

Mise en évidence par micro-analyse thermique à balayage (SThM) de gradients de température de transitions vitreuses dans les parois lignocellulosiques.

Jean Stéphane ANTONIOW¹, Jean-Eudes MAIGRET², Mihai CHIRTOC¹, Johnny BEAUGRAND², Patrice DOLE²,

¹ GRESPI-ECATHERM EA 4301, URCA, UFR Sciences, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2.

² UMR FARE 614, INRA, 2 esp. R. Garros, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2

* (auteur correspondant : js.antoniew@univ-reims.fr)

Résumé - Le travail présenté ici s'inscrit dans un ensemble de stratégies actuellement testées pour accéder à la distribution in-situ des températures de transition vitreuse des principaux polymères de type lignocellulosiques constitutifs des tissus végétaux. Les études sont réalisées à l'aide d'un microscope thermique type μTA 2990 sur différents échantillons académiques (polymères *PET*, *PLA*) et sur un échantillon test de cellules de peuplier. Le dispositif expérimental permet de procéder à une analyse thermique locale et d'obtenir également des images de la topographie et du flux thermique dissipé par la sonde pour une température de sonde donnée. Les premières investigations sur les parois végétales de peuplier démontrent la possibilité d'exploiter la topographie de surface intimement liée au déplacement de la sonde ainsi que les signatures thermiques pour visualiser les zones de transitions. L'existence d'une T_g variant entre 65 et 71°C a pu être établie le long d'une ligne de surface traversant une mince paroi d'une cellule de peuplier, de moins de 2 μm d'épaisseur.

Nomenclature

G , conductance thermique, $W.K^{-1}$
 rc rayon de la sonde, μm
 T température, $^{\circ}C$
 z hauteur (μm)

Symboles grec

β transition vitreuse secondaire
 Φ flux thermique (mW)
Indices et exposants
 ac, dc , courants ac, dc
 g Transition vitreuse

1. Introduction

Nous nous intéressons ici au bois qui est un matériau viscoélastique ; ses propriétés physico-mécaniques dépendent fortement de l'état de mobilité de ses trois polymères constitutifs : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. La connaissance de cette mobilité est fondamentale pour la compréhension et la maîtrise des procédés de transformation de ces matériaux tels que le défibrage ou le fractionnement enzymatique qui sont des étapes indispensables à certaines applications des fibres végétales. Si ces connaissances sont généralement acquises dans le cas des matériaux plastiques standards pour lesquels une classification est généralement réalisée par la détermination de la température de transition vitreuse (celle-ci est en effet fonction de la mobilité macromoléculaire), l'émergence de la

chimie verte amène à appréhender des matériaux de structures complexes pour lesquels ces connaissances ne sont pas établies.

Les propriétés de matériaux hétérogènes constitués par plusieurs polymères sont étroitement liées aux variations de cristallinité ou de T_g de ces différents composants [1]. Les propriétés physiques des lignines, des hémicelluloses et de la cellulose sont bien connues lorsqu'elles sont isolées les unes des autres [2]. La température de transition vitreuse de la cellulose mesurée par des méthodes classiques varie entre 200 et 250°C. Les T_g des hémicelluloses se situent entre 150 et 220°C. En ce qui concerne les lignines, dans des conditions anhydres, les T_g varient entre 140 et 190°C. Ces valeurs élevées sont cependant très influencées par les procédés d'extractions des polymères et les différents traitements imposés et ne rendent pas compte de leurs comportements réels *in situ*. Les microfibrilles de cellulose considérées dans leur état d'origine constituent en fait un réseau poreux cédé par l'inclusion des hémicelluloses et des lignines. Les proportions relatives de ces composés et leurs interactions varient selon leurs positions dans la paroi dotée par ailleurs d'une structure multicouche [3]. Une couche intercellulaire ou lamelle moyenne sert de liant entre les cellules ; elle est riche en lignines, mais dépourvue de cellulose. Une paroi primaire et une paroi secondaire elle-même structurée en 3 sous-couches, constituent la paroi proprement dite d'une épaisseur de quelques microns. Ces couches de matériaux composites présentent un comportement complexe lié à la combinaison des comportements individuels de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines. Les conséquences sur la T_g liées à ces interactions sont très mal connues. Les travaux de Kelley *et al.* (1987) [4], basés sur les techniques *DMA* et *DSC* ont par exemple mis en évidence l'existence de plusieurs transitions dans le bois d'épicéa, pour des températures étonnamment inférieures à 100°C. Il semblerait que l'eau puisse jouer un rôle important dans cet abaissement de température de transition. En effet, lorsque la teneur en eau augmente, la plastification du bois augmente, ce qui se manifeste par une diminution des différentes températures de transition jusqu'à des valeurs voisines de 80°C. Enfin, il existe probablement des gradients de température de transition vitreuse qui correspondent aux gradients de concentrations dans les différentes couches conférant au matériau composite des propriétés spécifiques.

