

# MODELISATION MOLECULAIRE DES INTERACTIONS ENTRE CELLULOSE ET XYLANE.

**K. Mazeau**, CERMAV-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Téléphone : 04 76 53 76 02, Télécopie : 04 76 53 72 03, Adresse(s) électronique(s) : [karim.mazeau@cermav.cnrs.fr](mailto:karim.mazeau@cermav.cnrs.fr)

**Mots clés : Cellulose, xylan, interaction, adsorption, adhésion, hydratation.**

## 1. INTRODUCTION

Les hémicelluloses sont les seuls polymères qui interagissent très fortement avec la cellulose. Dans le contexte de la production de matériaux bio inspirés, il est particulièrement important de comprendre comment ces deux espèces interagissent à l'échelle moléculaire. Cette compréhension permet en effet la conception de molécules à adhésion contrôlée sur la cellulose.

Le xylane est une hémicellulose importante, ses modes d'interaction avec la cellulose pose une difficulté. En effet, dans l'état cristallin, la cellulose adopte une conformation en hélice à 2 résidus par tour et un pitch de 1.03 nm alors que le xylane adopte une forme en hélice gauche à 3 résidus par tour et un avancement de 1.53 nm (figure 1). A priori les deux espèces sont incompatibles.

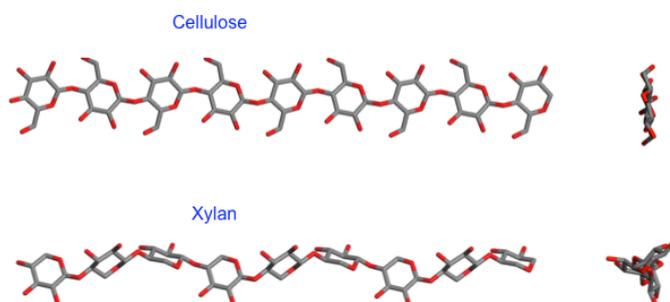


Figure 1. Formes hélicoidales préférées de la cellulose (haut) et du xylane (bas).

## 2. LES COMPOSANTS.

### 2.1 La cellulose

L'organisation des chaînes à l'intérieur des fibres est très précisément connue. Elles sont constituées d'une mixture de deux allomorphes cristallin, I $\alpha$  et I $\beta$  (Figure 1).

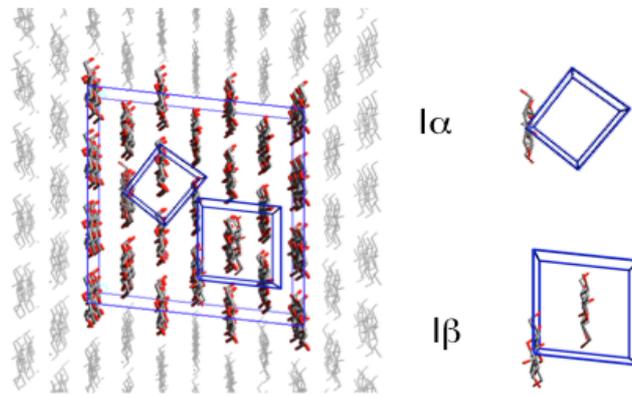


Figure 2. Les deux allomorphes cristallins des fibres natives

En revanche, la morphologie externe des fibres à l'échelle moléculaire est largement méconnue. Pour étudier leurs propriétés de surface, on a besoin de connaître la nature des surfaces exposées ainsi que leur abondance.

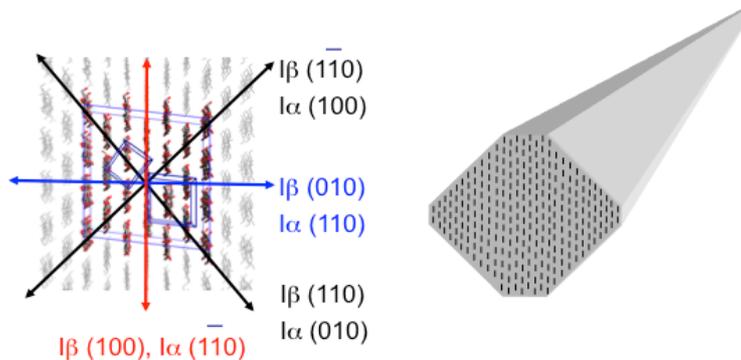


Figure 3. Gauche : les 4 plans théoriques latéraux de coupe des cristaux. Droite : schéma idéalisé d'une fibre octogonale irrégulière

En théorie, il y a 4 plans de coupe principaux des cristaux, considérant qu'il y a deux phases cristallines il y a donc potentiellement 8 surfaces exposées au solvant. Elles sont indiquées Figure 3 à gauche. En cross section la fibre devrait assembler a un octogone (Figure 3, droite).

