MET.

comprise entre 175 et 320 nm diminue. Il y a donc une proportion plus importante d'objets courts lorsque la température d'hydrolyse augmente. On constate aussi une tendance à l'augmentation de la population des largeurs les plus petites en fonction de la température.

Les whiskers d'Avicel ont une longueur qui varie de 35 à 265 nm et une largeur variant de 3 à 48 nm. La polydispersité est donc moins importante. Ceux de tunicine ont une longueur variant entre 150 et 4000 nm pour une largeur de 8 à 72 nm. Ils sont donc beaucoup plus polydispersés que ceux de coton et d'Avicel.

Les histogrammes sont asymétriques et on peut les décrire au moyen d'une fonction "log normal" dont l'expression est :

$$P = A \exp\left(\frac{-(\ln(x) - m)^2}{s^2}\right) \quad \text{Eq III-1}$$

Les courbes simulées et les coefficients  $m$  et  $s$  sont présentés sur chaque histogramme (Figures III-10 et 11).

Précisons cependant que dans le cas des histogrammes de distribution en largeur des suspensions de whiskers de tunicine, la simulation n'est pas tout à fait comparable. En effet, expérimentalement, la population des objets qui ont des largeurs comprises entre 15 nm et 20 nm est plus importante que celle attendue pour ce type de distribution.

Dans le cas des suspensions de whiskers de tunicine contenant des défauts, nous avons mesuré la longueur qu'auraient les bâtons s'ils étaient étendus. Afin de déterminer la proportion des défauts, nous avons tracé un premier histogramme de distribution en considérant toutes les longueurs mesurées, puis un second en considérant uniquement les bâtons sans défauts (Figures III-12, colonne de droite). Pour la suspension Tun55, le taux des whiskers contenant au moins un défaut est de 16 %, pour Tun85 il est de 26 %. Les whiskers dans la suspension la moins soniquée contiennent donc moins de défauts. Cependant le taux est loin d'être négligeable dans les deux cas. D'après les observations MET, les whiskers de tunicine ont l'apparence de rubans présentant des torsions. Ces objets sont donc soit à plat soit sur la tranche, ce qui permet de déterminer à la fois l'épaisseur et la largeur moyennes. Le nombre d'épaisseurs mesurées par rapport au nombre de largeurs mesurées est très faible : 9 % pour Tun55 et 12 % pour Tun85. Les histogrammes de distribution représentant la population de whiskers en fonction de leur largeur / épaisseur sont présentés sur les figures III-12 (colonne de gauche).

Nous avons étudié la distribution en largeur des whiskers de la suspension Cot45 à partir de micrographies enregistrées en cryo-MET (Figure III-13). Si l'on compare cette

distribution en largeur avec celle obtenue à partir de micrographies prises après coloration négative, on constate qu'en cryo-MET, il y a beaucoup moins d'objets larges au dessus de 20 nm et la polydispersité est moins importante (Figure III-13).

Deux explications peuvent être données. D'une part, on peut supposer que le séchage et/ou la coloration négative des whiskers favorise leur agrégation et donc un décalage de la distribution vers les largeurs plus élevées. D'autre part, en cryo-MET, compte-tenu de la faible épaisseur du film liquide avant congélation, les tensions de surface favorisent une distribution planaire des whiskers (grand axe parallèle au plan du film) mais ceux-ci peuvent encore tourner librement autour de leur axe. On ne mesure donc pas systématiquement la largeur réelle des whiskers à plats, ce qui expliquerait qu'il y ait en apparence moins d'objets larges.

Afin de vérifier l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous avons utilisé la distribution de largeur des whiskers déposés à plat sur un film de carbone (Figure III-14a) et simulé une rotation aléatoire des objets autour de leur axe. Le principe du calcul mis au point par Y. Nishiyama (CERMAV) s'appuie sur la géométrie décrite sur la figure III-14c. On considère une épaisseur identique pour tous les whiskers. Pour une largeur et un angle de rotation donnés, on détermine les projections  $P_1$  et  $P_2$  des deux diagonales de la section rectangulaire. Seule la valeur la plus grande est conservée par la suite. Pour chaque largeur initiale, on obtient donc une distribution de largeur apparente des objets due à la rotation. La distribution finale est déterminée en faisant la somme de toutes les distributions simulées, pondérées par la hauteur de chaque population dans l'histogramme des largeurs mesurées à sec. Cette distribution simulée est comparée à la distribution expérimentale déterminée à partir des images de cryo-MET (figure III-13). L'accord est très bon, ce qui permet de conclure que, dans le film de glace vitreuse, les whiskers ont une orientation aléatoire autour de leur axe. Au moyen de ce modèle simple et en considérant que l'agrégation d'objets dans l'échantillon pour la cryo-MET n'est pas favorable, nous montrons qu'il y a donc peu d'agrégation artéfactuelle due au séchage en coloration négative.

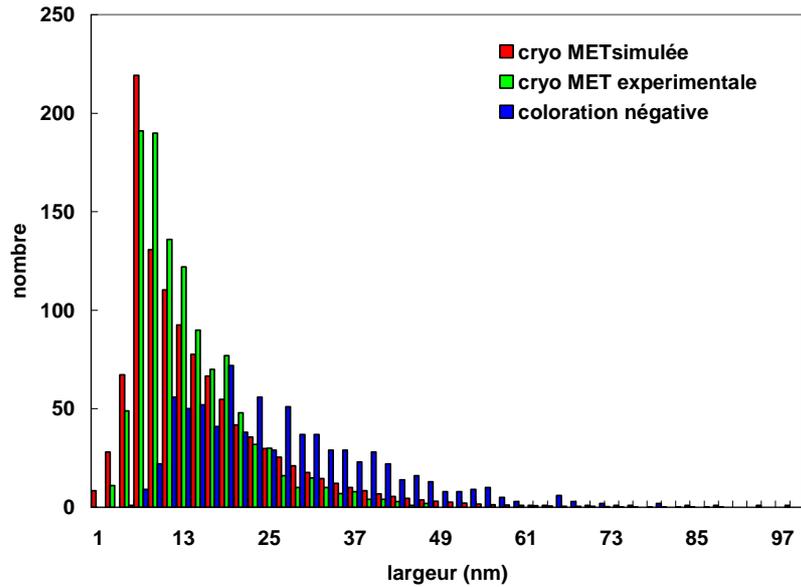


Figure III-13: En bleu: distribution en largeur des whiskers de cellulose de coton de la suspension Cot45 déterminée à partir des images MET en coloration négative. En vert: distribution déterminée à partir des images de cryo-MET. En rouge: distribution cryo-MET simulée à partir de la distribution déterminée à sec modulée par une fonction de rotation libre des objets autour de leur axe (Figure III-14).

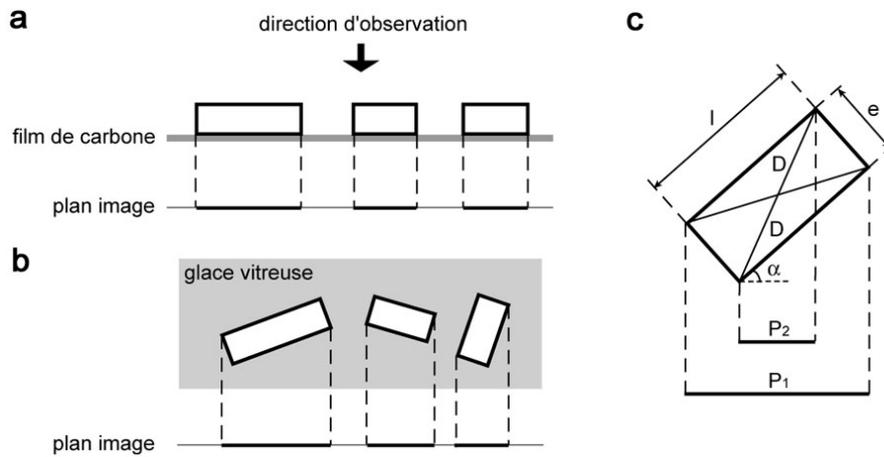


Figure III-14: Détermination de la largeur apparente des whiskers à partir des images MET : a) whiskers déposés sur un film de carbone (vue transverse) ; b) whiskers dispersés dans un film de glace vitreuse (cryo-MET) ; c) schéma décrivant la détermination de la largeur projetée d'un whisker à section rectangulaire (vue transverse) pour une rotation donnée autour de son axe.

## 1.2. Longueur et largeur moyennes

A partir des histogrammes des Figures III-10, III-11, III-12 et III-14, on peut déterminer une longueur et une largeur moyenne des différents whiskers. Les distributions étant asymétriques, les populations de bâtons larges ou longs sont sous-représentées dans le calcul de la moyenne en nombre. On peut donc aussi déterminer la longueur ou la largeur

moyenne pondérée respectivement par la longueur ou la largeur qui accorde plus d'importance à ces longs bâtons ou larges bâtons.  $L_n$ , la longueur moyenne en nombre,  $L_l$  la longueur moyenne pondérée par la longueur,  $P_L$  l'indice de polydispersité en longueur,  $l_n$  la largeur moyenne en nombre,  $l_l$  la largeur moyenne pondérée par la largeur et l'indice de polydispersité  $P_l$  sont calculés suivant les équations :

$$\bar{L}_n = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i} \quad ; \quad \bar{L}_l = \frac{\sum_i n_i (L_i)^2}{\sum_i n_i L_i} \quad ; \quad P_L = \frac{\bar{L}_l}{\bar{L}_n} \quad \text{Eq. III-2}$$

$$\bar{l}_n = \frac{\sum_i n_i l_i}{\sum_i n_i} \quad ; \quad \bar{l}_l = \frac{\sum_i n_i (l_i)^2}{\sum_i n_i l_i} \quad ; \quad P_l = \frac{\bar{l}_l}{\bar{l}_n} \quad \text{Eq. III-3}$$

L'écart-type relatif  $\sigma$  correspond à l'écart-type absolu divisé par la longueur ou la largeur moyenne en nombre. Les dimensions des whiskers sont rassemblées dans le tableau III-1 pour ceux de coton et d'Avicel et les tableaux III-2 et III-3 pour ceux de tunicine.

**Tableau III-1: Longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ), écart-type ( $\sigma$ ), longueur moyenne pondérée par la longueur ( $L_l$ ), indice de polydispersité pour les longueurs ( $P_L$ ), largeur moyenne en nombre ( $l_n$ ), écart-type ( $\sigma$ ), largeur moyenne pondérée par la largeur ( $l_l$ ), indice de polydispersité pour les largeurs ( $P_l$ ) calculés pour les suspensions de whiskers préparées par hydrolyse à différentes températures ( $T_{hyd}$ ), à partir de différentes sources de cellulose.**

| <i>échantillons</i>       | $T_{hyd}$ (°C) | $L_n$ (nm) [ $\sigma$ ] | $L_l$ (nm) | $P_L$ | $l_n$ (nm) [ $\sigma$ ] | $l_p$ (nm) | $P_l$ |
|---------------------------|----------------|-------------------------|------------|-------|-------------------------|------------|-------|
| Cot45                     | 45             | 141 [0,39]              | 163        | 1,15  | 27 [0,52]               | 34         | 1,28  |
| Cot45 <sub>cryo-MET</sub> | 45             | –                       | –          | –     | 14 [0,57]               | 18         | 1,30  |
| Cot54                     | 54             | 131 [0,39]              | 151        | 1,15  | 21 [0,52]               | 27         | 1,27  |
| Cot63                     | 63             | 128 [0,43]              | 151        | 1,18  | 26 [0,46]               | 32         | 1,20  |
| Cot72                     | 72             | 105 [0,47]              | 128        | 1,21  | 21 [0,52]               | 26         | 1,27  |
| Avi72                     | 72             | 105 [0,35]              | 118        | 1,12  | 12 [0,42]               | 15         | 1,18  |

**Tableau III-2 : Longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) et son écart type ( $\sigma$ ), longueur moyenne pondérée par la longueur ( $L_l$ ), indice de polydispersité ( $P_L$ ), calculés avec ou sans les défauts pour les suspensions de whiskers de tunicine préparées par hydrolyse à différentes températures ( $T_{hyd}$ ).**

| $T_{hyd}(\text{°C})$ | $L_n$ (nm) [ $\sigma$ ] | $L_l$ (nm) | $P_L$ |
|----------------------|-------------------------|------------|-------|
| 55 (avec défauts)    | 1073 [0,67]             | 1560       | 1,45  |
| 85 (avec défauts)    | 750 [0,89]              | 1354       | 1,81  |
| 55 (sans défauts)    | 1017 [0,69]             | 1499       | 1,47  |
| 85 (sans défauts)    | 553 [0,86]              | 968        | 1,75  |

**Tableau III-3 : Largeur moyenne en nombre ( $l_n$ ) et son écart type ( $\sigma$ ), largeur moyenne pondérée par la largeur ( $l_l$ ), indice de polydispersité ( $P_l$ ), l'épaisseur moyenne ( $e_n$ ) calculés pour les suspensions de whiskers de tunicine préparés par hydrolyse à différentes températures ( $T_{hyd}$ ).**

| $T_{hyd}$ (°C) | $l_n$ (nm) [ $\sigma$ ] | $l_p$ (nm) | $P_l$ | $e_n$ (nm) |
|----------------|-------------------------|------------|-------|------------|
| 55             | 28 [0,46]               | 34         | 0,46  | 9,2        |
| 85             | 23 [0,39]               | 27         | 1,17  | 9,6        |

Pour les whiskers de coton, la longueur moyenne diminue lorsque la température d'hydrolyse augmente, variant de 141 nm à 45°C à 105 nm à 72°C, avec un écart-type et un indice de polydispersité qui augmentent légèrement. Pour la suspension Cot45, nous avons mesuré une largeur moyenne de 27 nm à partir d'images enregistrées après coloration négative et de 14 nm à partir de clichés de cryo-MET. Dans ce dernier cas, comme il a été montré au paragraphe 1.1, les whiskers ont une orientation planaire de leur grand axe mais une orientation aléatoire autour de cet axe (Figure III-14b). La valeur de 14 nm est donc une moyenne de la largeur apparente des objets et est, de ce fait, inférieure à la moyenne déterminée à partir des objets déposés à plat sur le carbone (Figure III-14a).

La largeur de whiskers de coton mesurée sur des échantillons séchés, comprise entre 21 et 27 nm, est environ trois fois plus grande que celle déterminée dans les mêmes conditions de préparation par Dong *et al.* [1996] (7 nm) ou par Araki *et al.* [1999] (5-10 nm) et dont les clichés en MET sont d'apparence tout à fait analogue. On peut expliquer cette différence surprenante, en supposant que ces auteurs ont plutôt mesuré la largeur de

crystallites élémentaires, sans tenir compte du fait qu'un whisker pouvait être constitué de plusieurs de ces cristallites.

Les whiskers d'Avicel ont une longueur moyenne  $L_n$  de 105 nm, comparable à celle des whiskers du coton hydrolysé à 72°C. L'écart-type et l'indice de polydispersité traduisent cependant une polydispersité moins importante que pour le coton. Par contre, la largeur moyenne de 12 nm, mesurée par MET, est pratiquement deux fois plus faible que celle des whiskers de coton. Comme pour les whiskers de coton, nous avons déterminé une largeur deux à trois fois plus grande que celle rapportée dans la littérature qui est de 3,5 nm [Araki *et al.*, 1998.] ou de 5 nm [Revol *et al.*, 1992].

Les whiskers de Tun55 sont en moyenne plus longs que les whiskers de Tun85. Dans les deux cas, la polydispersité en longueur est très grande. L'écart-type et l'indice de polydispersité montrent que la suspension Tun85 est plus polydisperse en longueur (Tableau III-3). Les whiskers de Tun55 ont la même épaisseur moyenne que ceux de Tun85, mais sont plus larges. Kimura *et al.* [2004] ont déterminé par MET une longueur comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  et une largeur moyenne de 15-30 nm, ce qui est assez proche de nos valeurs compte-tenu de la polydispersité (Tableaux III-2 et III-3). L'épaisseur que nous avons estimée par MET est très proche des 8,8 nm déterminée par SANS en supposant une section rectangulaire [Terech *et al.*, 1999].

## 2. Etude par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Les images de MET ont montré que les whiskers de cellulose étaient pour la plupart constitués d'un ou plusieurs cristallites associés. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X aux grands angles pour déterminer les dimensions latérales de ces cristallites élémentaires et leur géométrie. Des films de whiskers de cellulose ont été préparés par évaporation des suspensions Cot45, Tun55 et Avi72 à une concentration initiale de 3 à 4 % (cf. Chapitre II.B, §2.2.2). Deux types de clichés ont été enregistrés, selon que le film était orienté perpendiculairement ou parallèlement au faisceau incident. Ces clichés sont rassemblés dans la Figure III-15.

Pour les trois échantillons, on observe la présence de cinq cercles ou arcs de diffraction principaux correspondant aux familles de plan  $(1\bar{1}0)$ ,  $(110)$ ,  $(102/012)$ ,  $(200)$  et  $(040)$ , caractéristiques de la cellulose de type I (indexation monoclinique, Figure III-16) [Sugiyama *et al.*, 1991]. On constate que les anneaux de diffraction du film de whiskers de coton positionnés perpendiculairement au faisceau sont relativement isotropes, traduisant une

orientation aléatoire de l'axe des whiskers dans le plan du film. L'anisotropie d'intensité des anneaux du cliché du film de tunicine traduit une orientation privilégiée des whiskers mais celle-ci reste faible. Par contre, l'anisotropie du cliché du film d'Avicel est très nette. Il est donc probable que la forte viscosité de la suspension initiale et la concentration intervenant durant l'évaporation de l'eau aient favorisé la formation de domaines orientés. Lorsque les films sont positionnés parallèlement au faisceau, les clichés sont nettement anisotropes dans les trois cas.

Les profils rassemblés dans la Figure III-17 ont été déterminés à partir des clichés de diffraction de la Figure III-15. Ce sont tous des profils équatoriaux, sauf dans le cas du film d'Avicel perpendiculaire au faisceau pour lequel le profil a été déterminé obliquement pour tenir compte de l'anisotropie du cliché. La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics permet de déterminer la taille latérale des objets qui diffractent, perpendiculairement aux plans réticulaires associés au pic. On peut donc en déduire des informations sur la forme de la section des cristallites. De plus, la comparaison des intensités d'un pic donné selon l'orientation du film par rapport au faisceau incident apporte des informations supplémentaires quant aux orientations privilégiées des whiskers dans le film.

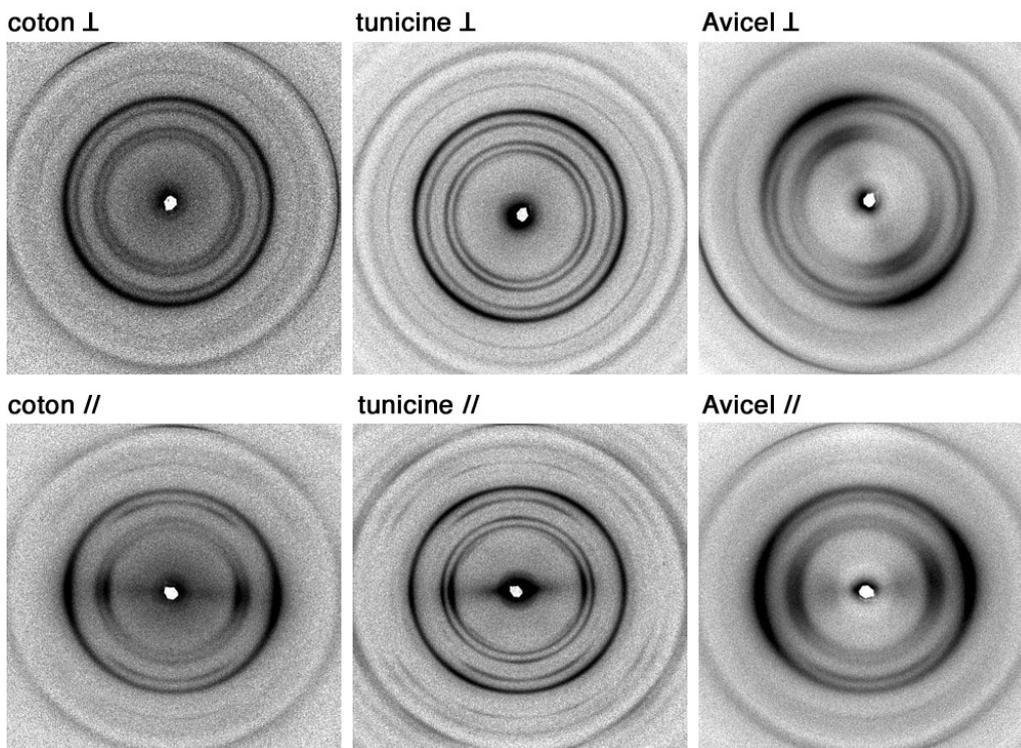


Figure III-15. Clichés de diffraction des rayons X de films de whiskers de coton (Cot45), de tunicine (Tun55) et d'Avicel (Avi72), enregistrés avec un faisceau incident perpendiculaire ( $\perp$ ) ou parallèle ( $//$ ) au plan du film. Dans le second cas, le film est orienté verticalement par rapport au cliché.

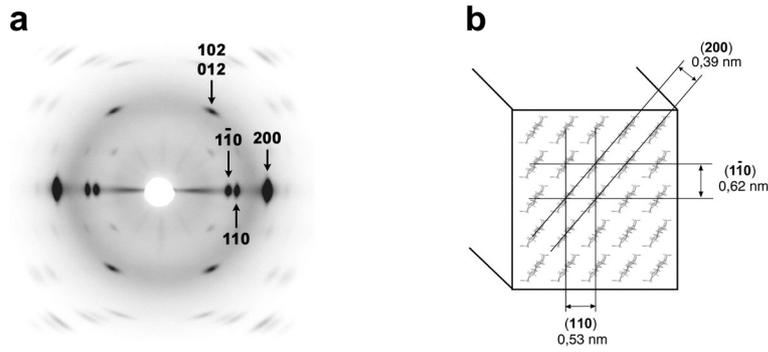


Figure III-16. a) Cliché de diffraction des rayons X enregistré à partir d'une fibre composite PVA-whiskers de tunicine (échantillon Y. Nishyama). L'indexation des principales réflexions est indiquée, la fibre est orientée verticalement par rapport au cliché de diffraction ; b) modèle moléculaire d'un cristal de cellulose avec une indexation des principaux plans réticulaires selon une maille monoclinique.

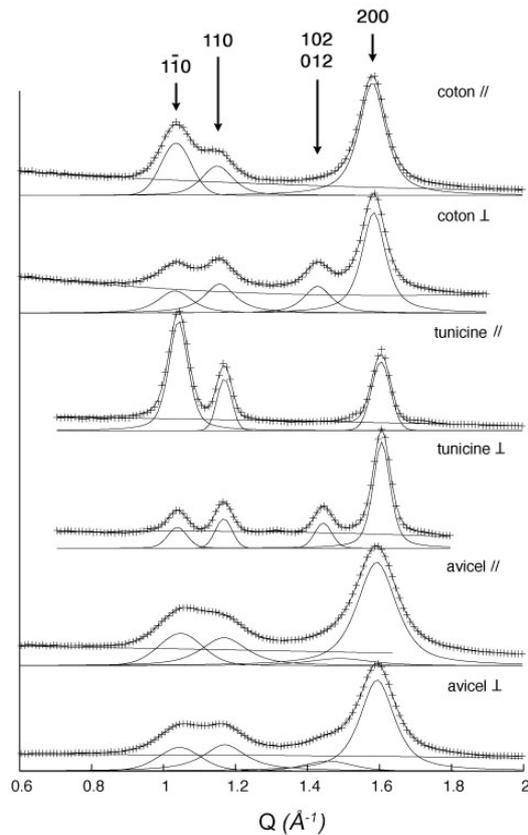


Figure III-17. Profils déterminés à partir des clichés de diffraction des rayons X de films de whiskers de coton (Cot45), de tunicine (Tun55) et d'Avicel (Avi72), enregistrés avec un faisceau incident perpendiculaire ( $\perp$ ) ou parallèle ( $\parallel$ ) au plan du film. Les profils expérimentaux sont indiqués par des + tandis que les pics obtenus par déconvolution sont indiqués au dessous en traits fins.

Pour les trois échantillons, le pic  $1\bar{1}0$  est plus intense que le pic 110 lorsque le film est vu sur la tranche. C'est l'inverse lorsque le film est perpendiculaire au faisceau, même si l'effet est peu marqué pour le film de whiskers d'Avicel. Une certaine orientation uniplanaire des whiskers semble donc exister dans les films de whiskers de coton et de tunicine,

probablement favorisée par la forme aplatie des whiskers. De même, dans les trois cas, le pic 102/012 est absent des clichés correspondant à une orientation parallèle du film, ce qui s'explique par le fait que ces réflexions ne sont pas situées sur l'équateur (Figure III-16a). Le pic 200 est généralement intense pour les deux orientations du film par rapport au faisceau, sauf dans le cas du film de tunicine orienté sur la tranche pour lequel c'est le pic  $1\bar{1}0$  qui est le plus fort. L'orientation uniplanaire est donc davantage favorisée dans le cas des whiskers de tunicine, ce qui est en adéquation avec la forme de ruban observée sur les images de MET (Figures III-8 et III-9)

Nous avons estimé la taille latérale des cristallites au moyen de l'équation de Scherrer (cf. Chapitre II-B, §2.2.2.). Les valeurs obtenues pour les trois types de cellulose sont rassemblées dans le Tableau III-4. A partir des tailles latérales, on peut reconstituer approximativement la section d'un cristallite élémentaire. Dans le cas des cristallites de coton et d'Avicel, les dimensions calculées à partir des pics  $1\bar{1}0$  et 110, soit respectivement 6,1 et 4,4 nm en moyenne, suggèrent des sections carrées. La taille déduite du pic 200 qui représente les plans diagonaux sur la figure III-16b est légèrement inférieure à celle attendue d'une section carrée. On peut donc penser que les coins sont "émoussés" (Figure III-18). Les valeurs mesurées pour la tunicine suggèrent que la section d'un cristallite est aplatie. Ces dimensions sont du même ordre que celles déterminées par Van Daele *et al.* [1992] à partir d'images de MET de coupes transverses ultrafines de parois du tunicier *Halocynthia papillosa*. La dimension diagonale associée au pic 200 est à nouveau inférieure à celle attendue pour une section rectangle ou parallélogramme. Ceci a été expliqué par Helbert *et al.* [1998] à partir d'images moléculaires de coupes transverses de whiskers de tunicine de *Halocynthia papillosa*. Les auteurs ont montré que le traitement acide émoussait les angles des cristallites. La section présente donc plus de quatre faces (Figure III-18).

**Tableau III-4: Taille latérale (en nm) des cristallites déduite de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X de films de whiskers de coton (Cot45), de tunicine (Tun55) et d'Avicel (Avi72). Les clichés ont été enregistrés avec un faisceau perpendiculaire ( $\perp$ ) ou parallèle ( $//$ ) au plan du film.**

| pic         | coton // | coton $\perp$ | tunicine // | tunicine $\perp$ | Avicel // | Avicel $\perp$ |
|-------------|----------|---------------|-------------|------------------|-----------|----------------|
| $1\bar{1}0$ | 6,4      | 5,7           | 9,9         | 10,0             | 4,4       | 4,5            |
| 110         | 6,2      | 6,1           | 13,1        | 11,5             | 4,2       | 4,4            |
| 102/012     | -        | 6,9           | -           | 11,2             | 3,0       | 3,9            |
| 200         | 7,1      | 8,0           | 10,1        | 11,2             | 4,8       | 5,5            |

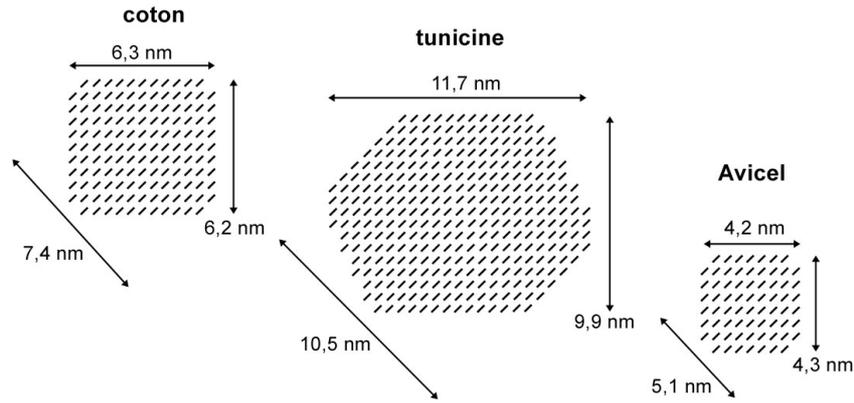


Figure III-18. Modèles de sections transverses proposés pour les cristallites élémentaires des trois types de whiskers de cellulose. Le modèle pour la tunicine est adapté de Helbert *et al.* [1998].

### 3. Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

#### 3.1. Whiskers de coton

En raison d'un accès restreint au synchrotron, nous avons limité la détermination du diamètre moyen des whiskers de coton aux suspensions Cot45 et Cot72, en supposant que les valeurs obtenues constitueraient des bornes pour les suspensions Cot étudiées. Rappelons que ces suspensions ont été préalablement filtrées sur des membranes de diamètre de pores 1  $\mu\text{m}$ . Dans cette étude, on considère une suspension de whiskers comme un système d'objets cylindriques monodisperses, de longueur  $L$  très supérieure au diamètre  $D$ , de densité homogène et sans interaction (solution diluée). La loi de Guinier est souvent utilisée pour le dépouillement des spectres de SAXS. Cette loi est une simplification de l'expression générale de l'intensité diffusée  $I(Q)$  :

$$I(Q) = L \frac{\pi}{Q} (\Delta\varphi) D \left( 2 \frac{J_1(Qr_0)}{Qr_0} \right) \quad \text{Eq. III-4}$$

où  $J_1(Q)$  est la fonction de Bessel du première ordre,  $(\Delta\varphi)$  le nombre d'électrons en excès par unité d'aire et de longueur et  $r_0$  le rayon de l'objet. Pour une valeur de  $Qr_0$  suffisamment faible, le développement limité de l'équation précédente donne :

$$QI(Q) = L\pi(\Delta\varphi)D \exp\left[-\frac{Q^2 R_c^2}{2}\right] \quad \text{Eq. III-5}$$

où  $R_c = r_0/\sqrt{2}$  est le rayon de giration du bâton considéré comme un cylindre infiniment long à section circulaire. Ainsi, le tracé de  $\ln(QI)$  en fonction de  $Q^2$  pour  $QR_c < 1$  donne une droite dont la pente  $-R_c^2/2$  permet de calculer le rayon de giration. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Glatter [1982].

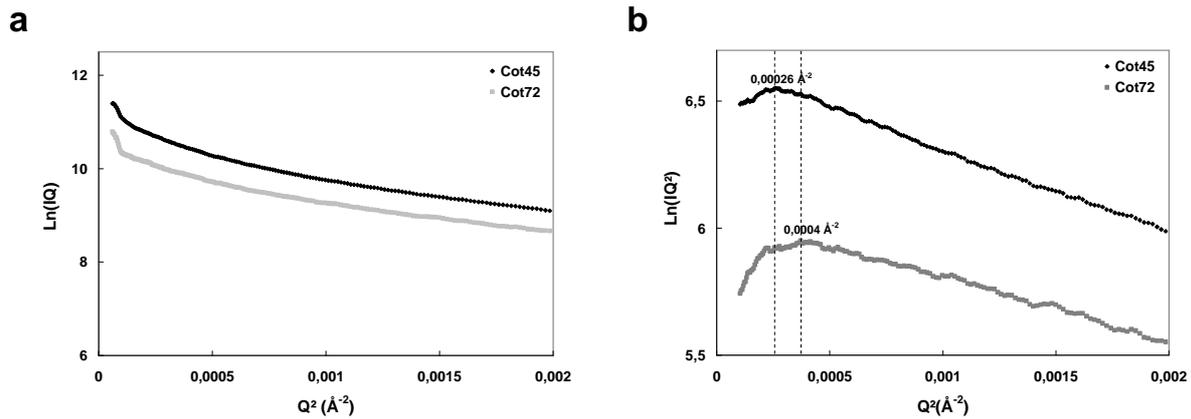


Figure III-19. a) Tracé de Guinier  $\ln(IQ)=f(Q^2)$  pour les suspensions Cot45 et Cot72 ; b) tracé de  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  pour les suspensions Cot45 et Cot72, les droites pointillées indiquant respectivement le maximum de chaque courbe qui correspond à la limite d'agrégation.

La courbe  $\ln(IQ)=f(Q^2)$ , présentée sur la figure III-19a, peut être décomposée en trois régions. Pour des valeurs de  $Q^2 < 0,0001 \text{\AA}^{-2}$ , la courbe décroît rapidement, ce qui traduit la présence d'agrégats. Lorsque  $0,0001 < Q^2 < 0,0008 \text{\AA}^{-2}$  la courbe décroît moins vite. Puis, pour les valeurs de  $Q^2 > 0,0008 \text{\AA}^{-2}$ , on obtient une droite. Cependant, le rayon  $R_c$  extrait de cette droite ne respecte pas les conditions de Guinier ( $QR_c < 1$ ). On ne peut donc pas déterminer un diamètre moyen puisque ce modèle ne s'applique pas à nos objets.

La fonction  $\ln(IQ^2)$  est généralement utilisée pour les objets plats qui ont une très faible épaisseur et une largeur importante. Dans notre cas, le tracé de  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  (Figure III-19b) permettant d'obtenir une droite, favorise un modèle lamellaire [Glatter, 1982].  $Q^2$  est inversement proportionnel au carré de la longueur. Par conséquent, par rapport au modèle de cylindres infinis testés précédemment plus les valeurs de  $Q^2$  sont faibles plus les objets sont larges. Le maximum de la courbe représente donc la limite de l'agrégation. Pour Cot45, cette limite se trouve à  $Q^2 = 0,00026 \text{\AA}^{-2}$  et pour Cot72 elle se trouve à  $Q^2 = 0,0004 \text{\AA}^{-2}$ . Les agrégats dans la suspension Cot45 sont donc de plus grandes tailles que ceux dans Cot72. Cependant, la pente des deux courbes est approximativement la même pour les suspensions, le diamètre élémentaire est donc similaire. Nous avons vu grâce aux observations par MET que nos objets sont de nature biaxiale, avec une forte polydispersité en largeur. Afin d'exploiter au mieux nos données de SAXS et de décrire les courbes  $\ln(IQ^2)$ , nous avons donc testé deux modèles, mis au point par Y. Nishiyama (CERMAV).

Dans le premier modèle, on considère un objet cylindrique de longueur moyenne  $L$  constante, à section circulaire de rayon  $R$  variable que l'on fait croître par un incrément

constant (Figure III-20a). L'objet croît donc dans deux directions La diffusion d'un cylindre de densité constante peut être calculée en intégrant le carré du facteur de forme  $F$  du cylindre.

$$F = \frac{\sin(h \cdot \frac{L}{2})}{h \cdot \frac{L}{2}} \frac{J_1(R \cdot r)}{R \cdot r} \quad \text{Eq. III-6}$$

où  $J_1$  est une fonction de Bessel du premier ordre,  $R$  le rayon du cylindre et  $(r, h)$  les coordonnées polaires. En considérant toutes les orientations, l'intensité diffusée devient :

$$I = \int_0^{\pi/2} F \sin \theta d\theta \quad \text{Eq. III-7}$$

Le second modèle consiste à prendre un objet parallélépipédique de longueur moyenne  $L$  constante et de section rectangulaire de dimensions  $e$  qui reste constante, et  $l$ , que l'on fait croître par incrément de  $l/2$ . L'objet croît donc dans une seule direction (Figure III-20b). Pour des sections rectangulaires, la courbe de diffusion est calculée en supposant des particules parallélépipédiques à section rectangulaire dont le facteur de forme est donné par :

$$F = \frac{\sin(\frac{e}{2} x)}{\frac{e}{2} x} \cdot \frac{\sin(\frac{l}{2} y)}{\frac{l}{2} y} \cdot \frac{\sin(\frac{L}{2} z)}{\frac{L}{2} z} \quad \text{Eq. III-8}$$

où  $x, y, z$  sont les coordonnées dans l'espace réciproque. L'intensité diffusée  $I$  a pour expression :

$$I = \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} F d\varphi d\phi \quad \text{Eq. III-9}$$

avec  $(\varphi, \phi)$  les coordonnées polaires où  $x = \cos \varphi$ ,  $y = \sin \varphi \cos \phi$ ,  $z = \sin \varphi \sin \phi$ . L'intégration est effectuée en utilisant un algorithme de type Monte Carlo de la Gnu Scientific Library.

Pour les deux modèles, la courbe de diffusion d'un système polydisperse est calculée en considérant le même poids pour chaque population de rayon  $R$  différent dans les cas d'objets cylindriques, ou de largeur  $l$  différente pour des objets parallélépipédiques. En d'autres termes, le nombre d'agrégat de taille  $n$  décroît avec  $n$ .

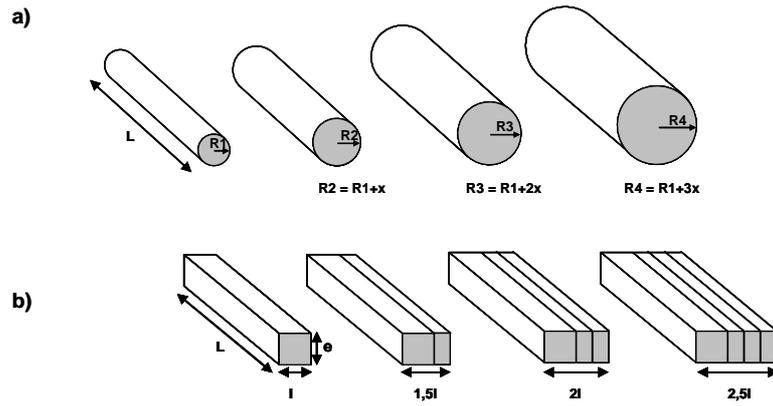


Figure III-20. Modèles utilisés pour simuler les courbes de diffusion SAXS des suspensions de whiskers de coton : a) objets cylindriques, b) objets parallélépipédiques.

Pour établir les deux modèles, un choix des paramètres géométriques est effectué à partir des travaux antérieurs (cf. Chapitre I, tableau I-2.). Dans les deux cas, la longueur  $L$  est choisie assez grande (200 nm) pour ne pas avoir d'incidence sur la simulation de la courbe aux petits  $Q$ . Dans le cas du modèle d'objets cylindriques, le rayon  $R$  minimum d'un cristallite fixé à 3 nm augmente par incrément de 1 nm. Dans le cas du modèle d'objets parallélépipédiques la largeur  $l$  minimale, fixée à 8 nm, augmente par incrément de 4 nm. Ceci correspond aux observations faits par MET et cryo-MET. Pour les deux modèles, on trace la courbe  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  pour chaque incrément correspondant à une gamme de rayon ou de largeur donnée.

Les résultats de quelques simulations pour les deux modèles sont présentés sur les figures III-21a et III-21b. Les limites d'agrégation pour Cot45 et Cot72, c'est-à-dire les maxima des courbes de diffusion expérimentales (figure III-19b), sont indiqués au moyen de droites pointillées.

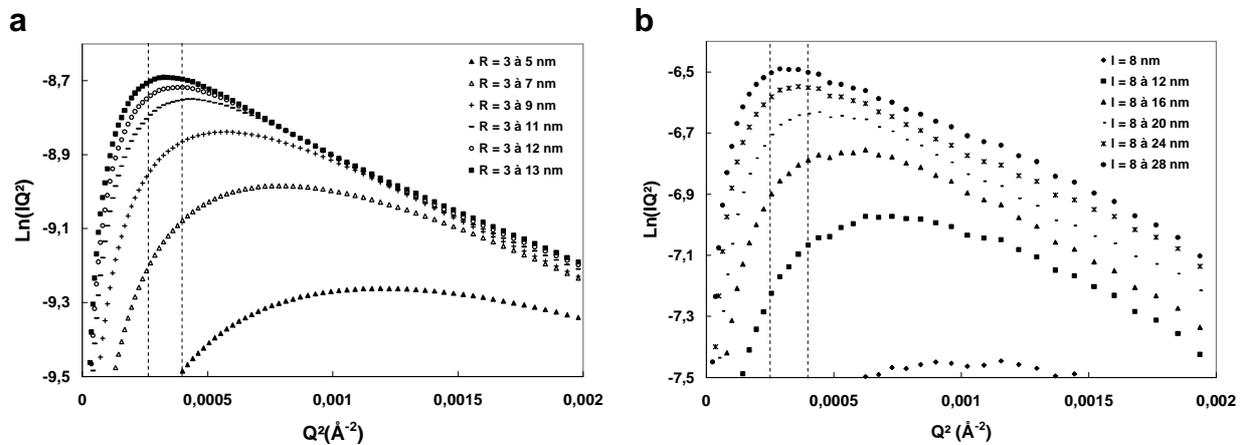


Figure III-21. Exemples de courbes théoriques  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  pour a) des objets cylindriques et b) des objets parallélépipédiques. Les droites pointillées indiquent respectivement la limite d'agrégation pour Cot45 et pour Cot72 déterminée expérimentalement à partir de la figure III-18b.

Pour les deux modèles, lorsque le degré d'agrégation des particules augmente, la pente des courbes de simulation augmente jusqu'à atteindre un maximum et la limite d'agrégation se déplace vers les faibles valeurs de  $Q^2$ . Si les whiskers sont considérés comme des objets individuels ou faiblement agrégés, on obtient des courbes simulées de pente et de limite d'agrégation très faibles par rapport aux courbes expérimentales de Cot45 et Cot72 ce qui exclu la possibilité d'avoir seulement des objets isolés (Figure III-21). La pente des courbes expérimentales des deux suspensions étudiées correspond plus à la pente des courbes théoriques qui est maximum et constante à partir d'un certain degré d'agrégation.

Parmi ces courbes théoriques de pente maximum, celles qui se superposent le mieux aux résultats expérimentaux, en d'autres termes, qui ont la même limite d'agrégation, permettent de déterminer approximativement une gamme des rayons ou des largeurs des whiskers selon le modèle utilisé. Ces gammes sont données dans le tableau (III-5).

**Tableau III-5 : Détermination du rayon minimum ( $R_{min}$ ) et du rayon maximum ( $R_{max}$ ) des objets dans le cas du modèle d'objets cylindriques à partir de la figure III-21a. Détermination de la largeur minimum ( $l_{min}$ ) et de la largeur maximum ( $l_{max}$ ), des objets dans le cas du modèle d'objets parallélépipédiques à partir de la figure III-21b.**

| Suspension | Modèle d'objets cylindriques |                | Modèle d'objets parallélépipédique |                |
|------------|------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
|            | $R_{min}$ (nm)               | $R_{max}$ (nm) | $l_{min}$ (nm)                     | $l_{max}$ (nm) |
| Cot45      | 3                            | 13             | 8                                  | 28             |
| Cot72      | 3                            | 12             | 8                                  | 24             |

Il faut cependant appliquer un facteur de correction à ces rayons ou largeurs dû au léger écart entre la pente théorique et expérimentale.

On retrouve ce facteur dans l'expression :

$$Q_c^2 = \alpha Q_t^2 \quad \text{Eq. III-10}$$

$$\text{soit } Q_c = \sqrt{\alpha} Q_t \quad \text{Eq. III-11}$$

où  $Q_c$  correspond à la diffusion expérimentale et  $Q_t$  à la diffusion théorique. Comme la largeur  $l$  ou le rayon  $R$  sont inversement proportionnels à  $Q$ , on obtient :

$$l_c = \frac{l_t}{\sqrt{\alpha}} \quad \text{ou} \quad R_c = \frac{R_t}{\sqrt{\alpha}} \quad \text{Eq. III-12}$$

avec  $l_c$  ou  $R_c$  correspondant à une largeur ou un rayon expérimentale et  $l_t$  ou  $R_t$  à une largeur ou rayon théorique.

A partir des équations des courbes de diffusions théoriques et expérimentales qui ont pour expression

$$Y_t = aQ_t^2 \quad \text{Eq. III-13}$$

$$Y_c = aQ_c^2 = a\alpha Q_t^2 \quad \text{Eq. III-14}$$

on peut déterminer le rapport  $\alpha$  entre la pente théorique et la pente expérimentale

$$\alpha = \frac{Y_c}{Y_t} \quad \text{Eq. III-15}$$

Les gammes de largeur obtenue pour chaque suspension permettent de déterminer une largeur moyenne en nombre et en masse, en considérant un poids équivalent pour chaque particule de largeur différente. Pour le modèle d'objets cylindriques, on calcule un rayon moyen en nombre  $R_n$  à partir de l'équation III-16 et on en déduit le diamètre moyen  $D_n=2R_n$ . Pour les objets parallélépipédiques, la largeur moyenne en nombre  $l_n$  est calculée à partir de l'équation III-17.

$$N = \frac{1}{R^2} \quad \text{soit} \quad R_n = \frac{\sum_{R_{\min}}^{R_{\max}} NR}{\sum_{R_{\min}}^{R_{\max}} N} = \frac{\ln(R_{\max}) - \ln(R_{\min})}{\frac{1}{R_{\min}} - \frac{1}{R_{\max}}} \quad \text{Eq. III-16}$$

$$N = \frac{1}{l} \quad \text{soit} \quad l_n = \frac{\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} Nl}{\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} N} = \frac{l_{\max} - l_{\min}}{\ln(l_{\max}) - \ln(l_{\min})} \quad \text{Eq. III-17}$$

La largeur moyenne en masse, soit  $D_l$  pour le modèle d'objets cylindriques et  $l_l$  pour le modèle parallélépipédique, correspond à la moyenne des valeurs de la gamme considérée. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux III-6, pour le modèle d'objets cylindriques, et III-7 pour le modèle d'objets parallélépipédiques.

Les largeurs moyennes déterminées par SAXS sont plus faibles que celles déterminées par MET sur un échantillon séché en coloration négative. Par contre elles se rapprochent de la largeur estimée en cryo-MET à partir de la suspension Cot45 (14 nm). En SAXS et en cryo-MET, la largeur obtenue est une moyenne de la largeur des objets orientés aléatoirement autour de leur grand axe. De Souza Lima *et al.* [2003] ont déterminé par DDL, pour des

whiskers de coton obtenus dans des conditions d'hydrolyses très proches des nôtres, une largeur de 15 nm qui concorde bien avec celle que nous avons déterminée.

**Tableau III-6. Détermination du rayon minimum ( $R_{min}$ ), rayon maximum ( $R_{max}$ ), diamètre minimum ( $D_{min}$ ), diamètre maximum ( $D_{max}$ ), diamètre moyen en masse ( $D_l$ ) et diamètre moyen en nombre ( $D_n$ ) des objets dans le cas du modèle d'objets cylindriques.**

| Suspension | $R_{min}$ (nm) | $R_{max}$ (nm) | $D_{min}$ (nm) | $D_{max}$ (nm) | $D_l$ (nm) | $D_n$ (nm) |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|
| Cot45      | 2,9            | 12,7           | 5,9            | 25,4           | 15,7       | 11,2       |
| Cot72      | 2,8            | 11,3           | 5,6            | 22,6           | 14,1       | 10,4       |

**Tableau III-7 : Largeur minimum ( $l_{min}$ ), largeur maximum ( $l_{max}$ ), largeur moyen en masse ( $l_l$ ) et en nombre ( $l_n$ ) des objets dans le cas du modèle d'objets parallélépipédiques.**

| Suspension | $l_{min}$ (nm) | $l_{max}$ (nm) | $l_l$ (nm) | $l_n$ (nm) |
|------------|----------------|----------------|------------|------------|
| Cot45      | 8,3            | 29,0           | 18,7       | 16,6       |
| Cot72      | 8,0            | 23,9           | 16,0       | 14,5       |

Les deux simulations donnent des résultats assez différents. Il est donc difficile à partir des seules données de diffusion d'établir un modèle géométrique qui soit pertinent. Après avoir présenté les deux autres systèmes (Avicel et tunicier), nous confronterons ces données aux résultats obtenus en MET.

### 3.2. Whiskers d'Avicel

La méthode est la même que celle employée pour les whiskers de coton (cf § 1.2.4). Pour la courbe  $\ln(IQ) = f(Q^2)$  (Figure III-22a), le maximum est moins marqué que dans le cas des whiskers de coton. L'agrégation est donc plus faible. La partie linéaire ne respecte pas les conditions de Guinier ( $QR_c < 1$ ). On trace alors  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  (Figure III-22b). La pente de la partie linéaire est plus faible que dans le cas du coton. La limite d'agrégation se trouve à  $Q^2 = 0,00064 \text{ \AA}^{-2}$  ( $Q^2 = 0,00040 \text{ \AA}^{-2}$  pour Cot72). Les whiskers d'Avi72 présentent donc une agrégation moins importante que ceux de Cot72.

Pour déterminer un diamètre moyen, on utilise le modèle d'objets parallélépipédiques qui correspond plus aux observations MET. La longueur  $L$  est fixée à 200 nm, l'épaisseur  $e$  à 6 nm. La largeur  $l$  minimum, fixée à 6 nm, augmente par incrément de 3 nm. On trace la courbe théorique  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  pour chaque incrément. Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure III-23.