Le présent travail a pour objectif d'accéder à la distribution des températures de transition vitreuse *in-situ* des principaux polymères des lignocelluloses constitutifs des tissus végétaux.

2. Dispositif expérimental et principe de la méthode d'analyse

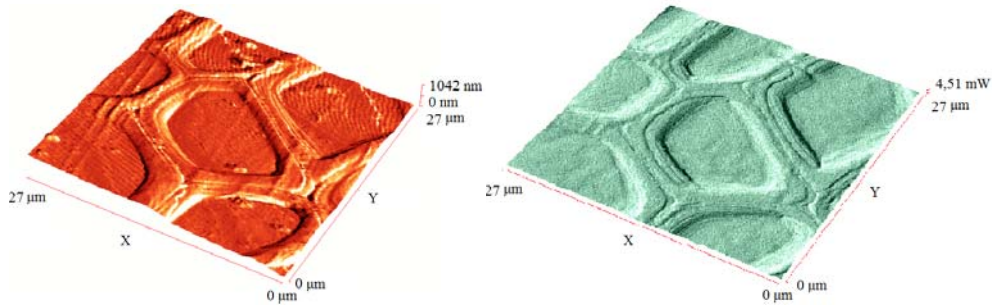
2.1. Le microscope thermique

Le dispositif d'analyse utilisé est un microscope thermique μTA 2990 de *TA Instrument* [5-13]. Il combine un AFM à une sonde thermique résistive de type Wollaston qui se présente sous la forme d'un filament de Platinium⁹⁰ / Rhodium¹⁰ long de 200 μm , d'environ 5 μm de diamètre, en forme de « V ». L'extrémité vient en contact ponctuel avec l'échantillon qui agit alors comme puits thermique. A température de sonde constante, mode qui sera utilisé dans la suite, la puissance nécessaire au maintien en température de la sonde permet d'obtenir une information liée au flux thermique dissipé dans l'échantillon.

2.2. Etudes des transitions de phase par microscopie thermique

Dans un premier temps, la sonde thermique est mise en œuvre en mode SThM plus compatible avec la visualisation des gradients [6]. Ce mode permet de réaliser des images

topographiques et thermiques de la surface de l'échantillon avec une résolution inférieure au micron (*Figure 1*). Ensuite, une analyse thermique localisée peut être effectuée en un point choisi de l'image (mode *LTA*). La sonde thermique est alors utilisée pour générer une rampe linéaire de température. La micro analyse thermique rend possible la caractérisation d'un matériau *in situ* et plus rapidement que par *DSC*. On a alors une information liée à la conductivité thermique et à la capacité thermique spécifique des zones sub-surfaciques étudiées au travers de la mesure de la puissance dissipée et de ses variations [6, 7]. La transition vitreuse n'est ni exothermique ni endothermique.