L'octogone est irrégulier. Quatre surfaces dominent la morphologie, les (1-10) et (110) de Ib et les (100) et (010) de Ia. Elles sont moyennement rugueuses et hydrophiles. Les quatre autres surfaces sont mineures, deux sont hydrophobes et plates Ib (100) et Ia (1-10) et deux sont rugueuses et hydrophiles Ib (010), Ia (110).

Il y aurait une surface particulière sur laquelle le xylane s'adsorbe préférentiellement. Deux expériences, donnent des indications sur cette question. , malheureusement contradictoires

La RMN montre que l'adsorption est directe et spécifique de la surface (110) de l'allomorphe Ib. La WAXS révèle que l'adsorption de la fraction fortement liée à la cellulose a lieu sur sa surface hydrophobe : (100) de Ib.

## 2.2 Le xylane

Il a une structure très hétérogène liée au nombre et à la répartition des substituants le long du squelette, le nombre de structures est gigantesque. Les relations structure propriété expérimentales indiquent cependant que les régions non substituées du xylane sont responsables de l'adsorption et les régions substituées, au contraire, l'inhibent.

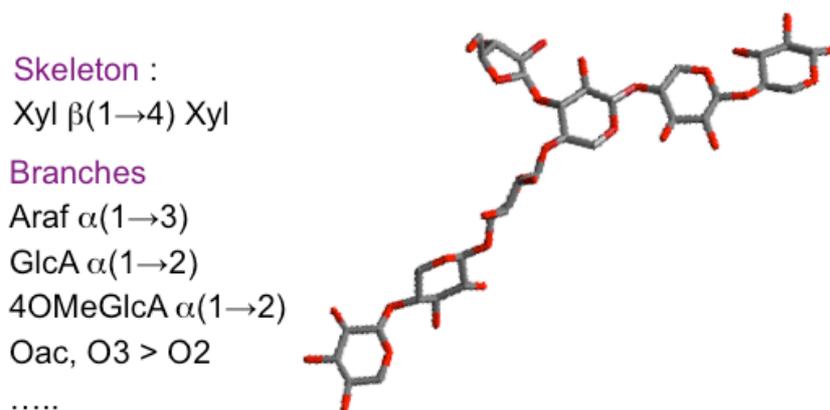


Figure 4. Caractéristiques structurales des xylanes

## 3. LES FONDEMENTS DE L'INTERACTION CELLULOSE XYLANE.

L'objectif est ici d'étudier l'adsorption 'idéale' du xylane. Pour cela on considère un système fait uniquement de la surface de cellulose ( $18 \text{ nm}^2$ ) et d'un petit fragment de xylane. Ainsi, le comportement du xylane n'est influencé que par la surface de cellulose. L'adsorption est réalisée par dynamique moléculaire, au cours des trajectoires, le xylane est attiré par la surface de cellulose, s'adsorbe à plat et reste adsorbé jusqu'à la fin de la trajectoire.

### 3.1 Conformation du xylane adsorbé.

La conformation globale du xylane est représentée par le paramètre End2End, la distance bout à bout, qui reflète l'extension du squelette (Figure 5 gauche, vecteur vert). La Figure 5 à droite donne l'évolution de cette distance au cours du temps pour un xylane de DP 5.

La End2End se stabilise en fin de trajectoire à  $2.5 \text{ nm}$ , ce xylane adopte une conformation étendue quand il interagit avec la cellulose.