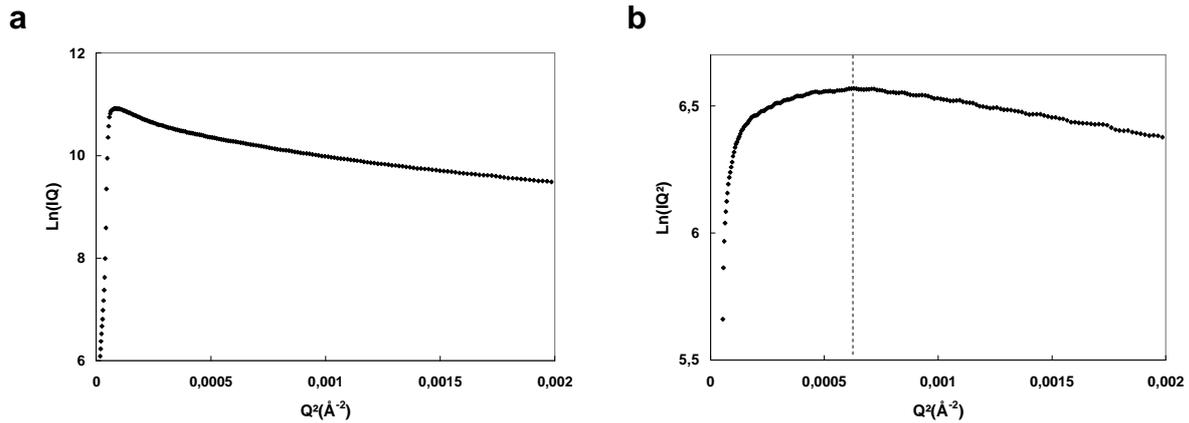


Figure III-22. a) Tracé de Guinier de  $\ln(IQ)=f(Q^2)$  et b) tracé de  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  pour la suspension Avi72. La droite pointillée indique la limite d'agrégation.

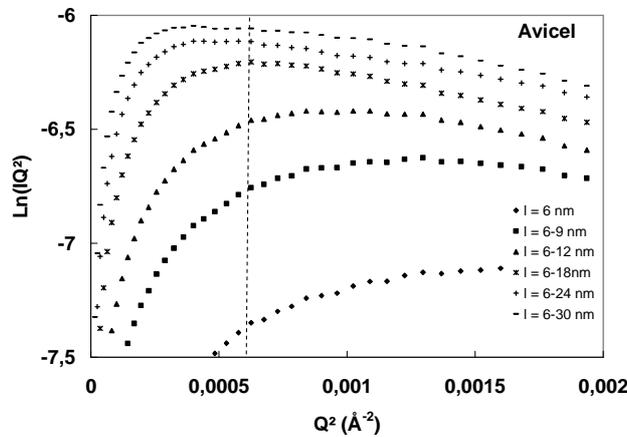


Figure III-23. Tracés des courbes théoriques  $\ln(IQ) = f(Q^2)$  pour des objets parallélépipédiques. La droite pointillée indique la limite d'agrégation déterminée expérimentalement pour Avi72 (Figure III-22b).

En plaçant la limite d'agrégation déterminée pour Avi72 sur les courbes théoriques, on peut déduire la gamme de largeur des whiskers en suspension. Il faut, comme pour le coton, appliquer un facteur de correction à ces largeurs dû au léger écart entre les pentes théoriques et expérimentales. Les résultats sont présentés dans le tableau III-8

Contrairement au cas du coton, la largeur moyenne déterminée par SAXS pour les whiskers d'Avicel concorde avec celle obtenue en MET.

Tableau III-8. Largeur minimum ( $l_{min}$ ), largeur maximum ( $l_{max}$ ), largeur moyenne en masse ( $l_l$ ) et largeur moyenne en nombre ( $l_n$ ) des objets, dans le cas du modèle d'objets parallélépipédiques.

| Suspension | $l_{min}$ (nm) | $l_{max}$ (nm) | $l_l$ (nm) | $l_n$ (nm) |
|------------|----------------|----------------|------------|------------|
| Avi72      | 6,7            | 20,2           | 13,5       | 12,2       |

### 3.3. Whiskers de tunicine

La largeur moyenne des whiskers de Tun55 a aussi été déterminée par diffusion des rayons X aux petits angles, en utilisant la même méthode que celle employée pour les whiskers de coton (cf. § 1.2.4).

La courbe  $\ln(IQ) = f(Q^2)$  (Figure III-24a) décroît rapidement par rapport à celles des whiskers de coton ou d'Avicel, ce qui correspond au fait que les whiskers de tunicine sont plus larges. La partie linéaire ne respecte pas les conditions de Guinier ( $QR_c < 1$ ). On trace alors  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  (Figure III-24b). La limite d'agrégation se trouve à  $Q^2 = 0,0001 \text{ \AA}^{-2}$ . Elle est donc bien plus faible que pour Cot72 ou Avi72. La pente de la partie linéaire est plus raide, ce qui traduit une plus forte association des whiskers de tunicine.

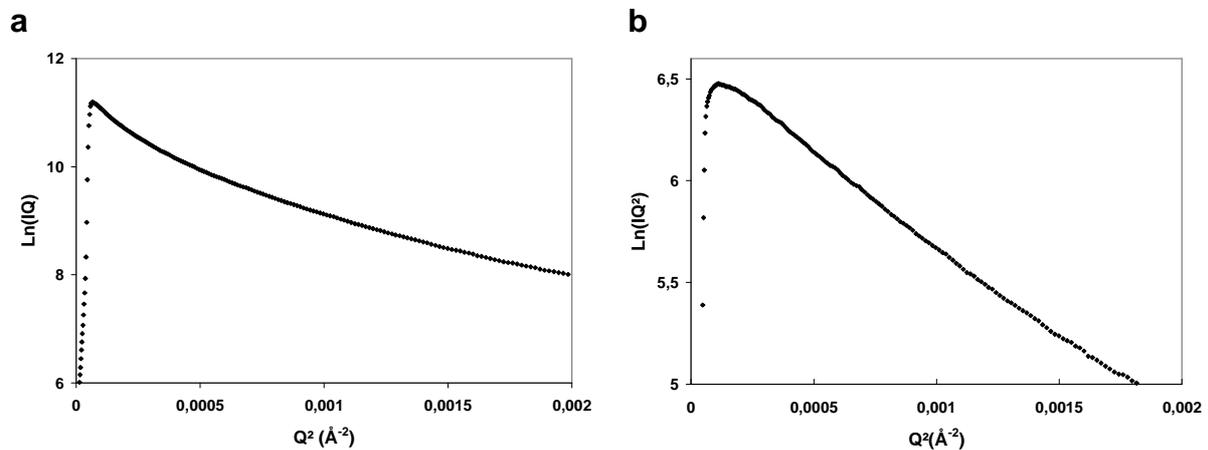


Figure III-24. a) Tracé de Guinier de  $\ln(IQ)=f(Q^2)$  et b) tracé de  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  pour la suspension Tun55.

Pour déterminer un diamètre moyen, on utilise le modèle d'objets parallélépipédiques qui correspond plus à l'observation MET. La longueur  $L$  est fixée à 200 nm, l'épaisseur  $e$  à 6,5 nm et la largeur  $l$  varie de 6,5 nm à 32,5 nm par incrément de 3,25 nm. On trace la courbe théorique  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  pour chaque incrément. Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure III-25.

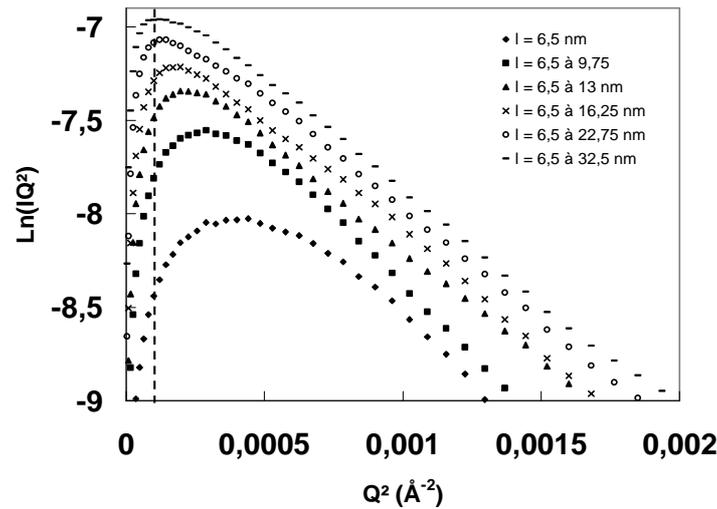


Figure III-25. Tracés des courbes théoriques  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  pour des objets parallélépipédiques. La droite pointillée indique la limite d'agrégation pour Tun55 déterminée expérimentalement (figure III-23).

En plaçant la limite d'agrégation obtenue pour Tun55 sur les courbes théoriques, on peut déterminer les paramètres pour lesquels les courbes simulées se rapprochent de la courbe expérimentale, notamment la gamme de largeur des whiskers en suspension. Les résultats sont présentés dans le tableau III-9. La largeur moyenne déterminée par SAXS est 1,5 fois plus faible que celle obtenue en MET.

Tableau III-9. Détermination de la largeur minimum ( $l_{min}$ ), largeur maximum ( $l_{max}$ ), largeur moyenne en poids ( $l_l$ ) et largeur moyenne en nombre ( $l_n$ ) des objets, dans le cas du modèle d'objets parallélépipédiques.

| Suspension | $l_{min}$ (nm) | $l_{max}$ (nm) | $l_l$ (nm) | $l_n$ (nm) |
|------------|----------------|----------------|------------|------------|
| Tun55      | 7,5            | 37,4           | 22,4       | 18,6       |

#### 4. Discussion

Nous avons caractérisé la morphologie des whiskers préparés à partir de différentes sources de cellulose en utilisant de manière indépendante trois techniques d'imagerie et de diffraction/diffusion des rayons X (MET, WAXS et SAXS).

Au moyen d'images de MET (Figures III-3, III-5, et III-8), nous avons observé la forme des whiskers et déterminé leurs distributions en longueur et en largeur. Dans le cas du coton et de l'Avicel, ces distributions sont décrites de manière satisfaisante par des fonctions log normal (Figure III-10). Dans le cas du coton (Figure III-4) et de la tunicine (Figure III-9), la cryo-MET a permis de confirmer que les whiskers étaient formés de sous-unités cristallines

qui ne sont séparées ni au cours de l'hydrolyse acide ni après un traitement aux ultrasons [Marchessault, 1961 ; Mukherjee, 1953].

Pour chaque type de cellulose, la section des cristallites élémentaires a été déterminée par WAXS (Figure III-18). Les largeurs mesurées par MET étant supérieures à celles estimées par cette méthode, nous en avons déduit que quelle que soit l'origine de la cellulose, les whiskers sont constitués, en moyenne, de 2 cristallites élémentaires accolés. L'utilisation de la cryo-MET sur une suspension de whiskers de coton a confirmé le caractère associé des objets.

L'analyse par SAXS a aussi permis d'estimer la largeur moyenne des objets à partir de suspensions diluées. Nous avons utilisé deux modèles géométriques pour décrire les whiskers (cylindres à section circulaire ou rectangle) et simuler les courbes de diffusion, en faisant néanmoins plusieurs hypothèses : i) l'épaisseur des whiskers est fixe ; ii) la longueur est choisie assez grande (200 nm) pour ne pas avoir d'incidence sur la simulation de la courbe aux petits  $Q$  ; iii) chaque population en largeur contribue de manière égale à la diffusion. Compte-tenu des distributions en taille déterminées à partir des images de MET, il apparaît que l'hypothèse sur la longueur n'est pas réaliste. Pour le coton et l'Avicel, la longueur des whiskers est plus proche de 100 nm et pour le tunicier elle est de l'ordre du micromètre.

Pour ces raisons, nous avons donc cherché à combiner les résultats obtenus par les trois techniques et à simuler les courbes de diffusion en tenant compte de la totalité des fonctions de distribution en longueur et en largeur déterminées à partir des images MET, plutôt que d'utiliser uniquement des valeurs moyennes. Ce modèle, mis au point par Y. Nishiyama, repose néanmoins sur plusieurs hypothèses et approximations : i) l'épaisseur  $e$  des whiskers est fixe et choisie du même ordre que les valeurs déterminées par WAXS (Figure III-18) ; ii) la longueur  $L$  est fonction de la largeur  $l$  via une relation linéaire de type  $L=al+b$  où les paramètres  $a$  et  $b$  sont déterminés en utilisant les valeurs  $l_{min}$ ,  $l_{max}$  et  $L_{min}$ ,  $L_{max}$  des distributions expérimentales en longueur et largeur. Cette hypothèse est basée sur une constatation qualitative à partir des images de MET que les bâtons les plus courts sont aussi les moins larges. Elle n'a cependant pas été vérifiée numériquement.

Pour chaque classe de largeur, on calcule le facteur de forme  $F=f(e,l,L)$  au moyen de l'expression III-8 puis l'intensité diffusée  $I(Q)$  au moyen de l'expression III-9. La courbe de diffusion globale est obtenue par sommation de toutes les contributions pondérées par la hauteur de chaque population. La figure III-26 (colonne de droite) compare, pour plusieurs épaisseurs, les fonctions  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  calculées à partir de ces résultats avec les courbes expérimentales de SAXS. L'épaisseur est notamment choisie afin de décrire au mieux la

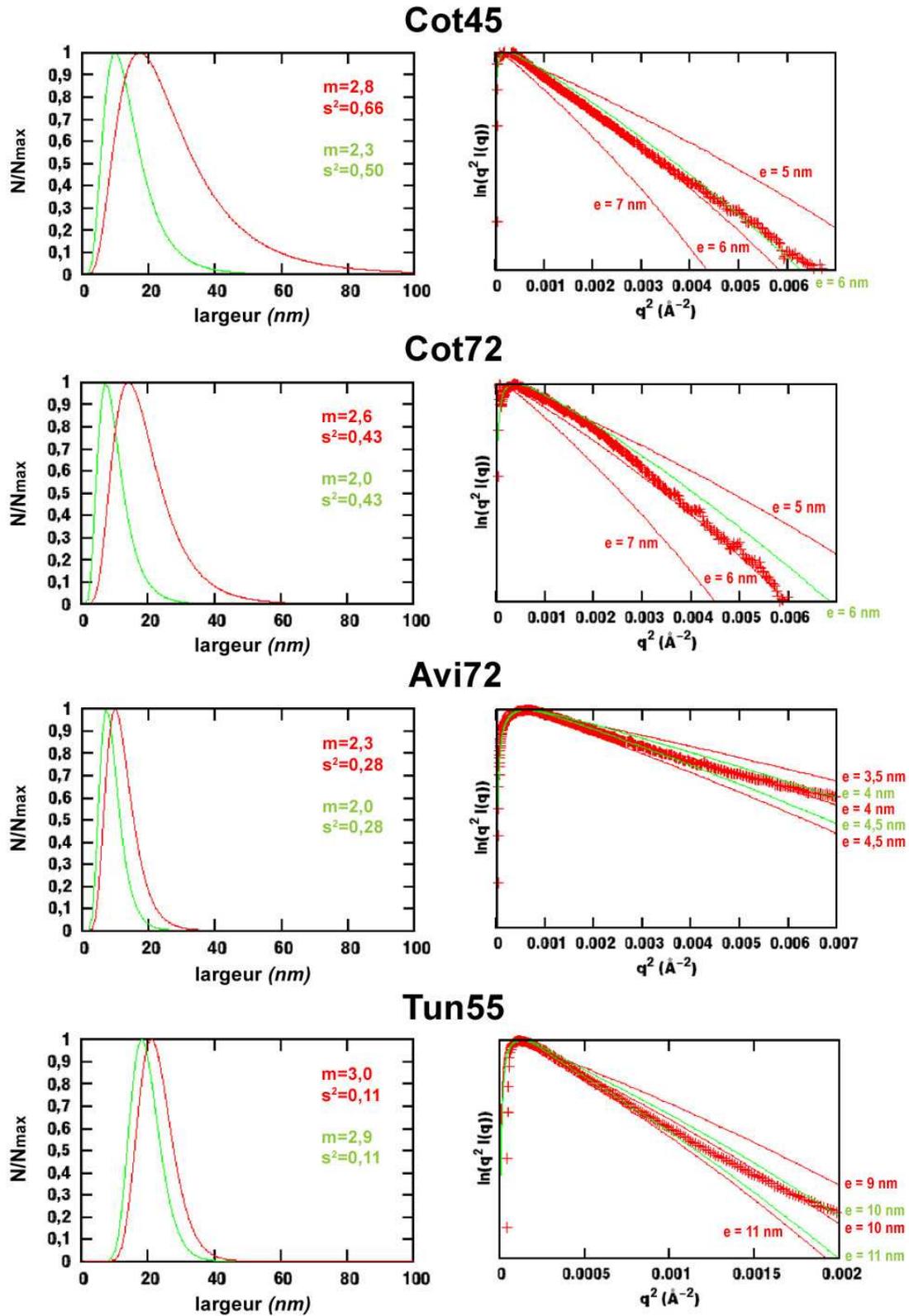


Figure III-26: Colonne de gauche : fonctions de distribution en largeur des whiskers de cellulose déterminées à partir des images MET (en rouge) et corrigées (en vert) pour s'ajuster aux courbes expérimentales de SAXS de la colonne de droite (croix rouges). Les paramètres  $m$  et  $s^2$  des distributions log normal sont définies Eq III-1. Colonne de droite : croix rouges : courbe  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  calculée à partir des données expérimentales de SAXS ; trait continu rouge : courbes simulées à partir des distributions en largeur déterminées par MET (colonne de gauche). Chaque courbe correspond à une épaisseur fixée pour les whiskers. Trait continu vert : courbes simulées après correction de la distribution en largeur.

fonction  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  aux petits  $Q$ . Dans tous les cas, l'accord aux grands  $Q$  n'est pas bon. Il est alors nécessaire de corriger la fonction de distribution en largeur afin d'améliorer cet accord. L'ajustement est fait en variant les paramètres  $m$  et  $s^2$  de la fonction log normal, comme défini dans l'expression III-1. Dans tous les cas, la fonction de distribution corrigée (Figure III-26, colonne de gauche, courbe verte) est moins large que la fonction déterminée à partir des images de MET et son maximum est décalé vers une largeur inférieure. On remarque néanmoins que si la correction est minime pour l'Avicel et la tunicine, elle est assez sensible dans le cas du coton, avec un facteur 2 sur les largeurs. Il semble donc que l'on "voie" plus d'objets larges par MET que le SAXS n'en détecte. Une explication pourrait venir de la manière de mesurer la largeur des objets sur les images MET. Au contraire des whiskers d'Avicel ou de tunicine dont la forme est régulière, ceux de coton ont une forme plus complexe et la largeur n'est souvent pas homogène le long d'un même bâton. A partir des images MET, on mesure généralement la largeur maximale des whiskers alors que par diffusion, c'est une largeur moyenne le long des objets qui contribuera à la diffusion.

Dans le cas des whiskers de tunicine, on observe une remontée de la fonction  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  expérimentale aux grands angles. L'accord entre courbes simulées et expérimentales est alors moins bon. Une explication pourrait venir du fait que la distribution de largeur déterminée par MET n'est pas convenablement décrite par une fonction log normal. En effet, on voit sur la figure III-10 que les populations d'objets les moins larges sont sous-estimées par cette approximation. Ces populations induisent probablement la remontée de la fonction  $\ln(IQ^2)=f(Q^2)$  aux grands angles.

## D. Taux de charge de surface des whiskers

Pour chaque suspension, nous avons déterminé le taux de soufre en surface des whiskers par analyse élémentaire et/ou par conductimétrie. A partir du taux de soufre obtenu par conductimétrie, de la longueur moyenne des whiskers déterminée par MET, de leur largeur moyenne obtenue en SAXS en considérant le modèle d'objet parallélépipédique et de leur épaisseur moyenne déterminé en WAXS, nous avons estimé le taux de charge par unité de surface. Les résultats sont présentés dans le tableau III-10. Précisons que le taux de soufre mesuré par analyse élémentaire correspond au taux de soufre total alors que celui obtenu par dosage conductimétrique correspond au taux de fonctions acides. C'est la raison pour laquelle, en général, le taux de soufre mesuré par analyse élémentaire est légèrement plus

élevé que celui obtenu par dosage conductimétrique. Les résultats obtenus par analyse élémentaire sont déterminés avec une incertitude de 0,10 %. Ceux obtenus par titration ont une meilleure précision qui est de 0,05 %.

Pour le coton, à temps d'hydrolyse égal, lorsque la température d'hydrolyse augmente de 45°C à 72°C, le taux de soufre sur les whiskers de cellulose augmente. La température accélère donc la cinétique d'estérification.

**Tableau III-10. Détermination du taux de soufre par analyse élémentaire<sup>a</sup> et/ou par dosage conductimétrique<sup>b</sup>, ainsi que la charge par unité de surface, pour les suspensions de whiskers de coton Cot45, Cot54, Cot63, Cot72, Avi72, Bet70, Tun55, Tun85.**

| Echantillon | T° (°C) | t <sub>hyd</sub> (min) | τ <sub>s</sub> (%) <sup>a</sup> | τ <sub>s</sub> (%) <sup>b</sup> | charge/nm <sup>2</sup> |
|-------------|---------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Cot45       | 45      | 30                     | 0,45                            | 0,39                            | 0,25                   |
| Cot54       | 54      | 30                     | 0,57                            | 0,55                            | –                      |
| Cot63       | 63      | 30                     | 0,65                            | 0,57                            | –                      |
| Cot72       | 72      | 30                     | 0,67                            | 0,68                            | 0,41                   |
| Avi72       | 72      | 30                     | 0,85                            | 0,73                            | 0,32                   |
| Bet70       | 70      |                        | 0,45                            | –                               | –                      |
| Tun55       | 55      | 780                    | <0,30                           | –                               | 0,28 <sup>*</sup>      |
| Tun85       | 85      | 40                     | 0,45                            | –                               | –                      |

**\* Le taux de charge par unité de surface de Tun55 est calculé à partir du taux de soufre obtenue en analyse élémentaire.**

Pour la tunicine, le taux de soufre est moins important lorsque l'hydrolyse est effectuée à basse température pendant un temps très long. La cinétique d'estérification est plus rapide pour des températures d'hydrolyse élevées.

Bien que les whiskers de coton Cot72 et d'Avicel Avi72 aient été préparés dans les mêmes conditions d'hydrolyse, leur nombre de charge par nm<sup>2</sup> varie en raison de leur surface spécifique différente. Par rapport au coton et à l'Avicel, la tunicine hydrolysée pour des temps plus longs et des quantités plus faibles possède un taux de soufre plus faible. L'efficacité de la réaction d'estérification dépend donc de l'origine des microfibrilles de cellulose. On peut penser que des microfibrilles plus cristallines (cas de la tunicine) sont plus difficilement hydrolysables et donc moins chargées.

## E. Polarimétrie

La polarimétrie est généralement utilisée pour identifier des substances chirales en solution. Nous avons utilisé cette technique pour mesurer le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]$  des quatre suspensions de whiskers coton (voir Chapitre II) (tableau III-4). Pour chaque suspension, nous avons vérifié la fiabilité de la mesure en préparant des échantillons à cinq concentrations, variant de 0,5 à 2,5 %. On procède ensuite à cinq mesures pour chaque dilution. L'incertitude est donc calculée à partir de ces 25 mesures. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III-11.

**Tableau III-11 : Pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]$  des suspensions en fonction de la longueur moyenne des whiskers de coton.**

| Suspension                     | $L_n$ (nm) | $[\alpha]$ (°) |
|--------------------------------|------------|----------------|
| Cot45                          | 141        | $39 \pm 2$     |
| Cot54                          | 131        | $45 \pm 2$     |
| Cot63                          | 128        | $48 \pm 2$     |
| Cot72                          | 105        | $51 \pm 2$     |
| Glucose (D) sous forme $\beta$ | –          | 18,7           |

On constate que le pouvoir rotatoire spécifique augmente lorsque la longueur moyenne des bâtons diminue. Pour toutes les mesures effectuées, le pouvoir rotatoire spécifique est positif comme pour le glucose. Les whiskers dévient donc le plan de polarisation de la lumière vers la droite. De façon surprenante, il n'est pas fait allusion dans la littérature à une quelconque mesure du pouvoir rotatoire de la cellulose. Nous considérerons ces résultats comme une donnée intrinsèque aux whiskers, ainsi qu'il est pratiqué dans la caractérisation des sucres. Les mesures peuvent prendre une importance pour la caractérisation des propriétés optiques de ces objets.

## **F. Conclusion**

Dans ce premier chapitre nous avons préparé et caractérisé des whiskers de facteur de forme différents et de charge de surface différentes à partir de diverses sources de cellulose (Avicel, betterave, coton et tunicine).

Nous avons tout d'abord réalisé une étude préliminaire sur la méthode de préparation des échantillons pour l'observation en MET. Les résultats ont montré que la technique la plus efficace pour obtenir une bonne dispersion de l'échantillon sur une grille carbonée est l'effluage de celle-ci pour la rendre hydrophile. De plus, pour observer des détails assez fins sur les whiskers, il est impératif de travailler à fort grandissement. Dans la mesure où les whiskers se dégradent facilement sous le faisceau, nous avons eu recours à la coloration négative par l'acétate d'uranyle.

Cette étude préliminaire nous a permis par la suite d'observer et de caractériser l'aspect général des whiskers en suspensions pour les quatre types de cellulose. Nous avons pu voir que selon l'origine de la cellulose, la géométrie et donc le facteur de forme de ces whiskers étaient différents. De plus, dans tous les cas, ces objets qui n'ont pas été séparés ni par hydrolyse ni par sonication sont formés de plusieurs cristallites élémentaires. Leur polydispersité en longueur et en largeur est très importante. Nous avons mis en évidence la présence d'une torsion périodique le long des whiskers de tunicine. Le demi-pas est de  $1,4 \mu\text{m}$  pour des longueurs de whiskers pouvant atteindre quelques micromètres. Il est donc possible d'observer les whiskers dans deux directions différentes. Contrairement aux whiskers de tunicine ceux de cellulose de coton ou d'Avicel sont courts et ont une forme plus irrégulière. De plus, en supposant que le demi-pas de ces whiskers est de l'ordre de grandeur de celui observé sur ceux de tunicine, il est difficile de conclure quant à l'existence d'une torsion pour ces objets de longueur très faible.

Il est rare qu'une technique permette de déterminer précisément et simultanément les dimensions moyennes d'une assemblée d'objets. Aussi nous avons combiné différentes techniques. La MET, nous a permis de déterminer une longueur et largeur moyenne des whiskers ainsi que les distributions correspondantes qui peuvent être décrites par une fonction "log normal". Nous avons également déterminé par SAXS la largeur moyenne des whiskers. Grâce à la technique WAXS, nous avons déterminé les dimensions latérales des cristallites élémentaires et déduit un modèle de leur section transverse. De ces études nous en avons déduit que les whiskers de celluloses étaient en moyenne composés de deux cristallites élémentaires.

Suivant les conditions d'hydrolyse et la cristallinité de la cellulose, nous avons pu obtenir des taux de charges en surfaces différents.

Le tableau III-12 résume les caractéristiques géométriques et la charge de surface des différents whiskers de coton, d'Avicel et de tunicine. Ces caractéristiques serviront dans la suite de ce mémoire pour l'analyse du comportement cristal liquide de ces objets en suspensions.

**Tableau III-12 : Caractéristiques géométriques des whiskers de coton, d'Avicel et de tunicine. Le taux de soufre est déterminé par analyse élémentaire<sup>a</sup> et/ou par dosage conductimétrique<sup>b</sup>.**

|                                 | Cot45 | Cot54 | Cot63 | Cot72 | Avi72 | Tun55 | Tun85 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Longueur MET (nm)               | 141   | 131   | 128   | 105   | 105   | 1073  | 750   |
| Ecart type $\sigma$ (longueur)  | 0,39  | 0,39  | 0,43  | 0,47  | 0,35  | 0,67  | 0,89  |
| Largeur MET (nm)                | 27    | 21    | 26    | 21    | 12    | 28    | 23    |
| Ecart-type $\sigma$ (largeur)   | 0,52  | 0,52  | 0,46  | 0,52  | 0,42  | 0,46  | 0,39  |
| Largeur (SAXS) (nm)             | 16,6  | –     | –     | 14,5  | 12,2  | 18,6  | –     |
| L/l (MET) (nm)                  | 5     | 6     | 5     | 5     | 9     | 38    | 33    |
| L/l (SAXS) (nm)                 | 8     | –     | –     | 7     | 9     | 49    | –     |
| Epaisseur(WAXS) (nm)            | 6,3   | –     | –     | –     | 4,3   | 9,9   | 9,9   |
| Taux de soufre <sup>a</sup> (%) | 0,45  | 0,57  | 0,65  | 0,67  | 0,85  | <0,30 | 0,45  |
| Taux de soufre <sup>b</sup> (%) | 0,39  | 0,55  | 0,57  | 0,68  | 0,73  | –     | –     |
| Charge/nm <sup>2</sup>          | 0,25  | –     | –     | 0,41  | 0,32  | 0,28  | –     |

**Chapitre IV**  
**Auto-organisation de whiskers de cellulose**  
**en suspension dans l'eau**



Les whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ont la propriété de s'auto-organiser en phase cristal liquide en fonction de la concentration [Revol *et al.*, 1992]. Cette auto-organisation dépend directement des paramètres physico-chimiques et de la morphologie des bâtons [Dong *et al.*, 1996, 1997, 1998 ; Beck-Candanedo *et al.*, 2004].

La diversité biologique permet d'aborder des situations différentes, tant du point de vue de la physico-chimie que des caractéristiques géométriques. Nous avons donc étudié l'influence de ces paramètres sur l'auto-organisation. Pour les bâtons courts, nous avons préparé plusieurs suspensions dans des conditions différentes, à partir de cellulose de coton (Cot45, Cot54, Cot63 et Cot72), d'Avicel (Avi72) ou de betterave (Bet70). Pour les bâtons longs, nous n'avons étudié qu'un seul cas, celui de la tunicine, pour deux conditions d'hydrolyse différentes (Tun85 et Tun55). Les caractéristiques morphologiques des whiskers de chaque suspension sont résumées dans la conclusion du chapitre III.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la cinétique de séparation de phase des différentes suspensions. La seconde partie détaillera les caractéristiques de la phase anisotrope dans le domaine de coexistence et lorsque qu'elle est seule. Pour finir, nous nous intéresserons à l'influence de la morphologie sur l'auto-organisation.

## A. Cinétique de séparation de phase

Dans cette première partie, nous présentons, pour tous les systèmes, une étude détaillée de la cinétique de séparation de phase à température ambiante dans laquelle nous serons volontairement exhaustifs dans la description des phénomènes observés. Le lecteur pourra se reporter au schéma récapitulatif situé à la fin de cette partie qui en présente une synthèse.

Rappelons que les suspensions mères concentrées sont préparées par dialyse contre du PEG ou par centrifugation, à partir de suspensions conservées sur résine et que la concentration est déterminée par extrait sec (cf. chapitre II, partie A).

Les suspensions mères concentrées sont diluées afin d'obtenir une gamme de concentration couvrant les trois domaines. Les dilutions sont effectuées avec de l'eau millipore de telle sorte à avoir une force ionique nulle. Pour chaque suspension, les capillaires correspondant à chaque concentration sont suivis au cours de leur évolution par microscopie optique en lumière polarisée. Les capillaires dont la concentration est inférieure à  $C_i^*$  ne présentent qu'une seule phase. Elle apparaît entièrement sombre entre polariseurs croisés et ce, quelle que soit l'orientation du capillaire. Elle est donc isotrope et ne présente aucune

organisation des whiskers. Au repos, l'organisation des whiskers apparaît pour des concentrations supérieures à  $^*C_i$ . A partir d'une concentration supérieure à  $^*C_a$  la phase est totalement anisotrope. Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre I (partie B, §2), ces concentrations critiques  $^*C_i$  et  $^*C_a$  dépendent des caractéristiques géométriques et physico-chimiques des suspensions. Précisons que les valeurs de ces limites sont obtenues par extrapolation des diagrammes de phases présentés dans la partie C de ce chapitre.

Dans le domaine de coexistence des deux phases, la séparation est parfois très lente. Nous avons donc cherché à atteindre l'équilibre plus rapidement en utilisant différentes méthodes (centrifugation, température et force ionique).

## 1. Evolution au cours du temps suivie par MO

Nous présenterons tout d'abord une étude détaillée de l'évolution au cours du temps lorsque la séparation de phase repose sur un mécanisme de nucléation et croissance (suspensions de whiskers de coton et de parenchyme de betterave). Dans un deuxième temps, nous présenterons le cas de l'évolution par décomposition spinodale de suspensions de whiskers d'Avicel et de tunicine.

### 1.1. Evolution par nucléation et croissance

Le processus de nucléation et croissance intervient lorsqu'un système en situation instable développe des fluctuations hétérogènes de concentration ou de densité. Une déstabilisation par nucléation et croissance débute par la formation aléatoire de germes appelés tactoïdes. La suspension déstabilisée est alors composée de tactoïdes, dispersés dans une autre phase. Par la suite, les grands tactoïdes auront tendance à croître au profit des plus petits, par les mécanismes de coalescence. Une séparation de phases rapide se produit.

#### 1.1.1. Suspensions de whiskers de coton

Nous avons étudié l'influence de la température d'hydrolyse sur la morphologie (facteur de forme et charge) des whiskers de coton. Pour cela, quatre hydrolyses ont été réalisées à 45, 54, 63 et 72°C, tout en gardant les autres paramètres constants et en travaillant dans les mêmes conditions expérimentales (cf. chapitre II, partie A). Rappelons que les suspensions de whiskers issues de ces hydrolyses sont nommées **Cot45**, **Cot54**, **Cot63** et **Cot72** et que leur taux de charge augmente avec la température, alors que leur taille décroît.

A température ambiante, la séparation de phase est lente et peut être suivie au cours du temps par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP). Pour Cot45 (les bâtons les plus

longs et les moins chargés), elle est comparativement beaucoup plus lente que pour Cot54, Cot63 et Cot72. Nous présenterons donc l'évolution des suspensions à différentes concentrations, dans le cas de Cot45 puis, dans un second temps, dans le cas des trois autres suspensions.

#### 1.1.1.1. Evolution au cours du temps des suspensions Cot45

Pour Cot45, le processus de séparation de phase est extrêmement lent. Cette suspension est plus visqueuse que les autres, ce que l'on peut expliquer par le taux de charge très faible des whiskers qui favoriserait les interactions entre bâtons [Araki *et al.*, 2000a]. Elle s'écoule difficilement pour des concentrations inférieures à 9 % et plus du tout pour des concentrations supérieures à 10 %. Nous avons observé des capillaires correspondant à des concentrations supérieures à  $*C_i=6,3$  % par MOLP juste après leur préparation. Ils présentent tous une biréfringence qui devient plus intense avec la concentration. La figure IV-1 montre la texture des suspensions dans les capillaires, après deux mois, pour des concentrations allant de 6,5 % à 15,3 %. Pour des concentrations inférieures à 8 %, des stries apparaissent au bout d'une journée. Elles se transforment en tactoïdes plus ou moins sphériques (Figure IV-1a) qui présentent une texture de type cholestérique qui n'est pas toujours régulière. Ils sédimentent et fusionnent pour donner une phase anisotrope (Figure IV-b). Cependant, après deux mois, la séparation n'est pas terminée et il reste des tactoïdes dans la phase isotrope (Figure IV-1a).

Pour des concentrations comprises entre 8 et 9 %, des stries apparaissent après une semaine. Elles évoluent très lentement au cours du temps. Après 2 mois, on observe non pas une séparation de phase, mais un milieu très hétérogène, mélange de phases isotrope et anisotrope (Figures IV-1 c et d).

Pour des concentrations supérieures à 9 %, il n'y a aucune évolution visible au cours du temps, la suspension présente la même biréfringence qu'au départ (Figures IV-1 e, f, g et h). Cette remarquable biréfringence est du même type que celle rapportée pour des suspensions de whiskers de cellulose postsulfatés [Araki *et al.*, 2000b] ou encore pour d'autres types d'objets colloïdaux chargés comme la chitine [Belamie *et al.*, 2004], la bohémite [Buning *et al.*, 1994], le TMV [Oldenburg *et al.*, 1988] ou le pentoxide de vanadium [Davidson *et al.*, 1994,1995]. Les phases gels de ces autres objets colloïdaux ont été étudiées par SAXS afin de déterminer leur structure. Elles donnent toutes un cliché comparable à celui d'une phase cristal liquide nématique. On peut supposer que, dans notre cas, il pourrait s'agir de structures analogues, ce qui sera vérifié par des études SAXS dont les résultats seront présentés dans la partie B de ce chapitre.

### 1.1.1.2. Evolution au cours du temps des suspensions Cot54, Cot63 et Cot72

Pour les trois autres systèmes, Cot54, Cot63 et Cot72, la séparation de phase à température ambiante est beaucoup plus rapide que pour Cot45 mais reste toutefois assez lente. Pour Cot54, elle a lieu après 1 à 2 mois suivant la concentration. Pour Cot63 et Cot72, elle intervient après une durée de trois semaines à un mois. Quelle que soit la suspension, la séparation se déroule de la même manière. La figure IV-2 montre un exemple du déroulement de la séparation de phase pour une suspension Cot63 à 6,5 %. Quelques heures après la préparation du capillaire, des gouttelettes sphériques biréfringentes de quelques micromètres de diamètre nucléent rapidement (Figure IV-2a). Ces tactoïdes fusionnent (Figure IV-2b) durant environ une semaine puis sédimentent dans le bas du capillaire. La séparation de phase devient de plus en plus nette (Figure IV-2c). Au bout de 3 semaines, l'équilibre est atteint. On a coexistence de deux phases bien délimitées (Figure IV-2d): la phase du dessus, isotrope, qui apparaît sombre et la phase du dessous, anisotrope, qui est biréfringente et présente des textures de type "fingerprints". Lorsqu'on se rapproche de  $*C_a$ , le déroulement est le même.

La quantité de tactoïdes devient de plus en plus importante et la séparation nécessite des temps plus longs. Cette description correspond à une séparation de phase par nucléation et croissance. Elle a déjà été observée sur des suspensions de whiskers de cellulose [Revol *et al.*, 1992 ; Dong *et al.*, 1994].

Pour des concentrations supérieures à  $*C_a$ , la suspension devient très visqueuse. La texture caractéristique d'une phase cholestérique observée par MOLP disparaît. A la place, on voit apparaître une texture très biréfringente, du même type que celle observée pour Cot45, ce qui laisse supposer un certain ordre. Un exemple est donné sur la figure IV-3.

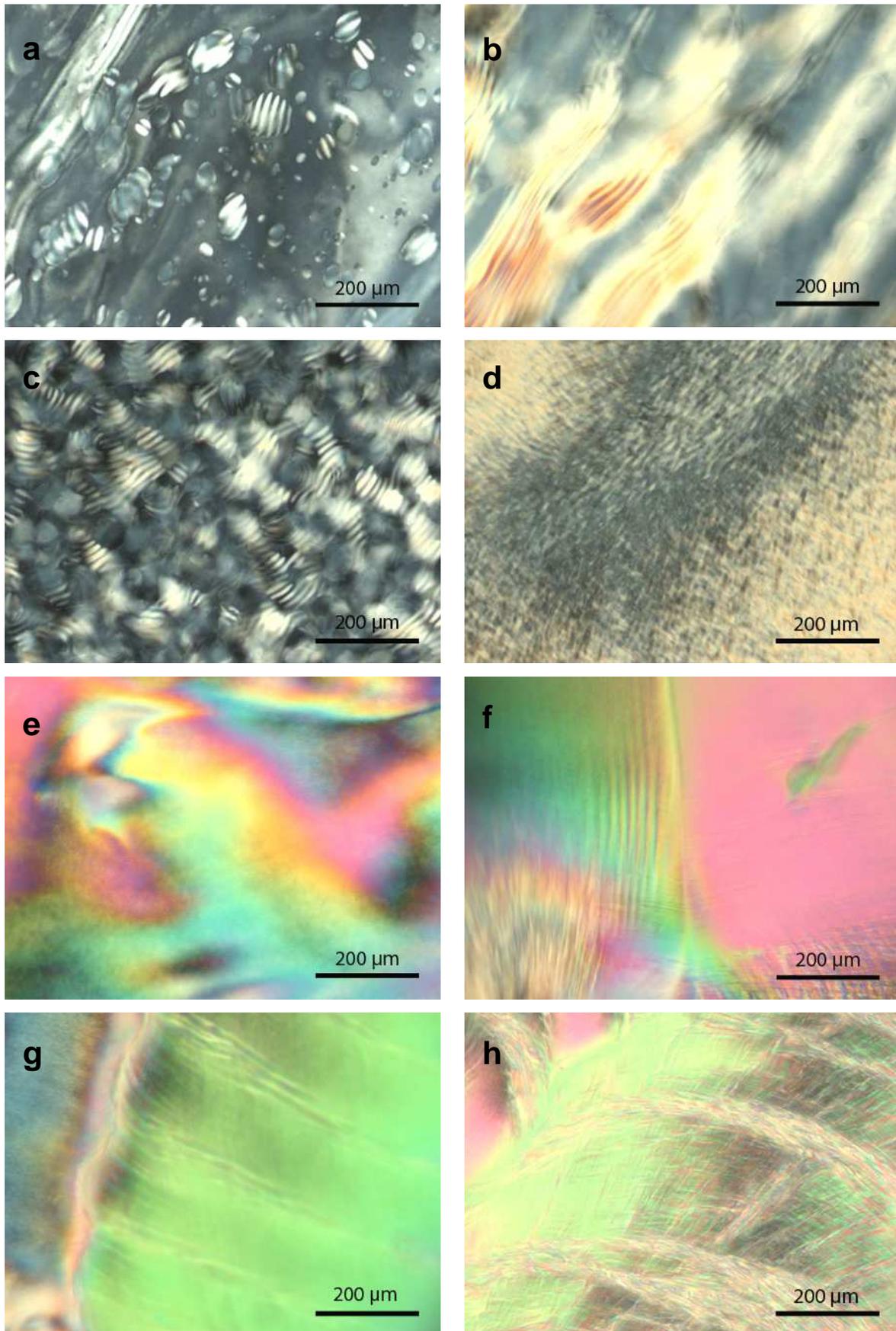


Figure IV-1 : Observation par MOLP de l'évolution des suspensions Cot45 dans les capillaires, après 2 mois à des concentrations de: a) et b) 7,6 % ; c) 8,6 % ; d) 9,3 % ; e) 10,2 % ; f) 12,8 % ; g) 14 % ; h) 15,3 %.

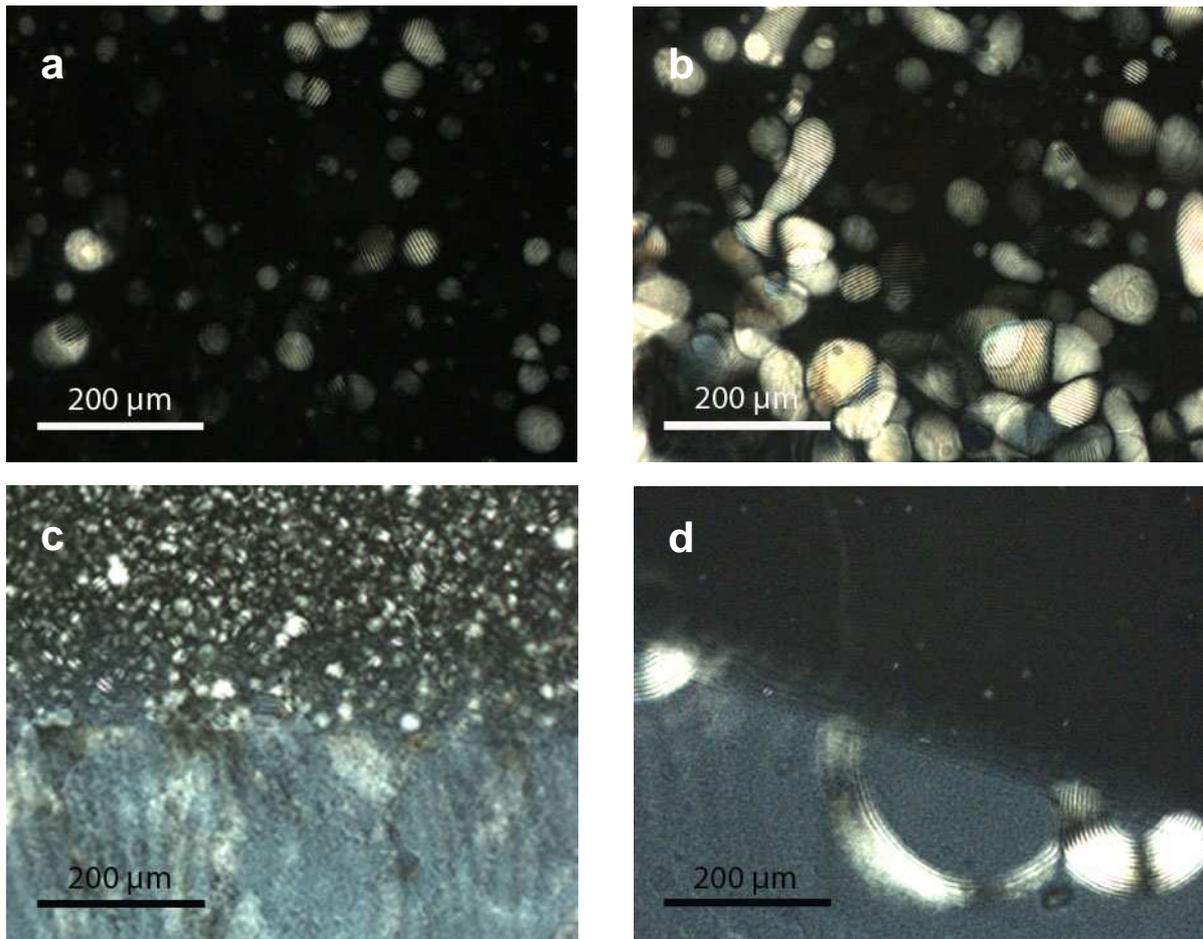


Figure IV-2 : Observation par MOLP de l'évolution au cours du temps d'une suspension Cot63 à 6,5 % : a) et b) images des tactoïdes ; c) et d) images du capillaire enregistrées près de la limite entre les phases isotrope et anisotrope.

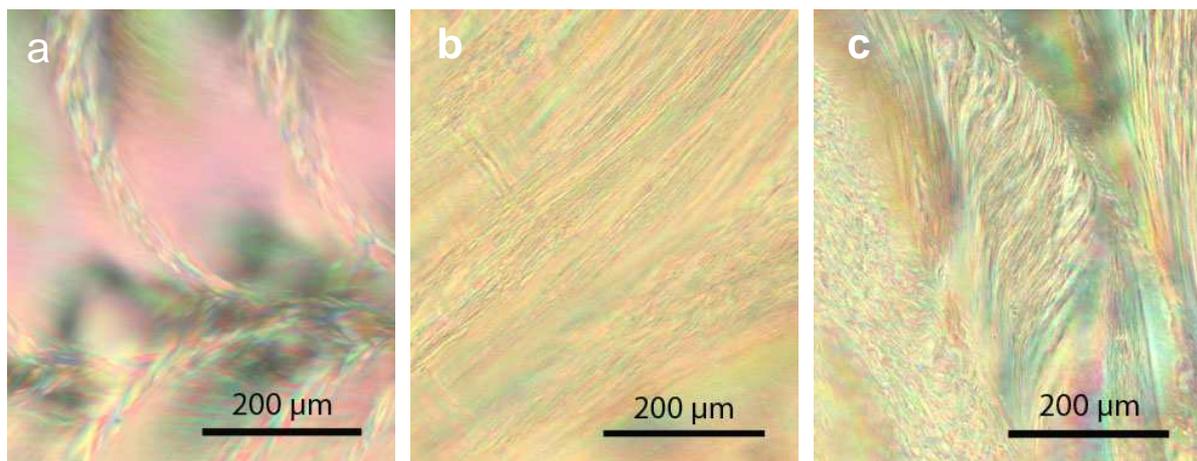


Figure IV-3 : Observation par MOLP d'une phase totalement anisotrope. a) Cot54 à 16 %, b) Cot63 à 16 %, c) Cot72 à 15,3 %.

### 1.1.2. Suspensions de whiskers de parenchyme de betterave

D'après le chapitre III, nous avons montré que les whiskers de parenchyme de betterave apparaissent en MET plus fins et plus longs que les whiskers de coton, avec un taux de soufre comparable à celui de Cot45. Cependant, il reste visiblement des associations de microfibrilles rendant la caractérisation morphologique difficile et ayant certainement des conséquences sur l'auto-organisation. On obtient toutefois des suspensions stables. La concentration préparée varie de 0,1 % à 0,7 %. Les suspensions de concentration supérieure à 0,25 % sont biréfringentes de façon permanente entre polariseurs croisés. Ces suspensions s'orientent sous cisaillement, mais elles ne présentent aucune séparation au cours du temps. L'observation par MOLP de suspensions de concentration supérieure à 0,25 % montre une phase biréfringente contenant des fragments de vaisseaux (Figure IV-4 a). En plus des faisceaux de microfibrilles, ces fragments gênent probablement la formation d'une phase cristal liquide. En effet la figure IV-4 b montre un exemple d'évolution infiniment lente vers la formation d'une phase cristal liquide après deux années pour une suspension à 0,5 %.

