

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

Samira Elazzouzi<sup>a\*</sup>, Jean-Luc Putaux<sup>a</sup>, Marc Schmutz<sup>b</sup>, Yoshiharu Nishiyama<sup>a</sup>,  
Isabelle Paintrand<sup>a</sup> et Laurent Heux<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, ICMG-CNRS, BP 53, F-38041 Grenoble cedex 9

<sup>b</sup> Institut Charles Sadron, CNRS-ULP, BP 40016, 6 Rue Boussingault, 67083 Strasbourg cedex

---

**Résumé** - Les microcristaux préparés par hydrolyse acide de microfibrilles de cellulose de coton sont constitués de quelques cristallites accolés et sont très polydisperses en longueur et en largeur. En suspension dans l'eau ou dans des solvants organiques apolaires, au-delà d'une concentration critique, ces objets s'auto-organisent en phase cristal liquide de type chiral nématique. Le diagramme de phase et la variation du pas cholestérique en fonction de la concentration dépendent fortement des dimensions des microcristaux et du taux de charge de surface.

---

## 1. Introduction

L'hydrolyse de microfibrilles de cellulose de coton par l'acide sulfurique permet de préparer des microcristaux qui forment des suspensions stables dans l'eau ou dans des solvants organiques. Selon la concentration, ces objets s'auto-organisent spontanément en phases cristal liquide de type chiral nématique (cholestérique) [1,2]. Ce phénomène est bien décrit par la théorie d'Onsager [3], moyennant la prise en compte des interactions électrostatiques [3]. Dans un premier temps, nous avons caractérisé la morphologie et la structure des bâtonnets de cellulose par microscopie électronique à transmission (MET). Nous avons ensuite étudié l'influence de la géométrie des microcristaux, de leur taux de charge de surface et de leur concentration sur leurs propriétés d'auto-organisation dans l'eau et dans quelques solvants organiques apolaires [4].

## 2. Préparation des microcristaux de cellulose de coton

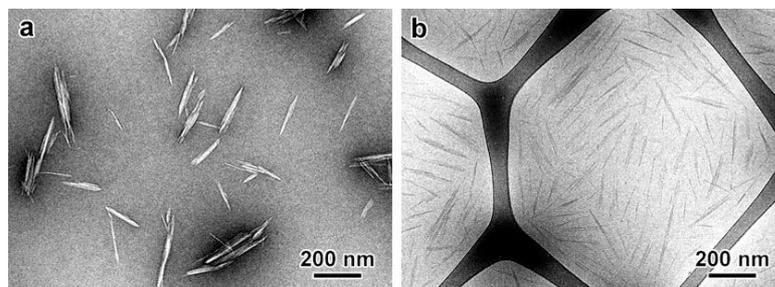
Des microcristaux ont été préparés par une hydrolyse à l'acide sulfurique de microfibrilles de coton à différentes températures (45 à 72°C) suivie d'une sonication [4]. Dans l'eau, ces bâtonnets ont formé des suspensions stables par répulsion électrostatique des groupements sulfonates présents en surface. Dans les solvants organiques apolaires (cyclohexane, toluène et méthacrylate de méthyle), la dispersion des microcristaux a été rendue possible par adsorption d'un tensioactif de type Beycostat NA (ester phosphorique de nonylphénol éthoxylé) qui génère une répulsion stérique [4].

## 3. Morphologie des microcristaux – taux de charge

La coloration négative (Figure 1a) et la cryo-MET (Figure 1b) ont été utilisées pour déterminer la géométrie des microcristaux. Leur polydispersité en longueur et en largeur est très grande. Plus la température d'hydrolyse est élevée, plus la longueur moyenne des objets diminue et plus le taux de charge augmente. Les images MET montrent que les particules sont constituées de cristallites élémentaires accolées, qui n'ont été séparées ni par l'hydrolyse ni par la sonication. La chiralité géométrique observée pour des microcristaux de cellulose d'origine différente n'a pu être mise en évidence sur des objets si courts [4].

## 4. Auto-organisation des microcristaux en suspension

La microscopie optique en lumière polarisée de capillaires en verre contenant les suspensions permet d'observer la séparation de phase en fonction de la concentration (Figure 2a). La phase chirale nématique est identifiée par la présence d'une texture dite en "empreinte digitale" (Figure 2b).

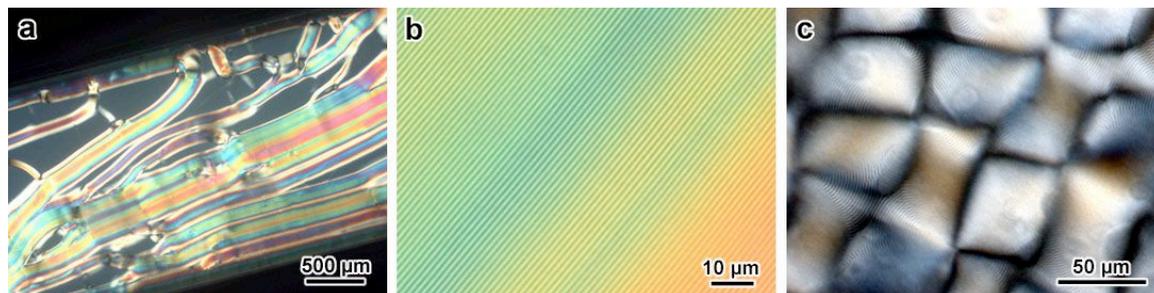


**Figure 1** - Micrographies MET de microcristaux obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique de microfibrilles de cellulose de coton : a) coloration négative ; b) cryo-MET.