*Figure 1 : Images de cellules de peuplier mesurées par SThM ;
(a) topographie et (b) flux dissipé (27 x 27 microns²)*

3. Mesures SThM dépendantes de la température.

Etant donnée la dimension d'une paroi végétale (quelques μm), il convient de trouver un compromis entre la nécessité de disposer d'une grande résolution spatiale et le besoin de solliciter thermiquement une zone relativement importante afin d'augmenter la sensibilité aux variations de capacité thermique spécifique. Il est maintenant admis que la résolution en profondeur est de l'ordre de grandeur de la taille de la sonde excitatrice qui se doit pourtant d'avoir une dimension aussi petite que possible. Cependant, si les dimensions de la sonde Wollaston sont grandes par rapport à celles des parois de cellules végétales, l'aire de contact reste réduite, tout au moins pour des températures inférieures ou voisines de la T_g pour lesquelles la sonde s'enfonce très peu dans l'échantillon (quelques dizaines de nanomètres); la zone thermiquement activée est également peu volumineuse. Une alternative à ce dilemme est de déplacer la sonde à une vitesse de balayage donnée. A température de sonde constante, cette méthode permet de solliciter un volume d'échantillon plus grand, tout en conservant une bonne résolution spatiale car la quantité de chaleur diffusée dans l'échantillon à l'instant de la mesure est d'autant plus réduite que la vitesse de déplacement est grande. Un bon contraste thermique apparaît dans notre cas pour des vitesses de balayage de l'ordre de $20 \mu m s^{-1}$ à $50 \mu m s^{-1}$. Dans ces conditions, la vitesse de balayage a une influence sur la température de contact et donc sur la température de transition vitreuse mesurée. En effet, la température moyenne de la sonde n'est pas forcément identique à celle de la zone de l'échantillon soumise aux perturbations thermiques et ce, pour de nombreuses raisons : la vitesse, mais aussi, les défauts de surface, la modification de l'état de surface sous l'effet des changements de propriétés thermo-mécaniques et dans le cas de vitesses trop faibles, le phénomène de pégo-sité qui peut apparaître si la sonde se couvre partiellement d'un dépôt polymérique mince. Si tel était le cas, l'adhésion augmenterait et les forces de frottements engendreraient une augmentation de la température qui pourrait devenir localement non négligeable. Pour toutes ces raisons, la technique de calibration en température de la sonde habituellement réalisée en mode statique n'est plus valable.