Une centrifugation à vitesse élevée (57 483 g) pendant 15 min d'une suspension diluée permet d'éliminer ces fragments de vaisseaux que l'on retrouve dans le culot (Figures IV-4 c et d). Le surnageant visqueux, dont la concentration est de 0,14 % montre des gouttes biréfringentes (Figure IV-4 e) qui se transforment en tactoïdes cholestériques (Figure IV-4 f). Après un an, on n'observe toujours pas de séparation de phase nette. La sédimentation de ces tactoïdes est extrêmement lente (Figure IV-4 f). On suppose que ce phénomène est en partie dû à l'apparition de phase organisée pour de très faibles concentrations de la suspension. Ceci implique des concentrations et donc des densités de la phase isotrope et anisotrope très proches qui rendent difficile la séparation de phase.

Pour des raisons de temps et de priorités, nous ne sommes pas allés plus loin dans l'étude des whiskers de parenchyme de betterave. Nous avons vu, cependant, que l'apparition d'une phase cholestérique est possible en contrôlant les conditions de préparation.

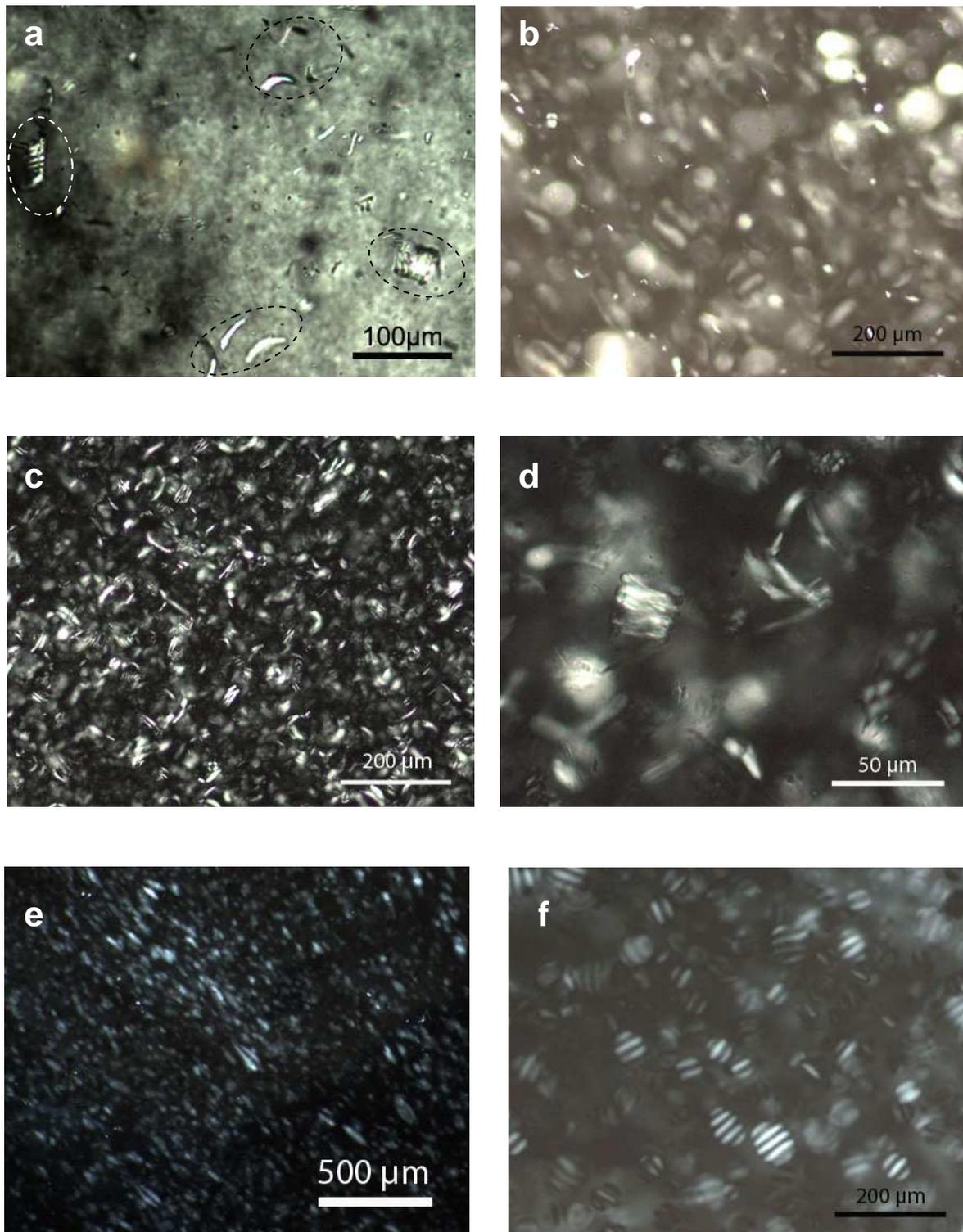


Figure IV-4 : Observation par MOLP de suspensions Bet70 : (a et b) suspension à 0,5 % au départ et après 2 ans, les pointillés noirs ou blancs sur la figure (a) délimitent quelques zones dans lesquelles on peut voir des fragments de vaisseaux ; (c et d) culot obtenu après centrifugation à 25000 tr/min observé à un grandissement de  $\times 100$  et de  $\times 400$  ; (e et f) surnageant obtenu après centrifugation a) à  $t = 0$  b) à  $t = 1$  an.

## 1.2. Evolution par décomposition spinodale

La décomposition spinodale a lieu lorsqu'un système en situation instable développe des fluctuations homogènes de concentration ou de densité. Ce mécanisme entraîne l'apparition d'une structure complexe et interpénétrée. La décomposition débute par une augmentation rapide du nombre des domaines structuraux de même taille, dont l'interface devient mieux définie. Par la suite, une fluctuation périodique de la composition entraîne une croissance des domaines structuraux, dont la concentration n'a pas encore atteint l'équilibre. Ce schéma a été observé pour les suspensions de whiskers d'Avicel et de tunicine.

### 1.2.1. Suspension de whiskers d'Avicel

Par rapport aux whiskers de coton, les whiskers d'Avicel sont des objets de longueur équivalente, moins larges et donc de facteur de forme plus élevé.

Comme pour les suspensions de whiskers de coton, il existe trois domaines. La phase anisotrope apparaît à  $*C_i=1,2\%$ . Pour des concentrations allant jusqu'à environ 4 %, les suspensions appartiennent au domaine de coexistence. Lorsque la concentration est supérieure à 2,5 %, les suspensions sont de plus en plus visqueuses et la séparation de phase devient extrêmement lente. Une phase anisotrope très biréfringente apparaît au-delà de 4 %.

Les figures IV-5, 6 et 7 présentent des exemples d'évolution de suspensions dans des capillaires, à des concentrations supérieures à  $*C_i$ . Pour de très faibles concentrations, la séparation de phase repose toujours sur un mécanisme de nucléation et croissance. Par exemple, pour une concentration de 1,5 %, l'observation juste après la préparation montre l'apparition de très petits domaines biréfringents qui coalescent pour donner des tactoïdes biréfringents qui sédimentent. La séparation est obtenue au bout d'une semaine (Figure IV-5). La phase anisotrope représente une fraction volumique de 14 % de la totalité de l'échantillon. On constate dans cette phase, la présence de gouttes biréfringentes qui ne disparaissent pas avec le temps dont nous n'avons pas pu identifier la structure (Figures IV-5 d). Précisons que sur la figure IV-5d, certaines gouttes apparaissent éteintes. Lorsque l'on fait tourner la platine du microscope entre polariseurs croisés, les gouttes biréfringentes qui sont éteintes s'allument, et celles qui sont allumées s'éteignent. Les bâtons sont donc probablement alignés de manière unidirectionnelle.

Lorsque la concentration est de 2 % (Figure IV-6), l'observation juste après la préparation montre une phase anisotrope très biréfringente. Après quelques heures, on voit se développer des structures alvéolaires (Figures IV-6 b et c) qui rappellent les observations de décomposition spinodale décrites pour des objets colloïdaux chargés comme le PBLG [Chowdhury et Russo, 1990] ou la bohemite [Van Bruggen *et al.*, 1999]. Ces alvéoles évoluent lentement vers des tactoïdes (Figure IV-6 d) qui fusionnent et sédimentent pour donner deux phases isotrope et anisotrope distinctes (Figure IV-6 e).

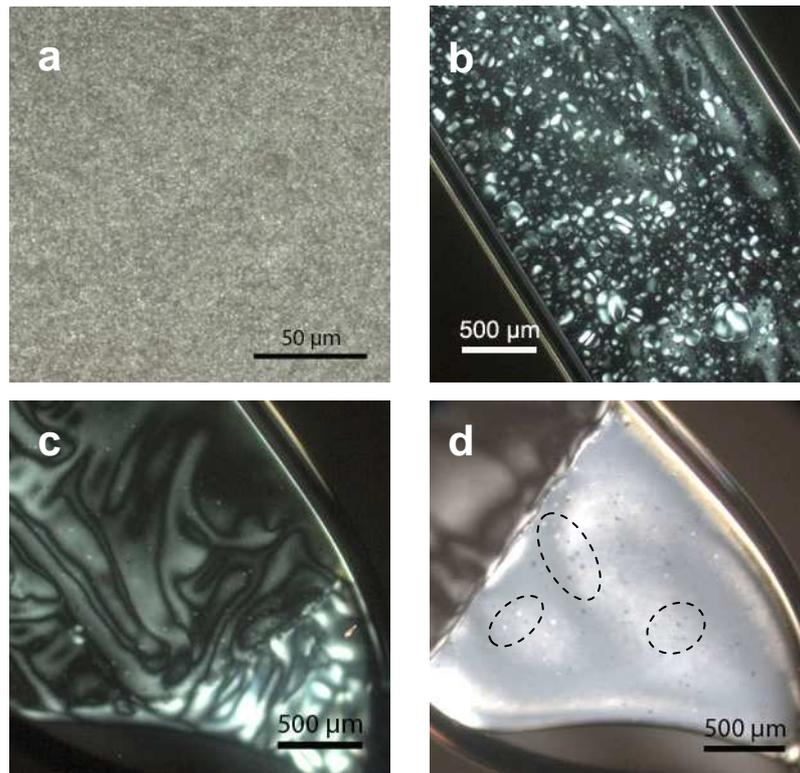


Figure IV-5 : Observation par MOLP de l'évolution de Avi72 à 1,5 % dans le capillaire en fonction du temps : a)  $t = 0$ , b)  $t = 1$  jours, c)  $t = 3$  jours, d) 7 jours, les pointillés noirs délimitent quelques zones dans lesquelles on peut voir des gouttes biréfringentes.

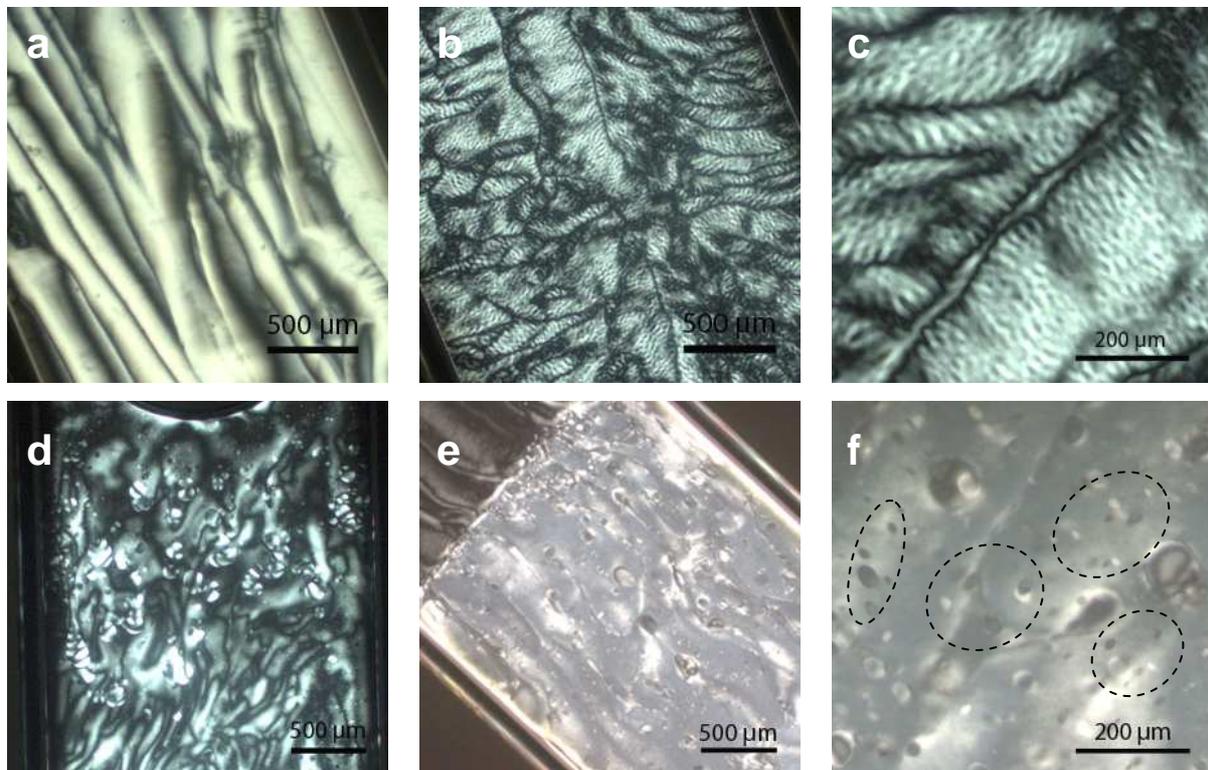


Figure IV-6 : Observation par MOLP de l'évolution de Avi72 à 2 % dans le capillaire en fonction du temps : a)  $t = 0$ , b) et c)  $t = 1$  jour, d)  $t = 20$  jours, e) et f)  $t = 40$  jours, les pointillés noirs sur la figure f délimitent quelques zones dans lesquelles on peut voir des gouttes biréfringentes.

La séparation de phase prend environ 40 jours. Lorsque les tactoïdes commencent à sédimenter, on voit apparaître une phase cholestérique à large pas hélicoïdal, avec plusieurs types d'ancrage par rapport au capillaire, ce qui lui donne un aspect très différent des phases anisotropes rencontrées précédemment. Cette texture se transforme rapidement (2 à 3 jours) en texture entièrement plane. Dans la phase anisotrope, qui représente une fraction volumique de 48 %, on observe toujours des gouttes biréfringentes qui ne disparaissent pas avec le temps (Figures IV-6 e et f). Nous supposons donc qu'il s'agit d'une deuxième phase anisotrope.

Lorsqu'on atteint des concentrations de 3 % (Figure IV-7a), la suspension présente toujours une texture en "alvéoles". Avec le temps, la taille des alvéoles croît. Elle n'est pas homogène dans tout le capillaire. Aucune séparation de phase n'est observée à l'échelle d'une année. Pour une concentration de 5 %, on obtient une seule phase totalement anisotrope (Figure IV-7b). Celle-ci est très biréfringente, avec une texture qui n'évolue pas dans le temps, analogue à celle observée dans les suspensions de whiskers de coton.

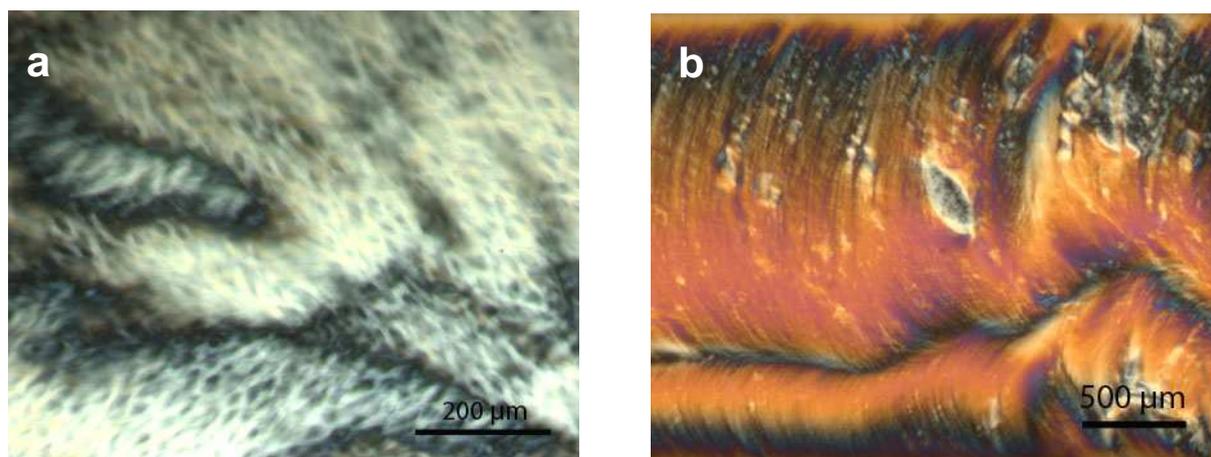


Figure IV-7 : Observation par MOLP de suspensions Avi72 dans les capillaires de concentrations : a) 3,2% et b) 5%.

## 1.2.2. Suspensions de whiskers de tunicine

### 1.2.2.1. Cas de la suspension Tun55

Les whiskers de tunicine issus de l'hydrolyse à 55°C pendant 13 heures (cf. chapitre II, partie A), nommés Tun55, ont un facteur de forme plus grand, une polydispersité plus importante et une charge faible par rapport aux suspensions de whiskers de coton ou d'Avicel. Etant plus longs, ils présentent quelques défauts dus à la sonication. Ce qui en font de bons candidats pour évaluer

l'impact de défauts sur la séparation de phase. Afin d'étudier la cinétique de séparation de phase, nous avons étudié des échantillons de concentration comprise entre 0,1 et 4,7 %.

La phase anisotrope apparaît pour une concentration critique  $C_i^*$  de 0,8 %. Pour des concentrations allant jusqu'à 2,6 % qui correspond à la limite  $C_a^*$ , les suspensions appartiennent au domaine de coexistence et la séparation est très lente. La figure IV-8 présente un exemple de cinétique d'évolution d'une suspension à 1,6 %. Après introduction de la suspension dans le capillaire, on observe une phase biréfringente (Figure IV-8a) à l'intérieur de laquelle on voit rapidement apparaître de minuscules gouttelettes anisotropes (Figure IV-8b) qui coalescent pour donner une texture en "alvéoles", mélange de phases isotrope et anisotrope (Figure IV-8c). Ce type de texture est caractéristique des séparations par décomposition spinodale. Ensuite, la phase anisotrope sédimente lentement (Figure IV-8d). La séparation de phase prend plusieurs mois. Elle est cependant plus longue pour des concentrations en whiskers plus élevées et plus rapide pour des concentrations en whiskers plus faibles. Au cours de cette séparation, on voit apparaître deux phases anisotropes (Figure IV-8e). La fraction de phase anisotrope en bas du capillaire augmente avec le temps, alors que celle de la phase anisotrope intermédiaire diminue. Après environ deux mois, on a un système stable à trois phases.

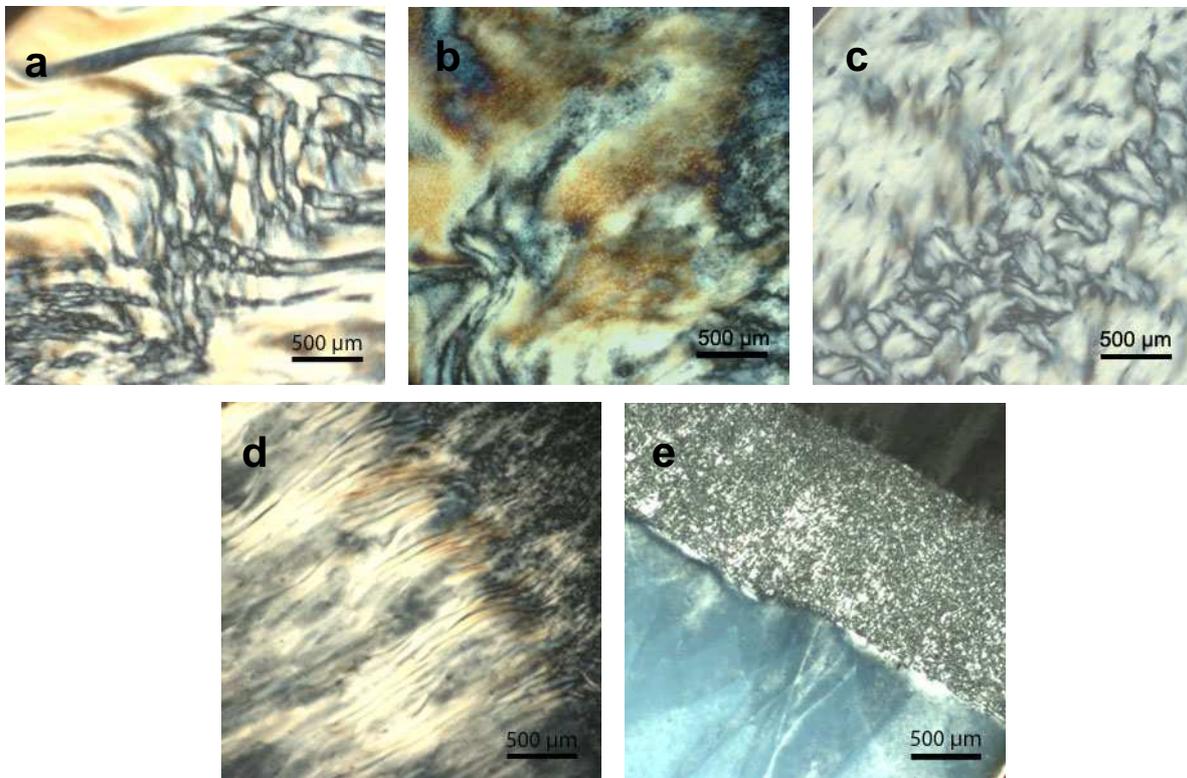


Figure IV-8 : Observation par MOLP de l'évolution de la suspension Tun55 à 1,6 % dans le capillaire en fonction du temps : a) à  $t=0$ , b)  $t=1$  jour c)  $t=3$  jours, d)  $t=15$  jours, e)  $t=2$  mois.

Kimura *et al.* [2004] ont aussi observé la formation de trois phases sur de la tunicine de même origine hydrolysée à 50°C pendant 5h. Van Bruggen et Lekkerkerker [2002] ont eux aussi observé le même type de comportement pour des bâtons de bohémite sur lesquels sont greffés du polyisobutylène et dispersés dans du cyclohexane [Van Bruggen et Lekkerkerker, 2002]. Ces auteurs expliquent la présence de ces deux phases anisotropes par une polydispersité importante des bâtons et par la présence à température ambiante de forces d'attraction à très courtes distances. Dans le cas de la suspension aqueuse Tun55, nous avons montré la très forte polydispersité en taille des whiskers (chapitre III), ainsi qu'un taux de charge plus faible que la suspension Tun85. Notre cas de figure correspond ainsi à celui obtenu pour les particules de bohémite. Des études préliminaires ont montré que les trois phases correspondent à des populations de whiskers de longueurs différentes.

Pour de plus fortes concentrations (>3 %), on n'a plus qu'une seule phase biréfringente et totalement anisotrope où la texture reste figée (Figure IV-9).

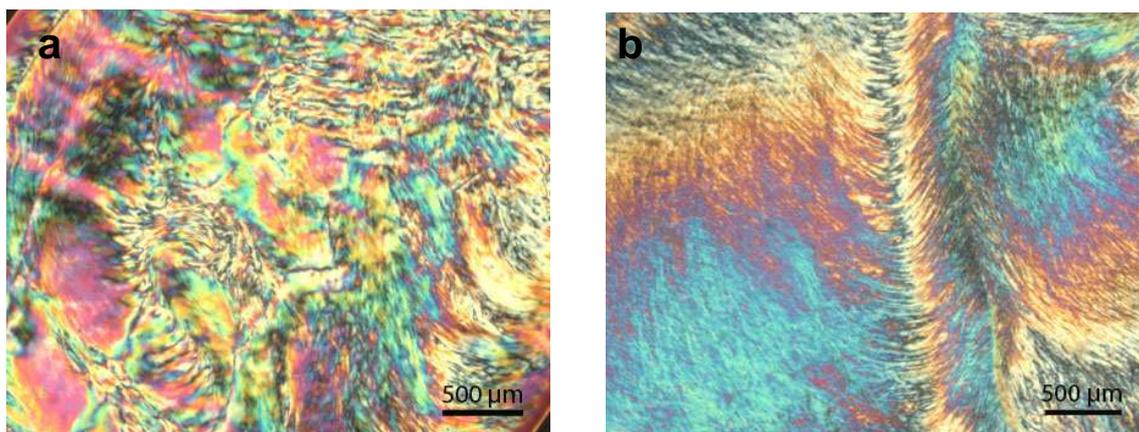


Figure IV-9 : Observation par MOLP d'une phase totalement anisotrope de Tun55 à : a) 3,2 % et b) 4,7 %.

Nous avons également suivi l'évolution de ces suspensions dans des cuves en plastique de dimensions  $4,0 \times 10 \times 450 \text{ mm}^3$ , soit d'épaisseur plus grande que celle des capillaires qui sont de  $0,4 \times 4,0 \times 500 \text{ mm}^3$ . Dans le domaine de coexistence, on retrouve les trois phases mais la cinétique est plus lente et les proportions sont différentes. Dans notre cas, il semble donc que le confinement favorise la nucléation de phase anisotrope pour des raisons probablement stériques. Pour les suspensions dont la concentration est comprise entre 1,8 % et 2,2 %, on n'observe plus qu'une seule phase. Après environ 3 mois, on ne constate plus d'évolution au cours du temps. La figure IV-10 présente des suspensions de concentration comprise entre 0,5 % et 2,2 % après 5 mois. On obtient donc pour des capillaires de très faible

épaisseur (0,4 mm), une concentration  $*C_a$  plus élevée que pour des cuves de 4 mm. Ce phénomène a également été observé par Belamie *et al.* [2004] sur des suspensions de chitine.

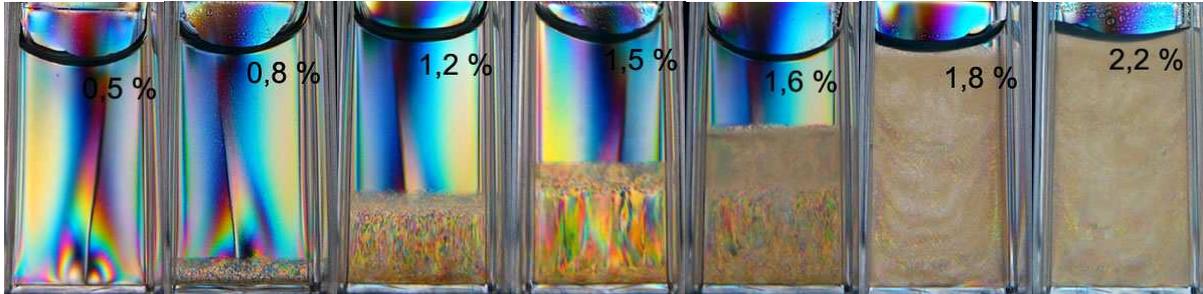


Figure IV-10 : Observation entre polariseurs croisés des suspensions de Tun55 à différentes concentrations après 5 mois de repos à température ambiante dans des cuves en plastique 4,0x1,0x450 mm<sup>3</sup>.

Nous n'avons pas constaté en MET de différences significatives de répartition des défauts entre la phase isotrope et les phases anisotropes. De façon surprenante, les phases organisées s'accoutument de la présence d'objets non rectilignes.

#### 1.2.2.2. Cas de la suspension Tun85

Les whiskers de tunicine issus de l'hydrolyse à 85°C pendant 40 min (cf. chapitre II, partie A), nommés Tun85, ont un facteur de forme beaucoup plus important que les whiskers de coton ou d'Avicel et une charge faible comparable à celles des whiskers de Cot45. Ces whiskers présentent, comme Tun55, des défauts en quantité plus importante.

Pour les suspensions de Tun85, la phase est isotrope jusqu'à  $*C_i=0,3$  %. Dans le domaine de coexistence, au départ, les suspensions présentent une biréfringence importante avec une texture en "bandes" (Figure IV-11). Après deux jours, aucune évolution n'est visible.

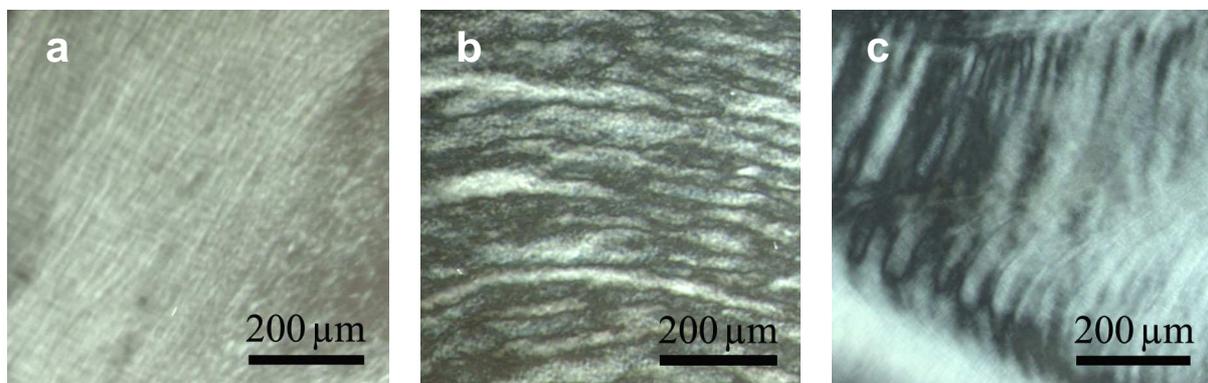


Figure IV-11 : Observation par MO de suspensions Tun85 à  $t = 0$  à une concentration de a) 0,3 %, b) 0,7 % et c) 1,1 %.

Au cours du temps, l'évolution est extrêmement lente, surtout pour les suspensions dont la concentration est supérieure à 0,7 %.

### 1.3. Conclusion

Suivant l'origine des whiskers de cellulose, la séparation se produit soit par nucléation et croissance soit par décomposition spinodale. Nous avons constaté que les suspensions de whiskers de facteur de forme les plus élevées et donc dont les concentrations critiques sont très faibles, se séparent plutôt par décomposition spinodale. Elles deviennent rapidement visqueuses et très biréfringentes avec la concentration (cas de l'Avicel et de la tunicine),

Quelle que soit la suspension, la cinétique de séparation de phase à température ambiante demande des temps très longs pour atteindre un équilibre. Afin d'obtenir une séparation de phase plus rapide, nous avons cherché à augmenter la vitesse de sédimentation de la phase anisotrope.

## 2. Méthodes pour accélérer la séparation de phase

Deux techniques ont été employées. La première consiste à centrifuger les capillaires qui appartiennent au domaine de coexistence pour séparer la phase anisotrope qui est plus dense que la phase isotrope sans pour autant provoquer une décantation des objets individuels. La deuxième technique consiste à introduire les capillaires à l'étuve afin de donner une mobilité plus importante aux whiskers sous l'effet de l'agitation thermique. La viscosité de la suspension diminue ce qui permet d'accélérer la séparation de phase. Nous avons vérifié que pour une concentration donnée, on obtient la même proportion en phase anisotrope lorsqu'on accélère la séparation de phase par centrifugation ou par la température qu'au repos en fonction du temps. Dans le cas de l'Avicel, nous avons aussi essayé de séparer les deux phases anisotropes par ajout de sel.

### 2.1. Séparation de phase par centrifugation

Cette méthode a été testée sur les suspensions de whiskers de coton (Cot72 et Cot63), d'Avicel et de tunicine. Dans le cas des suspensions Cot72 et Cot63, les capillaires sont centrifugés pendant 1 heure à 4000 tr/min (2220 g). La séparation de phase est obtenue beaucoup plus rapidement qu'en gravitation simple. Par contre, la phase isotrope contient encore des tactoïdes, surtout pour les concentrations proches de  $^*C_a$ . Ils sont donc laissés au repos pendant une semaine afin d'obtenir une limite bien définie entre les deux phases.

Les suspensions d'Avicel de concentration supérieure à 1,5 % qui sont très visqueuses ne se séparent pas après plusieurs heures de centrifugation à 2220 g. La figure IV-12 montre un exemple de ce que l'on observe par MOLP pour une suspension à 2,5 % après centrifugation pendant 4 heures. On peut voir de grands domaines de forte biréfringence, ce qui traduit une orientation des whiskers mais pas de séparation de phase.

Pour les suspensions de whiskers de tunicine, qui sont plus longs que ceux de coton, quelle que soit la concentration, la centrifugation des capillaires à 2220 g pendant 30 minutes provoque une décantation des objets individuels.

De cette étude, on peut conclure que la centrifugation peut être une méthode efficace pour accélérer la cinétique de séparation de phase dans le cas de suspensions qui ne sont ni trop visqueuses ni déstabilisées par la centrifugation.

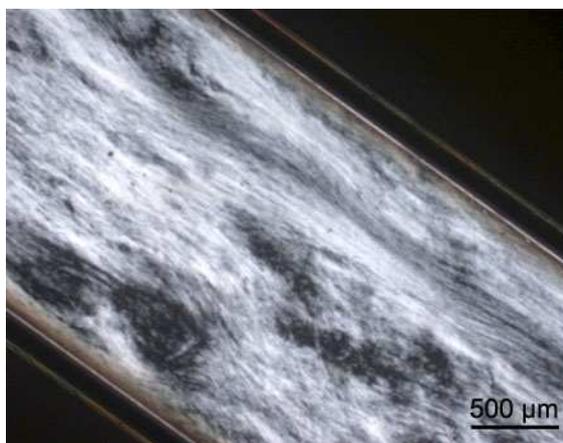


Figure IV-12 : Observation par MOLP de la suspension Avi72 à 2,5 % après 4 heures de centrifugation.

## 2.2. Séparation de phase à l'étuve à 60°C

Cette méthode a été testée sur les suspensions de whiskers de coton Cot45, Cot54 et Cot63, d'Avicel Avi72 et de tunicine Tun85, dans des capillaires scellés.

Dans le cas des suspensions Cot63 et Cot54, on aboutit à une séparation de phase nette beaucoup plus rapide qu'au repos à température ambiante ou que par centrifugation. Suivant la concentration de l'échantillon, la durée varie de 7 à 48 heures.

Pour Cot45, cette méthode permet de nucléer les tactoïdes beaucoup plus rapidement et d'aboutir à une séparation de phase qui, à l'ambiante, est extrêmement lente. Pour des concentrations allant de 6,5 % à 9 %, la séparation est obtenue au bout de 48 heures. Pour la suspension à 10 %, elle est obtenue après 5 jours. Lorsque les concentrations sont comprises entre 10 % et 13 %, les suspensions présentent une évolution pendant les trois premiers jours,

puis les textures n'évoluent plus. La suspension, probablement trop visqueuse, ne se sépare plus, même si on augmente la température de l'étuve jusqu'à 80°C pendant plusieurs semaines. Pour les suspensions proches de 10 %, on obtient un milieu hétérogène dans tout le capillaire (mélange de phase isotrope et anisotrope) (Figure IV-13a) analogue à celui observé sur les figures IV-1c et d. Lorsqu'on se rapproche de 13 %, des fingerprints apparaissent seulement dans le haut du capillaire (Figure IV-13b). La partie inférieure présente toujours la même biréfringence qu'au départ (Figure IV-1f). Lorsque la concentration est supérieure à 13 %, on a une phase anisotrope très biréfringente dont la texture n'a pas évolué avec le temps (Figures IV-1 g et h).

Pour les suspensions de whiskers d'Avicel de concentration supérieure à 1,5 %, la séparation à l'étuve est aussi lente qu'à température ambiante. On a toujours la présence de gouttelettes biréfringentes dans la phase anisotrope.

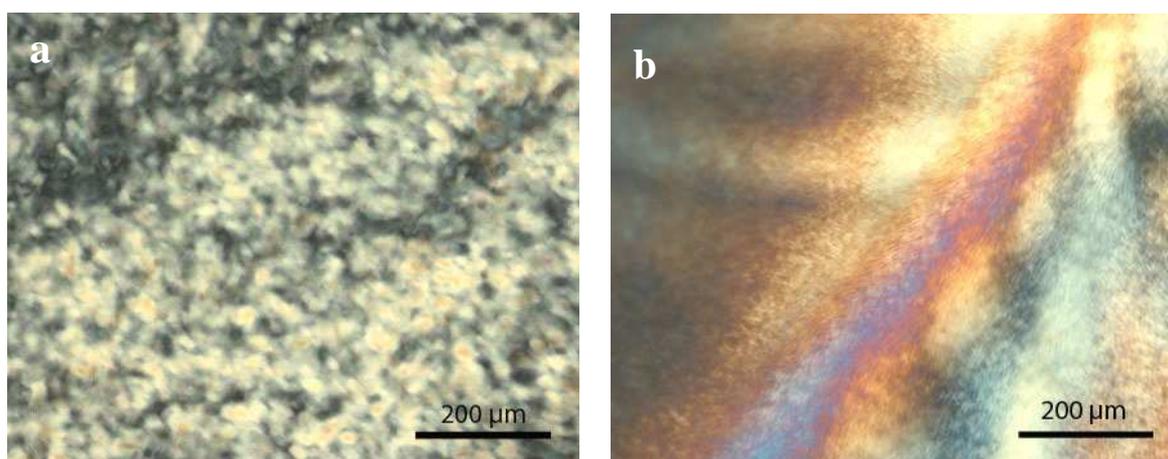


Figure IV-13 : Observation par MOLP de l'évolution des suspensions Cot45 à l'étuve à 60°C. a) C = 11,8 % après 3 jours, b) C = 12,8 %, partie haute du capillaire après 3 jours.

L'évolution des suspensions de Tun55 n'a pas été suivie avec la température. Par contre, nous avons suivi la cinétique de séparation pour les suspensions de Tun85. Au départ, les suspensions dont la concentration est comprise, dans le domaine de coexistence, entre 0,3 % et 1,1 %, présente une texture en "bandes" (Figure IV-11).

Les figures IV-14 et IV-15 présentent l'évolution de ces suspensions après 7 jours et 1 mois à l'étuve. Après 7 jours, les suspensions évoluent vers une séparation de phase avec formation de tactoïdes d'apparence cholestérique. Après 1 mois, nous n'avons constaté aucune évolution des suspensions au cours du temps.

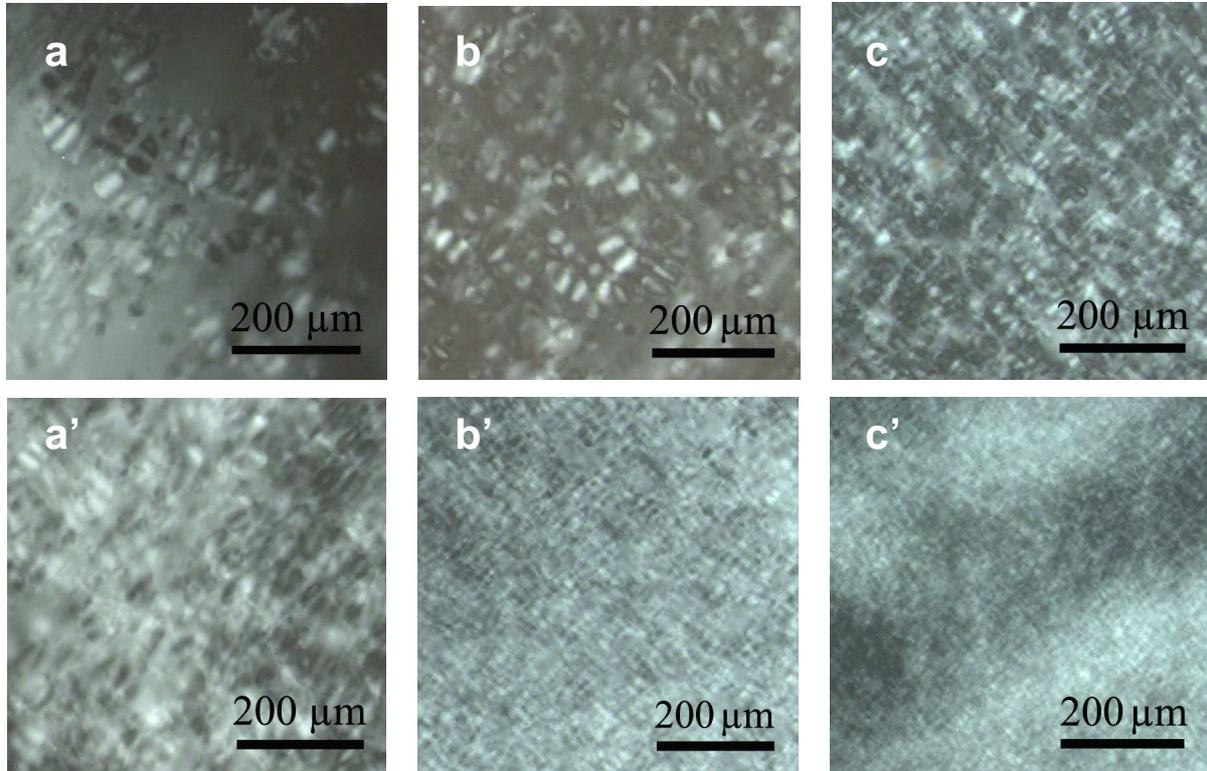


Figure IV-14 : Observation par MOLP de suspensions Tun85 à  $t = 7$  jours à une concentration de (a et a') 0,3 %, (b et b') 0,5 % et (c et c') 0,7 %. Les photos du haut ont été enregistrées dans la partie supérieure de la suspension présente dans le capillaire et les photos du bas ont été prises dans la partie inférieure.

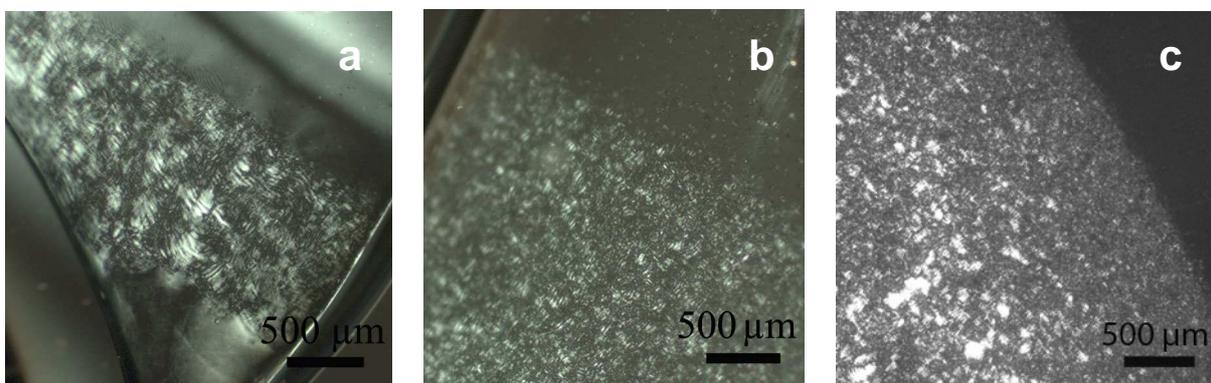


Figure IV-15 : Observation par MOLP de suspensions Tun85 à  $t = 1$  mois à une concentration de a) 0,3 %, b) 0,5 % et c) 0,7 %.

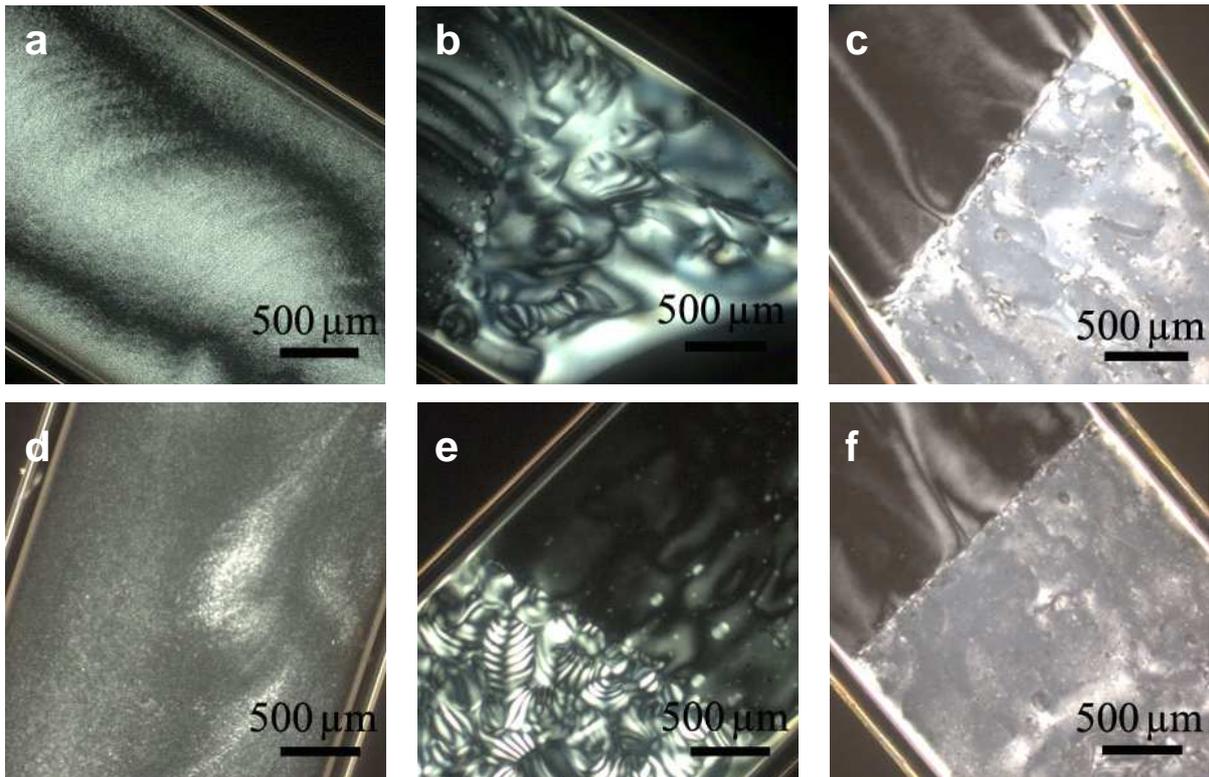
Après séparation de phase, pour toutes les suspensions étudiées, nous n'avons observé aucune évolution de la proportion de phase anisotrope avec la température. Cependant, Dong et Gray [1997a], qui ont travaillé sur des suspensions de whiskers de coton, ont observé une diminution de 50 % en 2 jours de la proportion de phase anisotrope avec la température. Cette diminution pourrait être due à une désulfatation provoquée par la présence d'acide résiduel. Dans des capillaires ou piluliers non scellés, cela peut être dû à la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique.

D'après nos résultats, la température qui provoque une augmentation de la mobilité des whiskers est un moyen d'accélérer la séparation de phase plus rapide que la centrifugation et évite les décantations dans le cas des whiskers de grandes tailles. Elle permet aussi d'obtenir la séparation des suspensions visqueuses appartenant au domaine de coexistence. Il existe toutefois des limites : la viscosité devient trop importante pour que la température puisse améliorer la cinétique de séparation à partir de concentrations supérieures à 10 % dans le cas de Cot45 et à 3 % pour Avi72 dont les whiskers sont plus court mais beaucoup plus chargé.

### 2.3. Evolution au cours du temps en présence de sel

La phase anisotrope des suspensions d'Avicel présente des gouttelettes biréfringentes. Ces gouttelettes pourraient être une seconde phase anisotrope. Nous avons voulu tester l'influence de l'addition de sel sur la présence de ces deux phases anisotropes.

Les essais ont été réalisés sur des suspensions à 2 %, avec trois concentrations en NaCl : 0,25 mM, 0,5 mM et 1 mM. La séparation se déroule comme précédemment mais les suspensions étant moins visqueuses, elle se fait plus rapidement, en 7 jours. Au bout de 3 jours, on voit apparaître la même texture qu'observée en absence de sel avec plusieurs types d'ancrage dont les ancrages planaire et oblique (Figures IV-16 b et e). Cette texture n'est pas stable puisqu'elle se transforme rapidement en une texture planaire (Figures IV-16 c et f). On observe toujours la présence de gouttes biréfringentes qui ne disparaissent pas avec le temps, même si l'on augmente la concentration en sel. L'ajout de sel provoque une diminution de la proportion de phase anisotrope conformément à des observations antérieures [Dong *et al.*, 1996]. Elle passe de 30 % pour une suspension à 0,25 mM en NaCl, à 23 % pour une suspension à 0,5 mM, et 0 % pour une suspension à 1 mM.



**Figure IV-16** : Suspension à 2 % en présence de 0,25 mM en NaCl à  $t = 0$  (a),  $t = 3$  jours (b) et  $t = 7$  jours (c) ; Suspension à 2 % en présence de 0,5 mM en NaCl à  $t = 0$  (d),  $t = 3$  jours (e) et  $t = 7$  jours (f).