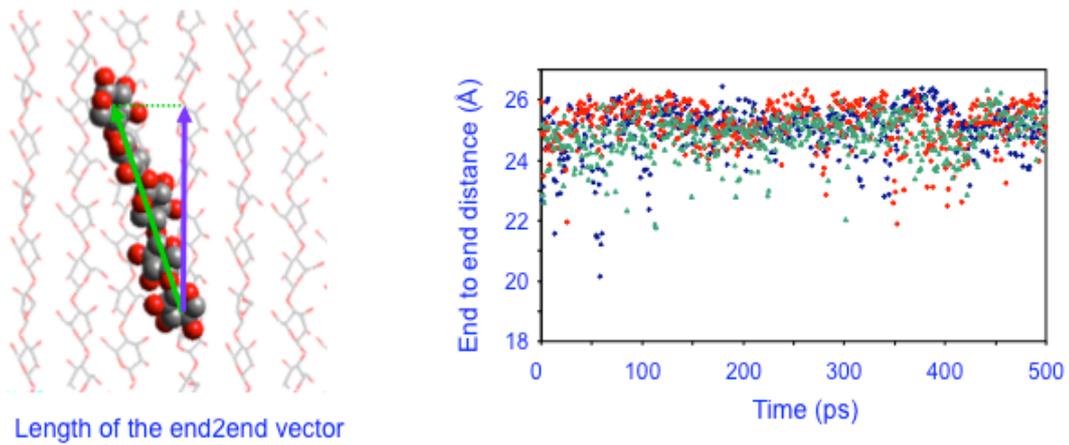


Figure 5. Gauche : définition du vecteur End2End. Droite : Evolution dde End2End avec le temps de simulation. 3 expériences sont reproduites (bleu vert rouge)

On peut également estimer localement, à l'échelle des liens glycosidiques, les occurrences des formes hélicoïdales adoptées par le xylane alors qu'il interagit avec la cellulose. Les hélices obéissent à une loi simple :  $\Phi + \Psi = \text{constante}$ . Ou  $\Phi$  et  $\Psi$  sont les angles de torsion autour des liens glycosidiques. La constante vaut  $120^\circ$  pour une hélice à 2 résidus par tour,  $190^\circ$  et  $50^\circ$  pour les hélices à 3 résidus par tour gauche et droite respectivement. La Figure 6 reporte l'histogramme des sommes  $\Phi + \Psi$ .

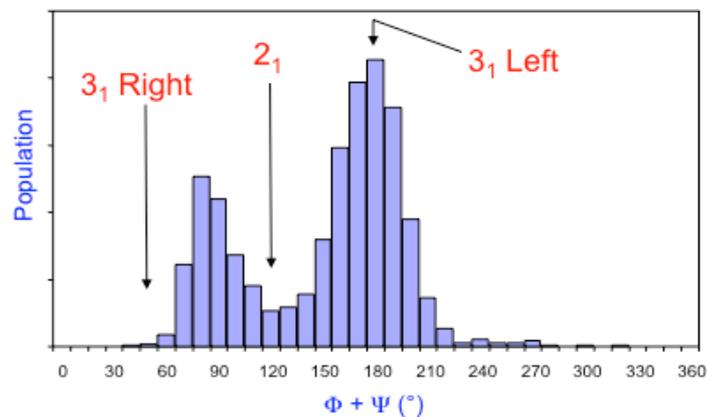


Figure 6. Histogramme des sommes  $\Phi + \Psi$ .

Deux états conformationnels du xylane adsorbé sur la cellulose dominant. Le plus abondant est centré sur les hélices 3 gauches. Le paradoxe est résolu, aucun problème pour qu'une hélice 2<sub>1</sub> de cellulose interagisse avec une hélice 3<sub>1</sub> gauche du xylane. Le second pic de population correspond à des conformations non hélicoïdales.

### 3.2 Orientation du xylane par rapport à l'axe de fibre

L'orientation du xylane est représentée par le paramètre End2EndZ, la projection selon l'axe Z de la distance bout a bout du xylane. Etant donné que la cellulose est alignée selon Z, End2EndZ reflète l'orientation du squelette du xylane par rapport à l'axe de fibre (Figure 5 gauche, vecteur vert). Si End2EndZ est grand et positif, le xylane est alors orienté parallèle à la fibre, grand et négatif correspond à l'orientation anti-parallèle. Enfin, le xylane est perpendiculaire à la fibre si End2EndZ est nul.

La Figure 7 a droite donne l'évolution de ce paramètre au cours du temps pour un xylane de DP 5. Les trois simulations montrent ici des comportements singuliers, le xylane de la trajectoire bleue se stabilise en orientation parallèle alors que celui de la trajectoire verte en anti-parallèle. Enfin, le xylane de la trajectoire rouge est stabilisé parallèle mais explore la surface en fin de trajectoire. L'histogramme de la Figure 8 montre les populations des orientations explorées. Le squelette du xylane est majoritairement orienté parallèle, antiparallèle ou légèrement incliné par rapport à l'axe de fibre. Les autres orientations représentent des états de transition.