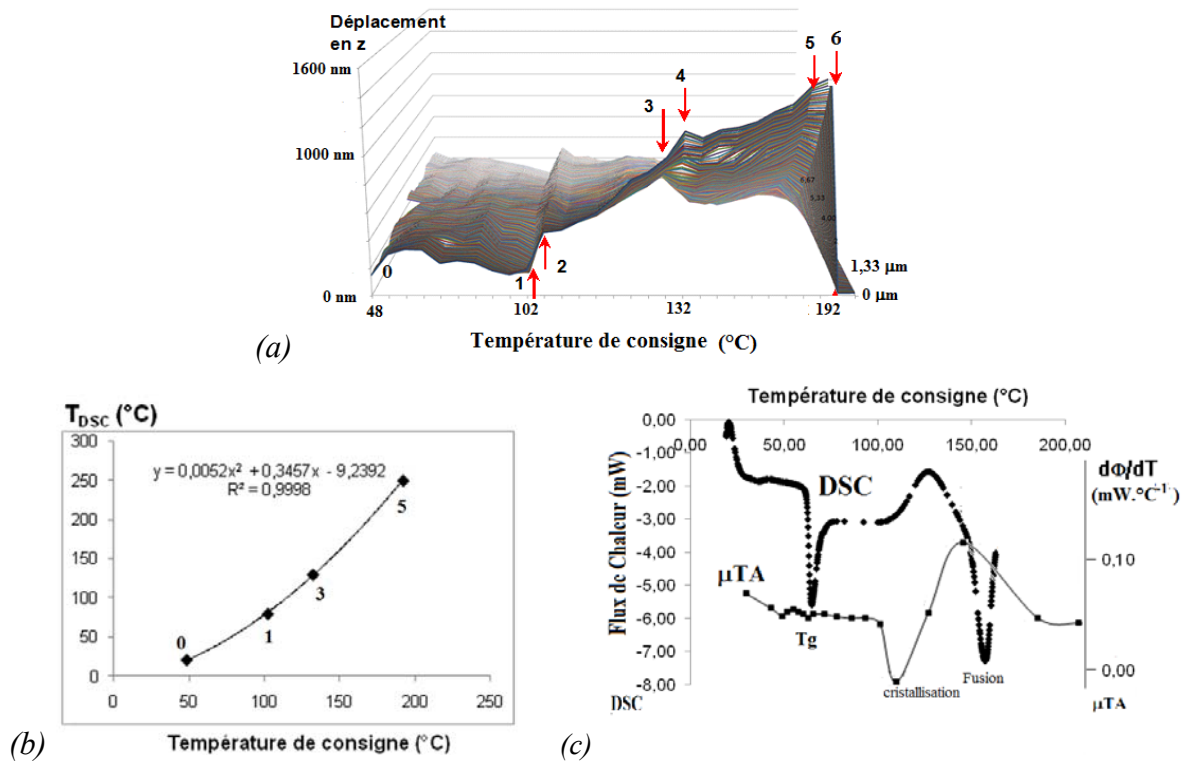


Figure 2: (a) μTA appliquée à des échantillons de PET : Ligne de topographie vs. T (étalonnage de la sonde effectué en mode statique)
 (b) Loi d'échelle en température utilisée pour calibrer la sonde : T_{DSC} vs. $T_{\mu sonde}$
 (c) Echantillon de PLA : comparaison d'une analyse DSC avec les variations du flux Φ dissipé par la sonde du μTA dans l'échantillon après calibration de la sonde

3.1. Calibration en température

Avant de procéder à une application sur des cellules de peuplier, nous proposons d'établir ici une nouvelle loi d'échelle en température dans le but de calibrer la sonde. A cette fin, deux échantillons polymères standards de types *PET* et *PLA* dont les différentes transitions sont bien connues, sont scannés. Le *PET* sert à la calibration et le *PLA* à la vérification. Notre objectif est de développer une technique basée sur la réalisation successive d'images d'une même zone, à température croissante. Une ligne de l'image de topographie ou de l'image thermique est analysée et son évolution est représentée en fonction de la température de consigne préalablement calibrée en mode statique (Figures 2a). Les températures sont comparées aux mesures effectuées sur les mêmes échantillons par *DSC*. On note pour le *PET*, Figure 2a, l'apparition très nette d'événements thermiques que l'on peut attribuer à la transition vitreuse (1→2), un phénomène de cristallisation (3→4) et enfin la fusion (5→6). A noter l'expansion thermique particulièrement importante au niveau de la transition vitreuse. La comparaison des résultats obtenus sur le même échantillon de *PET* par *DSC* permet d'établir une loi d'échelle spécifique de la sonde employée et des conditions d'expérimentations (Figure 2c), dont la validité sur une large gamme de polymères reste à tester. En première approche, on montre sur les Figures 2b et 2d le bon accord entre résultats acquis sur du *PLA* par *DSC* (b) et par μTA (d) après que la correction de la température de sonde à l'aide de la loi d'échelle obtenue sur du *PET* ait été appliquée.