La présence de sel en très faible quantité écrante la charge de surface des whiskers, ce qui induit une diminution de la phase anisotrope principale. Cependant, l'ajout d'un électrolyte, n'a aucun effet sur les germes de phase anisotrope secondaire, qui sont toujours présents dans la phase anisotrope principale.

### 3. Conclusion

La morphologie des whiskers (facteur de forme et charge) influence la cinétique de séparation de phase. Quelle que soit la suspension de cellulose étudiée, les séparations demandent des temps très longs pour atteindre l'équilibre.

L'augmentation de la température ou la centrifugation sont des moyens efficaces dans le cas de suspensions fluides pour atteindre plus rapidement l'équilibre entre une phase isotrope et une phase anisotrope. De plus, une augmentation de la température peut également avoir un rôle dans le cas des suspensions initialement à l'état de gel biréfringent. Il existe toutefois une limite de viscosité à partir de laquelle la suspension se sépare difficilement même à l'étuve ou reste métastable sous forme de mélange de phases isotrope et anisotrope.

La figure IV-17 résume pour toutes les suspensions le déroulement de la séparation de phase en fonction de la méthode utilisée, du temps et de la concentration. Pour chaque suspension, la méthode de séparation et le temps sont indiqués sur la figure.

Suivant les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques, nous avons observé différents comportements en fonction de la concentration que l'on peut classer en deux catégories. La première correspond aux suspensions de whiskers dont le diagramme de phase présente trois régions principales avec la concentration : une région de phase isotrope, un domaine de coexistence d'une phase isotrope et d'une phase anisotrope (ou deux dans le cas de Tun55) séparées et un domaine de phase gel totalement anisotrope. La seconde catégorie correspond à des suspensions présentant quatre régions principales, dont trois sont les mêmes que celles décrites précédemment. Il y a en plus, entre le domaine de coexistence et la phase gel anisotrope, une phase gel mélange de phase isotrope et anisotrope.

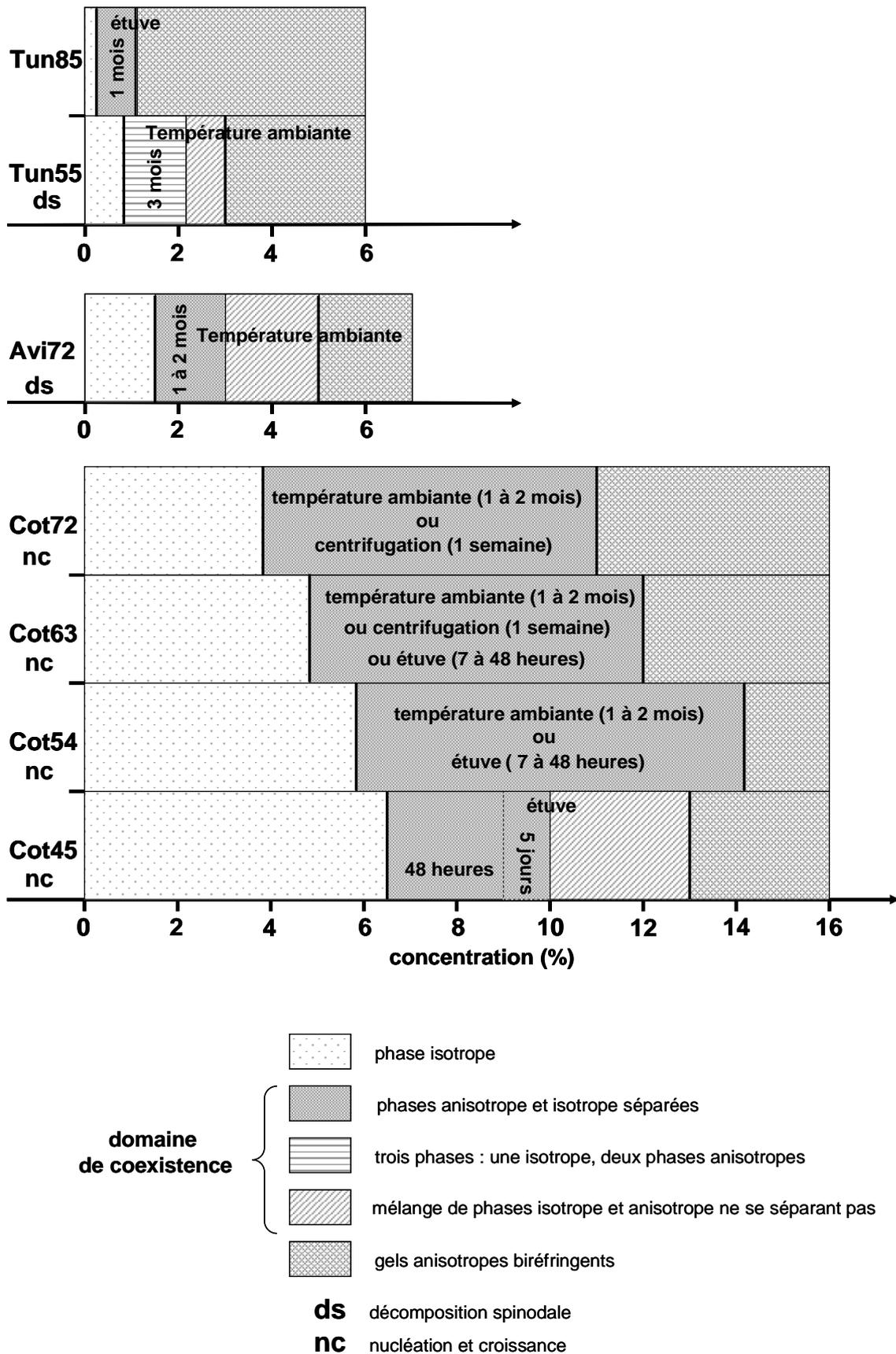


Figure IV-17 : Schéma résumant pour toutes les suspensions étudiées le déroulement de la séparation de phase en fonction de la méthode employée, du type de cinétique, du temps et de la concentration.

## B. Caractérisation de la phase anisotrope

Dans cette partie, nous allons caractériser par MOLP et SAXS la phase anisotrope de chaque suspension étudiée apparue au cours de la séparation de phase.

### 1. Dans le domaine de coexistence

#### 1.1. Suspensions de whiskers de coton

##### 1.1.1. Caractérisation par MO

###### 1.1.1.1. La texture

Un exemple de phase anisotrope après séparation est présenté sur la Figure IV-18. On y reconnaît une texture en empreintes digitales, caractéristique d'un ordre cholestérique. Cette texture en "fingerprints" n'est pas visible dans toute la préparation. Il existe aussi des domaines d'extinction plus ou moins étendus qui sont dus au fait que les whiskers sont parallèles au plan d'observation et présentent toutes les orientations possibles en raison de la structure hélicoïdale. On parle alors de texture planaire. La fréquence d'apparition des fingerprints ou de la texture planaire dépend des conditions d'ancrage des whiskers sur les faces en verre du capillaire. Nous ne contrôlons pas précisément les conditions pour obtenir spécifiquement une texture plutôt que l'autre. En général, les whiskers ont tendance à s'aligner parallèlement au verre et la texture planaire est majoritaire. Une texture totalement en "fingerprints" de la phase cholestérique est rarement observée. Elle peut être obtenue par orientation sous champ magnétique [Revol *et al.*, 1994 ; Dong et Gray, 1997b].

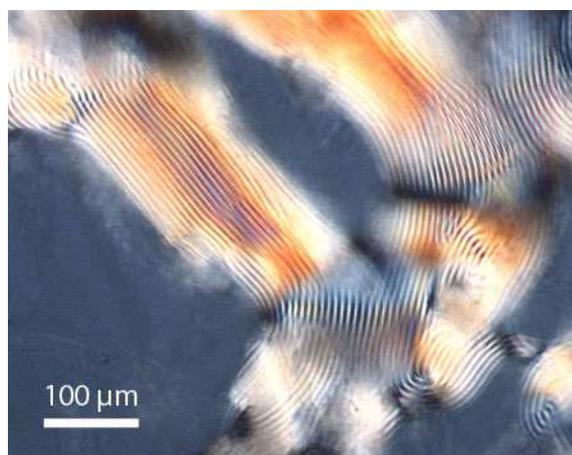


Figure IV-18 : Image de MOLP de la phase anisotrope d'une suspension Cot72 à 8,8 %.

### 1.1.1.2. Les défauts

La structure cholestérique n'est pas parfaite à longue distance. Elle contient des défauts, le plus souvent des dislocations qui apparaissent comme des lignes de bifurcation. La figure IV-19 présente une micrographie optique d'une phase cholestérique de Cot72 à 11,1 %, montrant des dislocations.

Ces défauts équivalent à l'addition d'une seule couche cholestérique. On peut en conclure que même si les whiskers de cellulose ont une polarité de type chimique due à la présence des extrémités réductrices et non-réductrices, celle-ci ne conduit pas à une orientation strictement parallèle des whiskers (cf. chapitre I, partie B, §1.1.3., figure I-12).

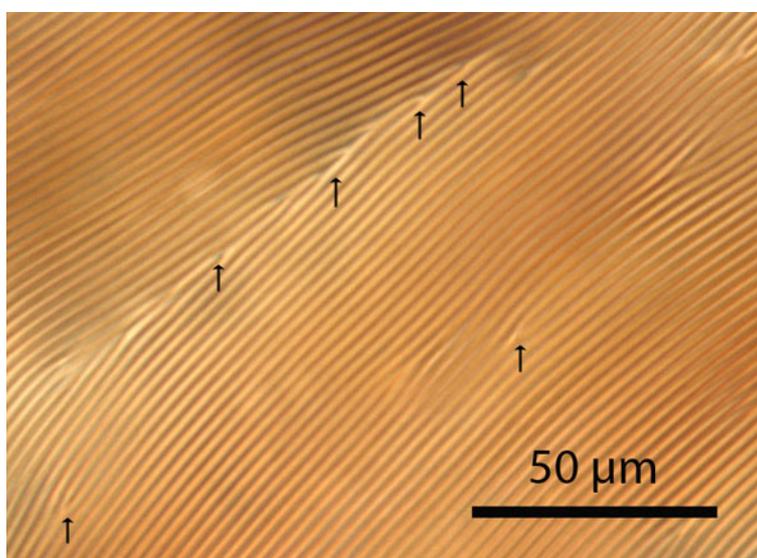


Figure IV-19 : Image MOLP d'une phase cholestérique de la suspension Cot72 à 11,1 % présentant une texture "fingerprints" qui contient des défauts de dislocations dont quelques uns sont indiqués par des flèches.

### 1.1.1.3. Evolution avec le temps et la température de la texture de la phase anisotrope

Nous avons suivi l'évolution de la phase anisotrope au cours du temps pour les suspensions Cot63 et Cot72. La texture des phases cholestériques qui présentent initialement des fingerprints évolue au cours du temps. Au bout de quelques mois, pour des concentrations proches de  $C_i^*$ , on passe d'une texture partiellement homéotrope à une texture entièrement planaire. La figure IV-20a montre un exemple de phase anisotrope planaire pour une suspension de Cot72 à 8,8 % observée après 6 mois.

Après un an, nous avons constaté une diminution de 5 à 10 % de la proportion de phase anisotrope et observé la formation d'une mosaïque dans la texture planaire (Figure IV-20b).

On observe aussi cette mosaïque en l'absence d'une texture planaire initiale (cas des suspensions de concentration proche de  $C_a^*$ ). Si l'on maintient les capillaires de différentes concentrations à 60°C, la mosaïque se développe dans toute la phase anisotrope assez rapidement (figure IV-20c) : en une journée pour les concentrations les plus faibles, jusqu'à une semaine pour les plus élevées. Ceci a également été observé pour Cot45 et Cot54. L'apparition de cette texture peut être une réponse à une déformation mécanique (le chauffage induit des différences de contrainte dues au coefficient de dilatation). Entre polariseurs croisés, on reconnaît la mosaïque par la présence d'un réseau plus ou moins régulier de larges lignes d'extinction. La figure IV-20d montre des courbes concentriques qui entourent les centres ou les sommets des polygones qui sont des couches cholestériques.

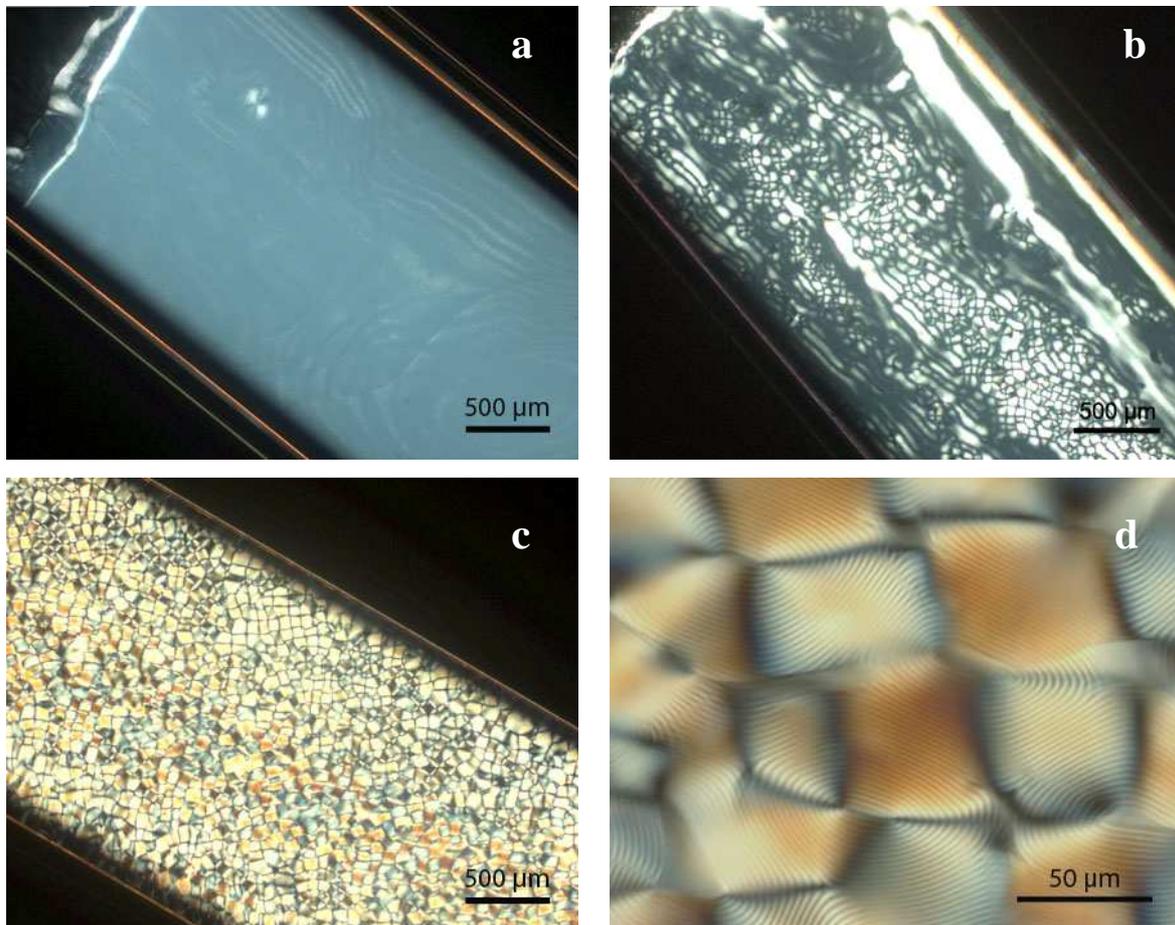


Figure IV-20 : Exemple d'évolution de la texture de la phase anisotrope d'une suspension Cot72 à 8,8 % . a) phase planaire observée après environ 6 mois, b) apparition d'une texture polygonale dans la phase planaire au bout d'un an. c) Texture totalement polygonale obtenue après introduction du capillaire à l'étuve à 60°C pendant une semaine, d) même capillaire que (c) à un grossissement plus élevé.

Ces caractéristiques sont typiques d'une texture conique focale polygonale, décrite dans le chapitre I (partie B, §1.3.2.) [Bouligand, 1972b ; Livolant, 1986 ; Leforestier, 1993, Roman et Gray, 2005].

De façon assez surprenante, le pas mesuré pour cette texture (lorsqu'on peut le mesurer, car il n'est pas toujours résolu) est généralement beaucoup plus petit que le pas mesuré dans le même échantillon avant que la mosaïque ne se forme. Par exemple, pour l'échantillon Cot72 à 8,8 % où la résolution des fingerprints dans la mosaïque est correcte, le pas est passé de 14,9 à 4  $\mu\text{m}$ . Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de fragments d'ADN, où le pas est en moyenne de 2,54  $\mu\text{m}$  pour une texture de type " fingerprint ", et devient beaucoup plus petit, entre 0,2 et 0,4  $\mu\text{m}$ , dans le cas d'une texture planaire ou polygonale [Leforestier, 1993].

### 1.1.2. Caractérisation par SAXS

Nous avons cherché à caractériser par SAXS la phase cholestérique lorsqu'elle est sous forme de texture polygonale (Cot72 à 8,8 %) ou sous forme de texture planaire (Cot63 à 9 %). Les clichés bidimensionnels sont présentés sur les figures IV-21 a et b. Les profils correspondants, représentés en échelle log-log, sont rassemblés dans la Figure IV-21c. Il s'agit d'un profil équatorial pour la phase cholestérique de texture planaire et d'un profil dans la direction de l'anisotropie du cliché pour la texture polygonale. Il existe peu d'études par SAXS ou SANS de phases anisotropes de suspensions de whiskers de cellulose [Revol *et al.*, 1994 ; Furuta *et al.*, 1996 ; Orts, 1998].

Dans le cas des textures majoritairement planaires, les plans fictifs du cholestérique sont orientés parallèlement aux faces du capillaire et perpendiculairement au faisceau. Le faisceau traverse donc plusieurs plans fictifs nématiques à l'intérieur desquels les whiskers sont alignés. Mais lorsqu'il passe d'un plan à un autre, l'orientation des whiskers varie d'un certain angle. Le faisceau traverse donc toutes les orientations possibles et on obtient un cliché isotrope semblable aux clichés de poudres (Figure IV-21 a).

En revanche, une texture polygonale donne un cliché en forme d'ellipse qui traduit une anisotropie de l'orientation des whiskers (Figure IV-21 b). La texture n'étant pas parfaitement régulière, le faisceau incident voit toujours différentes orientations des whiskers, ce qui explique que l'on obtient un cliché qui présente un ordre orientationnel faible.

Les profils des deux suspensions Cot72 à 8,8 % et Cot63 à 9 % présentent un premier épaulement pour une même valeur de  $Q$  de 0,014  $\text{\AA}^{-1}$  (Figure IV-21c). La distance  $d$  entre les whiskers qui est une fonction de  $Q$  telle que  $d = 2\pi/Q$ , soit 45 nm, est donc la même que la

texture de la phase cholestérique soit planaire ou polygonale. Le profil correspondant à une texture planaire (Cot63 à 9 %) présente un second épaulement à environ  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ . Cet épaulement se superpose parfaitement au profil d'une suspension de whiskers de coton très diluée (Figure IV-21c). Il est donc dû au facteur de forme des whiskers et ne donne aucune information sur la structure.

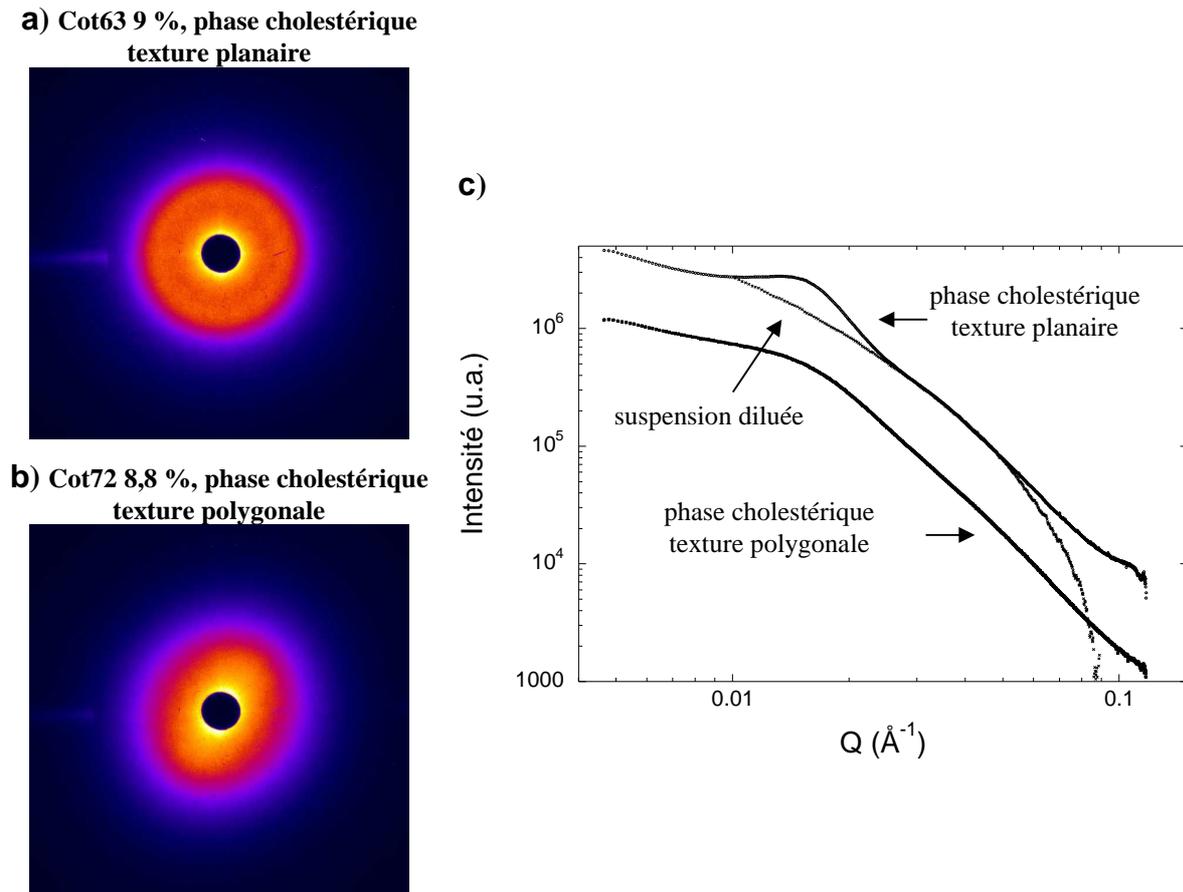


Figure IV-21 : Clichés de SAXS obtenus pour une texture majoritairement planaire d'une suspension Cot63 à 9 % (a) et pour une texture totalement polygonale d'une suspension Cot72 à 8,8 % (b). Profils correspondant aux deux clichés précédents et profil d'une suspension Cot72 à 1 % (c).

A partir de la distance  $d$  entre les whiskers et en considérant le cas simplifié d'objets à section carrée, on peut estimer la largeur moyenne  $l$  des whiskers dans ces suspensions de fraction volumique connue  $\Phi$  (Equation IV-1).

$$l = d \times \sqrt{\phi} \quad \text{Eq IV-I}$$

Pour les deux suspensions Cot72 et Cot63, le calcul donne une largeur de 12 nm, très semblable à la valeur déduite des images de cryo-MET ou des données de SAXS enregistrées à partir de suspensions diluées (chapitre III).

## 1.2. Suspensions des whiskers d'Avicel

Dans le domaine de coexistence, les suspensions de whiskers d'Avicel donnent une texture cholestérique planaire stable, dans laquelle on observe des germes biréfringents (Figure IV-22).

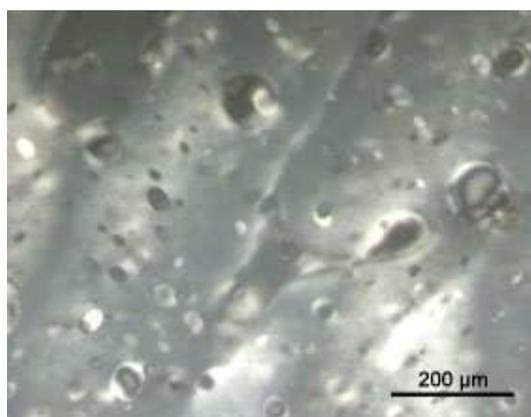


Figure IV-22 : Texture de la phase anisotrope d'une suspension Avi72 à 2 %.

Un cas de texture semblable a déjà été observé par Livolant et Leforestier [1996] pour une suspension de fragments d'ADN à laquelle un gradient de concentration a été appliqué. L'interprétation de cette seconde phase repose sur la nucléation de germes colonnaires hexagonaux. Il apparaît que les défauts de la phase cholestérique sont des sites de nucléation préférentiels pour les germes colonnaires hexagonaux. C'est aussi le cas pour nos germes biréfringents.

Deux hypothèses ont été proposées par ces auteurs pour expliquer l'apparition de ces germes. Dans les textures planaires, les lignes de dislocations séparent deux régions qui diffèrent par le nombre de plans cholestériques dans l'épaisseur de la préparation et par la valeur du pas et de la concentration locale. On peut donc supposer que les défauts induisent une augmentation locale de la concentration en bâtons d'un côté de la ligne ou alors un faible déroulement local de la structure cholestérique qui favorise l'alignement parallèle des bâtons.

En l'absence de données supplémentaires, nous ne pouvons conclure sur la structure des phases. Cependant, les whiskers étant des objets fortement polydisperses en longueur, il

apparaît plus probable que cette phase anisotrope soit une phase colonnaire hexagonale plutôt que smectique.

### 1.3. Suspensions de whiskers de tunicine

#### 1.3.1. Caractérisation par MO

La suspension de Tun55 présente trois phases bien séparées. Nous avons observé par MOLP la texture des deux phases anisotropes des suspensions lorsqu'elles sont dans les capillaires de dimensions  $0,4 \times 4,0 \times 500 \text{ mm}^3$  ou dans des cuves en plastiques de  $4,0 \times 10 \times 450 \text{ mm}^3$ , donc d'épaisseur beaucoup plus grande (Figure IV-23).

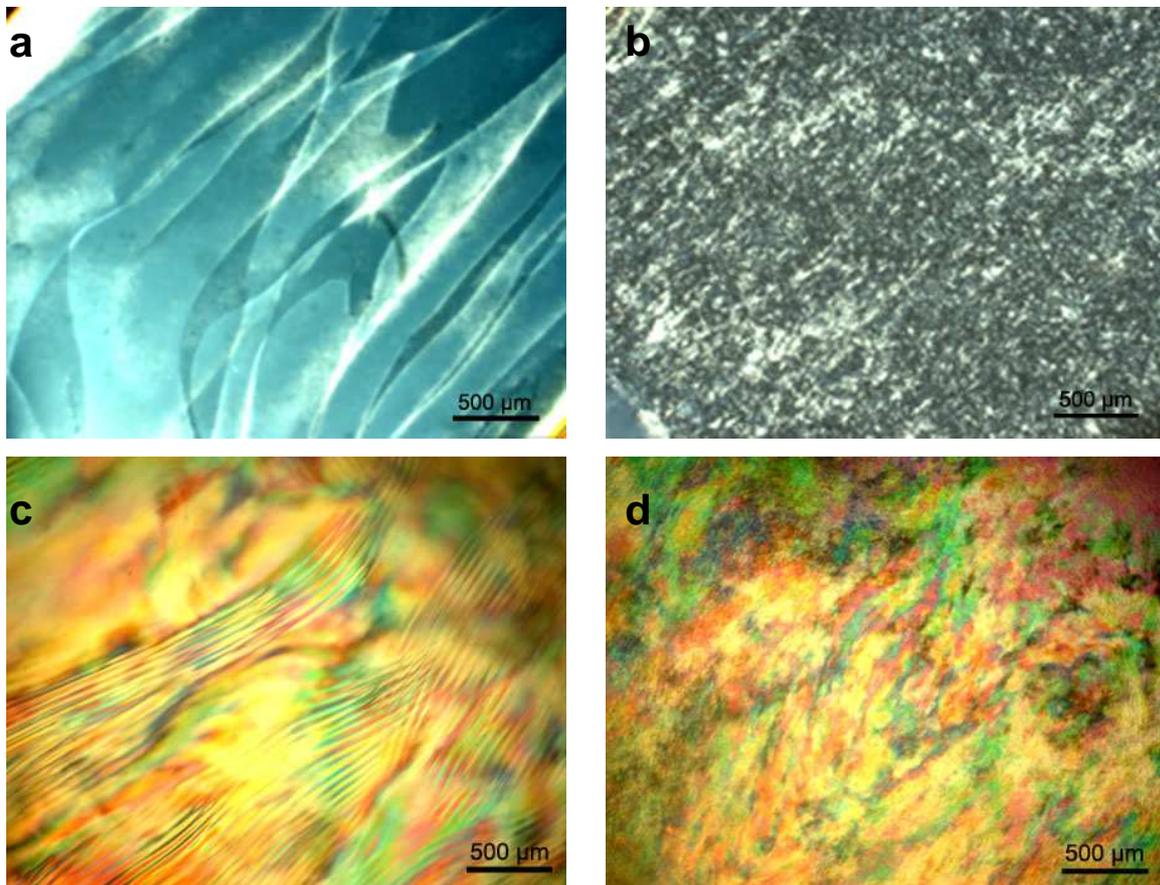


Figure IV-23 : Texture de la phase anisotrope 1 et de la anisotrope 2 d'une suspension de Tun55 à 1,6 % (a et b) dans un capillaire ( $0,4 \times 4,0 \times 500 \text{ mm}^3$ ), (c et d) dans une cuve en plastique ( $4,0 \times 10 \times 450 \text{ mm}^3$ ).

Dans les deux cas, la phase anisotrope 1 du bas est moins turbide et présente des contrastes de biréfringence plus forts que la phase anisotrope 2 du milieu. Les observations faites dans les cuves en plastique montrent que la phase anisotrope 1 est une phase

cholestérique. On suppose que le pas étant large, de l'ordre de  $110\ \mu\text{m}$ , il est difficile d'observer la texture en fingerprints dans les capillaires dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur que le pas. La texture de la phase anisotrope dépend donc de l'épaisseur de la préparation. La texture complexe de la phase anisotrope 2 ne permet pas d'identifier la structure. Des expériences complémentaires de SAXS pourraient aider à la compréhension de ce système.

Dans le domaine de coexistence, la suspension Tun85 ne présente qu'une seule phase biréfringente anisotrope. D'après la figure IV-24, cette phase est cholestérique à large pas hélicoïdal, avec plusieurs types d'ancrage par rapport au capillaire, dont planaire et oblique. Cette texture est stable et n'évolue pas au cours du temps.

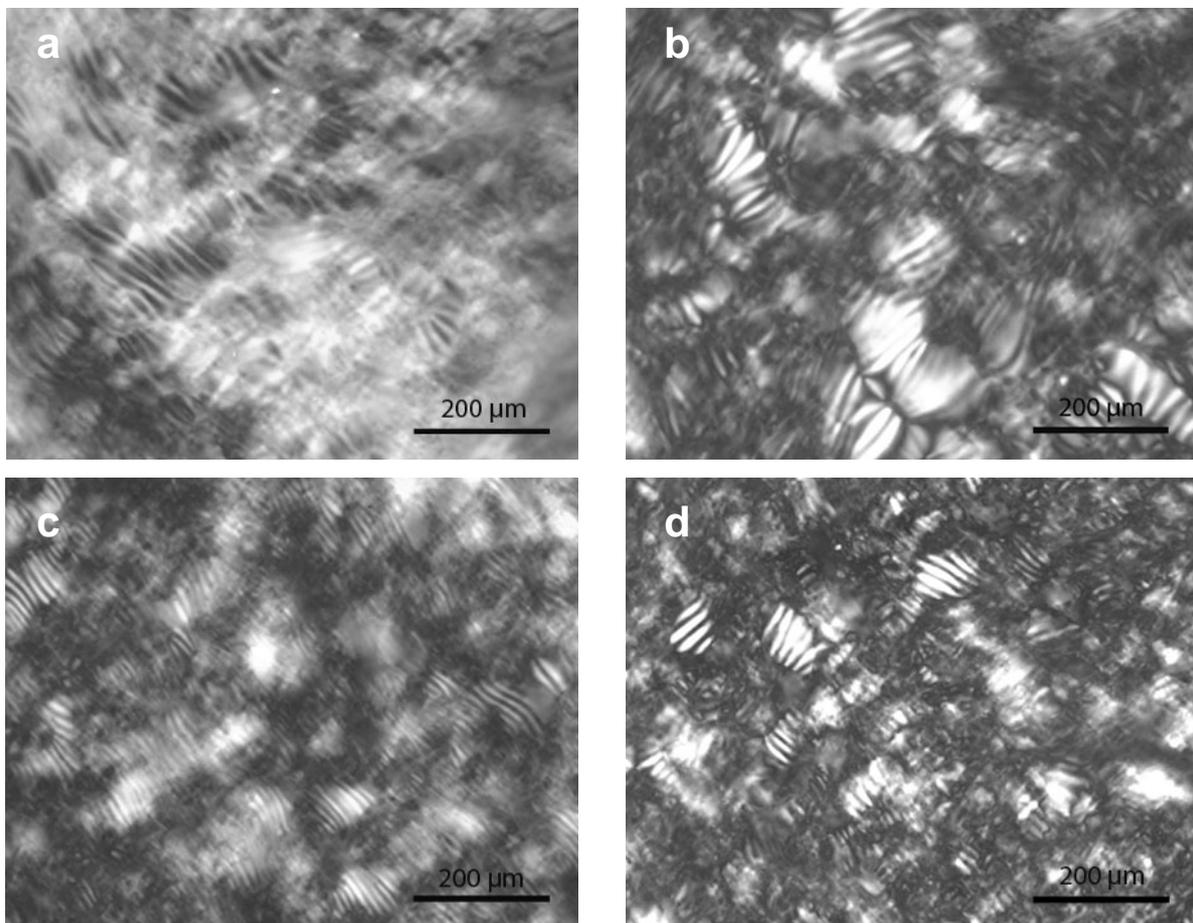


Figure IV-24 : Images MO de la phase anisotrope de suspensions Tun85 à : a) 0,3 %, b) 0,5 %, c) 0,7 %, d) 0,9 % dans le domaine de coexistence.

## 2. Caractérisation de la phase gel biréfringente par SAXS

Quelle que soit la suspension étudiée, l'augmentation de la concentration rend les suspensions très visqueuses. En MO, les suspensions dans les capillaires sont très biréfringentes mais ne présentent pas de textures identifiables. La technique SAXS permet d'apporter des informations sur la structure de ces phases.

En raison du manque de temps, nous n'avons étudié qu'un nombre limité de suspensions présentant des caractéristiques typiques.

Les clichés obtenus pour les phases gels de whiskers de coton Cot54 et Cot45, d'Avicel Avi72 et de tunicine Tun55 présentent tous une anisotropie marquée. Les profils d'intensité correspondants sont présentés sur les figures IV-25 et IV-26. Il s'agit de profils dans la direction de l'anisotropie du cliché.

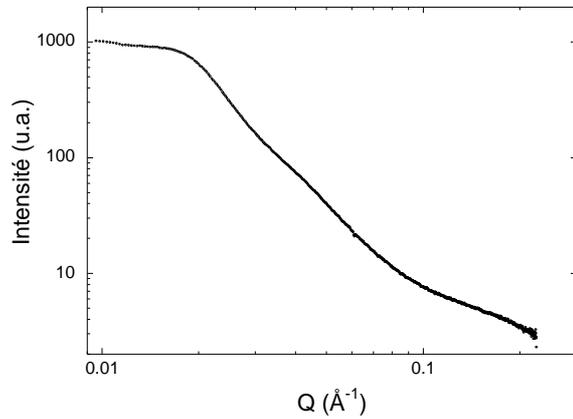
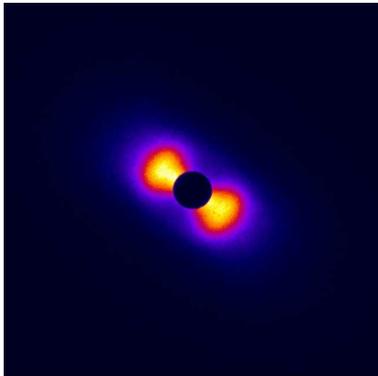
Dans le cas des whiskers de coton et d'Avicel, les clichés sont anisotropes et présentent deux spots diffus (Figures IV-25, colonne de gauche). Ils sont analogues à ceux obtenues sur différents type de suspensions nématiques de particules colloïdales lyotropes [Oldenburg *et al.*, 1988 ; Picken *et al.*, 1990 ; Keates *et al.*, 1993 ; Dadmun et Han, 1994 ; Davidson *et al.*, 1994, 1995 ; Villeti *et al.*, 2000 ; Belamie *et al.*, 2004 ; Purdy *et al.*, 2003]. Ils montrent une orientation privilégiée. Lors du remplissage du capillaire, les bâtons ont tendance à s'aligner parallèlement aux faces des capillaires à partir de concentrations supérieures à  $C_a^*$ . Un ordre nématique se forme. L'existence de deux harmoniques dans le profil de diffraction montre que les whiskers de tunicine ont une structure beaucoup plus ordonnée que ceux de coton ou d'Avicel (Figure IV-26a).

Les profils des phases gels de whiskers de coton et d'Avicel présentent un épaulement  $Q^*$  permettant d'estimer la distance  $d=2\pi/Q^*$  entre les objets (Tableau IV-1). Celui de la phase gel de whiskers d'Avicel présente de plus un second épaulement à  $2Q^*$ .

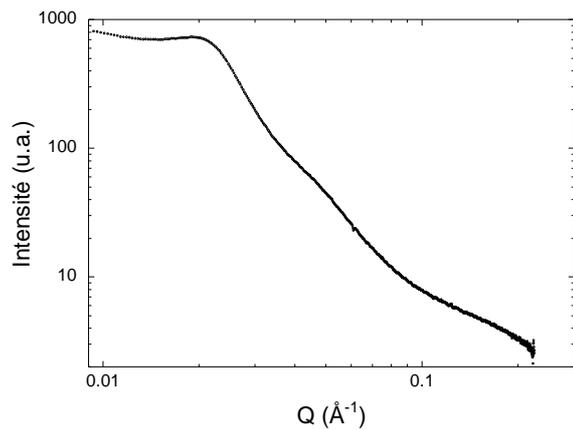
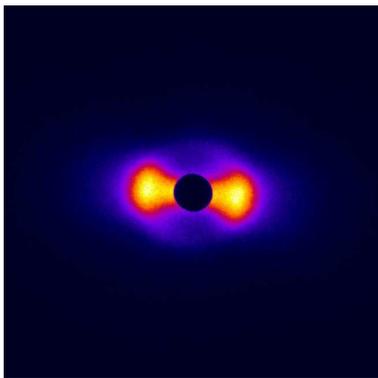
Le profil de la phase gel de whiskers de tunicine présente quatre maxima (Figure IV-26b). Afin d'éliminer l'effet du facteur de forme des whiskers et d'obtenir un profil uniquement dû aux interactions entre les whiskers, on effectue le rapport du profil de la suspension Tun55 à 3,2 % par celui de la même suspension diluée (à 0,4 %). Le profil linéaire correspondant est présenté dans la figure IV-26 c. Les positions relatives des pics de Bragg renseignent sur la structure formée. Dans le cas d'une mésophase hexagonale, les rapports des positions des pics attendus sont  $\sqrt{1}$ ,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{7}$ ,  $\sqrt{9}$ ,  $\sqrt{12}$ , ... Pour une phase lamellaire, on attend des pics équidistants, soit à des positions relatives de  $\sqrt{1}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{9}$ ,  $\sqrt{16}$ , ... Dans notre cas, la position des quatre pics observés ne permet pas de trancher de façon définitive entre les

structures hexagonale ou lamellaire. Ces résultats préliminaires ne permettent cependant pas de conforter une structure plutôt que l'autre. Le premier pic à  $Q^*$  permet de déterminer la distance entre les plans qui correspond aussi à la distance entre les whiskers (Tableau IV-2).

a) Cot45 – 14 %



b) Cot54 – 16 %



c) Avi72 - 5,1 %

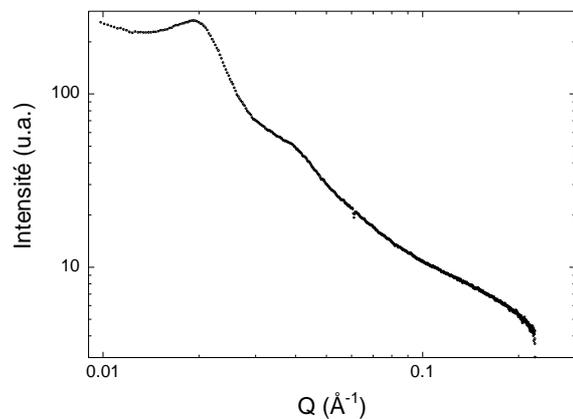
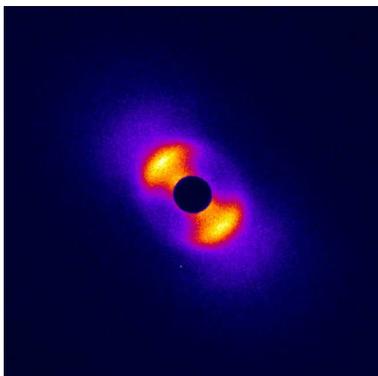
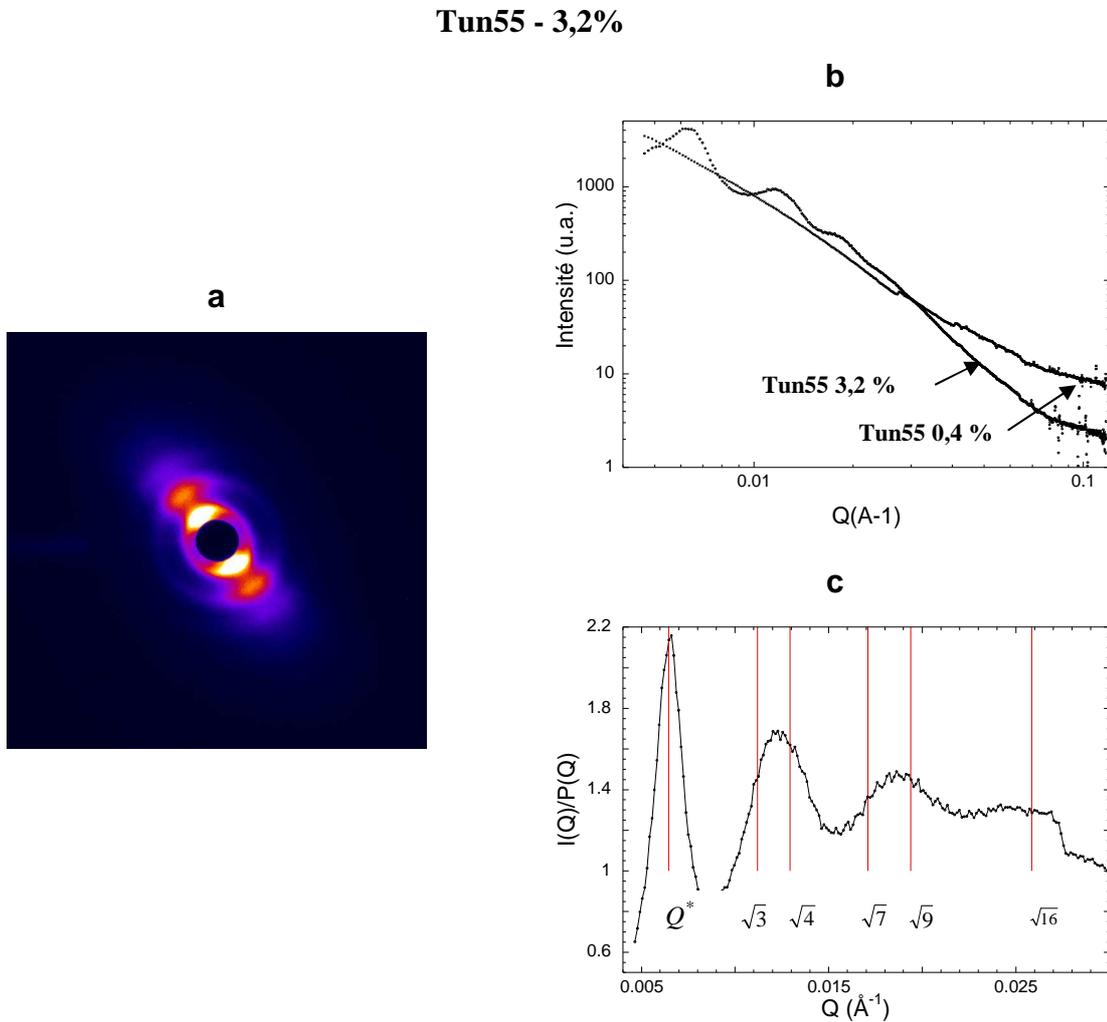


Figure IV-25 : Clichés de SAXS et profils (log-log) correspondants, obtenus pour des phases gels anisotropes de whiskers de cellulose de coton Cot45 (a) et Cot54 (b), d'Avicel Avi72 (c).



**Figure IV-26 :** a) Clichés de SAXS obtenus pour la phase gel anisotrope de whiskers de cellulose de tunicine Tun55 à 3,2 %. b) Profil (log-log) correspondant à la suspension Tun55 à 3,2 % et d'une suspension Tun55 à 0,4 %. c) Profil linéaire correspondant au rapport du profil de la suspension Tun55 à 3,2 % par celui de la suspension Tun55 à 0,4 %. Les droites verticales correspondent aux positions des pics que l'on devrait obtenir pour une structure hexagonale.

A partir de la distance entre les objets déterminée par SAXS, on peut calculer une largeur moyenne,  $l$ , des whiskers pour chaque suspension (Equation IV-1). Les résultats sont donnés dans le tableau IV-2.

Les valeurs calculées de la largeur des whiskers pour les suspensions de whiskers de coton et de tunicine correspondent approximativement à celles déterminées dans le chapitre III en SAXS sur les suspensions isotropes. Par contre ce n'est pas le cas des whiskers

d'Avicel pour lesquels on trouve une largeur deux fois moins grande. Il faut cependant noter que cette évaluation reste très approximative.

**Tableau IV-1 : Largeur moyenne  $l$  des whiskers de cellulose calculée selon l'équation IV-I, à partir de la concentration des suspensions étudiées et de la distance moyenne  $d$  entre les whiskers déterminée sur les profils des clichés SAXS.  $l_{saxs}$  correspond à la largeur déterminé par SAXS sur des suspensions diluées et isotropes.**

| Echantillon             | Cot45      | Cot54       | Avi72     | Tun55     |
|-------------------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| $C_t$ (%) [ $\Phi$ (%)] | 14,0 [9,2] | 16,0 [10,5] | 5,1 [3,4] | 3,2 [2,1] |
| $d$ (nm)                | 39         | 33          | 32        | 104       |
| $l$ (nm)                | 12         | 11          | 6         | 15        |
| $l_{saxs}$ (nm)         | 16,6       |             | 12        | 18,6      |

### 3. Conclusion

Les suspensions préparées à partir de whiskers de coton, d'Avicel ou de tunicine présentent dans le domaine de coexistence une phase anisotrope, ou deux dans le cas de la suspension Tun55, qui donne des textures typiques d'une organisation cholestérique. Cette texture dépend de plusieurs paramètres : la concentration, la température, le temps, les parois du capillaire, les dimensions du capillaire.

Pour les suspensions de whiskers de coton, dans le cas de la structure cholestérique, la présence des défauts a permis de montrer que la polarité de type chimique des whiskers n'a aucune influence sur leur alignement.

Dans le domaine de coexistence, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir deux phases anisotropes : soit bien séparées comme dans le cas de Tun55, soit sous forme d'une phase anisotrope contenant des germes eux-mêmes anisotropes.

Les phases gels biréfringentes de whiskers de coton et d'Avicel présentent un ordre de type nématique. Celle de whiskers de tunicine semblerait plutôt hexagonale ou lamellaire.

A partir de la distance  $d$  entre les whiskers obtenue par SAXS, il est possible d'estimer la largeur des whiskers.

## C. Analyse quantitative de l'influence de la morphologie des whiskers sur l'auto-organisation

Afin de mieux comprendre l'influence de la morphologie des whiskers sur l'auto-organisation et de définir les limites d'obtention de phases organisées, nous avons dans un premier temps établi les diagrammes de phases. Dans un deuxième temps, nous avons suivi pour les suspensions de whiskers de coton la variation du pas en fonction de la concentration.

### 1. Influence de la morphologie sur la séparation de phase

La proportion de phase anisotrope a été mesurée en fonction de la concentration pour les suspensions Cot45, Cot54, Cot63, Cot72, Avi72, Tun55 et Tun85. Les diagrammes de phase correspondants sont présentés sur la figure IV-27.

Comme prédit par la théorie d'Onsager, pour toutes ces suspensions, il apparaît trois domaines différents délimités par deux concentrations critiques. Pour des concentrations inférieures à  $^*C_i$ , il n'existe qu'une seule phase totalement isotrope. Pour des concentrations situées dans le domaine de coexistence des deux phases, entre  $^*C_i$  et  $^*C_a$ , on constate que la fraction volumique ( $\phi_a$ ) de phase anisotrope augmente linéairement avec la concentration totale ( $C_t$ ) jusqu'à  $^*C_a$ . Il ne reste alors plus qu'une seule phase anisotrope.