---

\* Auteur à contacter : samira.elazzouzi@univ-rennes1.fr – Tél. : 02 23 23 56 45

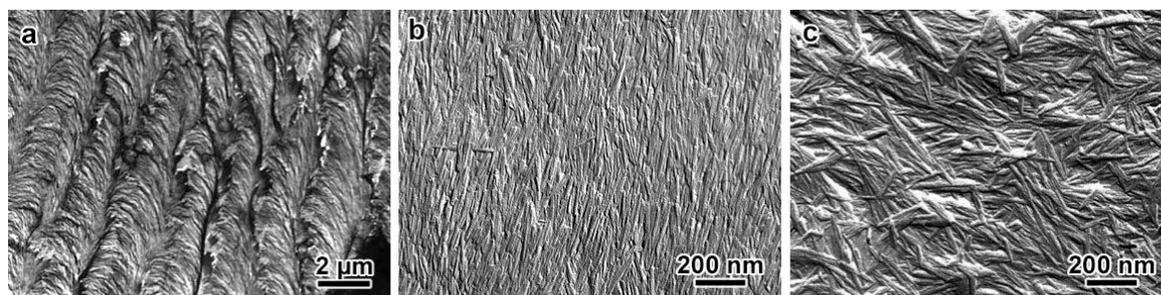
Pour les suspensions aqueuses, l'étude des diagrammes de phase met en évidence une augmentation du volume exclu avec le taux de charge (et donc la température d'hydrolyse). Le pas  $P$  varie avec la concentration  $C$  selon une loi  $P \propto C^{-1}$ , ce qui est cohérent avec une description des microcristaux comme des objets chiraux rigides [5]. Dans les solvants organiques, l'évolution de la concentration critique avec la longueur des objets montre que l'on reste probablement dans un modèle d'interaction de cœur dur [3]. Cette concentration critique diminue lorsque la constante diélectrique du solvant organique apolaire augmente. Cet effet est probablement dû à une contribution électrostatique partielle dans l'interaction entre bâtonnets. La variation du pas cholestérique avec la nature du solvant ne permet pas de décider si la chiralité de l'auto-organisation hélicoïdale est seulement due à la géométrie des microcristaux ou à un effet de type électrostatique. Nous avons par ailleurs montré que la texture en empreinte digitale de la phase cholestérique évoluait dans le temps et/ou avec la température vers une texture polygonale (Figure 2c).



**Figure 2** – a) Images de microscopie optique en lumière polarisée de la phase chirale nématique d'une suspension à 38,7% (p/p) de microcristaux de cellulose de coton dans le cyclohexane ; b) vue agrandie des "empreintes digitales" ; c) texture de champs polygonaux observée dans une suspension à 24,5% (p/p) après plusieurs jours à 60°C.

## 5. Caractérisation ultrastructurale par cryofracture

L'observation par MET de répliques de cryofracture de suspensions concentrées nous a permis de caractériser l'ultrastructure de phases anisotropes à l'échelle de l'objet individuel (Figure 3). En particulier, pour une suspension à 35% dans le toluène, on reconnaît une texture en arceaux typiques d'arrangements hélicoïdaux lorsque la fracture est oblique par rapport au directeur du cholestérique (Figure 3a). Les microcristaux ont une direction commune si la fracture est perpendiculaire (Figure 3b). Pour une phase anisotrope de type gel d'une suspension à 14% dans l'eau, les microcristaux semblent groupés en paquets de quelques unités, eux-mêmes organisés en torsades (Figure 3c).



**Figure 3** – Images de MET de répliques de surface après cryofracture : a,b) phase anisotrope cholestérique d'une suspension de microcristaux de cellulose de coton dans le toluène pour une concentration de l'ordre de 35% (p/p) ; c) phase anisotrope de type gel d'une suspension de microcristaux à 14% dans l'eau.

## 6. Références

- [1] J.F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R.H. Marchessault et D.G. Gray, *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension*, Int. J. Biol. Macromol. **14** (1992) 170-172.
- [2] L. Heux, G. Chauve et C. Bonini, *Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents*, Langmuir **16** (2000) 8210-8212.
- [3] L. Onsager, *The effects of shapes on the interaction of colloidal particles*. Annals of the New York Academy of Sciences **51**(1949) 627-659.
- [4] S. Elazzouzi, *Auto-organisation de microcristaux de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires*. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2006).
- [5] J.P. Straley, *Theory of piezoelectricity in nematic liquid crystals, and of the cholesteric ordering*, Phys. Rev. A **14** (1976) 1835-1841.