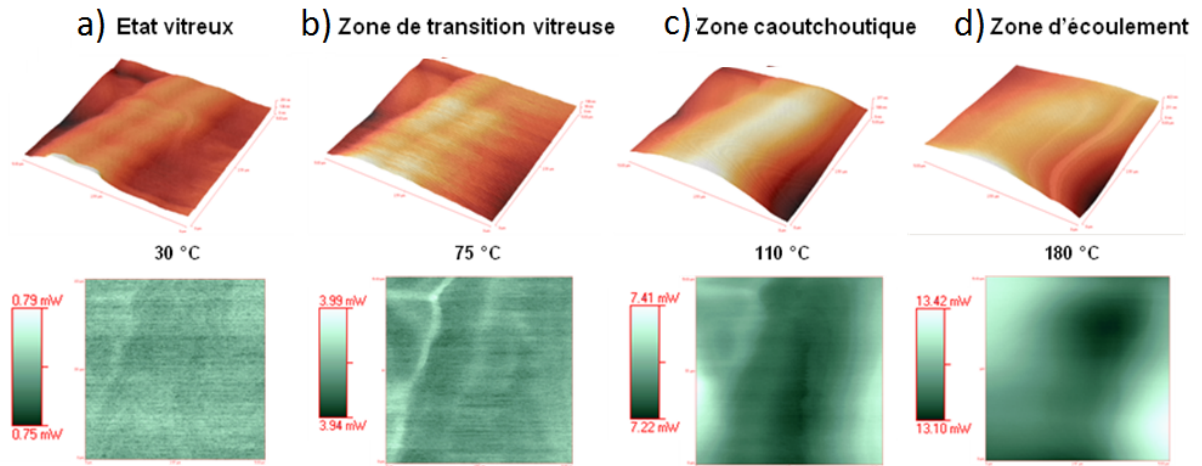


Figure 3 : Paroi de cellule de peuplier :
 Images de topographie et de contraste thermique obtenues par μ TA à température de sonde constante : a) 30°C, b) 75°C, c) 110°C, d) 180°C.

3.2. Gradient de températures de transition vitreuse dans des parois lignocellulosiques

La section d'une cellule de peuplier imprégnée de résine LRWhite a été analysée par microscopie thermique. Sur les *Figures 3 a, b, c, d* sont représentées deux séries d'images acquises pour des températures de sonde corrigées de 30°C, 75°C, 110°C et 180°C, correspondant à la topographie de l'échantillon balayé sur une surface de 8 μ m x 8 μ m et au flux thermique dissipé. Les images de topographies montrent bien l'influence de l'échauffement de la sonde sur l'état de surface de l'échantillon. En dessous de 75°C, la double paroi est bien décrite par une représentation 3D. Par contre, un lissage en surface apparaît au-delà. Le matériau analysé devenant très souple, la sonde a tendance à s'enfoncer dans l'échantillon et son mouvement ne décrit que partiellement les variations de la topographie. Pour des températures supérieures à 100°C, on observe même un étalement de la paroi. Contre toute attente, le matériau composite constituant la paroi semble littéralement se liquéfier sous l'effet de l'apport de chaleur et subir un véritable lissage de la part de la sonde qui se déplace latéralement. Les modifications de propriétés en surface rendent pratiquement impossible toute exploitation de la topographie au-delà de la zone caoutchoutique. La seule information vraiment déterminante est alors la température de fusion pour laquelle la sonde s'enfonce brutalement dans l'échantillon. Toutefois, avant la fusion, l'échauffement local de la surface de l'échantillon génère une dilatation forte de la zone en contact avec la sonde. A l'exemple du *PET* ou du *PLA*, les modifications du module d'élasticité lors de la transition vitreuse pourrait être à l'origine de l'expansion thermique détectée à partir de 70°C. La faible température de transition vitreuse mentionnée ici a déjà été observée pour différents teneurs en eau dans du bois d'épicéa [3]. Selon cette étude, le phénomène pourrait être interprété comme une transition secondaire de type β résultant des mouvements micro-browniens des polymères lignocellulosiques dans les régions non cristallines pour une teneur en eau dans l'échantillon proche de 30%. La migration d'eau dans la paroi est alors à l'origine d'une plastification abaissant la température de transition vitreuse du composite analysé. Nous avons considéré les évolutions en fonction de la température de consigne de l'ensemble des points figurant sur une ligne de l'image de topographie. Pour chaque allure, une température de transition vitreuse correspondant au commencement d'une expansion thermique nettement marquée a été détectée. Il a été ainsi possible de retracer le profil de distribution des T_g en fonction de la position sur la paroi (*Figure 4*).