Il faut noter que les diagrammes de phase de Cot45 et Avi72 ne sont pas complets. Il est impossible d'obtenir des séparations de phases jusqu'à la concentration critique  $^*C_a$ . Pour des concentrations supérieures à 10 % dans le cas de Cot45 et de 3 % pour Avi72, le système devient trop visqueux et ne se sépare plus. Cependant, nous avons prolongé les droites de coexistence correspondant à ces systèmes par des pointillés.

Pour chaque suspension, les concentrations critiques ne sont pas les mêmes. Le tableau IV-3 regroupe les valeurs des concentrations critiques et les caractéristiques morphologiques des whiskers dans chaque suspension.

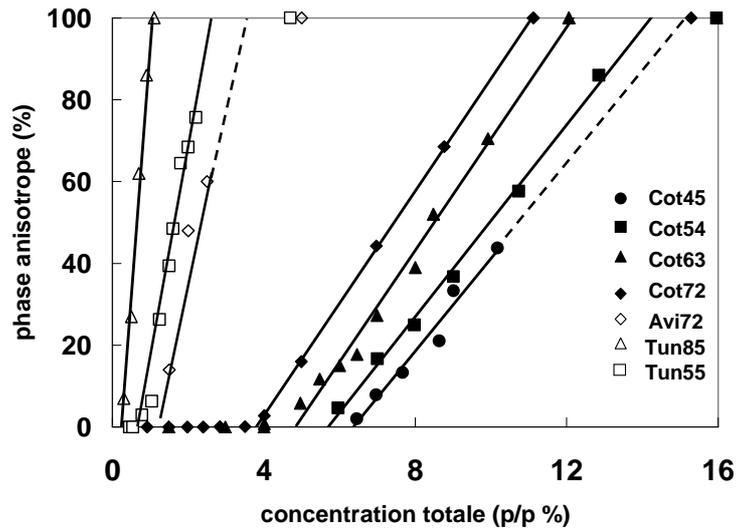


Figure IV-27 : Diagrammes de phase des suspensions aqueuses Cot45, Cot54, Cot63, et Cot72.

Tableau IV-2 : Caractéristiques morphologiques des whiskers et concentrations critiques  $C_i$  et  $C_a$  pour les suspensions aqueuses Cot45, Cot54, Cot63, et Cot72.

|                              | Cot45     | Cot54      | Cot63      | Cot72      | Avi72     | Tun55     | Tun85     |
|------------------------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Longueur MET (nm)            | 141       | 131        | 128        | 105        | 105       | 1073      | 750       |
| Largeur (SAXS)(nm)           | 16,6      | –          | –          | 16,0       | 12,2      | 18,6      | –         |
| L/l                          | 8         | –          | –          | 7          | 9         | 56        | –         |
| charge/nm <sup>2</sup>       | 0,25      | –          | –          | 0,41       | 0,32      | 0,28      | –         |
| $C_i$ (wt%) [ $\phi_i$ (v%)] | 6,3 [4,2] | 5,7 [3,8]  | 4,8 [3,2]  | 3,8 [2,5]  | 1,2 [0,8] | 0,7 [0,5] | 0,3 [0,2] |
| $C_a$ (wt%) [ $\phi_a$ (v%)] | –         | 14,3 [9,9] | 12,1 [8,3] | 11,1 [7,6] | –         | 2,6 [1,7] | 1,1 [0,7] |

Nous avons vu au chapitre III que le facteur de forme des suspensions de whiskers de tunicine est plus grand que celui des whiskers d'Avicel, lui-même plus grand que celui des whiskers de coton. L'apparition de la phase anisotrope ( $C_i$ ) varie globalement comme l'inverse du facteur de forme. Cependant pour chacun des systèmes, le taux de charge joue un rôle important. (Figure IV-27). Ces résultats sont qualitativement en accord avec le modèle d'Onsager.

Cette constatation est aussi valable pour les deux suspensions de tunicine. En effet, la suspension Tun55 pour laquelle le facteur de forme est plus grand, mais aussi dont la charge est moins importante que Tun85, conduit à des concentrations critiques plus élevées.

Dans le cas des suspensions de whiskers de coton, la charge est plus importante pour les whiskers les plus courts. Ceci induit un diamètre effectif plus important. La compétition

entre ces deux effets antagonistes conduit à une apparition de la phase anisotrope pour des concentrations critiques plus faibles dans le cas des whiskers les plus courts. Dong *et al.* [1996] ont déjà montré ce phénomène pour des whiskers de cellulose de plus en plus courts et de plus en plus chargés préparés en augmentant le temps de l'hydrolyse.

## 2. Influence de la morphologie des whiskers sur le pas

Pour les suspensions Cot45, Cot63 et Cot72, le pas a été mesuré en fonction de la concentration. Cette mesure a été effectuée sur des micrographies de MOLP de suspensions dans des capillaires, à des concentrations où on reconnaît la phase anisotrope cholestérique par l'existence de fingerprints. Elle doit aussi être effectuée loin du cœur des défauts. La distance qui sépare deux bandes lumineuses (ou sombres) identiques représente le demi-pas de l'hélice. Les mesures de pas sont sensibles au fait que l'arrangement cholestérique peut être oblique (l'axe cholestérique n'est pas vraiment perpendiculaire à l'axe optique). Elles peuvent varier jusqu'à environ 20 % dans le même échantillon. Cependant, en répétant la mesure une vingtaine de fois en divers endroits de l'échantillon, il est possible d'obtenir une valeur moyenne du pas cholestérique. On améliore la précision de cette valeur en effectuant chaque mesure sur une dizaine de bandes lumineuses, comme le montre l'exemple de la figure IV-29 d'une suspension Cot72 de concentration 10,9 % et dont le pas est égal à  $(64,68 / 10) \times 2$  soit 12,9  $\mu\text{m}$ .

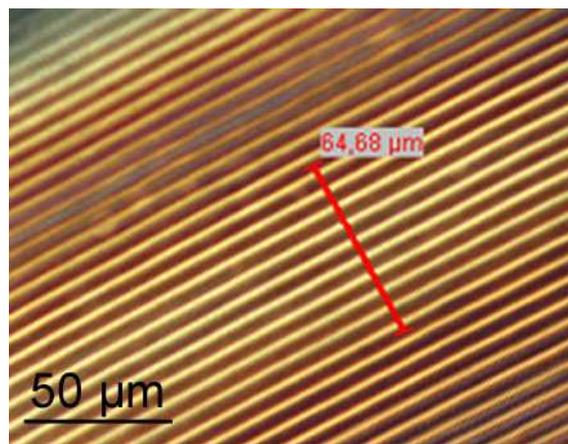


Figure IV-29 : Mesure du pas par MOLP sur une suspension Cot72 à 10,9 %.

D'après les prédictions de plusieurs théories [Straley, 1976 ; Odijk, 1987], le pas  $P$  devrait être inversement proportionnel à la concentration  $C$  :  $P \propto C^{-\nu}$  avec l'exposant  $\nu = 1$  pour des objets chiraux rigides et  $\nu = 5/3$  pour les chaînes semi-flexibles. Cependant, Pelcovits prédit une valeur de  $\nu = 2$  indépendante de la flexibilité de la chaîne [Pelcovits, 1996]. Pour nos suspensions de whiskers de coton, nous avons donc présenté les valeurs du pas en fonction de la concentration totale sous forme d'un tracé log-log, afin d'obtenir une droite dont la pente correspond à l'exposant  $-\nu$ . Les résultats pour les trois suspensions étudiées (Cot45, Cot63 et Cot72) sont résumés sur la figure IV-30. On constate que quelle que soit la suspension, le pas diminue lorsque la concentration augmente. Lorsque la concentration augmente, les interactions chirales entre les whiskers augmentent, ce qui explique la diminution du pas. Cette diminution du pas a déjà été observée pour différents systèmes de bâtons chiraux dans l'eau (virus fd, whiskers de cellulose de coton, whiskers de cellulose d'eucalyptus) [Dogic et Fraden, 2000 ; Miller *et al.*, 2002 ; Beck-Candanedo *et al.*, 2005]. Pour l'ensemble des suspensions, les valeurs minimum et maximum du pas sont d'environ 4,5 à 23  $\mu\text{m}$ .

Pour les trois suspensions étudiées, les points correspondent relativement bien à une droite de pente  $-1$  soit  $\nu = 1$ . Nos résultats sont donc en accord avec le modèle de Straley [1976] proposé pour des objets chiraux rigides. Dans la littérature, pour des suspensions d'objets colloïdaux, on trouve des valeurs de  $\nu$  variant de 0,5 à 2 et qui dépendent de la force ionique (Tableau IV-4). Il semblerait que dans le cas des virus [Dogic et Fraden, 2000], la limite de l'exposant obtenu pour des forces ioniques tendant vers 0 est de  $\nu = 1$ , ce qui est en accord avec nos observations. En revanche ce n'est pas ce qui est observé pour les whiskers de chitine, objets analogues aux whiskers de coton pour lesquels l'exposant diminue [Belamie *et al.*, 2004].

Pour une concentration totale donnée, on constate une augmentation du pas lorsque la longueur et le diamètre moyens des bâtons diminuent. Grelet et Fraden [2003] ont également observé une augmentation du pas lorsque la longueur du virus diminuait. Les résultats sont en contradiction avec le modèle de Kornyshev *et al.* [2002] qui prédit une augmentation du pas avec le carré de la longueur. Il faut noter que dans notre cas, à la fois la longueur et le taux de charge évoluent.

Pour les suspensions de whiskers de tunicine, on trouve des valeurs de pas supérieures à 100  $\mu\text{m}$  soit de 5 à 30 fois plus grandes que celles obtenues pour les suspensions de whiskers de coton. Il faut cependant noter que les distances entre les bâtons sont beaucoup plus importantes dans le cas du tunicier dont le facteur de forme est le plus élevée.

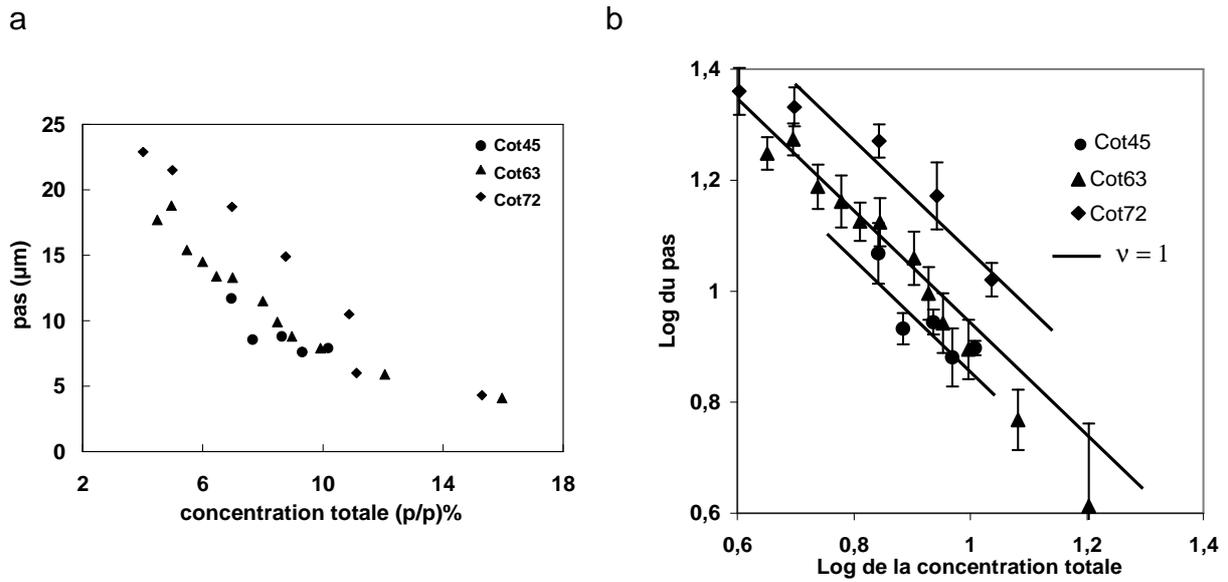


Figure IV-30 : (a) Pas en fonction de la concentration pour les suspensions aqueuses de whiskers de coton Cot45, Cot63 et Cot72. (b) Tracé log-log.

Tableau IV-3 : Valeur de  $\nu$  pour différents types de suspensions d'objets colloïdaux.

| Référence                     | Type d'objets | Force ionique (mM) | $\nu$ |
|-------------------------------|---------------|--------------------|-------|
| Belamie <i>et al.</i> [2004]  | chitine       | 0,01               | 0,3   |
|                               |               | 5                  | 1     |
| Senechal <i>et al.</i> [1980] | RNA           | Eau distillée      | 0,5   |
| Jizuka <i>et al.</i> [1969]   | RNA           | 100                | 1,1   |
| Dogic et Fraden [2000]        | Virus fd      | 4                  | 1,09  |
|                               |               | 5                  | 1,41  |
|                               |               | 8                  | 1,36  |
|                               |               | 13                 | 1,44  |
|                               |               | 15                 | 1,47  |
|                               |               | 68                 | 1,65  |
| Grelet et Fraden [2003]       | Virus fd      | 60                 | 1,45  |
| DuPre <i>et al.</i> [1975]    | PBLG          |                    | 2     |

### 3. Conclusion

L'auto-organisation des suspensions aqueuses de whiskers de cellulose de coton, d'Avicel et de tunicine a été caractérisée par l'établissement du diagramme de phase et, dans la mesure du possible, par la détermination du pas par MOLP. Les résultats montrent que les concentrations critiques dépendent fortement des dimensions des whiskers, du taux de charge et de la polydispersité [Dong *et al.*, 1998].

Nous avons montré pour les suspensions de whiskers de coton, une variation du pas en  $C^{-1}$  qui va dans le sens d'une description des whiskers comme des objets chiraux rigides.

Les résultats de cette étude de suspensions aqueuses de whiskers de cellulose seront comparés à ceux obtenus lorsque les mêmes whiskers sont dispersés dans des solvants organiques et y sont stabilisés stériquement.

# **Chapitre V**

## **Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans les solvants organiques**



Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'auto-organisation de différents types de whiskers en suspension dans plusieurs solvants organiques. La première partie est consacrée aux whiskers de coton dans le cyclohexane et en particulier à l'influence de leur morphologie. La seconde partie détaillera l'influence du solvant sur l'auto-organisation des whiskers de coton et la troisième partie s'intéressera aux suspensions de whiskers d'Avicel et de tunicine.

## A. Auto-organisation des whiskers de coton dans le cyclohexane

Les whiskers de coton dispersés dans les solvants organiques en présence d'un tensioactif (le BNA) présentent les propriétés colloïdales des systèmes obtenus en phase aqueuse, en particulier la biréfringence. Cependant, la stabilité est ici assurée par des répulsions de type stérique [Heux *et al.*, 2000].

### 1. Adsorption du tensioactif

Pour disperser les whiskers en suspension dans les solvants organiques, nous avons utilisé le protocole décrit dans le chapitre II-partie A, §3. Le tensioactif (le BNA) ajouté à la suspension aqueuse se présente sous sa forme anionique. Il s'adsorbe à la surface des whiskers et les rend hydrophobes. Il peut paraître surprenant qu'un tensioactif anionique vienne s'adsorber sur des whiskers de cellulose eux-mêmes chargés négativement. Cependant, les groupements phosphates de charges négatives du tensioactif sont connus pour être susceptibles d'interagir avec de nombreuses surfaces. La nature de l'interaction entre la tête polaire du tensioactif et la surface de la cellulose n'est toutefois pas encore élucidée.

#### 1.1. Détermination des proportions de BNA et de cellulose par UV-visible

Les quatre échantillons de whiskers de coton, Cot45, Cot54, Cot63 et Cot72, sont dispersés dans le cyclohexane en présence de BNA, comme décrit dans le chapitre II. Ces suspensions seront appelées par la suite **Cot45c**, **Cot54c**, **Cot63c** et **Cot72c**. La détermination de la quantité de BNA et de cellulose permet de convertir les concentrations critiques  $^*C_i$  et  $^*C_a$  en fractions volumiques  $^*\phi_i$  et  $^*\phi_a$ . Afin de déterminer la quantité de BNA adsorbée sur la cellulose, nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible décrite dans le chapitre "Matériel et Méthodes".

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V-1.

**Tableau V-1 : Proportions de BNA et de cellulose exprimées en poids ( $P_{BNA}$  et  $P_{Cc}$ ) et en volume ( $\Phi_{BNA}$  et  $\Phi_{Cc}$ ) pour les suspensions de coton dans le cyclohexane.**

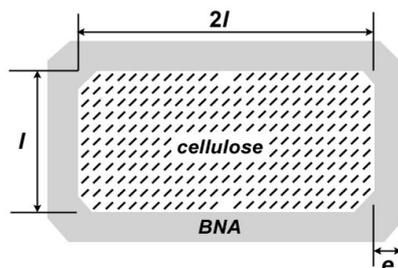
| Echantillon | $P_{BNA}$ (p/p%) [ $\Phi_{BNA}$ (v/v%)] | $P_{Cc}$ (p/p%) [ $\Phi_{Cc}$ (v/v%)] |
|-------------|---|---------------------------------------|
| Cot45c      | 61 ± 3 [72]                             | 39 ± 3 [28]                           |
| Cot54c      | 44 ± 3 [57]                             | 56 ± 3 [43]                           |
| Cot63c      | 45 ± 3 [57]                             | 55 ± 3 [43]                           |
| Cot72c      | 49 ± 3 [61]                             | 51 ± 3 [39]                           |

Les proportions de BNA et de cellulose sont approximativement les mêmes pour Cot54c, Cot63c, Cot72c. Par contre, pour la suspension Cot45c, la fraction de BNA est plus importante. On peut supposer que le tensioactif sous sa forme anionique va de façon plus importante s'adsorber sur des whiskers moins chargés par les groupements sulfates négatifs.

Afin de vérifier si la proportion de BNA mesurée par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible correspond uniquement à du BNA adsorbé ou s'il existe une fraction de BNA en solution, nous avons utilisé la méthode suivante. Une suspension de concentration connue est centrifugée à très forte vitesse (21000 tr/min) pendant 2 h. On mesure ensuite par siccité les quantités de BNA libres dans le surnageant et restant dans le culot. Le BNA libre dans le surnageant est en équilibre avec le BNA libre dans le culot. En raison de la grande quantité de suspension très concentrée nécessaire, nous n'avons réalisé que deux essais. Pour une suspension de type Cot63c à une concentration totale de 24,5 % (p/p), nous trouvons une quantité de BNA libre de 1,5 % (p/p). Pour Cot63c à 27,7 % (p/p), elle est de 1,1 % (p/p).

## 1.2. Estimation de l'épaisseur de la couche de BNA

Connaissant les proportions volumiques en BNA et en cellulose, et en considérant que les whiskers de coton sont en moyenne l'association de deux cristallites de section carrée d'épaisseur  $l$ , il est possible d'estimer l'épaisseur ( $e$ ) de la couche de tensioactif. (Figure V-1)



**Figure V-1 : Section idéalisée d'un whisker de coton entouré d'une couche de BNA.  $l$  représente l'épaisseur du whisker et  $e$  l'épaisseur de la couche de BNA.**

Si l'on considère la longueur très grande devant la largeur et l'épaisseur de la couche ( $L \gg l$ ,  $L \gg e$ ), la proportion volumique de BNA ( $\Phi_{BNA_t}$ ) adsorbé par rapport à celle de cellulose peut s'exprimer en fonction des caractéristiques géométriques  $l$  et  $e$ . On obtient alors l'équation suivante :

$$\frac{\phi_{BNA_a}}{\phi_{C_c}} = \frac{2e(l+e)}{l^2} \quad \text{Eq.V-6}$$

qui conduit à une équation du second degré, à partir de laquelle, pour une suspension donnée de  $\Phi_{BNA_a}$ ,  $\Phi_{C_c}$  et de largeur  $l$  de whiskers connus, on peut déterminer l'épaisseur  $e$  de la couche de tensioactif autour des whiskers :

$$2e^2 + 2el - \frac{\phi_{BNA_a}}{\phi_{C_c}} l^2 = 0 \quad \text{Eq.V-7}$$

L'épaisseur a été déterminée en considérant, d'après les études par SAXS et cryo-MET, une largeur moyenne des whiskers de coton de 14 nm. Les résultats sont présentés dans le tableau V-2.

**Tableau V-2 : Epaisseur  $e$  de la couche de tensioactifs adsorbés à la surface de whiskers de cellulose de coton ou de tunicine et de particules de ferrofluides**

| Echantillons  | e (nm) |
|---|--------|
| Cot45c  | 4,7    |
| Cot54c, Cot63 et Cot72  | 3,0    |
| Whiskers de tunicine dispersé dans du toluène [Bonini <i>et al.</i> , 2002] | 1,5    |
| particules ferrofluides [Ponsinet <i>et al.</i> , 1993].                    | 1,6    |

On obtient une épaisseur de tensioactif autour des whiskers d'environ 3 nm pour les suspensions Cot54c, Cot63c, Cot72c et de 4,7 nm pour la suspension Cot45c. Dans les deux cas on trouve une épaisseur de l'ordre de grandeur de la longueur de la chaîne linéaire du tensioactif qui est de 1,2 nm pour la queue hydrophobe plus les 3 nm pour la tête hydrophile (cf. figure II-2). Les épaisseurs estimées sont 2 à 3 fois plus grandes que celles obtenues par SANS que l'on trouve dans la littérature. Bonini *et al.* [2002] ont déterminé une épaisseur de la couche de tensioactif de 1,5 nm, autour de whiskers de tunicine dispersés dans du toluène. Il est aussi intéressant de noter que l'épaisseur de la couche de ce même tensioactif adsorbée à

la surface de particules ferrofluides sphériques est de 1,6 nm [Ponsinet *et al.*, 1993]. Les valeurs que nous obtenons dépendent de la taille estimée des objets et sont donc à considérer avec précaution. On peut cependant supposer dans le cas des suspensions Cot54c, Cot63c, Cot72c où l'épaisseur est de 3 nm, que le tensioactif n'est pas dans sa conformation étendue mais plutôt sous une forme repliée, la partie hydrophile s'adsorbant à plat sur la surface des whiskers.

## 2. Séparation de phase et textures

Dans cette partie, nous présentons une étude détaillée de la séparation de phase pour les suspensions de whiskers de coton Cot45c, Cot54c, Cot63c et Cot72c. Elles sont concentrées par centrifugation puis diluées avec du cyclohexane afin d'obtenir une gamme de concentrations couvrant les trois domaines prédits par Onsager. Comme pour les suspensions dans l'eau, nous avons suivi l'évolution des capillaires correspondant à chaque concentration par microscopie optique en lumière polarisée.

### 2.1. Evolution des suspensions au cours du temps

Pour le cot45c, toutes les dilutions réalisées ne donnent aucune séparation de phase. Les suspensions deviennent de plus en plus visqueuses lorsque l'on augmente la concentration. Pour toute la gamme de concentration (de 17 à 31 % (p/p)), lorsqu'on les laisse au repos, les suspensions se figent et donnent un gel qui ne coule pas. Par contre, lorsqu'on agite vigoureusement, ce gel se "casse" et la suspension coule de nouveau. Cela nous laisse supposer que l'on a à faire à un gel rhéofluidifiant et thixotrope. Pour des concentrations inférieures à 22 % (p/p), les suspensions sont optiquement isotropes. Pour des concentrations supérieures à 22 % (p/p), les suspensions sont optiquement anisotropes avec une biréfringence qui devient de plus en plus intense lorsque la concentration totale augmente. La figure V-2 présente la texture de cette phase anisotrope.

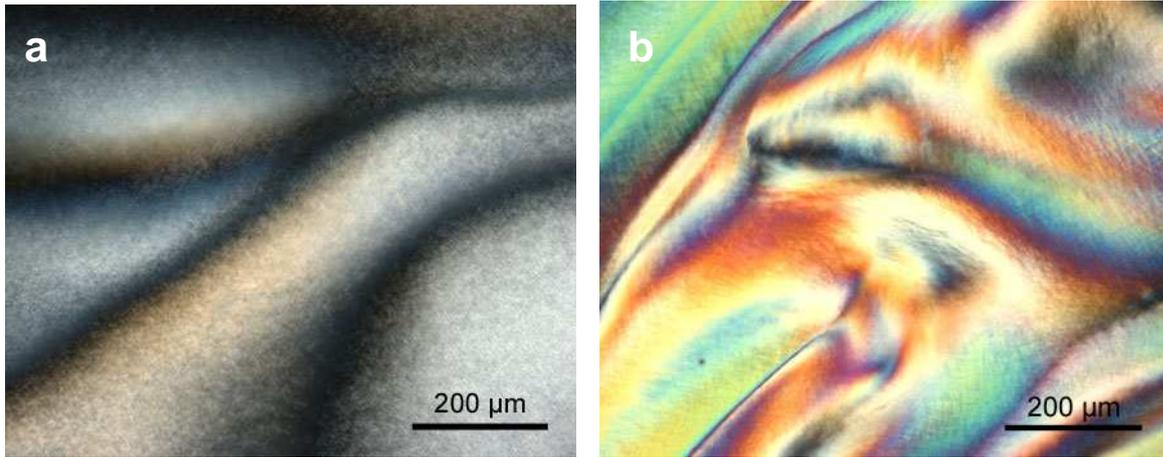


Figure V-2 : Images de MOLP d'une phase gel biréfringente de Cot45c à une concentration totale de a) 26,3 % (p/p), b) 30,8 % (p/p).

Comme pour les suspensions dans l'eau, les suspensions Cot54c, Cot63c et Cot72c présentent une séparation de phase au-dessus d'une concentration critique avec une limite bien définie (Figure V-3). Quelques heures après la préparation, on observe une séparation de phase par nucléation et croissance qui se fait beaucoup plus rapidement que dans l'eau. En revanche, plus la concentration totale augmente plus la séparation est lente. Les échantillons sont donc laissés une semaine au repos afin de s'assurer qu'ils ont tous atteint un équilibre au-delà duquel ils n'évoluent plus.

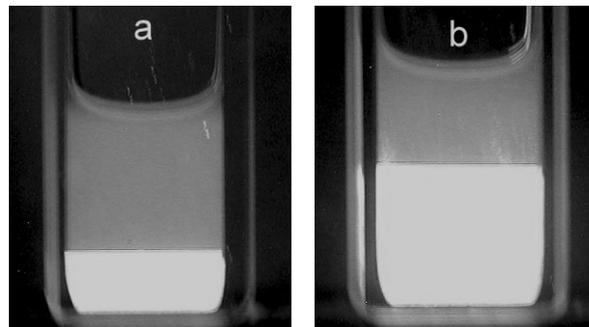


Figure V-3 : Observation entre polariseurs croisés de la séparation de phase d'une suspension Cot54c dans des cuvettes en quartz à une concentration de : a) 19,8 % (p/p), b) 25 % (p/p).

Comme dans l'eau, en dessous d'une première concentration critique  $*C_i$ , la suspension est isotrope. Au-dessus de  $*C_i$  une seconde phase se forme. La phase supérieure, ne présentant aucune biréfringence, est isotrope. Par contre, la phase inférieure est anisotrope (Figure V-3). Lorsque la concentration augmente, la proportion de phase anisotrope augmente. Au-dessus de la seconde concentration critique, notée  $*C_a$ , la suspension est entièrement anisotrope. La figure V-4 montre des exemples de micrographies en lumière polarisée de phases anisotropes,

dans les suspensions Cot54c à 31 % (p/p), Cot63c à 38,7 % (p/p) et Cot72c à 27 % (p/p). Pour les trois suspensions, les phases anisotropes présentent des propriétés optiques caractéristiques des cristaux liquides cholestériques. A fort grossissement, on reconnaît les "fingerprints" (Figure V-5). Les interactions chirales ne sont donc pas écartées par la couche stérique de tensioactifs. Ces observations renforcent l'idée que l'organisation hélicoïdale des whiskers serait la conséquence d'une asymétrie géométrique des bâtons [Heux *et al.*, 2000].

Comme pour les suspensions aqueuses de whiskers de coton (cf chapitre IV), la texture en "fingerprints" n'est pas présente dans toute la préparation. On observe des domaines d'extinctions plus ou moins étendus. Néanmoins, il semble que les textures uniformes ou planaires soient beaucoup moins présentes dans les suspensions de whiskers en solvant organique. Ceci pourrait être lié aux conditions d'ancrage des whiskers sur les parois en verre du capillaire. En effet, en l'absence de tensioactif, les whiskers étant polaires vont s'orienter préférentiellement parallèlement aux parois étant elles-mêmes polaires. En revanche, en solvant organique, la polarité des whiskers est écartée par la présence de tensioactif adsorbé autour des whiskers, ce qui favoriserait une orientation plus aléatoire par rapport aux parois du capillaire et donc la texture en "fingerprints".

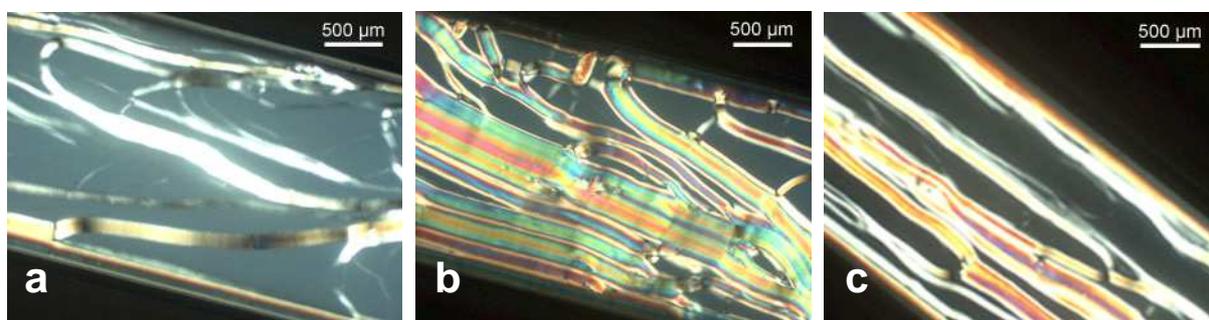


Figure V-4 : Images de MOLP d'une texture chirale nématique d'une phase anisotrope pour les suspensions a) Cot54c à 31 %(p/p), b) Cot63c à 38,7 %(p/p) et c) Cot72c à 27 %(p/p).



Figure V-5 : Images de MOLP des fingerprints des phases anisotropes des suspensions : a) Cot54c à 31 %(p/p), b) Cot63c à 38,7 %(p/p) et c) Cot72c à 27 % (p/p).

## 2.2. Les défauts de la texture cholestérique

On retrouve des défauts de dislocations du même type que ceux obtenus pour les suspensions dans l'eau (Figure V-6). Cela montre qu'en présence de tensioactif, on a toujours une distribution non polaire des whiskers dans l'organisation cholestérique.

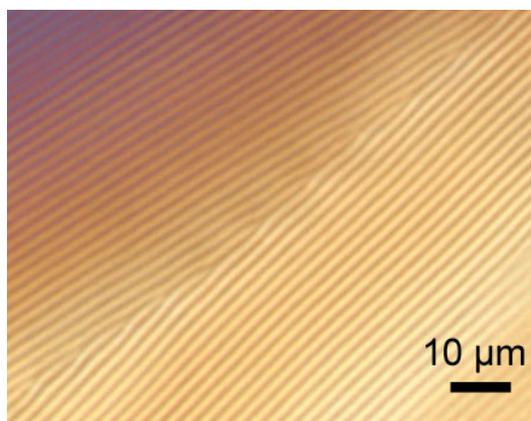


Figure V-6 : Image de MOLP d'une phase cholestérique de la suspension Cot54 à 29 % (p/p) dans le cyclohexane présentant une texture homéotrope qui contient des défauts de dislocations.

## 2.3. Caractérisation de la phase anisotrope par SAXS

### 2.3.1. Dans le domaine de coexistence

L'étude SAXS de la phase anisotrope cholestérique d'une suspension Cot72 à 34,4 % (p/p), de texture majoritairement planaire donne, comme dans l'eau, un cliché isotrope (Figure V-7a). Contrairement à la suspension dans l'eau, le profil équatorial correspondant à ce cliché ne contient pas de pics de corrélation permettant d'estimer la distance entre les whiskers (Figure V-7b). On peut cependant évaluer la position de  $Q^*$  à laquelle on attend ce pic. Pour cela, on considère le cas simplifié d'objets à section carrée. D'après la largeur moyenne ( $l=12$  nm) et la fraction volumique en cellulose ( $\Phi = 0,108$ ) on trouve pour cette suspension :

$$d = \frac{l}{\sqrt{\phi}} = 37 \text{ nm et } Q^* = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} \quad \text{Eq V-1}$$

La valeur de  $Q^*$  à laquelle on attend un signal fait pourtant partie de la gamme de mesure. Il n'y a donc a priori pas de distance caractéristique entre les whiskers mesurable par SAXS. Dans l'eau, les concentrations critiques  $C_a^*$  sont plus faibles et il est plus facile de distinguer facteur de structure (interactions et distance entre whiskers) et facteur de forme (taille et forme des bâtons). Dans le cyclohexane, les concentrations critiques sont élevées et les distances deviennent proches de la taille caractéristique des whiskers.

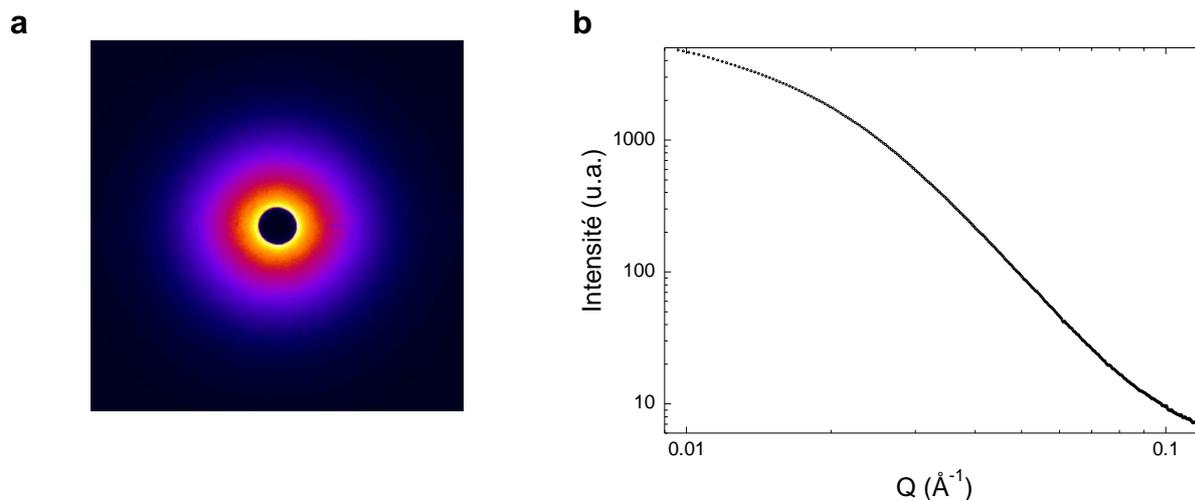


Figure V-7 : a) Cliché de SAXS de la texture majoritairement plane de la phase anisotrope d'une suspension Cot72 à 34,4 % (p/p) et b) profil équatorial correspondant.

### 2.3.2. Cas de la phase gel

La figure V-8a présente le cliché SAXS d'une phase gel biréfringente Cot45 à 28,0 % (p/p). Ce cliché laisse apparaître une légère anisotropie qui traduit une orientation de la structure lors du remplissage du capillaire. D'après l'équation V-1, la fraction volumique en cellulose étant de 0,065 et la largeur moyenne prise égale à 12 nm on attend un pic à  $d=47$  nm, soit  $Q = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Cependant, pour les mêmes raisons que l'exemple précédent, le profil dans la direction de l'anisotropie du cliché (Figure V-8b) ne contient pas de pic de corrélation.

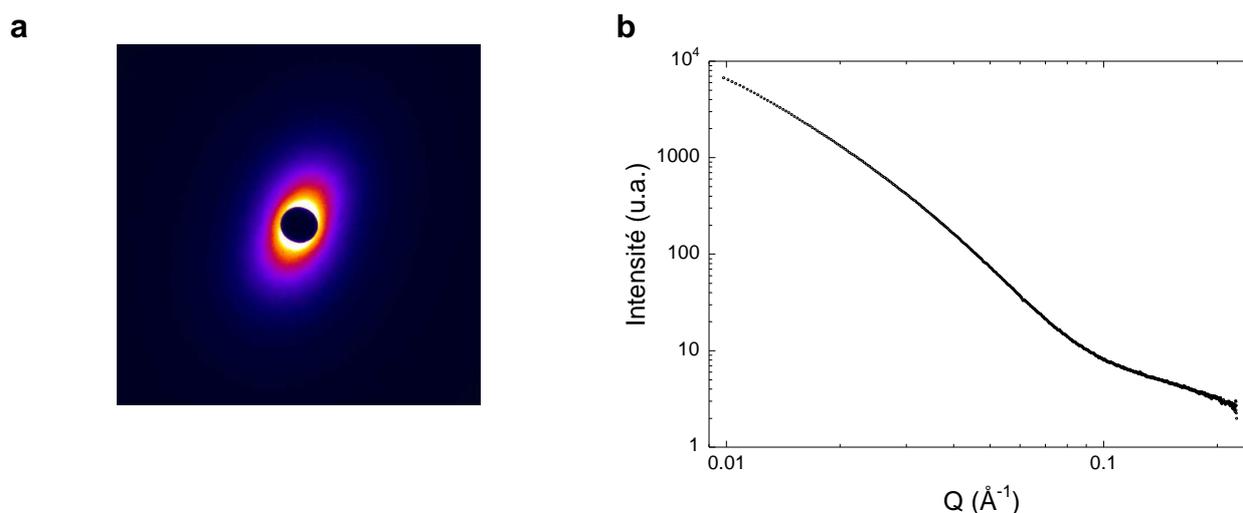
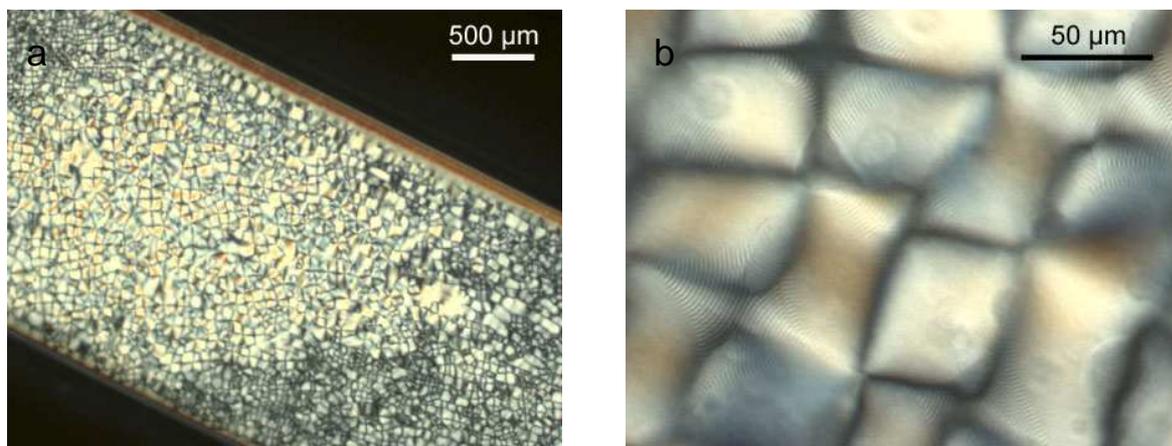


Figure V-8 : a) Cliché de SAXS de la texture biréfringente de la phase gel d'une suspension Cot45 à 28,0 % (p/p) et b) profil dans la direction de l'anisotropie du cliché.

### 3. Evolution de la phase anisotrope avec la température

Nous avons suivi l'évolution des capillaires au cours du temps pour toutes les suspensions. La texture de la phase anisotrope évolue peu. On observe toujours la présence de fingerprints pour les suspensions Cot54c, Cot63c et Cot72c et une phase anisotrope biréfringente pour la suspension Cot45c. Lorsque les capillaires des suspensions Cot54c, Cot63c et Cot72c sont mis à l'étuve à 60°C, une texture polygonale apparaît au bout d'une journée. Elle s'étend à tout le capillaire en une semaine environ (Figure V-9). Comme dans l'eau, on trouve un pas toujours plus petit dans la texture polygonale par rapport à la texture homéotrope. Pour une concentration de 24,5 % (p/p) d'une suspension Cot63c, le pas mesuré dans la texture homéotrope est de 5,6  $\mu\text{m}$  alors qu'il est de 2,7  $\mu\text{m}$  dans la texture polygonale. Aucune évolution n'est observée pour Cot45c.



**Figure V-9 : Texture de champs polygonaux développée dans une texture à la fois homéotrope et planaire de Cot63c à une concentration totale de 24,5 % (p/p), après plusieurs jours à 60°C : a) vue générale ; b) fingerprints vus à fort grossissement.**

## 4. Analyse quantitative de l'influence de la morphologie des whiskers de coton sur l'auto-organisation

### 4.1. Diagramme de phase

#### 4.1.1. Influence de la morphologie sur la séparation de phase

Les diagrammes de phase des suspensions Cot54c, Cot63c, et Cot72c sont présentés sur la figure V-10.

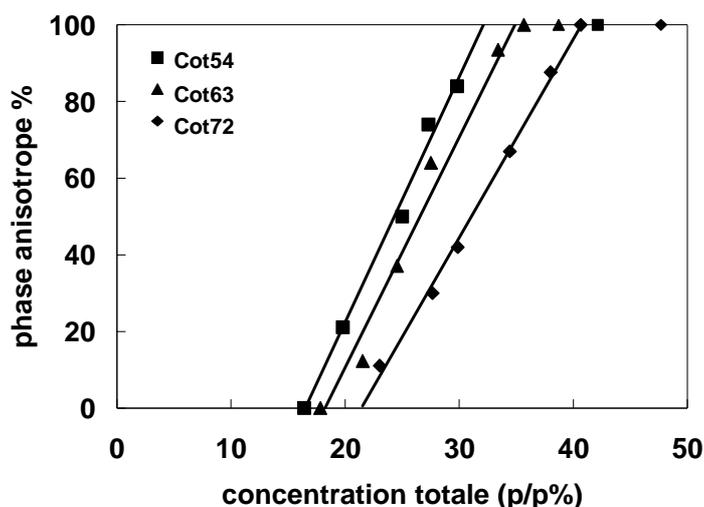


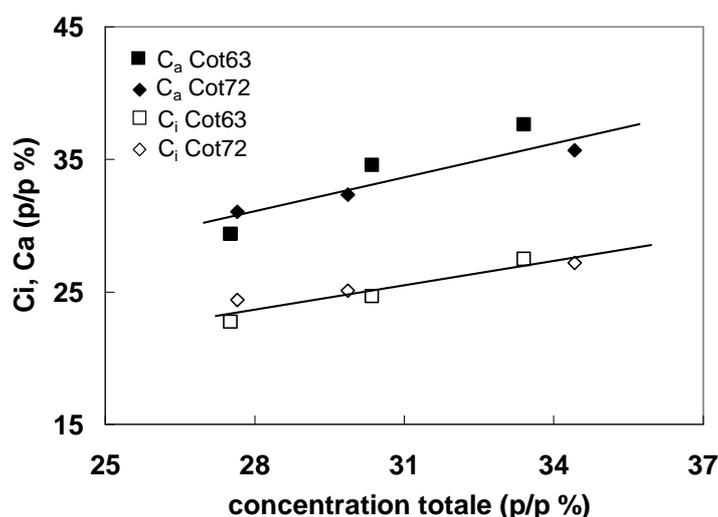
Figure V-10 : Diagramme de phase pour des suspensions de whiskers de cellulose de coton dans le cyclohexane.

Comme pour les suspensions dans l'eau, nous retrouvons les trois domaines prédits par Onsager, délimités par deux concentrations critiques. Entre ces deux limites, la fraction volumique ( $\phi_a$ ) de phase anisotrope varie linéairement en fonction de la concentration totale ( $C_t$ ). Nous constatons que pour chaque suspension, les concentrations critiques ne sont pas les mêmes. Contrairement aux suspensions aqueuses, on observe l'apparition de la phase anisotrope à des concentrations critiques plus faibles pour les suspensions de whiskers ayant le facteur de forme le plus élevé. Ceci est en accord qualitativement avec la théorie d'Onsager. Il est à noter que l'épaisseur de la couche de tensioactif pour ces trois suspensions est approximativement la même (environ 3 nm). Les valeurs de ces limites sont répertoriées pour chaque suspension dans le tableau V-3.

**Tableau V-3: Concentrations critiques  $*C_i$  et  $*C_a$  et fractions volumiques critiques  $*\phi_i$  et  $*\phi_a$  pour les suspensions en solvants organiques Cot54c, Cot63c, Cot72c. Les fractions volumiques sont calculées en tenant compte des proportions respectives de tensioactif et de cellulose.**

| Echantillon | $*C_i$ (p/p %) [ $*\phi_i$ (v/v %)] | $*C_a$ (p/p %) [ $*\phi_a$ (v/v %)] |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Cot54c      | 16,3 [11,6]                         | 32,1 [24,0]                         |
| Cot63c      | 18,1 [13,0]                         | 34,9 [27,0]                         |
| Cot72c      | 21,3 [15,7]                         | 40,8 [32,2]                         |

Dans le domaine biphasique, pour Cot72 et Cot63, les concentrations totales  $C_i$  et  $C_a$  des phases isotrope et anisotrope ont été déterminées en fonction de la concentration totale  $C_t$  de la suspension après la séparation (Figure V-11).



**Figure V-11 : Concentration en whiskers de cellulose de coton dans la phase isotrope ( $C_i$ ) et dans la phase anisotrope ( $C_a$ ) en fonction de la concentration totale de la suspension.**

Dans la région biphasique, les concentrations des phases isotropes et anisotropes  $C_i$  et  $C_a$ , augmentent légèrement et linéairement avec  $C_t$ . Pour une concentration totale donnée,  $C_a$  est toujours supérieure à  $C_i$ , conformément à ce qui est prédit par la théorie et observés pour le même type de suspension en milieu aqueux [Dong *et al.*, 1996 ; Miller et Donald, 2002]. Buning et Lekkerkerker [1993] ont montré pour des particules de bohémite stabilisées stériquement et polydisperses, que les concentrations des particules dans le domaine de coexistence déterminées expérimentalement sont en bon accord avec le modèle d'Onsager

étendu à des systèmes bidisperses. Dans cette configuration, il est prédit que la concentration de chacune des phases va augmenter avec la concentration totale. Les particules de tels systèmes se fractionnent, les plus longues se retrouvant préférentiellement dans la phase anisotrope.

#### 4.1.2. Analyse quantitative de la séparation de phase

Connaissant les caractéristiques géométriques des whiskers de coton dans chaque suspension, il est possible de calculer les concentrations critiques à partir du modèle d'Onsager (chapitre I, partie B, §2, équation I-1). Les résultats sont présentés dans le tableau V-4. Pour les calculs, on considère une section circulaire des whiskers de diamètre moyen  $d_{moy} = d + 2e$ .  $d$  est pris égal à 12 nm, ce qui correspond approximativement au diamètre moyen des whiskers obtenu en SAXS dans le chapitre III en considérant le modèle d'objets cylindriques.  $e$ , l'épaisseur de la couche de tensioactif est prise égale à 3 nm, soit  $d_{moy}=18$  nm.

**Tableau V-4 : Fractions volumiques critiques calculées à partir du modèle d'Onsager  $\phi_c^*$  et  $\phi_a^*$  avec  $L$  la longueur et  $D_{eff}$  le diamètre effectif des whiskers, et celles déterminées expérimentalement  $\phi_i^*$  et  $\phi_a^*$ .**

| <i>Echantillon</i> | $L_{MET}$ (nm) | $d_{moy}$ (nm) | $\phi_i^{*calc}$ | $\phi_a^{*calc}$ | $\phi_i^{*exp}$ | $\phi_a^{*exp}$ |
|--------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Cot54              | 131            | 18             | 46               | 61               | 11,6            | 24              |
| Cot63              | 128            | 18             | 47               | 63               | 13              | 27              |
| Cot72              | 105            | 18             | 57               | 77               | 15,7            | 32,2            |

Si l'on considère les caractéristiques géométriques issues du chapitre III. Les fractions volumiques prédites par le modèle d'Onsager sont très au dessus de celles qui sont mesurées. Il faut cependant noter que le facteur de forme des objets est très loin de l'approximation de cylindres infinis qui apparaît dans la théorie d'Onsager. Cependant l'évolution des valeurs expérimentales en fonction du facteur de forme est en accord qualitatif avec le modèle d'interactions de cylindres durs.

#### 4.2. Influence de la morphologie des whiskers sur le pas

La figure V-12 présente la variation du pas dans la phase chiral nématique des suspensions Cot54c, Cot63c et Cot72c en fonction de la concentration totale.