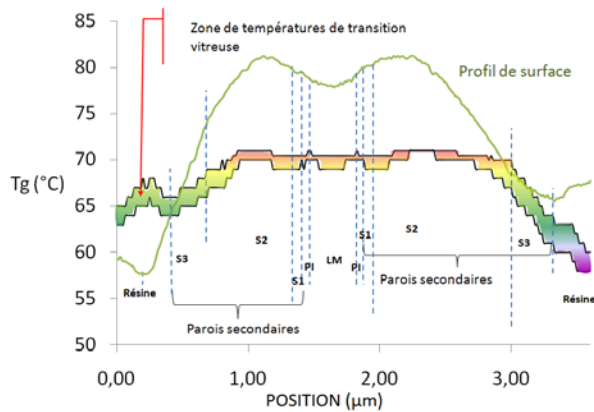


Figure 4 : Profil de surface d'une paroi de cellule de peuplier comparé au profil de température de transition vitreuse

4. Conclusion

L'analyse thermique d'une paroi de cellule de peuplier de quelques microns d'épaisseur a été réalisée à l'échelle locale par micro-analyse thermique. Par comparaison avec une DSC classique, les modifications physiques de l'échantillon induites au contact de la sonde thermique ont permis d'élaborer une loi d'échelle en température spécifique de la sonde Wollaston et du type d'échantillon. Un profil de température de transition vitreuse a ainsi pu être mis en évidence malgré la complexité des effets thermiques rencontrés à l'interface sonde-échantillon.

Remerciements

Ce travail a bénéficié d'un soutien financier dans le cadre du CPER intitulé MATOREN.

Références

- [1] Song, M., Hourston, D.,J., Grandy, D.B., Reading, M., J. Applied Polymer Science, (81), 2136, (2001)
- [2] Back, E. L. & Salmén, N. L., Tappi, 65(7), 107, (1982).
- [3] Popa V.I., *Hemicelluloses*, In: Polysaccharides in Medicinal Applications, 107, 1996.
- [4] Kelley, S. S, Rials, T.G., Glasser, W. G., Journal of Materials Science, 22, 617, (1987).
- [5] Moon, I., Androsch, R., Chen, W., and Wunderlich, B., J. Thermal Analysis and Calorimetry 59, 187, (2000).
- [6] Pollock, H.M., and Hammiche, A., J. Phys. D: Appl. Phys. 34(9), R23, (2001).
- [7] Wang, C., Thermochimica Acta, 423, 89, (2004).
- [8] Tsukruk, V. V. ; Gorbunov, V. V. ; Fuchigami, N., Thermochimica Acta, 395(1-2), 151, (2003).
- [9] Buzin, A. I. ; Kamasa, P. ; Pyda, M. ; Wunderlich, B., Thermochimica Acta, 381(1), 9, (2002).
- [10] Gorbunov, V. V., Fuchigami, N., Tsukruk, V. V., Probe Microscopy 2(1), 53, (2000).
- [11] Craig, D. Q. M. ; Kett, V. L. ; Andrews, C. S. ; Royall, P. G., Journal of Pharmaceutical Sciences 91(5), 1201-13, (2002).
- [12] Konnerth, J., Harper, D., Lee, S.-H., Rials, T. G. and Gindl, W., Holzforschung, (62), 91, (2008).
- [13] M. Chirtoc, J.S. Antoniow, J.F. Henry, P. Dole and J. Pelzl, *Chap. 10*, , Eds. J.L. Bubendorff and F.H. Lei, Transworld Research Network, Trivandrum, Kerala, (2008), p. 197.
- [14] M. Chirtoc, X. Filip, J.F. Henry, J.S. Antoniow, I. Chirtoc, D. Dietzel, R. Meckenstock and J. Pelzl, Superlattices and Microstructures, 35, 305, (2004).