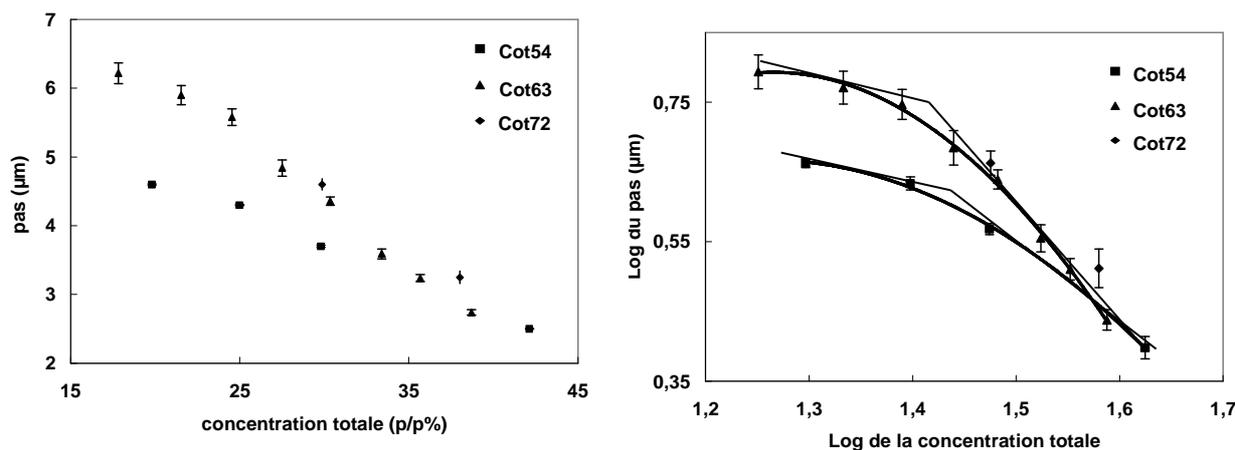


Figure V-12 : (a) Variation du pas dans la phase chiral nématique des suspensions Cot54c, Cot63c et Cot72c en fonction de la concentration totale. (b) Tracé Log-Log.

Comme pour les suspensions aqueuses, le pas diminue de ( $6 \mu\text{m}$  à  $2,5 \mu\text{m}$ ) lorsque  $C_t$  augmente. Si les interactions chirales étaient de nature moléculaire, on pourrait supposer une diminution des effets de la chiralité en raison de la présence de la couche de tensioactif adsorbée à la surface des whiskers de cellulose.

La couche de tensioactif adsorbée à la surface des whiskers permet d'obtenir des répulsions stériques à courte portée. La disparition au moins partielle des répulsions électrostatiques dans les solvants apolaires conduit à des organisations plus denses avec des objets en moyenne plus proches. On comprend alors qu'en présence de tensioactif, la force chirale augmente et permet d'obtenir des valeurs de pas plus faibles. Pour des suspensions aqueuses de virus *fd*, que les particules soit stabilisées par répulsions électrostatiques ou stériques (avec ou sans PEG greffé à la surface), aucune influence sur les valeurs de pas n'a été observée [Grelet et Fraden, 2003]. Précisons cependant que dans ce cas, le pas reste sensible à la force ionique en présence du PEG.

Contrairement aux suspensions dans l'eau, la variation du pas ne répond pas à une loi de puissance simple pour ces suspensions de whiskers en solvant organique. Le pas commence par dépendre faiblement de la concentration totale, puis à partir de concentrations supérieures à 28 % (p/p), cette dépendance augmente. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus dans l'eau et ne sont pas en accord avec les théories prédisant une loi de puissance entre le pas et la concentration (chapitre IV, partie C, §2). Pour des objets rigides et chiraux, la théorie de Straley [1976] prédit une droite de pente - 1. Si on détermine les deux pentes principales des courbes, la première pente est très faible entre -0,2 et -0,4 par rapport au modèle. Cependant,

la deuxième est plus grande entre -1,2 et -1,6 et se rapproche plus du modèle prédit par [Odiijk, 1987] pour des chaînes semi-flexibles.

Pour une concentration totale donnée, le pas  $P$  a tendance à diminuer lorsque les whiskers sont plus longs. La force chirale est donc plus importante dans le cas des bâtons les plus longs, ce que nous avons déjà constaté dans le cas des suspensions dispersées dans l'eau. Une des hypothèses déjà annoncée au chapitre précédent serait que les whiskers les plus courts aient une torsion moins marquée que celle des whiskers les plus longs.

## 5. Conclusion

Nous avons montré que comme pour les suspensions dans l'eau, les whiskers de cellulose de coton dans le cyclohexane donnent lieu à une séparation de phase avec la formation d'une phase cholestérique. Ces suspensions qui ont la propriété de s'auto-organiser ont approximativement la même quantité de tensioactif et de cellulose (45 % et 55 % respectivement).

Le tensioactif présent dans la suspension est majoritairement adsorbé à la surface des whiskers en équilibre avec une faible proportion en BNA libre. Nous avons aussi estimé l'épaisseur de la couche de tensioactif autour des whiskers. Elle est d'environ 3,0 nm pour les suspensions qui ont la propriété de s'auto-organiser et de 4,7 nm pour la suspension gel ou les whiskers sont les plus longs. Ces résultats supérieurs aux données issus de la diffusion des neutrons sont dépendants de la taille estimée des objets individuels. Il faut donc les considérer avec précautions. La détermination précise de l'épaisseur de la couche adsorbée nécessite vraisemblablement des expériences complémentaires.

D'après l'observation des fingerprints et les mesures de pas, les interactions chirales ne sont pas écrantées par la couche de tensioactifs. Au contraire, elles sont plus intenses. Il faut cependant considérer que les concentrations critiques sont plus élevées et les distances entre whiskers plus faibles.

## **B. Influence de la nature du solvant sur l'auto-organisation des whiskers de coton**

### **1. Séparation de phase et textures**

Des dispersions de Cot63 ont été préparées dans différents solvants organiques. En plus du cyclohexane, les solvants choisis pour cette étude sont le toluène et le méthylmétacrylate (MMA). Les suspensions résultantes seront appelées **Cot63t** et **Cot63m**.

Cot63t et Cot63m présentent les mêmes caractéristiques que Cot63c. Pour les concentrations appartenant au domaine de coexistence, on observe un début de séparation de phase au bout de quelques heures par nucléation et croissance. Lorsque la concentration totale augmente, la proportion de phase anisotrope augmente et la séparation de phase peut durer d'une journée à une semaine. Les capillaires sont donc laissés au repos une semaine afin que les suspensions atteignent l'équilibre.

Les figures V-13 et 14 montrent respectivement des exemples de phases anisotropes cholestériques pour les suspensions Cot63m et Cot63t. On reconnaît, à fort grossissement, les fingerprints caractéristiques qui sont d'autant plus resserrés que la concentration totale augmente.

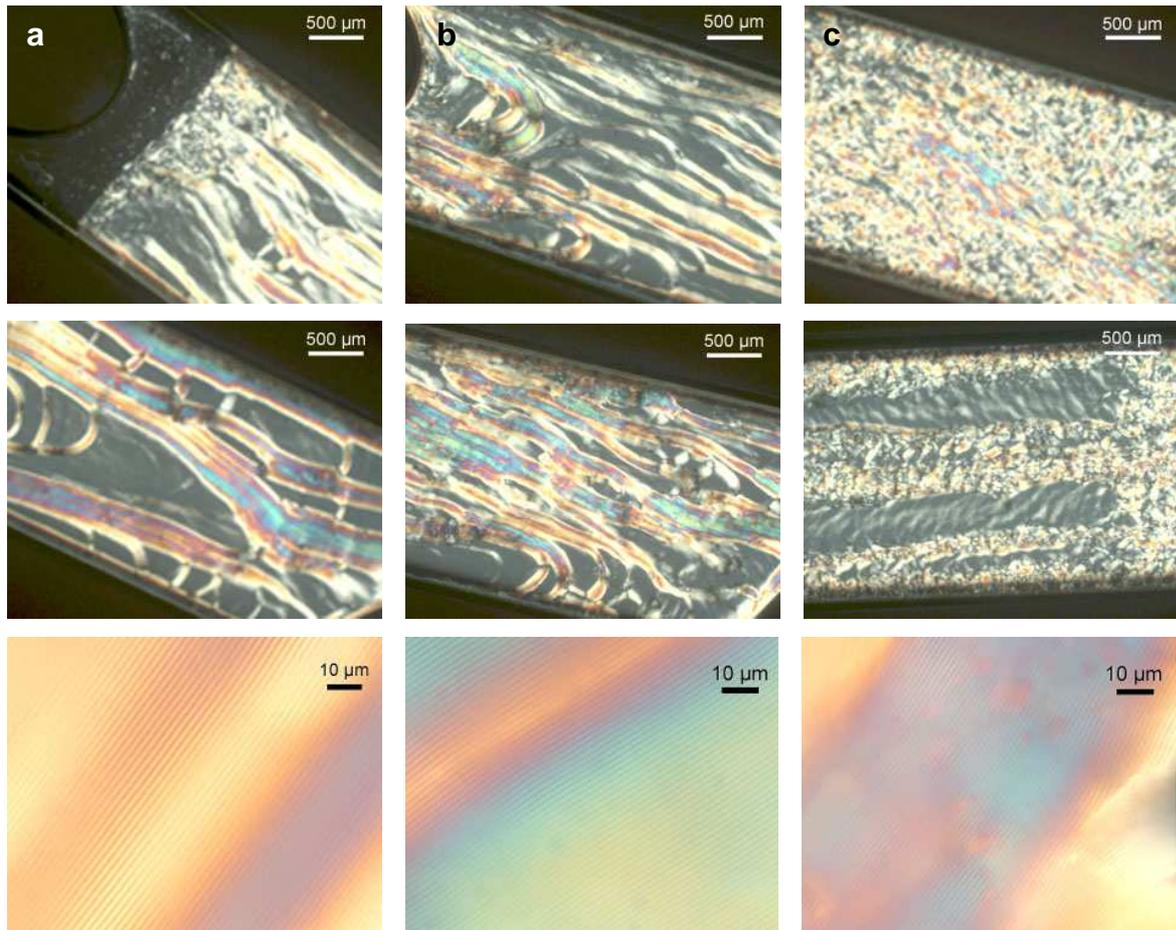


Figure V-13 : Observation par MOLP de la phase anisotrope des suspensions Cot63m à différentes concentrations: a) 26,9 % (p/p), b) 29,7 % (p/p) et c) 32,2 % (p/p). Pour chaque concentration, les photos du haut et du milieu montrent la texture cholestérique de la phase anisotrope du haut vers le bas du capillaire. Les photos du bas montrent une zone agrandie de la phase anisotrope qui présente des fingerprints.

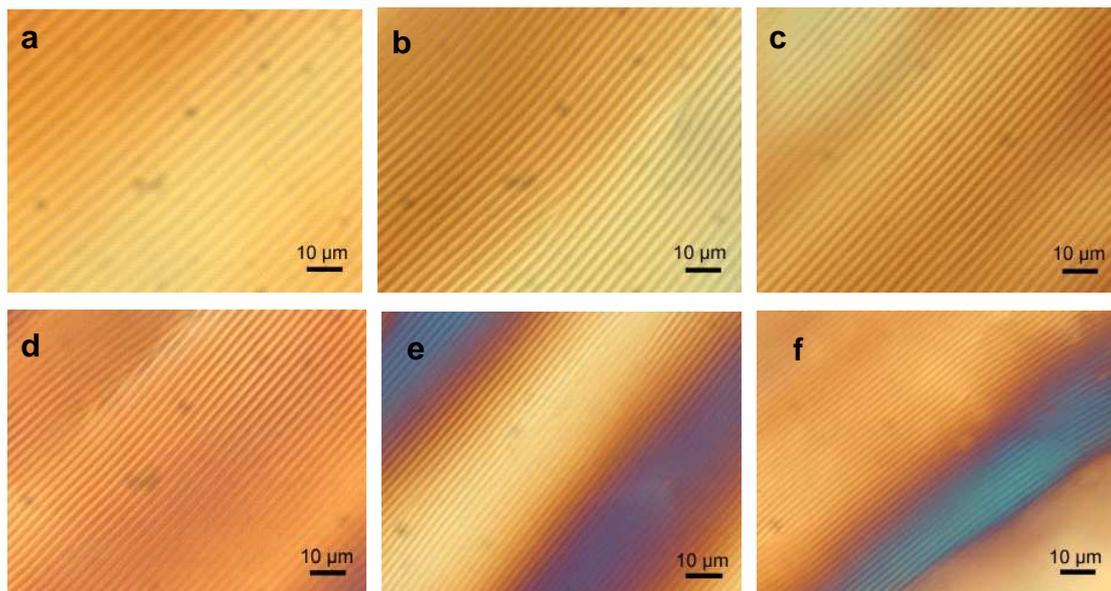


Figure V-14 : Observation par MOLP à fort grandissement des fingerprints de la phase cholestérique des suspensions Cot63t à différentes concentrations: a) 20,8 % (p/p), b) 24,9 % (p/p) c) 26,7 % (p/p), d) 28,7% (p/p) e) 31,6 % (p/p), f) 34,7 % (p/p).

## 2. Diagramme de phase

Afin d'étudier l'influence du solvant sur l'auto-organisation, la proportion de phase anisotrope en fonction de la concentration a été mesurée pour les suspensions Cot63c, Cot63t et Cot63m. Les diagrammes de phase correspondants sont présentés sur la figure V-15.

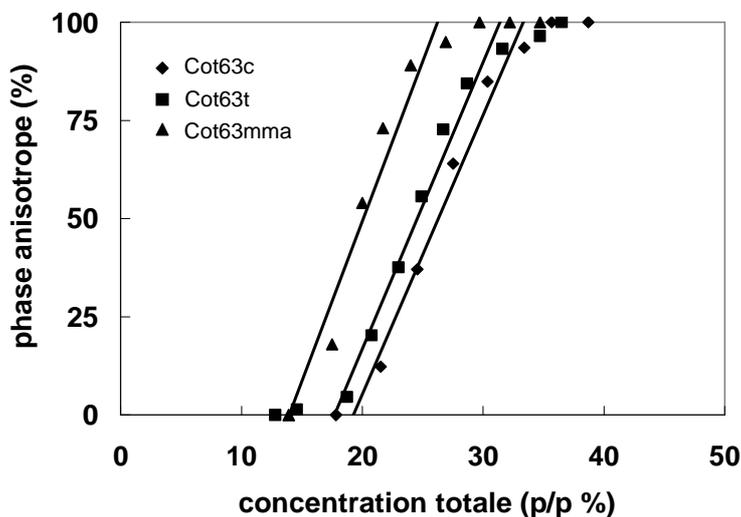


Figure V-15 : Diagramme de phase pour la suspension Cot63 dans différents solvants organiques.

Les concentrations critiques  $*C_i$  et  $*C_a$  varient en fonction du solvant (Tableau V-6). Les diagrammes de phase pour les suspensions de whiskers dispersés dans le toluène et le cyclohexane sont très proches et à des concentrations critiques plus grandes que pour les suspensions de whiskers dispersés dans le MMA.

Le paramètre majeur qui varie entre ces trois systèmes est la constante diélectrique (Tableau V-6). Il est possible que l'élévation de la constante diélectrique, dans le cas du MMA particulièrement, permette la réintroduction d'une contribution électrostatique. Cette situation rapprocherait donc ce système du cas des suspensions dans l'eau, où nous avons vu que la contribution électrostatique était prédominante.

Tableau V-6 : Concentrations critiques  $*C_i$  et  $*C_a$  pour les suspensions en solvants organiques Cot63c, Cot63t, Cot63m et constante diélectrique  $\epsilon$  du solvant.

| échantillon | $*C_i$ (p/p %) | $*C_a$ (p/p %) | $\epsilon$ |
|-------------|----------------|----------------|------------|
| Cot63c      | 18,1           | 34,9           | 2,02       |
| Cot63t      | 17,5           | 31,0           | 2,38       |
| Cot63m      | 14,1           | 26,0           | 6          |

### 3. Mesure du pas

La figure V-16 montre la variation du pas de la phase cholestérique en fonction de  $C_t$ . On obtient pour les trois types de suspension des valeurs de pas comprises entre 2  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ . Cependant, à concentration égale, le pas est plus faible pour la suspension Cot63m que pour les suspensions Cot63c et Cot63t.

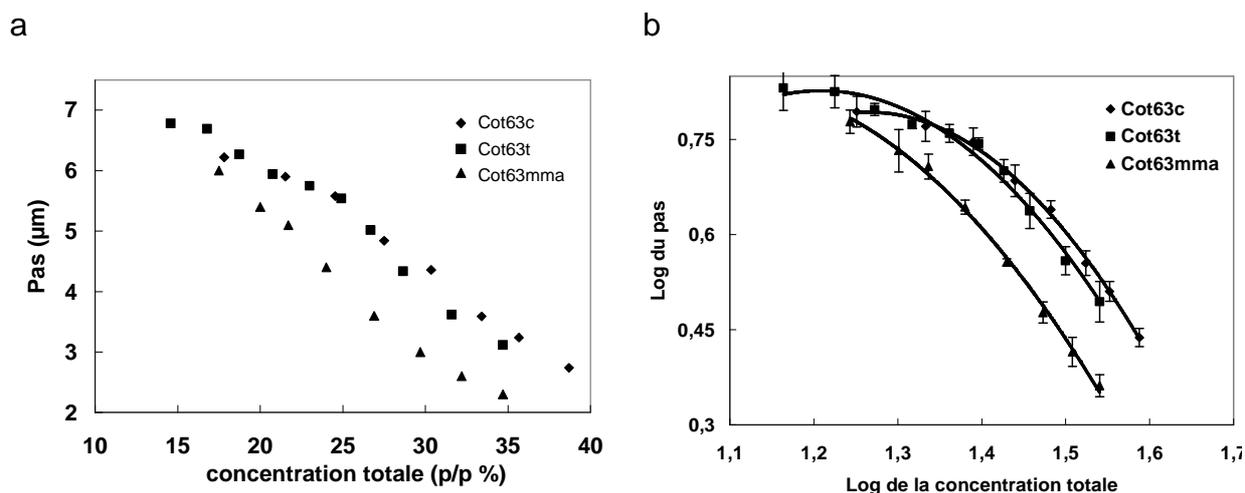


Figure V-16: a) Variation du pas dans la phase cholestérique en fonction de la concentration totale pour la suspension Cot63 dans différents solvants organiques. b) tracé Log-Log.

### 4. Evolution de la phase anisotrope

Comme pour les suspensions dans le cyclohexane (Cot63c), aucune évolution dans le temps n'est visible à température ambiante. Si les capillaires sont mis à l'étuve à 60°C, on voit apparaître une texture polygonale pour les suspensions dans le toluène (Cot63t). Dans l'exemple étudié (Figure V-17), la résolution ne permet pas d'observer les couches cholestériques et donc de déterminer un pas. Pour les suspensions dans le MMA (Cot63m), l'expérience n'a pu être conduite en raison de la polymérisation de ce dernier.

Si l'on considère que pour les suspensions dans le MMA, les interactions électrostatiques sont au moins partiellement réintroduites, nous nous retrouvons alors dans le cas observé par Grelet et Fraden [2003], où le pas du cholestérique dépend de la portée des interactions.

L'origine de cette dualité entre l'effet probable de la forme des bâtons et la contribution électrostatique n'est pas encore élucidée.

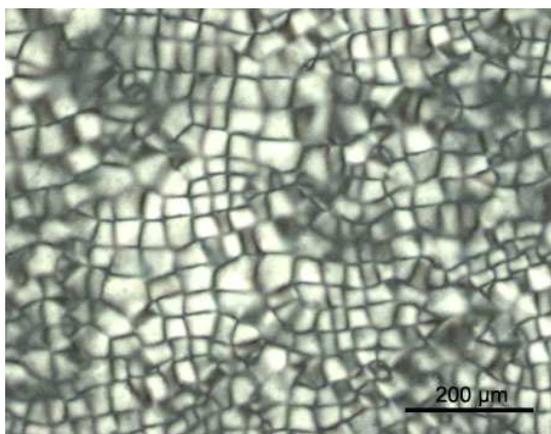


Figure V-17 : Texture de champs polygonaux développés dans une texture planaire de Cot63t à une concentration totale de 24,9 % (p/p), après plusieurs jours à 60°C.

## 5. Conclusion

Nous avons montré que les whiskers de cellulose de coton pouvaient s'auto-organiser en phase cristal liquide cholestérique dans différents solvants organiques apolaires (cyclohexane, toluène et MMA). Les concentrations critiques de ces objets sont assez mal décrites par la théorie d'Onsager, mais nous avons affaire ici à des bâtons dont les facteurs de forme sont très loin de la description de cylindre infini. Néanmoins, l'évolution de ces concentrations critiques avec la longueur montre que l'on reste probablement dans un modèle d'interaction de cœur dur. Nous avons constaté également que les concentrations critiques diminuent lorsque la constante diélectrique du solvant organique apolaire utilisé augmente probablement en raison de la réintroduction des interactions électrostatiques. L'évolution du pas du cholestérique avec la nature du solvant ne permet pas de trancher entre la contribution purement géométrique ou de type électrostatique à l'effet de chiralité.

On a toujours la formation d'une texture polygonale avec la température pour des phases anisotropes de suspensions de whiskers dispersées dans le toluène. Par contre, ce n'est pas le cas pour le MMA qui polymérise avec la température.

## C. Auto-organisation de whiskers d'Avicel et de tunicine

### 1. Whiskers d'Avicel

La dispersion de whiskers de cellulose d'Avicel en présence de BNA dans le cyclohexane ne conduit pas une suspension fluide mais à un gel qui ne coule pas. A partir d'une concentration de 16 % (p/p), le gel obtenu est biréfringent et ne présente pas d'organisation cholestérique (Figure V-18), comme dans le cas de Cot45c.

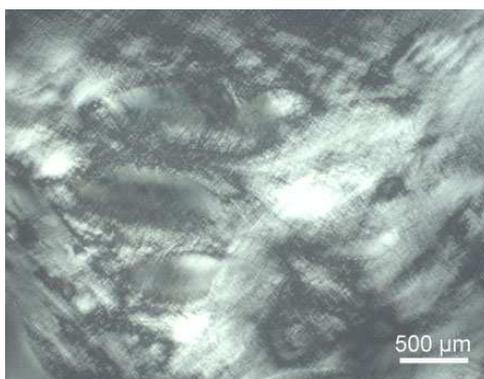


Figure V-18 : Observation par MOLP d'une phase gel anisotrope Avi72 à 16 % (p/p).

### 2. Whiskers de tunicine

La dispersion des whiskers de tunicine Tun55 en présence de BNA dans le cyclohexane (Tun55c) conduit à des suspensions qui présentent une biréfringence permanente à partir d'une concentration très faible de 0,2 % (p/p). Cette biréfringence augmente avec la concentration. Un exemple de la texture de cette phase anisotrope observée par MOLP après préparation est donné figure V-19. Cette texture n'est pas caractéristique d'une organisation cholestérique comme celle que l'on obtenait dans l'eau.

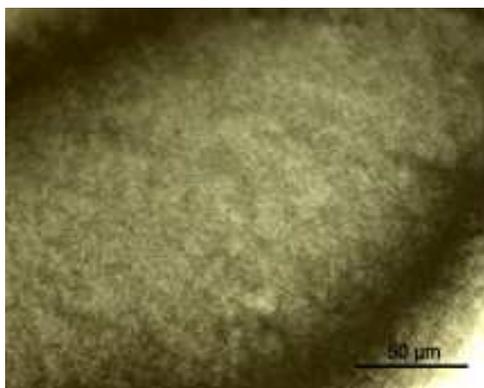


Figure V-19 : Suspension Tun55c à 0,36 % (p/p) observée par MOLP juste après la préparation.

Après quelques secondes de frottement avec un chiffon d'un capillaire contenant de la suspension Tun55c de concentration supérieure à 0,2 % (p/p), on observe par MOLP une phase homogène très biréfringente tout le long du capillaire qui traduit une orientation des whiskers (Figure V-20).

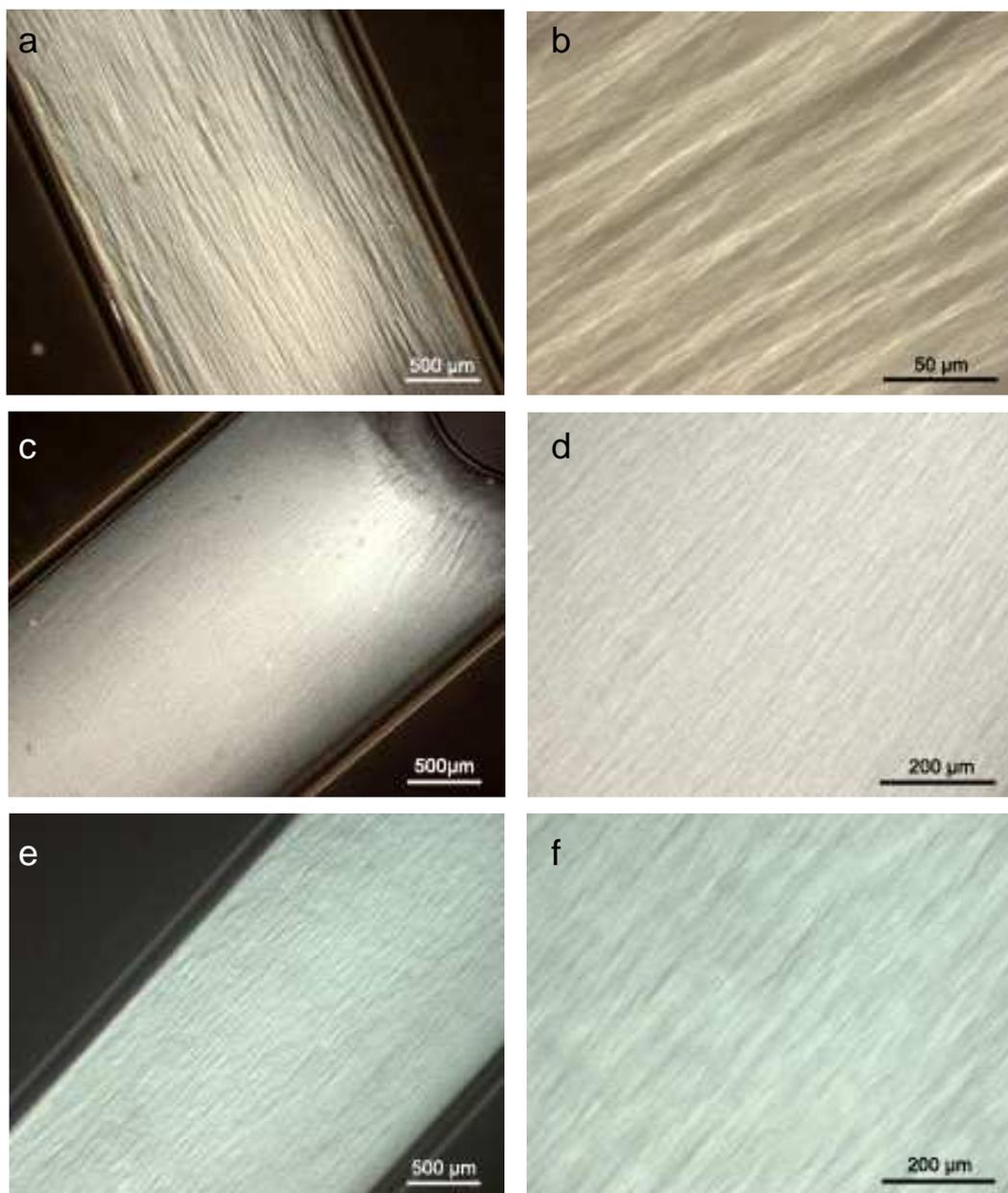
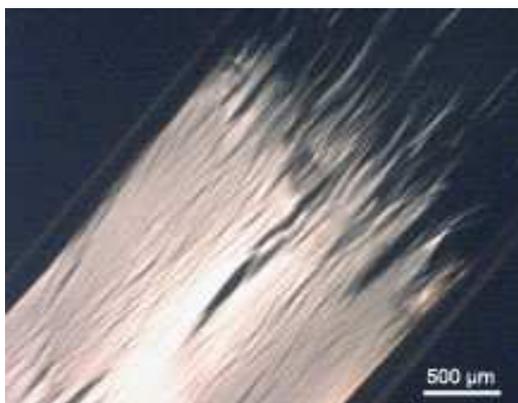


Figure V-20 : Suspensions Tun55c à : a et b) 0,24 %, c et d) 0,36 %, e et f) 1,2 % observées par MOLP après passage d'un chiffon du haut vers le bas du capillaire.

D'après nos observations, et suivant les conditions expérimentales employées, on observe que l'anisotropie des whiskers de tunicine est suffisamment importante pour qu'une orientation de ces bâtonnets soit possible, probablement en raison de l'électricité statique

générée lors du frottement. De plus, on observe des fils plus ou moins bien orientés dans la même direction (Figure V-20). On suppose qu'au cours de l'orientation des whiskers, ceux-ci ont tendance à s'agglomérer de façon à former des sortes de microfibrilles orientées. On observe le même phénomène dans le cas de la suspension Tun85c.

Si l'on poursuit le frottement de capillaire contenant de la suspension Tun55c à une concentration supérieure à 0,2 % (p/p %), on provoque des perturbations de l'orientation de ces grands filaments et on voit apparaître une phase isotrope (Figure V-21). Cette structure n'est pas stable dans le temps et s'effondre.



**Figure V-21 : Suspension Tun55c à 1,2 % (p/p) observée par MOLP après frottement pendant quelques secondes du capillaire.**

La dispersion de whiskers de tunicine Tun55 en présence de BNA dans le MMA (Tun55m) donne aussi lieu à des suspensions très biréfringentes (Figure V-22). Dans ces suspensions, les whiskers de tunicine n'ont pas la propriété de s'orienter. Le MMA étant un solvant plus visqueux que le cyclohexane, on peut alors penser à une influence de la viscosité du solvant organique sur l'orientation des whiskers. Pour ce solvant, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique ou magnétique si l'on veut orienter ces whiskers de tunicine. Damien Bordel [2003] a montré que l'on pouvait obtenir des whiskers de tunicine orientés en présence de BNA dispersés dans le MMA. Il a également constaté l'agglomération de whiskers en microfibrilles orientées.



Figure V-22 : Suspension Tun55m à 1 %% (p/p) observée au MOLP après frottement du capillaire.

## 5. Conclusion

Les whiskers de cellulose d'Avicel et de tunicine dispersés en présence de tensioactif dans les solvants organiques apolaires donnent des suspensions stables et présentent un comportement anisotrope à partir d'une concentration critique. Contrairement aux whiskers de cellulose de coton, ces whiskers ne donnent pas lieu à une séparation de phase en solvant organique apolaire avec la formation d'une phase cholestérique dont la fraction volumique augmente avec la concentration.

Les whiskers de cellulose d'Avicel, qui sont les plus courts et les plus fins, donnent des suspensions très visqueuses en solvant organique apolaire. Les whiskers de cellulose de tunicine qui sont les plus longs et les moins chargés donnent des suspensions biréfringentes à très faible concentration et ont la propriété de s'orienter, probablement sous l'effet de l'électricité statique, dans des solvants comme le cyclohexane ou le toluène.



# **Chapitre VI**

## **Résultats préliminaires sur l'ultrastructure des suspensions et des matériaux structurés**



## A. Analyse des phases organisées par cryofracture

Nous avons utilisé la MET associé à la technique de cryofracture afin de caractériser l'organisation ultrastructurale de phases cholestériques et de gels anisotropes. Seuls quelques tests ont pu être réalisés sur un nombre limité d'échantillons. Nous ne présenterons donc que des résultats préliminaires obtenus à partir de suspensions de whiskers de cellulose de coton dispersés dans l'eau ou les solvants organiques (toluène ou cyclohexane). Ces phases ont été caractérisées au préalable par MOLP (cf. chapitres IV et V). Les images présentées dans la suite de ce chapitre sont issues de l'observation d'échantillons préparés avec Marc Schmutz durant deux sessions de cryofracture à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

### 1. Artefacts de la cryofracture

La cryofracture telle que nous l'avons pratiquée à Strasbourg (cf. chapitre II) est une technique délicate. Le succès de la préparation des échantillons dépend des conditions de congélation (rapidité, efficacité du cryogène) ainsi que de la nature (eau, solvant organique) et du volume de la suspension à congeler. A partir des répliques que nous avons préparées, nous avons parfois observé des artefacts dont trois exemples sont illustrés sur la figure VI-1.

Un premier problème concerne la "propreté" de la réplique. En effet, une fois le dépôt de platine et de carbone effectué sur la surface fracturée à froid, l'échantillon est réchauffé. La réplique est alors récupérée après dilution de la suspension de whiskers et rinçage dans plusieurs bains. Nous avons testé différents diluants : eau, chloroforme, éthanol, cyclohexane et toluène. Pour les suspensions dans l'eau comme dans un solvant organique, c'est dans l'eau que la réplique s'est décollée le plus facilement du substrat. Cependant, il peut arriver qu'une pellicule de whiskers reste collée à la réplique. Les images sont alors plus difficiles à interpréter car elles correspondent à la superposition du contraste de diffraction des whiskers et du contraste topographique de leur empreinte. Un exemple est donné sur la figure VI-1a.

L'image de la figure VI-1b est celle de la réplique préparée à partir d'une phase cholestérique dans le toluène. On reconnaît difficilement l'empreinte des whiskers qui a un aspect "empâté". Afin d'expliquer cet artefact déjà observé par Marc Schmutz sur des organogélateurs dispersés dans l'hexane, on évoque la formation de cavités au sein de l'échantillon à température ambiante, juste avant la congélation, entraînant une remontée du solvant à la surface. Cette dernière n'est donc pas consécutive à la fracture à basse température. Nous n'avons rencontré cet artefact que dans le cas des suspensions en solvant organique.

Le troisième artefact que nous avons observé est lié à une congélation trop lente de l'échantillon ne permettant pas sa vitrification "à cœur". Dans ce cas, des cristaux du solvant se développent, entraînant une ségrégation des whiskers aux interfaces (figure VI-1c). L'organisation des objets dans la suspension initiale est alors complètement détruite.

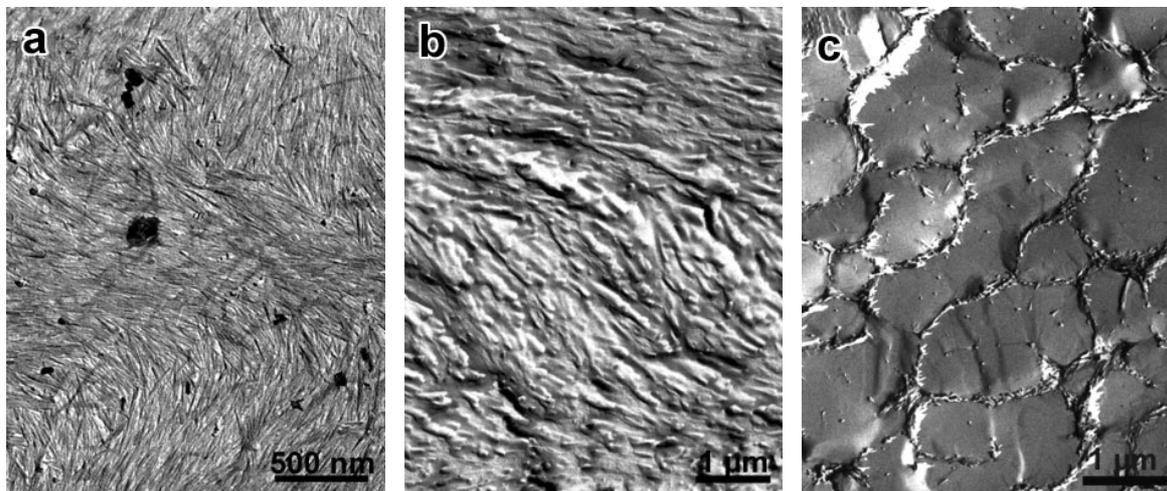


Figure VI-1: Illustration des principaux artefacts rencontrés sur les répliques d'échantillons cryofracturés : a) whiskers de cellulose résiduel collés à la réplique de la phase cholestérique d'une suspension aqueuse de whiskers Cot72 à 11 % ; b) réplique de la phase cholestérique d'une suspension dans le toluène de whiskers Cot63t à 34,7 % fracturée avant congélation ; c) réplique d'une suspension aqueuse de whiskers Cot63 à 8 % montrant de grands domaines cristallins avec ségrégation des whiskers de cellulose aux interfaces.

## 2. Suspensions aqueuses

### 2.1. Phase anisotrope cholestérique

Les images des figures VI-2 et VI-3 sont celles de répliques de surface après cryofracture de la phase cholestérique d'une suspension de whiskers Cot72 à 11 %. La résolution des répliques est excellente puisqu'on distingue clairement les whiskers (Figure VI-3). On n'observe cependant pas les motifs caractéristiques d'un plan de fracture d'un cholestérique. Le pas hélicoïdal de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , d'après les observations faites en MOLP, n'est pas compatible avec l'échelle des textures observées et n'est donc pas directement comparable aux images de "fingerprints" enregistrées par MOLP. On n'observe pas de stratification à longue distance (Figure VI-2). Il est également difficile d'identifier clairement l'orientation du plan de fracture.

A courte distance, les bâtons dessinent des motifs à ondulation sinusoïdale (Figure VI-3). Ce type de motifs qui dépendent de l'angle de coupe a déjà été observé dans des phases cholestériques de fragments d'ADN congelées par "slam freezing" avant cryofracture [Leforestier et Livolant, 1992]. Cette technique consiste à projeter un échantillon sur un

disque de cuivre préalablement refroidi par de l'hélium liquide. L'ondulation correspond alors à une déformation de l'organisation cholestérique par une onde de compression mécanique piégée lors de la congélation après la projection de l'échantillon sur le bloc de cuivre.

Dans notre cas, la méthode de préparation ne fait pas directement intervenir de choc mécanique. Cependant, la suspension subit des cisaillements lors de son aspiration dans la pipette et son injection dans les cupules de cryofracture. La congélation ayant lieu juste après l'injection afin de limiter l'évaporation du solvant, la suspension perturbée n'a pas le temps de revenir à l'équilibre, ce qui expliquerait les perturbations observées dans l'organisation des whiskers à grande distance.

Sur l'image de la réplique de la figure VI-3, on note la présence de quelques zones dans lesquelles les whiskers sont orientés dans des directions différentes de celle de la texture globale. Des exemples de zones sont indiqués par des cercles pointillés blancs. A fort grossissement, on voit aussi que la réplique a un aspect granuleux à l'échelle nanométrique (Figure VI-3). Cette granulosité est probablement due à la présence des cristallites de Pt qui forment la couche métallique de la réplique.

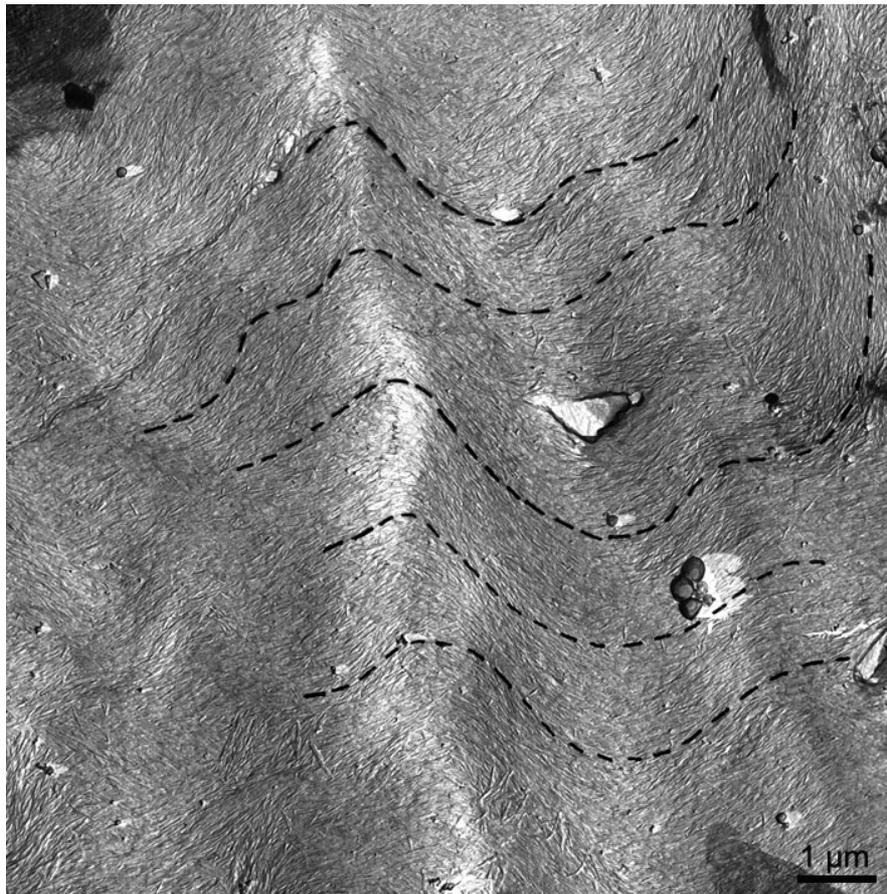


Figure VI-2: Image de MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase cholestérique d'une suspension aqueuse de whiskers Cot72 à 11% dans l'eau. Les pointillés soulignent l'orientation des whiskers qui forment des motifs à ondulation sinusoïdale.

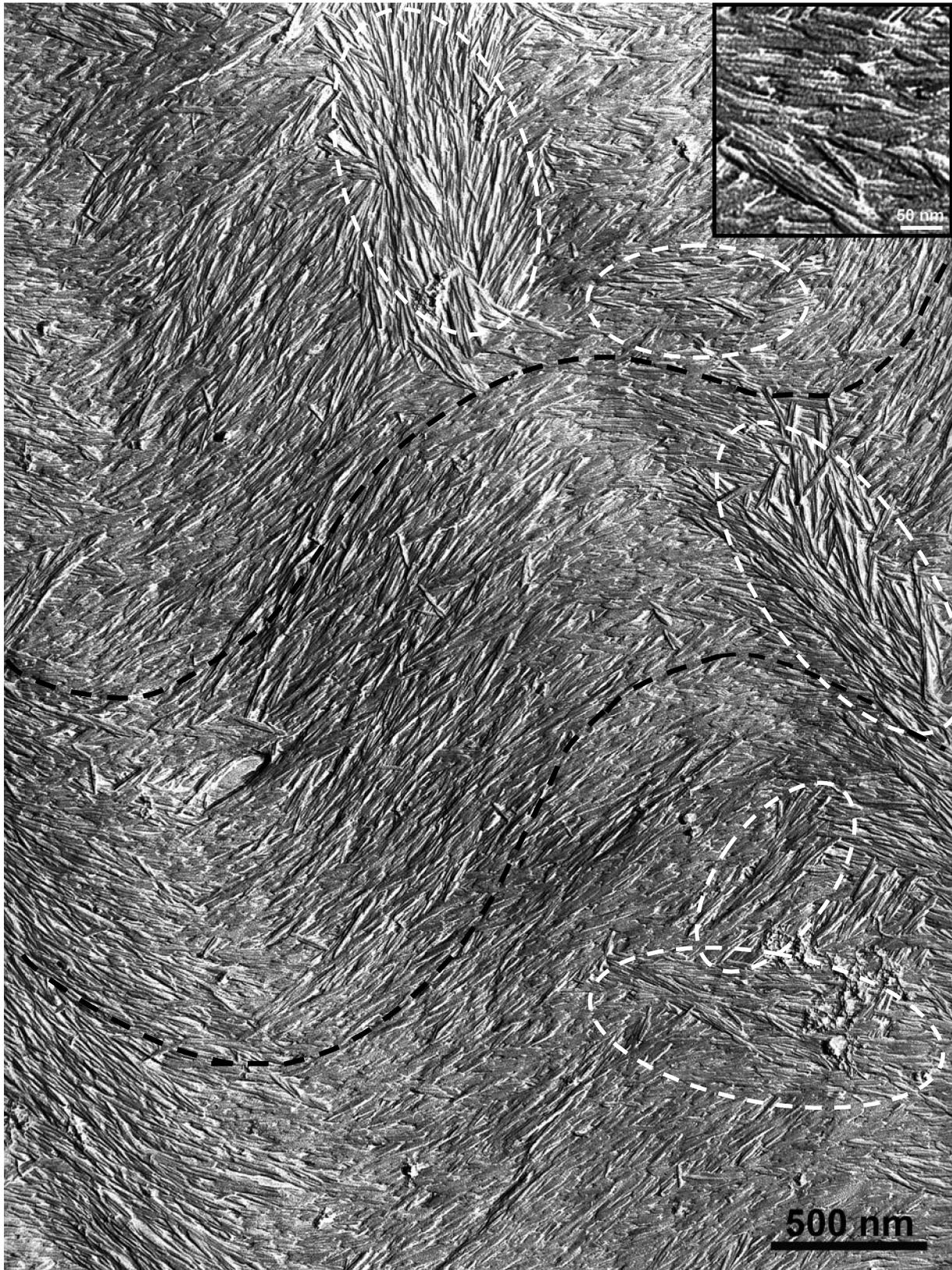


Figure VI-3: Image de MET à fort grandissement d'une réplique de surface après cryofracture de la phase cholestérique d'une suspension Cot72 à 11% dans l'eau. Les courbes pointillées noires soulignent l'organisation sigmoïdale des whiskers. Les pointillés blancs délimitent quelques zones dans lesquelles les whiskers sont orientés dans des directions différentes de celle de la texture globale. En insert: vue agrandie d'une zone de la réplique.

## 2.2. Phase anisotrope de type gel

L'observation d'une réplique de surface obtenue après cryofracture de la phase gel anisotrope de whiskers Cot45 à 14 % révèle une organisation entrelacée de whiskers et n'évoque aucune des textures classiques associées à une structure cholestérique. La rugosité de la réplique présentée sur la figure VI-3 pourrait être associée à la présence de cristaux de glace due à une congélation trop lente et qui induirait l'entrelacement des whiskers. Cependant, sur des zones de la réplique où de telles hétérogénéités sont absentes, l'entrelacement des whiskers est aussi observé (Figure VI-5). En fait, les bâtons semblent regroupés en paquets de quelques unités, eux-mêmes organisés en "torsades" plus ou moins parallèles. La transformée de Fourier d'une partie de l'image de la figure VI-5 présente une distribution d'intensité symétrique en "aile de papillon" à partir de laquelle on évalue la dispersion angulaire des whiskers à  $\pm 30^\circ$  autour de la direction moyenne (figure VI-6b). Cette faible dispersion montre que cette phase gel est très anisotrope, ce qui est en accord avec la très forte biréfringence de cet échantillon observée par MOLP (cf. Chapitre IV, figure IV-1g).

A fort grossissement, on retrouve, comme dans l'exemple précédent, un aspect granuleux de la réplique à l'échelle nanométrique, ce qui se traduit par un nuage diffus anisotrope dans la transformée de Fourier (Figure VI-6b).

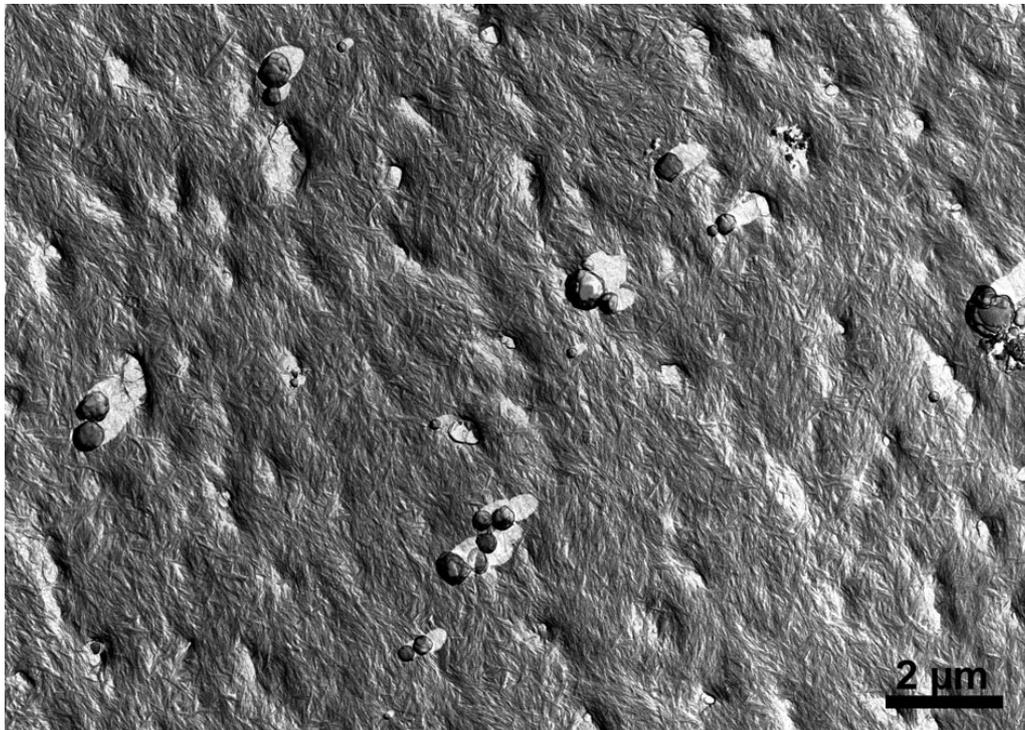


Figure VI-4 : Observation par MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase anisotrope de type gel de whiskers Cot45 à 14% dans l'eau.

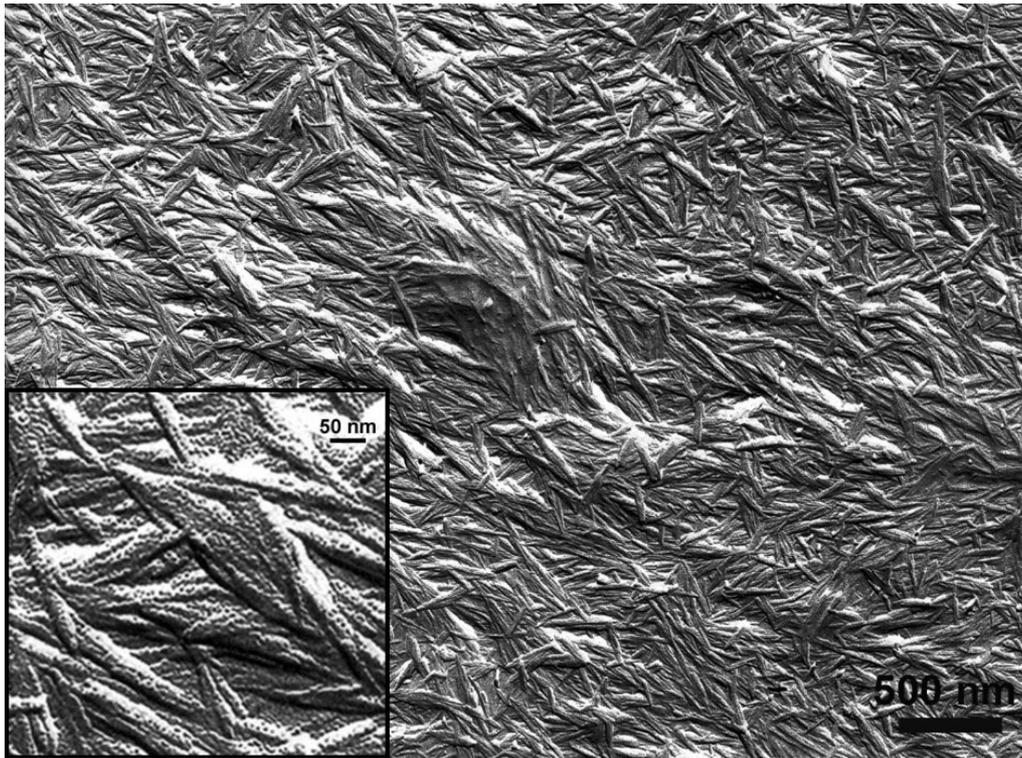


Figure VI-5 : Image de MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase anisotrope gel Cot45 à 14% dans l'eau. En insert: vue agrandie d'un domaine montrant des paquets de whiskers.

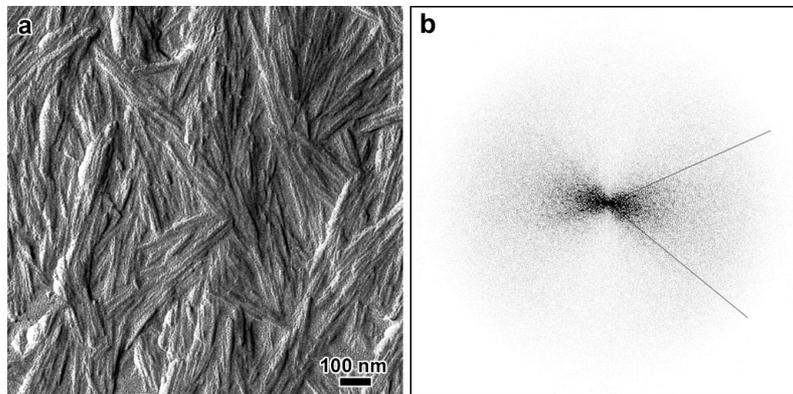


Figure VI-6: a) Image de MET de la réplique de la phase anisotrope gel Cot45 à 14% dans l'eau ; b) transformée de Fourier de l'image indiquant la dispersion angulaire des whiskers.

### 3. Suspensions en solvant organique

Dans cette partie nous allons analyser les répliques obtenues à partir de phases initialement cholestériques de whiskers de cellulose de coton dispersés dans le toluène et dans le cyclohexane. Nous analyserons aussi le cas d'un exemple de gel anisotrope obtenu à partir de whiskers de cellulose de coton dispersés dans le cyclohexane

### 3.1. Phase anisotrope cholestérique

#### 3.1.1. Cas d'une suspension de whiskers dans le toluène

Deux types de textures ont été observés dans le cas de la phase cholestérique de Cot63t à 35,8% dans le toluène. Dans la figure VI-7, trois images montrent les arceaux caractéristiques d'une coupe oblique de la phase cholestérique [Leforestier et Livolant, 1993] et rappelant la texture en "fingerprints" des images de MOLP. Il n'est cependant pas possible de distinguer clairement les bâtons de cellulose, leur empreinte ayant un aspect "empâté" (voir § 1). La largeur cumulée de deux arceaux permet d'estimer un pas de 3-4  $\mu\text{m}$  pour la phase hélicoïdale, ce qui est en bon accord avec la valeur de 3,2  $\mu\text{m}$  mesurée à partir des images de MO enregistrées sur cette même suspension (cf. chapitre V, partie A, § 4.2). Précisons cependant que dans le cas d'une coupe oblique, la valeur du pas est toujours surestimée. On observe aussi quelques dislocations (figure VI-7c).

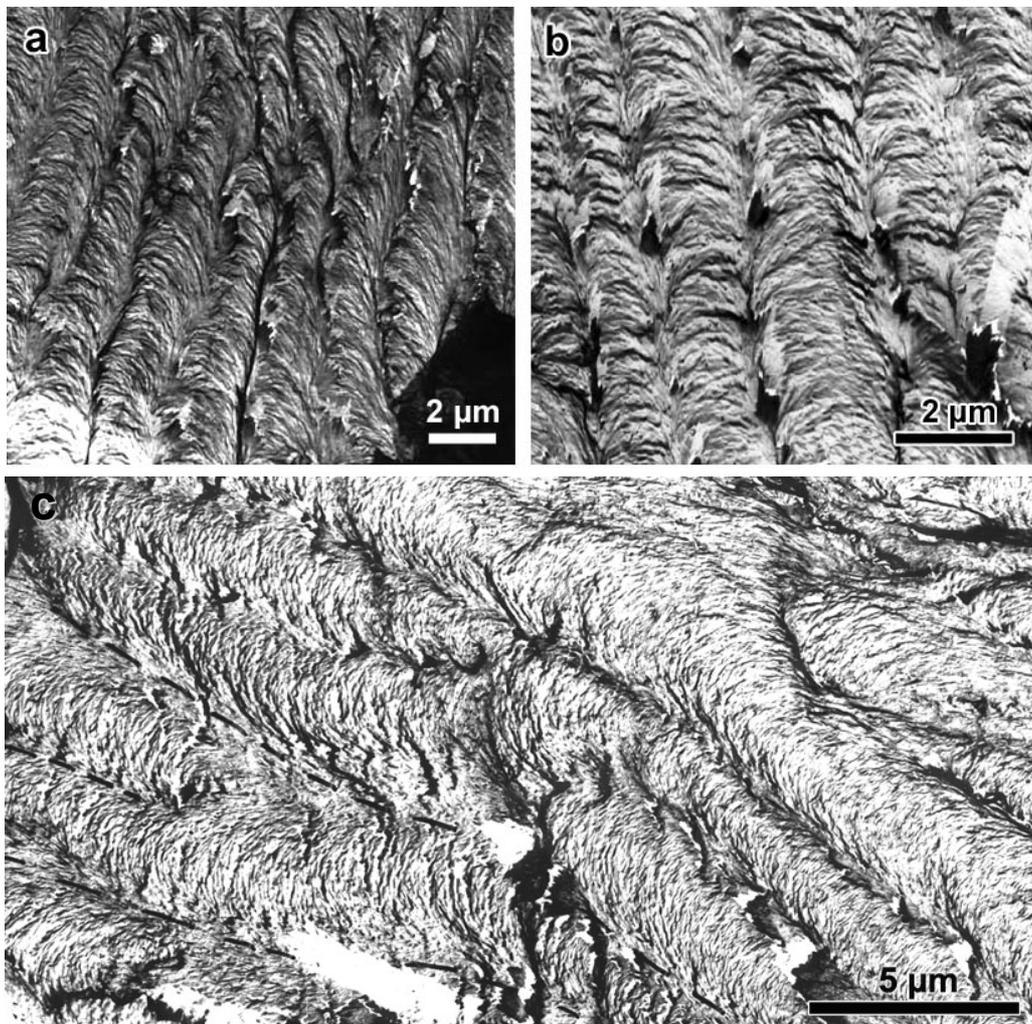
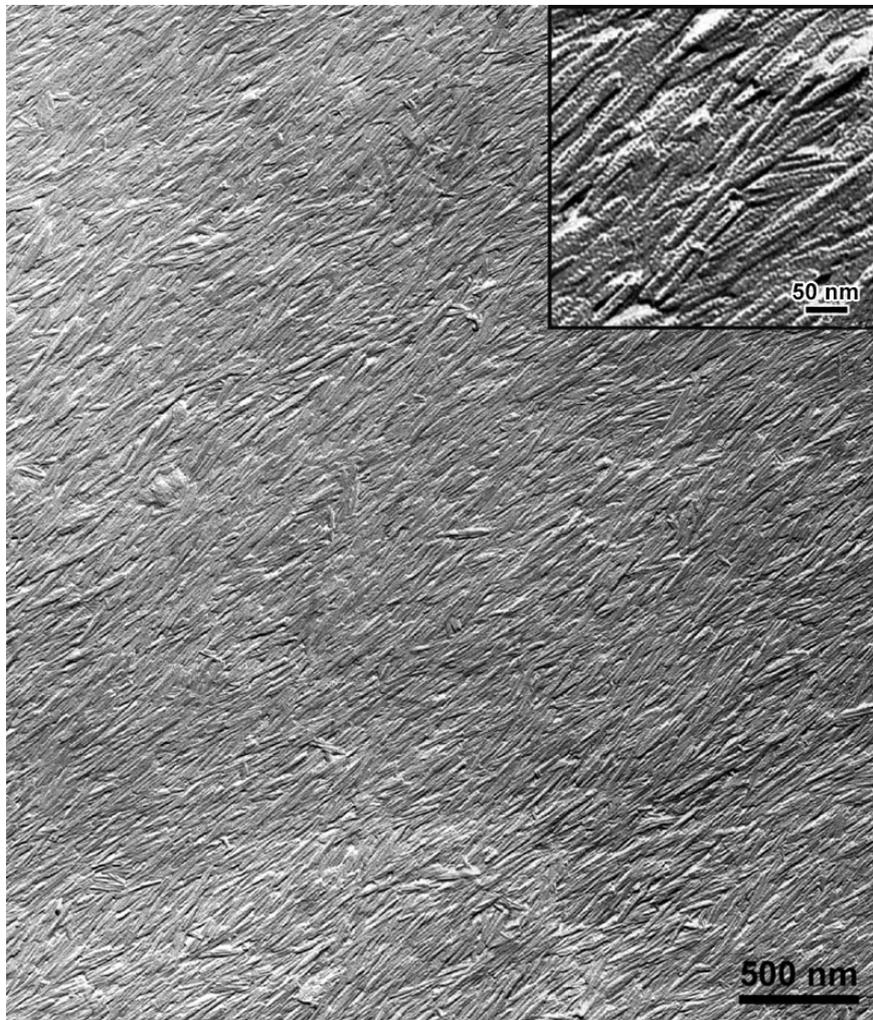
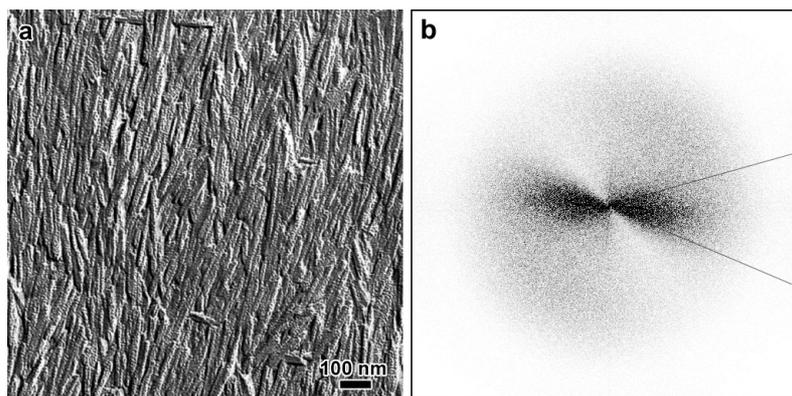


Figure VI-7: Images de MET de répliques de surface après cryofracture de la phase anisotrope d'une suspension de whiskers Cot63t à 34,7 % dans le toluène. On distingue des arceaux plus ou moins perturbés caractéristiques de l'organisation cholestérique. Sur la figure c, les lignes pointillées soulignent la présence d'une dislocation.

Le second exemple de texture est présenté sur la figure VI-8. La réplique possède une excellente résolution puisque l'on distingue chaque whisker de cellulose à la surface. La rugosité est faible et les bâtons sont orientés en moyenne dans la même direction avec une certaine dispersion angulaire. On peut donc penser que la surface de fracture est orientée perpendiculairement au directeur de la phase cholestérique ce qui donne un alignement unidirectionnel des objets. La transformée de Fourier d'une partie de l'image (Figure VI-9b) montre une distribution d'intensité en "aile de papillon" à partir de laquelle on estime la dispersion angulaire des bâtons, soit  $\pm 20^\circ$ , autour de la direction moyenne.



**Figure VI-8:** Image de MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase anisotrope cholestérique d'une suspension de whiskers Cot63t à 35,8% dans le toluène. En insert: vue agrandie d'un domaine montrant la dispersion angulaire des whiskers.



**Figure VI-9:** a) Image de MET de la réplique de la phase cholestérique Cot63c à 35,8% dans le toluène ; b) transformée de Fourier indiquant la dispersion angulaire des whiskers.

On peut évaluer la distance théorique entre les whiskers dans cette suspension de fraction volumique  $\Phi=0,272$  en considérant un modèle simplifié d'objets à section carrée, de largeur moyenne  $l=12$  nm. Cette distance  $d$  est donnée par l'expression IV-1:

$$d = \frac{l}{\sqrt{\Phi}} \quad \text{Eq VI-I}$$

On obtient une distance de 23 nm qui est en bon accord avec ce qui est observé à partir de l'image de la réplique de surface de la figure VI-8.

A fort grossissement, on distingue clairement l'aspect granuleux de la réplique à l'échelle nanométrique, ce qui se traduit par un nuage diffus dans la transformée de Fourier (Figure VI-9b). Cette granulosité, qui traduit la présence des cristallites de Pt formant la réplique, apparaissait déjà sur les images de la suspension Cot45 à 14% dans l'eau (Figure VI-6).

### 3.1.2. Cas d'une suspension de whiskers dans le cyclohexane

En ce qui concerne les suspensions dans le cyclohexane, Nous avons observé différents types de textures à partir de répliques d'une phase cholestérique de whiskers Cot63c à 35,8 %. L'image de la figure VI-10 est très semblable à celle obtenue à partir d'une suspension Cot72 à 11% dans l'eau (Figure VI-2). Les bâtons sont parallèles à courte distance mais on ne reconnaît pas de périodicité cholestérique que l'on observait par MOLP. La structure obtenue comporte de nombreuses déformations, probablement consécutives à la préparation de l'échantillon qui a été congelé sans être au préalable laissé au repos pour retrouver son état d'équilibre. Un exemple de zone particulièrement perturbée est montré sur la figure VI-11. On peut noter la présence de whiskers qui se redressent hors du plan de

fracture, due à une légère décohésion possible de la réplique au cours de la fracture. Une texture plus uniforme, présentée sur la figure VI-12, a été observée sur une zone assez étendue. La dispersion angulaire des whiskers y est assez faible, de l'ordre de  $\pm 25^\circ$ .

Enfin, l'image de la figure VI-13 montre une texture plus complexe. Les whiskers semblent former des paquets de quelques unités formant à plus grande échelle des structures "torsadées". Plusieurs directions moyennes semblent coexister pour ces torsades qui formeraient un enchevêtrement complexe. Par endroit, on distingue une distribution des bâtons "en étoile" qui pourrait correspondre à une structure dont l'axe serait normal au plan de fracture.

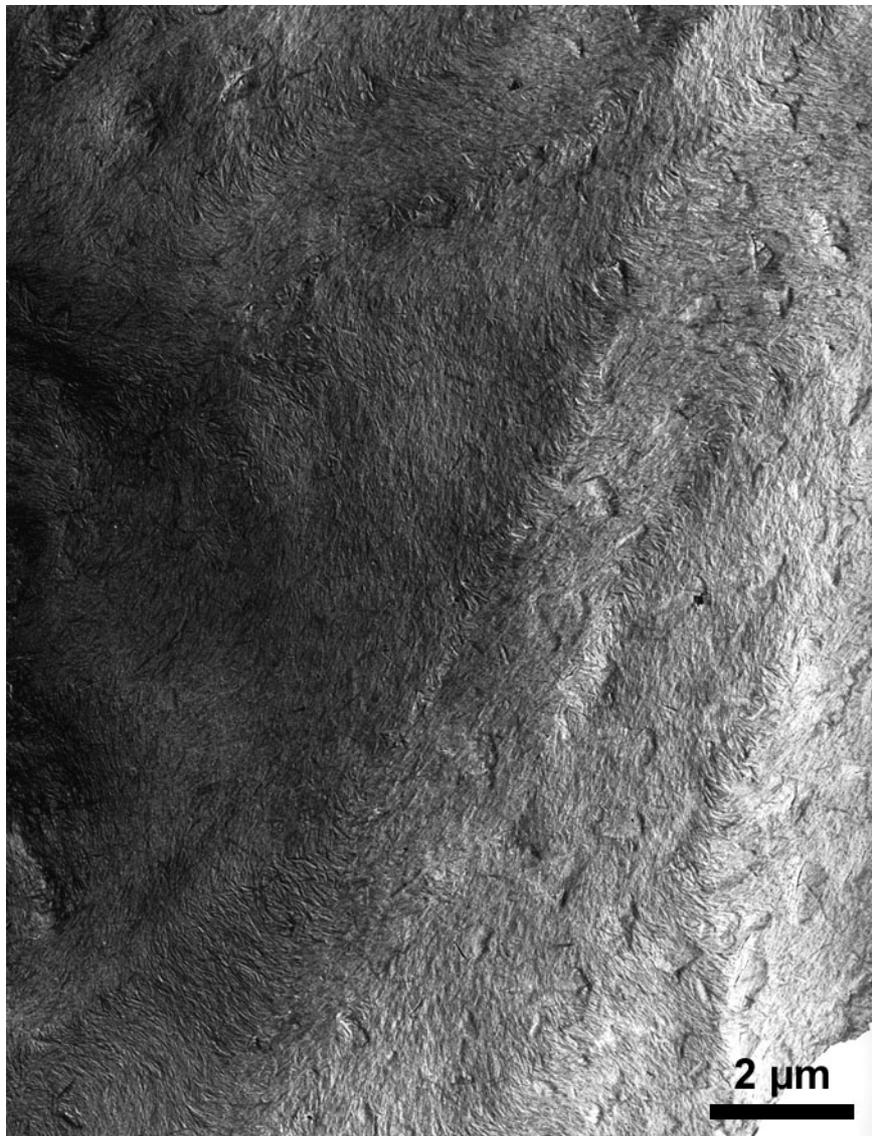


Figure VI-10: Image de MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase cholestérique de la suspension Cot63c à 35,8% dans le cyclohexane.

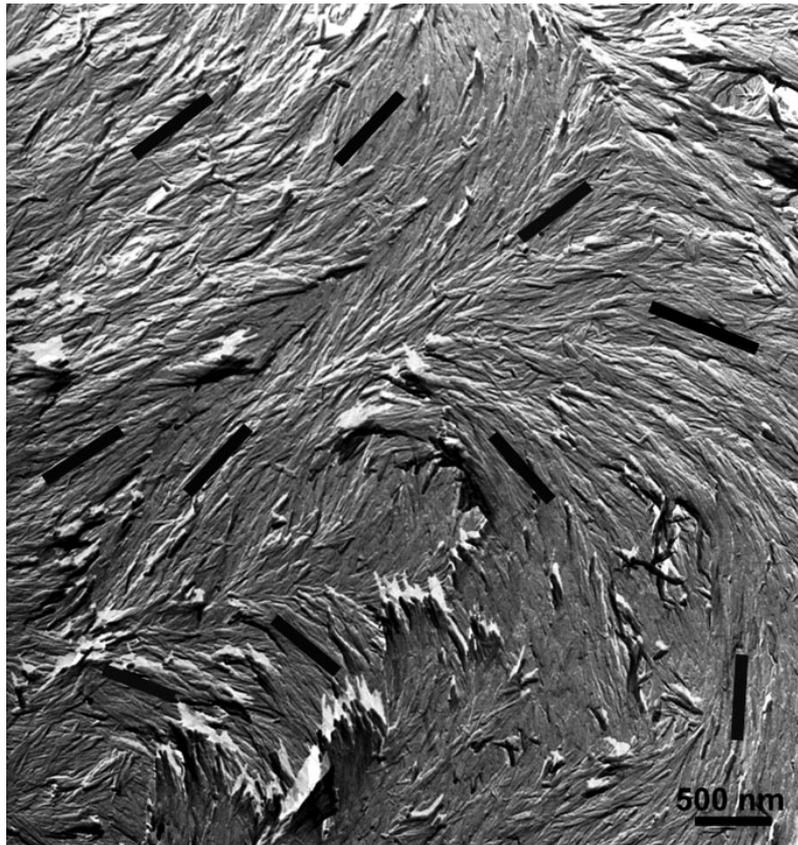


Figure VI-11: Image de MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase anisotrope cholestérique d'une suspension Cot63c à 35,8% dans le cyclohexane. Les traits noirs soulignent l'orientation et la superposition de différentes couches de whiskers.

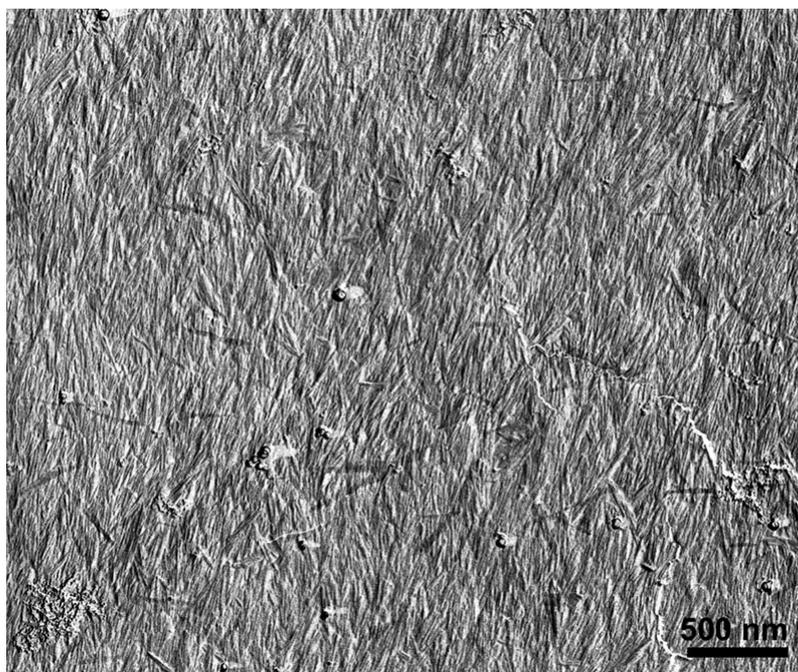


Figure VI-12: Image de MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase anisotrope cholestérique d'une suspension Cot63c à 35,8% dans le cyclohexane.

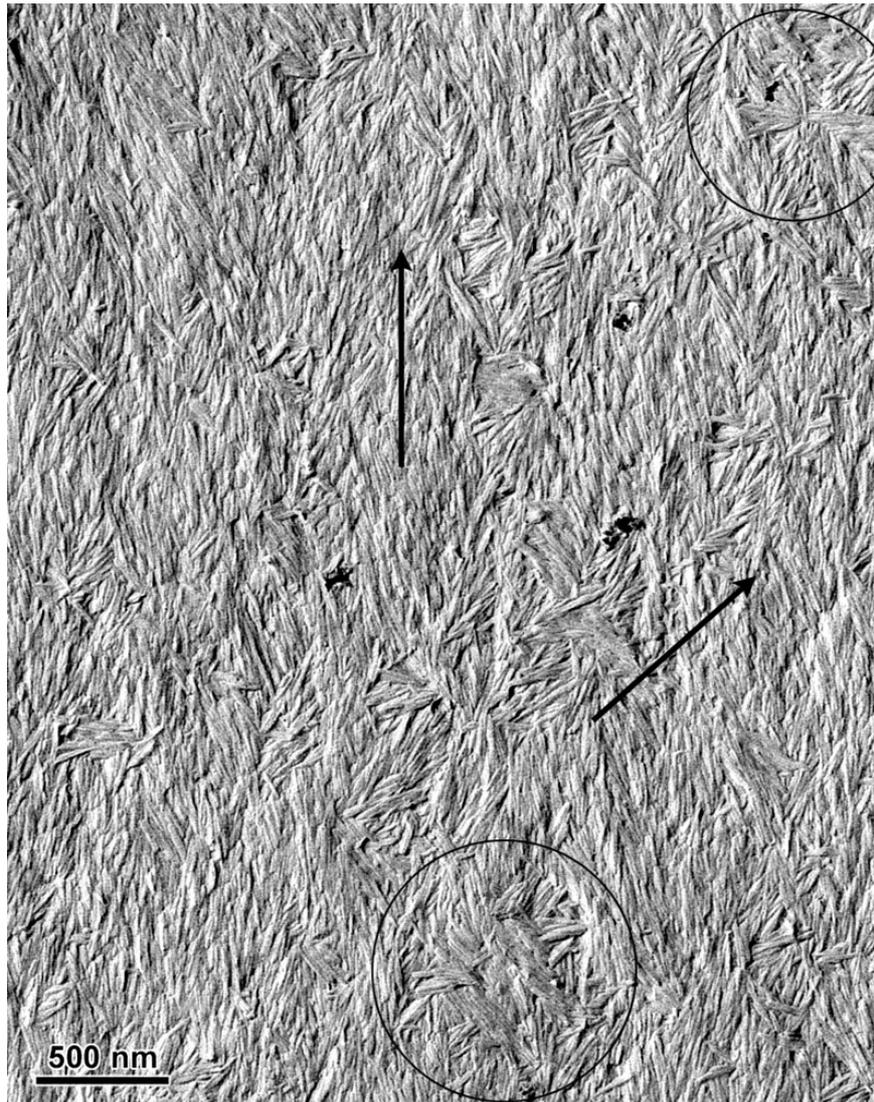


Figure VI-13: Image de MET d'une réplique de surface après cryofracture de la phase cholestérique de la suspension Cot63c à 35,8% dans le cyclohexane. Les flèches indiquent deux directions moyennes possibles d'orientation des whiskers. Les cercles montrent une organisation des bâtons en étoile qui pourrait correspondre à une structure dont l'axe moyen est perpendiculaire à l'image.

### 3.2. Phase anisotrope de type gel

La figure VI-14 montre l'image d'une réplique de surface de la phase anisotrope de type gel Cot45c à 28,5% dans le cyclohexane, après cryofracture. Si l'on note la présence de quelques cristaux probablement dus à une congélation trop lente du cyclohexane, on retrouve des similitudes avec les répliques de la suspension Cot45 dans l'eau: les whiskers forment des paquets de quelques unités distribués en "torsades" plus ou moins bien définies.

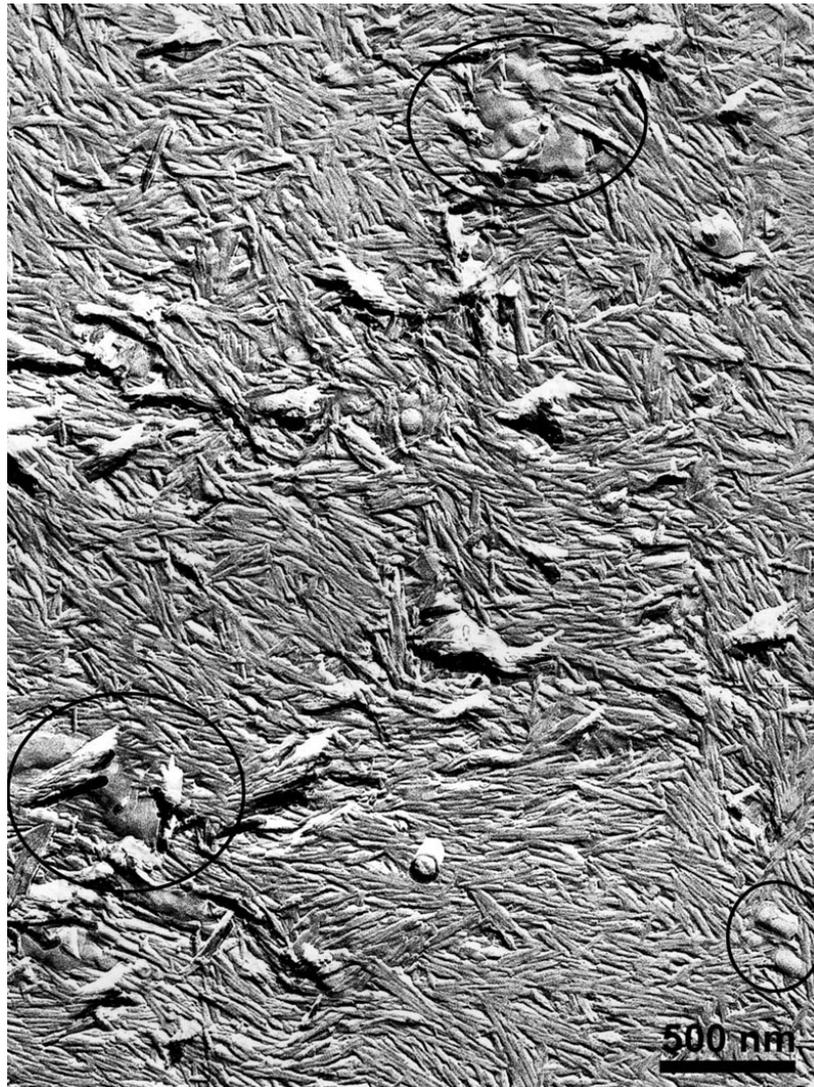


Figure VI-14: Image de MET d’une réplique de surface après cryofracture de la phase anisotrope de type gel Cot45c à 28,5% dans le cyclohexane. Les zones cerclées indiquent la présence probable de cristaux de cyclohexane.

#### 4. Discussion

L'observation MET d'échantillons préparés par cryofracture de suspensions de whiskers de cellulose de coton, dans l'eau ou en solvant organique, nous a permis d'obtenir quelques résultats préliminaires intéressants sur l'ultrastructure de phases anisotropes. Nous avons notamment montré qu'il était possible de caractériser qualitativement différents types d'organisation à l'échelle des whiskers. Cependant, nous n'avons généralement pas pu observer d'organisation régulière des bâtons à grande distance, ceci étant très probablement dû aux conditions de préparation des échantillons qui peuvent amener à observer des structures hors équilibres. Il est difficile dans ce cas de parler d'organisation cholestérique si la phase anisotrope est très perturbée par la préparation.

Des similitudes ont néanmoins été observées entre les images de répliques d'échantillons préparés dans l'eau et dans un solvant organique. Certaines surfaces de fracture montrent des whiskers individuels parallèles à une direction moyenne, avec une variation angulaire de l'ordre de  $\pm 20^\circ$  (Figures VI-8 et VI-12). Pour d'autres surfaces, les bâtons semblent former des paquets de quelques unités organisés en "torsades" oscillant autour d'une direction commune, avec une variation angulaire de  $\pm 30^\circ$  (Figures VI-5, VI-13 et VI-14). Ces ondulations régulières des whiskers évoquent les organisations en "double twist" de fragments d'ADN, observées par Leforestier et Livolant [1994] dans des phases anisotropes "bleues".

Plusieurs voies peuvent être envisagées afin de poursuivre cette étude. Il faut tout d'abord s'assurer que l'ordre à grande distance des whiskers est préservé avant la congélation. Pour cela, il serait souhaitable de laisser la suspension qui a été cisailée durant le prélèvement à la pipette revenir à l'équilibre dans le porte-échantillon, à l'intérieur d'une chambre humide ou saturée en vapeurs de solvant organique. La durée d'équilibre dépendra de la concentration et de la viscosité des suspensions. D'autre part, il est indispensable de contrôler les conditions de vitrification pour éviter la formation de cristaux de glace ou de solvant organique susceptibles de modifier la répartition des whiskers. Dans notre cas, des volumes assez importants de suspension (quelques  $\mu\text{L}$ ) ont été plongés "à la main" dans de l'azote liquide. On peut donc diminuer ce volume, utiliser l'éthane liquide au lieu de l'azote et accélérer la congélation. Deux techniques de cryofixation devraient permettre d'obtenir de meilleurs résultats. On trouve dans la littérature de nombreuses études sur des suspensions de cellules ou de tissus congelés à haute pression qui ne présentent pas de dommages structuraux. Par exemple, une phase cristal liquide lamellaire lipides-eau congelée à haute pression ne présente aucune modification de l'ordre [Ruiz *et al.*, 1994]. Cependant d'après Leforestier *et al.* [1996], l'ordre d'une suspension colloïdale lyotrope et cholestérique de fragments d'ADN est perdu après congélation par cette technique. Il semble que la sensibilité des structures cristal liquide aux forces extérieures varie fortement avec la quantité de solvant. En effet, dans le cas du mélange lipides-eau, la quantité d'eau (25 à 30%) est beaucoup plus faible que dans les suspensions cholestériques de fragments d'ADN (80%) ou que dans nos suspensions.

D'autre part, la congélation par "slam freezing" peut-être aussi envisagée. Cette technique a permis une excellente préservation des structures dans des suspensions cholestériques de fragments d'ADN [Leforestier et Livolant, 1991, 1992, 1994 ; Leforestier *et al.*, 1996]. On n'observe pas de ségrégation des objets et les orientations moléculaires sont suivies facilement. Cette méthode donne de plus des résultats reproductibles avec des

concentrations faibles (<15 %). Des distorsions périodiques induites par la contrainte mécanique compressive ont néanmoins été observées [Leforestier et Livolant, 1992].

## **B. Caractérisation des matériaux structurés**

Des matériaux composites nanostructurés ont été préparés à partir de suspensions très concentrées (27, 30 et 34%) de whiskers de cellulose de coton Cot63 en suspension dans le MMA. Observées par microscopie optique, ces suspensions présentent avant polymérisation une proportion de phase cholestérique très importante, voire totale (Figure V-15). Notre but est de préserver cette organisation cholestérique au sein de matériaux massifs préparés par photopolymérisation UV du MMA. Nous avons tout d'abord caractérisé la structure de ces matériaux par MEB après fracture, technique simple à mettre en œuvre. Dans un second temps, nous avons eu recours à une technique plus délicate: l'ultramicrotomie. Deux types de coupes ont été effectués : les semi-fines, de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, pour l'observation par MO, et les ultra-fines, épaisses d'environ 90 nm, pour l'observation par MET.

### **1. Caractérisation d'un film de matériau fracturé par MEB**

Rappelons que les matériaux sont obtenus par polymérisation avant qu'ils ne soient complètement organisés. La figure VI-15a présente une image de MEB d'une surface obtenue après fracture perpendiculairement au plan du film d'un matériau préparé à partir de la suspension à 34%. La surface de fracture est irrégulière et a eu lieu selon différents plans. Les figures VI-15b et c montrent des zones agrandies de cette surface. On reconnaît une structure cholestérique semblable à celle observée par MO dans les suspensions initiales. Il est donc possible de préserver l'organisation présente en suspension après polymérisation du monomère. Si l'on observe beaucoup de défauts qui rompent la régularité de la structure, on trouve cependant de nombreuses zones suffisamment régulières et étendues pour estimer le pas cholestérique dans le matériau. Pour celui préparé à partir de la suspension à 34 % (figure VI-15b), il est de l'ordre de 2,7  $\mu\text{m}$  ce qui est en accord avec le pas mesuré par MO (2,2  $\mu\text{m}$  pour la suspension à 34,7 %). Nous observons également des textures similaires pour les matériaux préparés à partir des suspensions à 30 % et 27 % (figures VI-16a et b), avec un pas d'environ 3  $\mu\text{m}$ , contre 3  $\mu\text{m}$  et 3,6  $\mu\text{m}$  mesurés en MO dans les suspensions initiales. Le pas augmente donc lorsque la concentration diminue comme ce qui a été constaté sur les suspensions étudiées au chapitre V. A plus fort grossissement, le faciès à l'intérieur des

fingerprints pourrait évoquer des arceaux mais il est cependant impossible à l'échelle accessible par cette technique, d'observer les whiskers individuels à l'intérieur de la matrice.

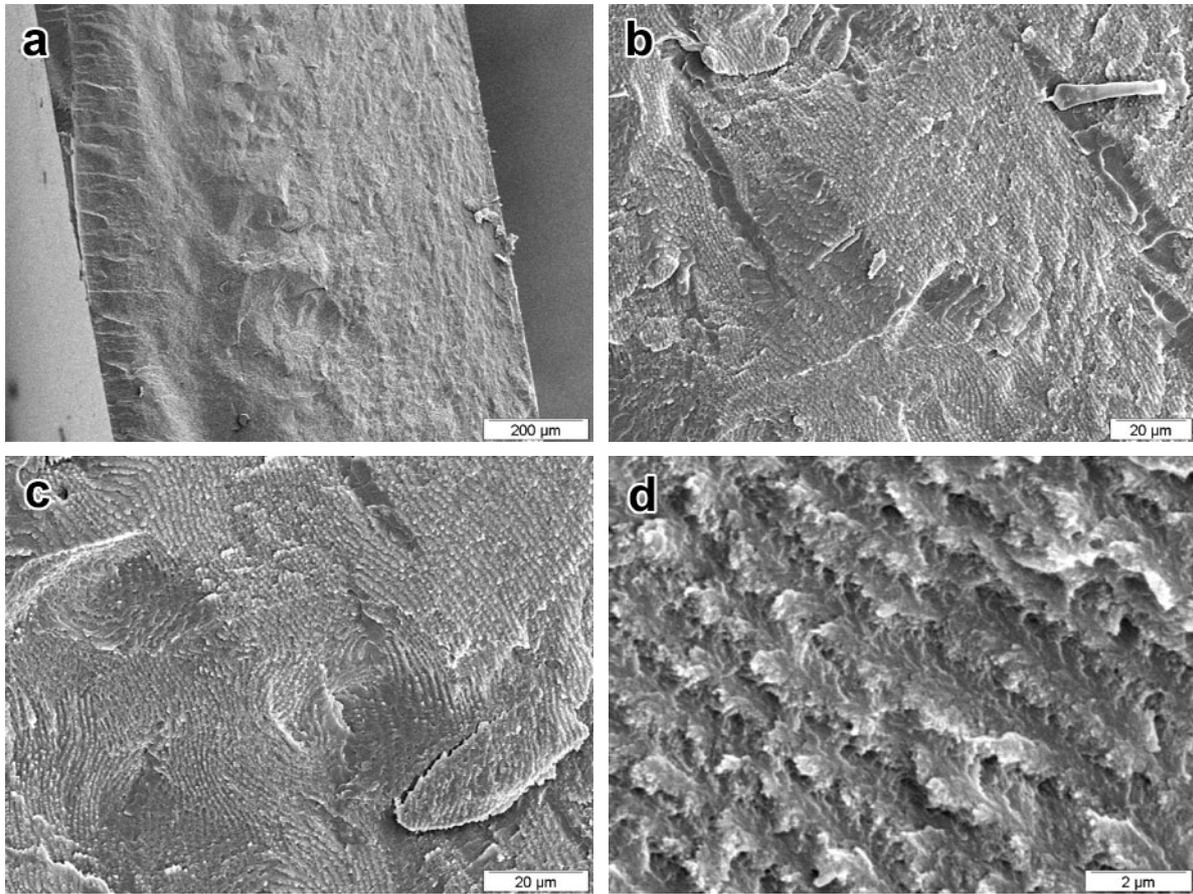


Figure VI-15: Images de MEB à différents grossissements de la surface de fracture d'un matériau préparé à partir d'une suspension de whiskers de cellulose de coton dispersés dans le MMA à une concentration de 34 % et photopolymérisée par irradiation UV.

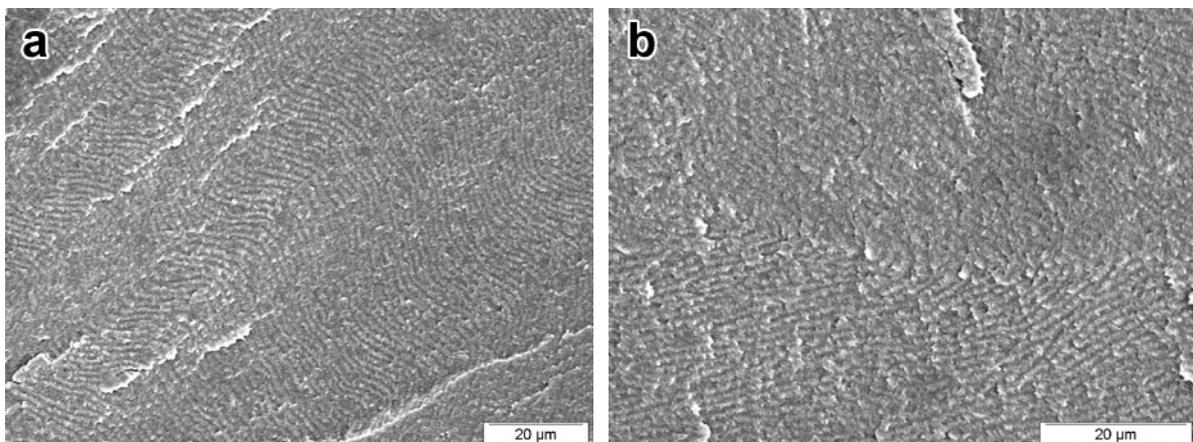


Figure VI-16: Image de MEB de la surface de matériaux préparés à partir de suspensions de whiskers de cellulose de coton dispersés dans le MMA à des concentrations de 30 % (a) et 27 % (b), et photopolymérisées par irradiation UV.

## 2. Observation de coupes semi- et ultra-fines des matériaux

Pour observer les détails de l'organisation ultrastructurale des whiskers dans les matériaux, nous avons préparé des coupes de différentes épaisseurs par ultramicrotomie, perpendiculairement au plan du film polymérisé. La stratification périodique du cholestérique apparaît clairement lorsqu'on observe des coupes semi-fines par MO en lumière polarisée (Figure VI-17a). On mesure alors le pas plus facilement qu'à partir des images de MEB dans la mesure où l'on s'affranchit des irrégularités de la surface de fracture. Le pas observé en MOLP dans le matériau préparé à partir d'une suspension à 34 % est de 2,6  $\mu\text{m}$ , ce qui est en accord avec le pas mesuré en MEB (2,7  $\mu\text{m}$ ) et celui dans la suspension avant polymérisation (2,2  $\mu\text{m}$  pour une suspension à 34,7 %).

Sur l'image d'une coupe ultra-fine préparée à partir de la coupe semi-fine après fixation au tétr oxyde d'osmium (figure VI-17b), on observe un contraste en couches dont la périodicité est du même ordre que celle des fingerprints dans l'image de la coupe semi-fine (Figure VI-17a). Dans les zones les plus minces des coupes et sans fixation au tétr oxyde d'osmium, on reconnaît parfois des arrangements de whiskers qui évoquent les motifs en arceaux rencontrés dans les systèmes vivants (Figure VI-17c) [Bouligand, 1978 ; Neville, 1993]. Le contraste dans cette image provient uniquement de la cristallinité de la cellulose (contraste de diffraction), les whiskers apparaissant en sombre sur un fond clair. Cependant, plusieurs couches de bâtons peuvent se superposer dans l'épaisseur de la coupe, ce qui rend difficile l'analyse à plus fort grandissement. La diffusion inélastique des électrons tend aussi à ajouter du bruit dans l'image et à limiter la résolution. On peut néanmoins estimer un demi-pas de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond bien à la mesure effectuée sur l'image de MO de la coupe semi-fine.

## 3. Conclusion

Ces résultats très préliminaires ont montré qu'il était possible de préparer des matériaux structurés à partir de whiskers de cellulose organisés en phase cholestérique, dispersés dans un solvant/monomère polymérisable tel que le MMA. Le pas de la structure dans le matériau massif est du même ordre de grandeur que celui de la phase anisotrope dans la suspension initiale à l'état liquide. Pour un matériau préparé à partir d'une suspension à 34%, le pas est de 3-4  $\mu\text{m}$ . Nous avons caractérisé ces matériaux par MET à partir de coupes obtenues par ultramicrotomie. Néanmoins, le contrôle de l'épaisseur des coupes s'est révélé difficile pour les matériaux à matrice PMMA, ce qui a rendu difficile l'observation de l'organisation cholestérique à l'échelle des whiskers.

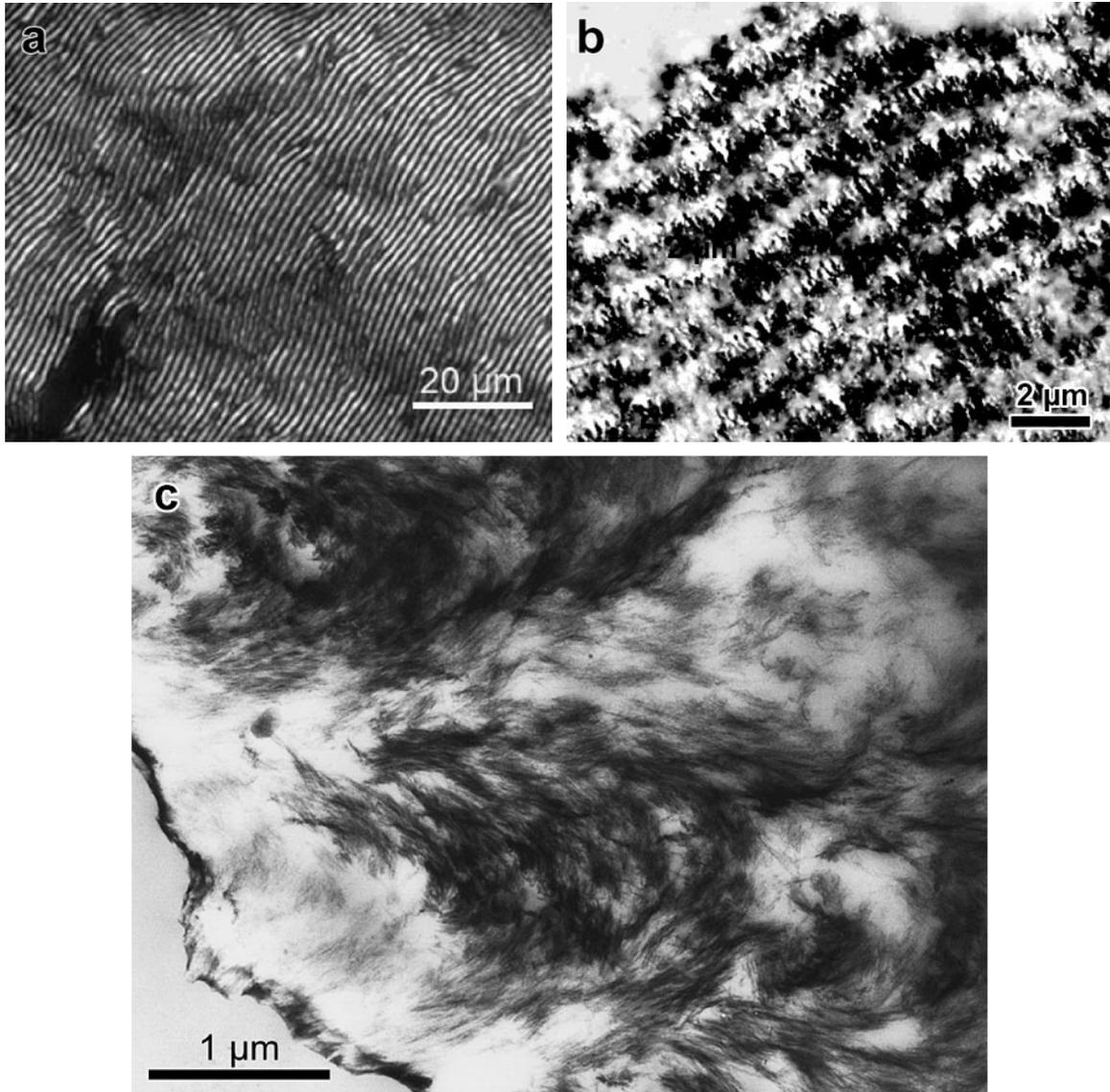


Figure VI-17: a) Images de MO en lumière polarisée d'une coupe semi-fine du matériau préparé à partir d'une suspension de whiskers de cellulose de coton à 34%, dispersés dans le MMA ; b,c) images de MET de coupes ultra-fines du même matériau respectivement avec et sans fixation au tétr oxyde d'osmium.

# **Conclusions et perspectives**



## A. Conclusions

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à caractériser des whiskers de cellulose par différentes techniques et à étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'auto-organisation de leurs suspensions dans l'eau ou en solvant organique. Afin d'appréhender la complexité de ce problème, nous avons ainsi fait varier un certain nombre de ces paramètres, tels que la dimension des whiskers, leur taux de charge, la nature du solvant ou la concentration des objets. Un travail préliminaire sur la visualisation de ces phases organisées a montré tout l'intérêt de l'observation mais aussi les nombreuses difficultés expérimentales inhérentes aux techniques employées. La compréhension fine des mécanismes d'auto-organisation de ces objets en suspension est une étape incontournable de la maîtrise de l'obtention de matériaux structurés bien contrôlés. Elle pourrait également apporter un éclairage supplémentaire à la compréhension de la structuration d'un certain nombre d'organismes vivants dans lesquels des organisations analogues sont fréquemment rencontrées.

Nous nous sommes donc tout d'abord consacrés à la préparation de whiskers de cellulose de dimensions et de taux de charge différents. Aidés en cela par la diversité naturelle de la forme de ces objets, nous avons utilisé différentes sources de cellulose. L'Avicel et le coton nous ont permis d'obtenir des objets courts tandis que des bâtons plus longs ont été préparés à partir de tunicine. Dans le cas de la cellulose de coton, nous avons aussi montré qu'en augmentant la température d'hydrolyse acide, nous obtenions des whiskers plus courts et plus chargés.

Afin de procéder à une caractérisation qualitative et quantitative de la géométrie des whiskers à l'échelle nanométrique, nous avons utilisé en parallèle des techniques de microscopie électronique (MET) et de diffusion/diffraction des rayons X (SAXS et WAXS). Nous avons également déterminé le taux de charge en surface des whiskers par analyse élémentaire et/ou par conductimétrie.

Les observations par MET ont montré que les différents types de whiskers sont très polydisperses. Ils sont rarement sous forme de monocristaux individuels mais plutôt formés de quelques cristallites accolés qui n'ont pas été séparés au cours de la préparation. Les dimensions latérales d'un cristallite élémentaire ont été déterminées par WAXS pour chaque type de whiskers. Nous avons déduit que la section des cristallites de whiskers de coton et d'Avicel est carrée tandis que celle des whiskers de tunicine est rectangle ou parallélogramme avec, dans tous les cas, des angles "émoussés".

Pour chaque type de cellulose, nous avons mesuré la longueur et la largeur moyenne des whiskers à partir de micrographies MET d'échantillons séchés. Nous avons déterminé les histogrammes de distribution correspondants. Ces distributions sont généralement convenablement décrites par des fonctions "log normal", le cas le moins favorable étant celui des whiskers de tunicine. La largeur des bâtons a aussi été déterminée par analyse SAXS de suspensions diluées.

Nous avons montré que les résultats pouvaient varier selon la méthode utilisée pour mesurer la largeur des objets (MET, cryo-MET ou SAXS), principalement en raison de la forme légèrement aplatie des whiskers. Par MET, on mesure la largeur maximum des objets déposés à plat et séchés sur le film de carbone. En suspension, les bâtonnets sont en libre rotation autour de leur grand axe. Par conséquent, si les largeurs mesurées à partir d'images de cryo-MET ou de profils SAXS sont du même ordre de grandeur, elles sont logiquement plus faibles que celles déterminées par MET lorsque l'échantillon est séché.

Nous avons simulé les courbes de diffusion obtenues par SAXS en utilisant un modèle tenant compte des distributions obtenues par MET et de la taille des cristallites déterminée par WAXS. Aux grands  $Q$ , des différences entre les courbes simulées et les courbes expérimentales ont été observées. Elles sont beaucoup plus importantes dans le cas des whiskers de coton et pourraient être liées à la manière de mesurer la largeur qui introduit des approximations de nature différente en MET et en SAXS.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la morphologie des whiskers et de certains paramètres physico-chimiques (concentration, température) sur l'auto-organisation des objets en suspension dans l'eau et dans quelques solvants organiques apolaires. Le comportement des suspensions a été observé par microscopie optique. En ce qui concerne les suspensions aqueuses, nous avons montré que la séparation de phase se déroulait soit par nucléation et croissance, soit par décomposition spinodale. Dans les deux cas, la séparation étant très lente, nous l'avons accélérée par centrifugation ou par augmentation de la température. Quels que soient la géométrie et le taux de charge des whiskers, nous avons observé pour les whiskers de coton une phase anisotrope cholestérique dans le domaine de coexistence du diagramme de phase. Dans le cas de l'Avicel et de la tunicine, une seconde phase anisotrope a parfois été observée, dont la nature exacte n'a pu être confirmée. Nous avons montré que la texture initiale en "fingerprints" de la phase cholestérique évoluait dans le temps ou avec la température vers une texture polygonale.

A concentration plus élevée, on obtient une phase gel anisotrope qui, d'après l'analyse SAXS, présente un ordre de type nématique, dans le cas de suspensions de whiskers de coton

et d'Avicel, et une structure qui pourrait être soit hexagonale soit lamellaire, dans le cas des suspensions de whiskers de tunicine.

L'étude quantitative des diagrammes de phase en fonction de la concentration montre que, pour chaque suspension, les concentrations critiques diminuent lorsque le facteur de forme augmente, ce qui correspond qualitativement aux prédictions d'Onsager. Cet effet est modulé par la nature électrostatique des interactions et a permis de mettre en évidence une augmentation du volume exclu avec l'augmentation du taux de charge. Le pas cholestérique suit une loi  $P=C^{-1}$  en fonction de la concentration, ce qui est en accord avec le modèle proposé par Straley [1976] pour décrire la chiralité d'objets rigides.

Pour les suspensions en solvant organique, nous avons tout d'abord estimé l'épaisseur de la couche de tensioactif autour des whiskers d'après leur dimensions et le taux de tensioactif adsorbé. Elle serait de 3,0 nm pour les suspensions qui ont la propriété de s'auto-organiser et de 4,7 nm pour les suspensions de type gel où les whiskers sont les plus longs. Ces résultats, en désaccord avec les données issues de la diffusion de neutrons, sont très dépendants de la taille estimée des objets individuels et sont donc à considérer avec précautions.

Comme les suspensions dans l'eau, les suspensions en solvant organique apolaire de whiskers de cellulose de coton en présence de BNA adsorbé à la surface donnent lieu à une séparation de phase. Cependant, la phase cholestérique apparaît à des concentrations critiques plus élevées. Ce phénomène est essentiellement dû à la disparition au moins partielle des interactions électrostatiques à longue portée au profit de répulsions stériques à courte distance. Dans ce cas, les concentrations critiques dépendent de manière simple du facteur de forme des objets, en accord avec une description de l'interaction entre bâtons de type "cœur dur". Néanmoins, l'accord avec les prédictions d'Onsager n'est que qualitatif. Il faut cependant noter que les valeurs estimées dépendent là-aussi des dimensions exactes des objets, et que cette théorie ne s'applique qu'à des objets de facteur de forme infini, ce qui n'est pas du tout le cas de nos objets. Pour les whiskers de coton les plus longs et les moins chargés, nous avons obtenu comme dans l'eau des phases gels.

La persistance de l'ordre cholestérique pour des whiskers recouverts d'une couche de tensioactif tend à confirmer que le bâtonnet possède une chiralité géométrique dans la mesure où la chiralité chimique de la cellulose est masquée par la présence du tensioactif.

Du point de vue de la diversité structurale, les whiskers de cellulose d'Avicel qui sont plus courts et plus fins que ceux de coton ou de tunicine, donnent des suspensions très visqueuses en solvant organique apolaire. Ceux issus de tunicine qui sont les plus longs et très

polydisperses donnent des suspensions biréfringentes à très faible concentration et ont la propriété de s'orienter par frottement unidirectionnel dans des solvants comme le cyclohexane ou le toluène sous l'effet probable de l'électricité statique.

Le tableau de synthèse ci-contre résume les caractéristiques géométriques et physico-chimiques de whiskers de coton, d'Avicel ou de tunicine en suspension dans l'eau ou dans le cyclohexane.

L'observation MET d'échantillons préparés par cryofracture de suspensions de whiskers de cellulose de coton, dans l'eau ou en solvant organique, nous a permis d'obtenir quelques résultats préliminaires intéressants sur l'ultrastructure de phases anisotropes à l'échelle des whiskers. Cependant, il reste à améliorer les conditions de préparation des échantillons afin de caractériser l'organisation des bâtons à grande distance.

Pour finir, nous avons montré par MET à partir de coupes obtenues par ultramicrotomie qu'il était possible de préparer des matériaux structurés à partir de whiskers de cellulose organisés en phase cholestérique, dispersés dans un solvant/monomère polymérisable tel que le MMA. On retrouve dans ces matériaux un pas du même ordre de grandeur que celui de la phase anisotrope dans la suspension initiale à l'état liquide. Là encore, il est nécessaire de développer essentiellement les aspects expérimentaux liés à l'observation de ces structures.

## B. Perspectives

L'ensemble de nos résultats a permis d'établir qu'il était possible d'obtenir de façon contrôlée des organisations hélicoïdales dans des milieux de nature différente. Les premiers résultats obtenus sur la visualisation de ces structures montrent qu'il est possible d'observer l'organisation à l'échelle de l'objet, même si de nombreux efforts doivent être déployés en termes de méthodologie. Néanmoins, nous avons aussi rencontré un certain nombre de limites quant à la caractérisation des objets individuels ou la compréhension des mécanismes conduisant à la formation de phases organisées ou de type gel. La nature même de ces phases est encore non-élucidée et des expériences complémentaires de diffusion de rayonnements, couplées à la visualisation des structures dans l'espace direct devrait permettre des avancées significatives. Dans ces conditions, les relations entre les paramètres régissant l'établissement de structures auto-organisées *in vitro* d'objets individuels et l'observation *in vivo* de structures analogues est un objectif à moyen terme.

|   |   | Cot45                                     | Cot54                                     | Cot63       | Cot72       | Avi72                            | Tun55                            | Tun85                          |
|---|---|---|---|-------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| <b>Caractéristiques géométriques</b>                                    | Longueur (MET) : L (nm)   | 141                                       | 131                                       | 128         | 105         | 105                              | 1073                             | 750                            |
|   | Largeur (SAXS) : l (nm)   | 16,6                                      | –   | –           | 14,5        | 12,2                             | 18,6                             | –                              |
|   | Facteur de forme L/l  | 8   | –   | –           | 7           | 9                                | 56                               | –                              |
|   | Epaisseur (WAXS) : e (nm)   | 6,3                                       | 6,3                                       | 6,3         | 6,3         | 4,3                              | 9,9                              | 9,9                            |
|   | Taux de soufre charge/nm <sup>2</sup>   | 0,25                                      | –   | –           | 0,41        | 0,32                             | 0,28                             | –                              |
| <b>Suspensions aqueuses</b>   | C <sub>i</sub> (p/p%) [ $\phi_i$ (v%)]  | 6,3 [4,2]                                 | 5,7 [3,8]                                 | 4,8 [3,2]   | 3,8 [2,5]   | 1,2 [0,8]                        | 0,7 [0,5]                        | 0,3 [0,2]                      |
|   | C <sub>a</sub> (p/p%) [ $\phi_a$ (v%)]  | –   | 14,3 [9,9]                                | 12,1 [8,3]  | 11,1 [7,6]  | –                                | 2,6 [1,7]                        | 1,1 [0,7]                      |
| Dans le domaine de coexistence :<br>C <sub>i</sub> < C < C <sub>a</sub> | Nombre et type de phase   | deux phases : une isotrope une anisotrope |   |             |             | une isotrope<br>deux anisotropes | une isotrope<br>deux anisotropes | une isotrope<br>une anisotrope |
|   | Structure de la ou des phases anisotropes<br>(déterminée par MOLP et/ou SAXS) | cholestérique                             |   |             |             | 1- cholestérique<br>2- ?         | 1- cholestérique<br>2- ?         | cholestérique                  |
|   | Pas (μm)  | 5 à 20                                    |   |             |             | ?                                | > 100                            | > 100                          |
| Phase totalement anisotrope C > C <sub>a</sub>                          | Structure de la phase anisotrope<br>(MOLP et/ou SAXS)                         | nématique                                 |   |             |             | Gel anisotrope                   | lamellaire ou hexagonale         | ?                              |
| <b>Suspensions dans le cyclohexane</b>                                  | C <sub>i</sub> (p/p%) [ $\phi_i$ (v%)]  | –   | 16,3 [11,6]                               | 18,1 [13,0] | 21,3 [15,7] | –                                | –                                | –                              |
|   | C <sub>a</sub> (p/p%) [ $\phi_a$ (v%)]  | 22  | 32,1 [24,0]                               | 34,9 [27,0] | 40,8 [32,2] | 16                               | –                                | –                              |
| Dans le domaine de coexistence<br>C <sub>i</sub> < C < C <sub>a</sub>   | Nombre et type de phase   | 1   | deux phases : une isotrope une anisotrope |             |             | 1                                | –                                | –                              |
|   | Structure de la phase anisotrope (MOLP, MET)                                  | Gel                                       | cholestérique                             |             |             | Gel                              | –                                | –                              |
|   | Pas (μm)  | –   | 2 à 6                                     |             |             | –                                | –                                | –                              |

**Tableau de synthèse : Caractéristiques géométriques et physico-chimique de whiskers de coton, d'Avicel ou de tunicine en suspension. Pour les whiskers de coton, quatre suspensions (Cot45, Cot54, Cot63, Cot72) ont été préparées à des températures d'hydrolyses différentes de 45, 54, 63, ou 72 °C. Pour les whiskers d'Avicel, la suspension Avi72 a été préparée à 72°C. Pour les whiskers de tunicine deux suspensions (Tun55, Tun85) ont été préparées à des températures d'hydrolyses différentes de 55 et 85°C.**

Pour être plus précis, il est important de noter que la polydispersité en longueur et en largeur de nos objets n'empêche pas leur auto-organisation sur des distances considérables, ce qui a déjà été observé dans d'autres systèmes [**van der Kooij et al., 2000**]. Cependant, elle rend plus difficile la caractérisation de ces objets et la comparaison entre des modèles et les données expérimentales. Il est admis que le séchage de la cellulose confinée dans des parois tendrait à créer des associations très fortes entre microfibrilles. La réhydratation, l'hydrolyse ou la sonication ne permettraient plus ensuite de séparer les cristaux [**Mukherjee, 1953 ;Marchessault, 1961**]. Ceci expliquerait pourquoi, dans notre cas, les whiskers ont toujours semblés constitués de plusieurs cristallites élémentaires. De récents travaux effectués au laboratoire par T. Saito et Y. Nishiyama ont porté sur l'oxydation catalysée par le radical TEMPO [**Montanari et al., 2005**] d'échantillons de cellulose jamais séchés. Les résultats montrent que les microfibrilles préparées par ce procédé sont moins polydisperses en largeur [**Saito et al., 2006**]. En plus d'être moins polydisperses en largeur, les whiskers préparés par hydrolyse à l'acide sulfurique après oxydation TEMPO auraient des taux de charge plus élevés (dû à des groupements  $\text{COO}^-$  et  $\text{SO}_3^-$ ), ce qui entraînerait certainement un changement dans les propriétés d'auto-organisation dans les suspensions. Quant aux whiskers de tunicine, très polydisperses en longueur, un procédé de fractionnement, par exemple par centrifugation sur gradient de densité [**De Souza Lima et Borsali, 2002**], pourrait être envisagé.

De toute évidence, la caractérisation des objets individuels dans les matériaux se heurte au problème de l'obtention de coupe d'une qualité suffisante. Pour cela, il faudrait, ajouter par exemple un copolymère, l'acrylate de butyle pour augmenter la résistance de la matrice (MMA) à la coupe et ainsi atteindre des épaisseurs plus faibles. On peut aussi envisager d'utiliser d'autres monomères polymérisables, tel le styrène, dont la transition vitreuse est, comme pour le MMA, de l'ordre de  $100^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire bien au-dessus de la température ambiante. Ceci permettrait de préparer des matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

Du point de vue des applications, ce qui constitue un objectif à plus long terme, ce type de matériaux présente le double avantage d'être constitué à un niveau microscopique de nanocristaux non-centrosymétriques et de pouvoir s'auto-organiser à un niveau macroscopique en structure pouvant interagir avec la lumière. En l'absence de données précises, il est difficile de dire si ces matériaux présenteraient des propriétés particulièrement attractives, même si ces constructions sont celles que la nature a choisies dans quelques cas précis (les carapaces de scarabées, par exemple). En tout état de cause, cela passera nécessairement par une bonne maîtrise et une bonne connaissance des aspects structuraux de ces matériaux.

## **Références bibliographiques**



- Anderson, C.F. et Record, M.T. (1990).** Ion distributions around DNA and other cylindrical polyions : theoretical descriptions and physical implications. *Annu. Rev. Biophys. Chem.*, 19, 423-465.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S. et Okano, T. (1998).** Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids Surf. A*, 142, 75-82.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S. et Okano, T. (1999).** Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *J. Wood Sci.*, 45, 258-261.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S. et Okano, T. (2000a).** Influence of surface charge on viscosity anomaly of microcrystalline cellulose suspensions. *Hydrocolloids*, 1, 283-288.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S. et Okano, T. (2000b).** Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. *Langmuir*, 16, 2413-2415.
- Araki, J., Wada, M. et Kuga, S. (2001a).** Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting. *Langmuir*, 17, 21-27.
- Araki, J. et Kuga, S. (2001b).** Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals. *Langmuir*, 17, 4493-4496.
- Atalla, R.H. et VanderHart, D.L. (1984).** Native cellulose. A composite of two distinct crystalline forms. *Science*, 223, 283-285.
- Azizi, S., Alloin, F., Dufresne, A. (2005).** Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, 6, 612-626.
- Battista, O.A., Coppick, S., Howsmon, J.A., Morehead, F.F. et Sisson, W.A. (1956).** Level-off degree of polymerisation : relation to polyphase structure of cellulose fibers. *J. Ind. Eng. Chem.*, 48, 333-335.
- Battista, O.A. et Smith, P.A. (1962).** Microcrystalline cellulose. *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)*, 54, 20-29.
- Bawden, F.C., Pirie, N.W., Bernal, J.D. et Fankuchen, I. (1936).** Liquid crystalline substances from virus-infected plants. *Nature*, 138, 1051-1052.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M. et Gray, D.G. (2005).** Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*, 6, 1048-1054.
- Belamie, E., Davidson, P. et Giraud-Guille, M.M. (2004).** Structure and Chirality of the Nematic Phase in  $\alpha$ -Chitin Suspensions. *J. Phys. Chem. B*, 108, 14991-15000.
- Belton, P.S., Tanner, S.F., Cartier, N. et Chanzy, H. (1989).** High-resolution solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of tunicin, an animal cellulose. *Macromolecules*, 22, 1615-1617.
- Blanton, T.N., Huang, T.C., Toraya, H., Hubbard, C.R., Robie, S.B., Louer, D., Gobel, H.E., Will, G., Gilles, R., et Raftery, T. (1995).** JCPDS-International Center for Diffraction Data round robin study of silver behenate. A possible low-angle X-ray diffraction calibration standard. *Powder Diffraction*, 10, 91-95
- Bonard, R. (1966).** Kolloidstrukturen in verstreuten Hochpolymeren. *Kolloid-Z*, 211, 14-33.

- Bonini, C., Heux, L., Cavaille, J.-Y., Lindner, P., Dewhurst, C. et Terech, P. (2002).** Rodlike cellulose whiskers coated with surfactant: a small-angle neutron scattering characterization. *Langmuir*, 18, 3311-3314.
- Bordel D., (2003).** Matériaux biomimétiques : Orientation sous champ électrique de whiskers de cellulose. *Rapport de DEA*, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Bouligand, Y. (1972a).** Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases. *Tissue cell*, 4, 189-217.
- Bouligand, Y. (1972b).** Mesomorphic textures. 2. Polygonal fields in cholesterics. *J. Phys. (Paris)*, 33, 715-736.
- Bouligand, Y. (1978).** Liquid Crystals and Their Analogs in Biological Systems. *Solid state physics, supplement*, 14, 259-297.
- Brandes, R. et Kearns, D.R. (1986).** Magnetic ordering of DNA liquid crystal. *Biochemistry*, 25, 5890-5885.
- Brown, R.M., Jr. (1996).** The biosynthesis of cellulose. *J. of Macromol. Sci., Pure and Applied Chemistry*, A33, 1345-1373.
- Buining, P.A. et Lekkerkerker, H.N.W. (1993).** Isotropic-nematic phase separation of a dispersion of organophilic boehmite rods. *J. Phys. Chem.*, 97, 11510-11516.
- Buining, P.A., Philipse, A.P. et Lekkerkerker, H.N.W. (1994).** Phase Behavior of Aqueous Dispersions of Colloidal Boehmite Rods. *Langmuir*, 10, 2106-2114.
- Chanzy, H., Imada, K., Mollard, A., Vuong, R. et Barnoud, F. (1979).** Crystallographic aspects of sub-elementary cellulose fibrils occurring in the wall of rose cells cultured *in vitro*. *Protoplasma*, 100, 303-316.
- Chanzy, H. et Henrissat, B. (1985).** Unidirectional degradation of *Valonia* cellulose microcrystals subjected to cellulase action. *FEBS Lett*, 184, 285-288.
- Chanzy, H. (1990).** Aspects of cellulose structure, in cellulose sources and exploitation. Ellis Horwood Ltd.
- Chowdhury, A.H. et Russo, P.S. (1990).** Late Stages of Phase Separation/Gelation of Isotropic Solutions of Rodlike Polymers by Video Microscopy. *J. Chem. Phys.*, 92, 5744.
- Chu, P. et Marinsky, J.A. (1967).** Osmotic properties of poly(styrenesulfonates). I. Osmotic coefficients. *J. Phys. Chem.*, 71, 4352-4359.
- Dadmun, M.D., Han, C.C. (1994).** A Neutron Scattering Study of the Orientation of a Liquid Crystalline Polymer by Shear Flow. *Macromolecules*, 27, 7522-7532.
- Davidson, P., Gabriel, J.C., Levelut, A.M., Batail, P. (1993).** A new nematic suspension based on all-inorganic polymer rods. *Europhys. Lett.* 21, 317-322.
- Davidson, P., Garreau, A., Livage, J. (1994).** Nematic colloidal suspensions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in water-or Zocher phases revisited. *Liquid Crystals*, 16, 905-910.
- Davidson, P., Bourgaux, C., Schouffet, L., Sergot, P., Williams, C. et Livage, J. (1995).** A structural study of the lyotropic nematic phase of vanadium pentoxide gels. *J. Phys. II*, 5, 1577-1596.
- Davidson, P., Gabriel, J.C. (2005).** Mineral liquid crystals *J. Colloid Interface Sci.*, 9, 377-383.

- De Souza Lima, M.M., Borsali, R. (2002).** Static and Dynamic Light Scattering from Polyelectrolyte Cellulose Microcrystals. *Langmuir*, 18, 992.
- De Souza Lima, M.M., Wong, J.T., Paillet, M., Borsali, R. et Pecora, R. (2003).** Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. *Langmuir*, 19, 24-29.
- De Souza Lima, M.M., Borsali, R. (2004).** Rodlike Cellulose Microcrystals : Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 771-787.
- Debzi, E.M., Chanzy, H., Sugiyama, J., Tekely, P. et Excoffier, G. (1991).** The transformation  $I\alpha$ - $I\beta$  of highly crystalline cellulose by annealing in various medium. *Macromolecules*, 24, 6816-6822.
- Demus, D. (1988).** One hundred years of liquid crystals chemistry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 45-84.
- Destrade, C., Tinh, N.H., Gasparoux, H., Malthête, J. et Levelut, A.M. (1981).** Disc-like mesogens : a classification. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 71, 111-135.
- Destrade, C., Malthête, J., Tinh, N.H. et Gasparoux, H. (1980).** Truxene derivatives : temperature inverted nematic-columnar sequence in disk-like mesogens. *Phys. Lett. A*, 78A, 82.
- Dogic, Z. et Fraden, S. (1997).** Smectic phase in a colloidal suspension of semiflexible virus particles. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 2417-2420.
- Dogic, Z. et Fraden, S. (2000).** Cholesteric Phase in Virus Suspensions. *Langmuir*, 16, 7820-7824.
- Dogic, Z. (2003).** Surface Freezing and a Two-Step Pathway of the Isotropic-Smectic Phase Transition in Colloidal Rods. *Phys. Rev. Lett.*, 91, 165701-165704.
- Dolmetsch, H. (1962).** Anzeichen für eine Kettenfaltung des Cellulosemoleküls. *Kolloid-Z*, 185, 106-119.
- Dong, X.M., Kimura, T., Revol, J.-F. et Gray, D.G. (1996).** Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir*, 12, 2076-2082.
- Dong, X.M. et Gray, D.G. (1997a).** Effect of counterions on ordered phase formation in suspensions of charged rodlike cellulose crystallites. *Langmuir*, 13, 2404-2409.
- Dong, X.M. et Gray, D.G. (1997b).** Induced Circular Dichroism of Isotropic and Magnetically-Oriented Chiral Nematic Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir*, 13, 3029-3034.
- Dong, X.M., Revol, J.-F. et Gray, D.G. (1998).** Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5, 19-32.
- Dubochet, J., Adrian, M., Chang, J.J., Homo, J.C., Lepault, J., McDowell, A.W. et Schultz, P. (1988).** Cryo-electron microscopy of vitrified specimens. *Quart. Rev. Phys.*, 21, 129-228.
- DuPre, D.B. et Duke, R.W. (1975)** Temperature, concentration, and molecular weight dependence of the twist elastic constant of cholesteric poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate. *J. Chem. Phys.*, 63, 143-148.
- Durrieu, V., Putaux, J.-L., Passas, R. et Gandini, A. (2004).** Polymer nanoparticle dispersions studied by cryo-TEM coupled with image analysis. *Microsc. Anal. (Europ. Ed.)*, 18, 19-21.

- Earl, W.L. et VanderHart, D.L. (1981).** Observations by high-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance of cellulose I related to morphology and crystal structure. *Macromolecules*, 14, 570-574.
- Engelhart, J. (1995).** *Carbohydrates in Europe*, 12, 5.
- Favier, V., Cavaille, J.Y., Dufresne, A., Canova, G., Favier, S. et Shrivastava, S. (1995).** Cellulose whiskers and poly(butyl acrylate styrene) latex based nanocomposite materials: Percolation effect on mechanical properties. *Proceedings of the International Conference on Composite Materials, 10th, Whistler, B. C., Aug. 14-18, 1995*, 5, 251-258.
- Fengel, D. et Wegener, G. (1984).** *Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, New York.
- Fink, H.P., Philipp, B., Paul, D., Serrima, R. et Paakkari, T. (1987).** The structure of amorphous cellulose as revealed by wide-angle X-ray scattering. *Polymer*, 28, 1265-1270.
- Folda, T., Hoffmann, H., Chanzy, H. et Smith, P. (1988).** Liquid crystalline suspensions of poly(tetrafluoroethylene) 'whiskers'. *Nature*, 333, 55-56.
- Frey-Wyssling, A. (1954).** The fine structure of cellulose microfibrils. *Science*, 119, 80-82.
- Friedel, G. (1922).** Etats mésomorphes de la matière. *Annales de Physique*, 18, 273-474.
- Furuta, T., Yamahara, E., Konishi, T. et Ise, N. (1996).** Ordering in aqueous cellulose hydrolyzate dispersions: An ultra-small-angle x-ray scattering study. *Macromolecules*, 29, 8994-8995.
- Gabriel, J.C., Sanchez, C. et Davidson, P. (1996).** Observation of nematic liquid-crystal textures in aqueous suspensions of smectite clays. *Book of Abstracts, 212th ACS National Meeting, Orlando, FL, August 25-29*, 100, 298-PHYS.
- Giraud-Guille, M.M. (1989).** Liquid crystalline phases of sonicated type I collagen. *Biology of the cell* 67, 97-101.
- Glatter, O. (1982).** Data treatment. In *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press. London.
- Grelet, E. et Fraden, S. (2003).** What Is the Origin of Chirality in the Cholesteric Phase of Virus Suspensions ?. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 198302-1-198302-4.
- Grigoriev, H. et Chmielewski, A.G. (1998).** Capabilities of X-ray methods in studies of processes of permeation through dense membranes. *J.Membr.Sci.*, 142, 87-95.
- Guinier, A., Fournet, G. (1955).** *Small-angle scattering of X-rays*, New York.
- Hasegawa, H., Hashimoto, T., Kawai, H. , Lodge, T.P., Amis, E.J., Glinka, C.J. et Han, C. (1985).** SANS and SAXS studies on molecular conformation of a block polymer in microdomain space. *Macromolecules*, 18, 67-78.
- Harris, J.R. (1997).** *Negative staining and cryoelectron microscopy: the thin film techniques*, Oxford, Bios Scientific Publishers.
- Helbert, W., Cavaille, J.Y. et Dufresne, A. (1996).** Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites*, 17, 604-611.

- Helbert, W., Sugiyama, J., Ishihara, M. et Yamanaka, S. (1997).** Characterization of native crystalline cellulose in the cell walls of Oomycota *J. Biotechnol.*, 57, 29-37.
- Helbert, W., Nishiyama, Y., Takeshi, O., Sugiyama, J. (1998).** Molecular Imaging of *Halocynthia papillosa* Cellulose *J. Struct. Bio.*, 124, 42-50.
- Hess, K., Mahl, H. et Gütter, E. (1957).** Elektronenmikroskopische Darstellung großer längsperioden in Zellulosefasern und ihr Vergleich mit den perioden andererfaserarten. *Kolloid-Z*, 155, 1-19.
- Heux, L., Dinand, E. et Vignon, M.R. (1999).** Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by <sup>13</sup>C CP-MAS NMR. *Carbohydr. Polym.*, 40, 115-124.
- Heux, L. et Bonini, C. (2000).** Microfibrillated and/or microcrystalline dispersion, in particular of cellulose, in an organic solvent. Brevet International, CNRS (Fr.).
- Heux, L., Chauve, G. et Bonini, C. (2000).** Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir*, 16, 8210-8212.
- Hirai, A., Tsuji, M. Yamamoto, H. et Horri, F. (1998).** Influences of different polymeric additives on the formation of microfibrils as revealed by transmission electron microscopy. *Cellulose*, 5, 201-213.
- Hon, D.N.S. (1994).** Cellulose : a random walk along its historical path. *Cellulose*, 1, 1-25.
- Honjo, G. et Watanabe, M. (1958).** Examination of cellulose fiber by the low-temperature specimen method of electron diffraction and electron microscopy. *Nature*, 181, 326-328.
- Iizuka, E. et Kondo, Y. (1979).** Magnetic-field orientation of the liquid crystals of polyribonucleotide complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 51, 285-294.
- Ishikawa, A., Okano, T. et Sugiyama, J. (1997).** Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III<sub>I</sub> and IV<sub>I</sub>. *Polymer*, 38, 463-468.
- Isogai, A. (1994).** Allomorphs of the cellulose and other polysaccharides, dans *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Munich, Hanser Publishers.
- Jizuka, J., Yang, J.T. (1969)** In *Liquid crystal and Ordered Fluids*, New York, Plenum Press.
- Keates, P., Mitchell, G.R., Peuvrel-Disdier, E., Navard, P. (1993)** In-situ X-ray scattering study of anisotropic solutions of hydroxypropylcellulose subjected to shear flow. *Polymer*, 34, 1316-1319.
- Kimura, F., Kimura, T., Moritaka, T., Hirai, A., Ikuno, M., Horii, F. (2004).** Magnetic Alignment of the Chiral Nematic Phase of a Cellulose Microfibril Suspension. *Langmuir*, 21, 2034-2037.
- Kimura, S., Laosinchai, W., Itoh, T., Cui, X., Linder, C.R. et Brown, J.R.M. (1999).** Immunogold labeling of rosette terminal cellulose-synthesizing complexes in the vascular plant *Vigna angularis*. *The Plant Cells*, 11, 2075-2085.
- Klug, H.P. et Alexander, L.E. (1954).** X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, New-York, 491.
- Kono, H., Yunoki, S., Shikano, T., Fujiwara, M., Erata, T. et Takai, M. (2002).** CP/MAS <sup>13</sup>C NMR study of cellulose and cellulose derivatives. 1. Complete assignment of CP/MAS <sup>13</sup>C NMR spectrum of the native cellulose. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7506-7511.

- Kornyshev, A.A., Leikin, S., Malinin, S.V. (2002).** Chiral electrostatic interaction and cholesteric liquid crystals of DNA. *Eur. Phys. J. E*, 7, 83-93.
- Leforestier, A. et Livolant, F. (1991).** Cholesteric liquid crystalline DNA; a comparative analysis of cryofixation methods. *Biol. Cell.*, 71, 115-122.
- Leforestier, A. et Livolant, F. (1992).** Distortion of DNA cholesteric liquid crystal quenched at low temperature: geometrical analysis and models. *J. Physique II*, 2, 1853-1880.
- Leforestier, A. et Livolant, F. (1993).** Supramolecular ordering of DNA in the cholesteric liquid crystalline phase: an ultrastructural study. *Biophys. J.*, 65, 56-72.
- Leforestier, A. et Livolant, F. (1994).** Deformations of cholesteric liquid crystals under compressive stress: artifacts of slam-freezing process analyzed on freeze-fracture. *Electron Microscopy 1994, Proceedings of the International Congress on Electron Microscopy, 13th, Paris, July 17-22, 1994*, 1, 33-34.
- Leforestier, A., Richter, K., Livolant, F. et Dubochet, J. (1996).** Comparison of slam-freezing and high-pressure freezing effects on the DNA cholesteric liquid crystalline structure. *Journal of Microscopy (Oxford)*, 184, 4-13.
- Li, J., Revol, J.F. et Marchessault, R.H. (1997).** Effect of degree of deacetylation of chitin on the properties of chitin crystallites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 373-380.
- Lindner, P., Zemb, T. (1991).** Neutron, X-Rays and Light Scattering, Amsterdam, Elsevier Science.
- Livolant, F. (1984).** Cholesteric organization of DNA in vivo and in vitro. *Euro. J. Cell. Biol.*, 33, 300-311.
- Livolant, F. et Bouligand, Y. (1986).** Liquid crystalline phases given by helical biological polymers (DNA, PBLG, and xanthan). Columnar textures. *J. Phys. (Paris)*, 47, 1813-1827.
- Livolant, F. et Leforestier, A. (1996).** Condensed phases of DNA: structures and phase transitions. *Prog. Polym. Sci.*, 21, 1115-1164.
- Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L. et Cavallé, J.Y. (2005).** New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene : Effects of surface and Dispersion Characteristics. *Biomacromolecules*, 6, 2732-2739.
- Malthete, J. et Collet, A. (1987).** Inversion of the cyclotribenzylene cone in a columnar mesophase : a potential way to ferroelectric materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7544-7545.
- Marchessault, R.H. (1959).** Liquid Crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*, 184, 632-633.
- Marchessault, R.H., Morehead, F.F. et Koch, M.J. (1961).** Hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. *J. Colloid Sci.*, 16, 327-344.
- Marchessault, R.H. et Sundararajan, P.R. (1983).** Cellulose, dans *The Polysaccharide*, New York, Academic Press.
- Maret, G., Milas, M. et Rinaudo, M. (1981).** Cholesteric order in aqueous solutions of the polysaccharide xanthan. *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)*, 4, 291-297.
- Mark, R.E., Kaloni, P.N., Tang, R.C. et Gillis, P.P. (1969).** Cellulose : refutation of a folded-chain structure. *Science*, 164, 72-73.

- Marx-Figini, M. et Schultz, G.V. (1966).** Zur biosynthese der cellulose. *Naturwissenschaften*, 53, 466-474.
- Meeten, G.H. et Navard, P. (1988).** Cholesteric Hydroxypropylcellulose Solutions : Microscopy and Small-Angle Light Scattering. *J. Polym. Sc. : Part B : Polymer Physics*, 26, 413-419.
- Mewis, J. (1979).** Thixotropy - a general review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 6, 1-20.
- Meyer, K.H. et Misch, L.L. (1937).** Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. *Helv. Chim. Acta*, 20, 232-245.
- Miller, A.F. et Donald, A.M. (2002).** Surface and Interfacial Tension of Cellulose Suspensions. *Langmuir*, 18, 10155-10162.
- Miller, A.F. et Donald, A.M. (2003).** Imaging of anisotropic cellulose suspensions using environmental scanning electron microscopy. *Biomacromolecules*, 4, 510-517.
- Montanari, S., Roumani, M., Heux, L. et Vignon, M.R. (2005).** Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules*, 38, 1665-1671.
- Mühlethaler, K. (1969).** Fine structure of natural polysaccharide systems. *J. Polym. Sci. Part C*, 28, 305-316.
- Mukherlee, S.M., Woods, H.J. (1953).** X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochimica et biophysica acta*, 10, 499-511.
- Neveu-Prin, S. (1992).** Synthèse et caractérisation de nanoparticules magnétiques, élaboration de ferrofluides et de capsules magnétiques. *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Neville (1993).** *Biology Fibrous Composites*, New York, Cambridge University Press.
- Newman (1999).** Estimation of the lateral dimensions of cellulose crystallites using  $^{13}\text{C}$  NMR signal strengths. *Solide state NMR*, 15, 21-29.
- Nishio, Y., Kai, T., Kimura, N., Oshima, K. et Suzuki, H. (1998).** Controlling the selective light reflection of a cholesteric liquid crystal of (hydroxypropyl)cellulose by electrical stimulation. *Macromolecules*, 31, 2384-2386.
- Nishiyama, Y., Langan, P. et Chanzy, H. (2002).** Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-Ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9074-9082.
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H. et Langan, P. (2003).** Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I $\alpha$  from synchrotron X-Ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 14300-14306.
- Odijk, T. (1986).** Theory of lyotropic polymer liquid crystals. *Macromolecules*, 19, 2313-2329.
- Odijk, T. (1987).** Pitch of a polymer cholesteric. *J. Phys. Chem.* 91, 6060-6062.

- Oldenburg, R., Wen, X., Meyer, R.B., Caspar, D.L.D. (1988).** Orientational Distribution Function in Nematic Tobacco-Mosaic-Virus Liquid Crystals Measured by X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 61, 1851-1854
- Onsager, L. (1949).** The effects of shapes on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51, 627-659.
- Orts, W.J., Godbout, L., Marchessault, R.H. et Revol, J.F. (1998).** Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: a small-angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 31, 5717-5725.
- Oster, G. et McLaren, A.D. (1950).** Ultraviolet light and photosensitized inactivation of tobacco mosaic virus. *Journal of General Physiology*, 33, 215-228.
- Oswald, P. et Pieranski, P. (2000).** Les cristaux liquides. Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences, tome 1. Gordon and Breach.
- Pashley, R.M. (1981).** DLVO and hydration forces between mica surfaces in lithium, sodium, potassium, and cesium ions electrolyte solutions : a correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 83, 531-546.
- Pelcovits, R. (1996)** Cholesteric pitch of rigid and semiflexible chiral liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 21, 361
- Philipp, B., Jacopian, V., Loth, F., Hirte, w. et Schulz, G. (1979).** Influence of Cellulose Physical of Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Cellulose. In : *Hydrolysis of Cellulose : Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis*, Washington, D.C.
- Philippe, A., P., Nechifor, A.-M. et Pathmamanoharan, C. (1994).** Isotropic and Birefringent Dispersions of Surface Modified Silica Rods with a Boehemite-Needle Core. *Langmuir*, 10, 4451-4458.
- Picken, S.J., Aerts, J., Visser, R., Northolt, M.G. (1990).** Structure and rheology of aramid solutions : x-ray scattering mesurments. *Macromolecules*, 23, 3849-3854.
- Ponsinet, V., Pascale, F., Veyssie, M., Auvray, L. (1993).** A small-angle neutron scattering study of the ferrosmectic phase. *J. phys. II*, 3, 1021-1039.
- Preston, R.D., Nicolai, E., Reed, R. et Millard, A. (1948).** Electron-microscope study of cellulose in the wall of *Valonia ventricosa*. *Nature*, 162, 665-667.
- Preston, R.D. et Cronshaw, J. (1958).** Constitution of the fibrillar and non fibrillar components of the walls of *Valonia Ventricosa*. *Nature*, 181, 248-250.
- Purdy, K.R., Dogic, Z., Fraden, S. Ruhm, A., Lurio, L. Mochrie, S.G. (2003).** Measuring the nematic order of colloidal fd virus by x-ray diffraction. *Phys. Rev.E*, 67, 031708
- Reinitzer, F. (1889).** Contributions to the knowledge of Cholesterol. *Liq. Cryst.*, 5, 7
- Revol, J.-F. (1982).** On the cross-section shape of cellulose crystallites in *Valonia ventricosa*. *Carbohydr. Polym.*, 2, 123-134.

- Revol, J.F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R.H. et Gray, D.G. (1992).** Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.*, 14, 170-172.
- Revol, J.F., Giasson, J., Guo, J.X., Hanley, S.J., Harkness, B., Marchessault, R.H. et Gray, D.G. (1993).** Cellulose-based chiral nematic structures. *Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects*, New-York, 115-122.
- Revol, J.F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H. et Maret, G. (1994a).** Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. *Liq. Cryst.*, 16, 127-134.
- Revol, J.F., Orts, W.J., Godbout, L. et Marchessault, R.H. (1994b).** SANS study of chirality and order in cellulose liquid crystals. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 71, 334-335.
- Revol, J.F., Godbout, L. et Gray, D.G. (1998).** Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties. *J. Pulp Pap. Sci.*, 24, 146-149.
- Rill, R.L., Strzelecka, T.E., Davidson, M.W. et Van Winkle, D.H. (1991).** Ordered phases in concentrated DNA solutions. *Physica A*, 176, 87-116.
- Roman, M. et Gray, D.G. (2005).** Parabolic Focal Conics in Self-Assembled Solid Films of Cellulose Nanocrystals. *Langmuir*, 21, 5555-5561.
- Roumani, M. (2004).** Modification Chimique de Surface de Cristaux de Cellulose : Oxydation TEMPO et Couplage avec des amines. *Thèse de doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Rowland, S.P. et Roberts, E.J. (1972).** The Nature of Accessible surfaces in a microstructure of Cotton Cellulose. *J. Polym. Sci. Part A*, 10, 2447-2461.
- Ruiz, T., Erk, I., Lepault, J. (1994)** Electron cryo-microscopy of vitrified biological specimens : towards high spacial and temporal resolution. *Biol. cell*, 80, 203-210.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A. (2006).** Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. Soumis à *Biomacromolecules*.
- Sarko, A. et Muggli, R. (1974).** Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. *Valonia* cellulose and cellulose II. *Macromolecules*, 7, 486-494.
- Sassi, J.-F. et Chanzy, H. (1995).** Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*, 2, 111-127.
- Senechal, E., Maret, G., Dransfeld, K. (1980).** Long-rang order of nucleic acids in aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2, 256-262.
- Sjöström, E. (1993).** Wood chemistry fundamentals and applications, New-York, Academic Press.
- Straley, J.P. (1976).** Theory of piezoelectricity in nematic liquid crystals, and of the cholesteric ordering. *Phys. Rev. A*, 14, 1835.
- St John Manley, R. (1964).** Fine structure of native cellulose microfibrils. *Nature*, 204, 1155-1157.
- Stroobants, A., Lekkerkerker, H.N.W. et Odijk, T. (1986).** Effect of electrostatic interaction on the liquid crystal phase transition in solutions of rodlike polyelectrolytes. *Macromolecules*, 19, 2232-2238.

- Strzelecka, T.E., Davidson, M.W. et Rill, R.L. (1988).** Multiple liquid crystal phases of DNA at high concentrations. *Nature*, 331, 457-460.
- Sugiyama, J., Okano, T., Yamamoto, H. et Horri, F. (1990).** Transformation of *Valonia* cellulose crystals by an alkaline hydrothermal treatment. *Macromolecules*, 23, 3196-3198.
- Sugiyama, J., Vuong, R. et Chanzy, H. (1991).** Electron diffraction study of the two crystalline phases occurring in the native celluloses from an algal cell wall. *Macromolecules*, 24, 4168-4175.
- Terech, P., Chazeau, L. et Cavaille, J.Y. (1999).** A Small-Angle Scattering Study of Cellulose Whiskers in Aqueous Suspensions. *Macromolecules*, 32, 1872-1875.
- Tinh, N.H., Destrade, C. et Gasparoux, H. (1979).** Nematic disc-like liquid crystals *Phys. Lett.*, 72A, 25.
- Van Bruggen, M.P.B. et Lekkerkerker, H.N.W. (2002).** Metastability and Multistability: Gelation and Liquid Crystal Formation in Suspensions of Colloidal Rods. *Langmuir*, 18, 7141-7145.
- Van Bruggen, M.P.B.; Dhont, J.K.G.; Lekkerkerker, H.N.W. (1999).** Morphology and Kinetics of the Isotropic-Nematic Phase Transition in Dispersions of Hard Rods. *Macromolecules*, 32, 2256-2264.
- Van Daele, Y., Revol, J.F., Gaill, F. et Goffinet, G. (1992).** Characterization and supramolecular architecture of the cellulose-protein fibrils in the tunic of the sea peach (*Halocynthia papillosa*, Ascidiacea, Urochordata). *Biology of the Cell*, 76, 87-96.
- VanderHart, D.L. et Atalla, R.H. (1984).** Studies of microstructure in native celluloses using solid state  $^{13}\text{C}$  NMR. *Macromolecules*, 17, 1465-1472.
- Van der Kooij, F.M. , Kassapidou, K., Lekkerkerker, H.N.W. (2000).** Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles. *Nature*, 406, 868-871.
- Van der Zande, B.M.I. , Böhmer, M.R., Fokkink, L.G.J. et Schönenberger, C. (1997).** Aqueous Gold Sols of Rod-Shaped Particules. *J. Phys. Chem. B.*, 101, 852-854.
- Van der Zande, B.M.I. , Böhmer, M.R. , Fokkink, L.G.J. et Schönenberger, C. (2000).** Colloidal Dispersions of Gold Rods : Synthesis and Optical Properties. *Langmuir*, 16, 451-458.
- Vietor, R.J., Mazeau, K. , Lakin, M. et Perez, S. (2000).** A priori crystal structure prediction of native celluloses. *Biopolymers*, 54, 342-354.
- Villetti, M., Borsali, R., Diat, O., Soldi, V.; Fukada, K. (2000).** SAXS from Polyelectrolyte Solutions under Shear: Xanthan and Na-Hyaluronate Examples. *Macromolecules*; 33, 9418-9422.
- Vincent, B. (1974).** The Effect of Adsorbed Polymers on the Stability of Dispersions *Adv. in Colloid Interface Sci.*, 4, 193-277.
- Vroege, G.J. et Lekkerkerker, H.N.W. (1992).** Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 55, 1241-1309.
- Werbowj, R.S. et Gray, D.G. (1976).** Liquid Crystalline Structure in Aqueous Hydroxypropyl Cellulose Solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 34, 97-103.
- Yamamoto, H. et Horii, F. (1993).** CPMAS carbon-13 NMR analysis of the crystal transformation induced for *Valonia* cellulose by annealing at high temperatures. *Macromolecules*, 26, 1313-1317.
- Young, R.A. et Rowell, R.M. (1986).** Cellulose. Structure, modification and hydrolysis, New York, Wiley-Interscience.



---

## **Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires**

---

L'hydrolyse de microfibrilles de cellulose par l'acide sulfurique permet d'obtenir des suspensions stables de microcristaux aussi appelés "whiskers". Des whiskers de géométrie et de charge de surface différentes ont été préparés à partir de cellulose d'origines diverses (coton, Avicel, betterave et tunicier) et caractérisés par microscopie optique et électronique ainsi que par diffusion des rayons X aux petits et grands angles. L'influence de la géométrie des whiskers et de paramètres physico-chimiques sur leurs propriétés d'auto-organisation dans l'eau et dans des solvants organiques apolaires a ensuite été étudiée et les diagrammes de phases déterminés pour les deux types de systèmes. Des matériaux nanostructurés reproduisant les organisations hélicoïdales observées dans les organismes vivants ont été préparés à partir de whiskers de cellulose organisés en phase cholestérique, dispersés dans un solvant/monomère photopolymérisable.

MOTS CLES : microcristaux de cellulose, whiskers, cristal liquide, cholestérique, auto-organisation, diagramme de phase, matériaux biomimétiques.

---

## **Self-organization of cellulose whiskers suspended in water or in apolar organic solvents.**

---

The sulphuric acid hydrolysis of cellulose microfibrils allows to obtain stable suspensions of microcrystals also called "whiskers". Whiskers of different geometry and surface charge were prepared from cellulose of various origins (cotton, Avicel, sugar beet, tunicate) and characterized by optical and electron microscopy as well as X-ray scattering at small and large angles. The influence of the geometry of whiskers and the physicochemical parameters on the self-organization properties in water and apolar organic solvents were studied and phase diagrams were determined for both systems. Nanostructured materials reproducing the helicoidal organizations observed in living organisms were prepared using cellulose whiskers organized in a cholesteric phase, dispersed in a photopolymerizable solvent/monomer.

KEYWORDS: cellulose microcrystals, whiskers, liquid crystal, chiral nematic, self-organization, phase diagram, biomimetic materials.