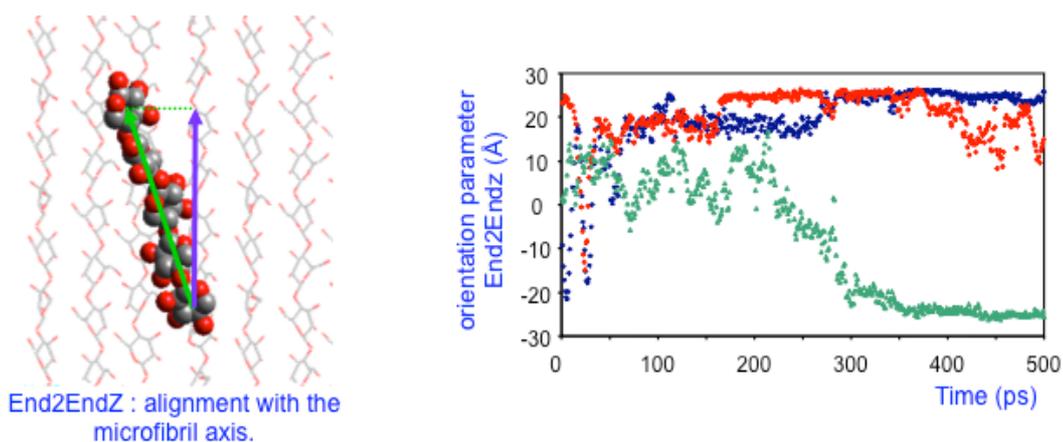


Figure 7. Gauche : définition du paramètres End2EndZ. Droite : évolution avec le temps de End2EndZ pour les 3 simulations effectuées.

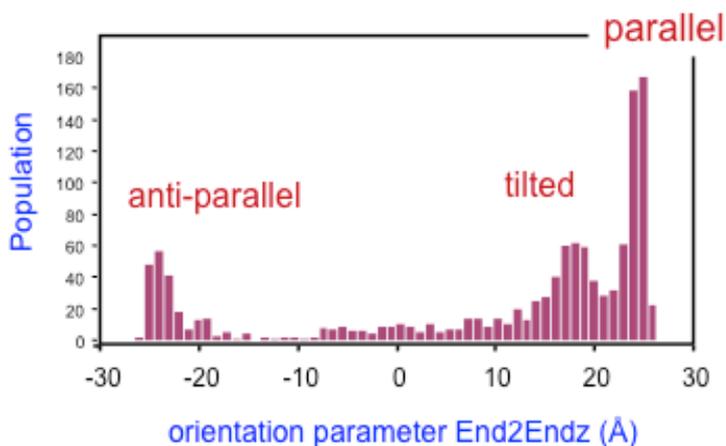


Figure 1. Histogramme du paramètre End2EndZ

### 3.3 Energie libre d'interaction en solvant explicite

Coté énergétique, il est nécessaire de considérer des systèmes hydratés afin de prendre en compte la contribution entropique à l'énergie d'interaction. On a construit un modèle fait d'une surface gigantesque et d'un xylane de DP 10 adsorbé, ce modèle est ensuite hydraté avec des molécules d'eau TIP3P et équilibré. Ensuite on enregistre l'énergie nécessaire pour désorber le xylane. Pour cela, on extrait graduellement un résidu de la surface et on reporte le PMF en fonction de la distance de séparation du résidu et la surface.

La Figure 7 donne les courbes obtenues pour différents systèmes. Les comportements sont très hétérogènes et complexe, avec des pics et les plateaux intermédiaires, ce qui reflète un mécanisme complexe de désorption du xylane dans l'eau incluant des désorptions partielles et temporaires. Les systèmes les plus favorables sont ceux dont le xylane est aligné le long de l'axe de fibre. L'énergie libre, i.e. la différence d'énergie entre l'état initial et l'énergie au plateau quand le xylane est totalement désorbé, de la courbe orange est de 4 KJ/mol et par résidu du xylane.

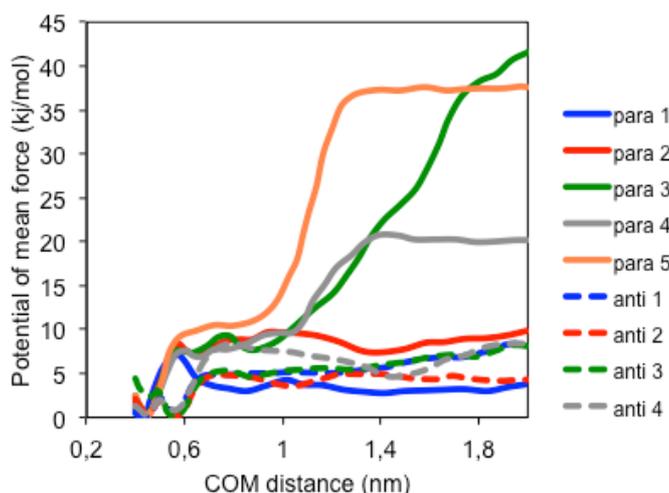


Figure 7. PMF en fonction de la distance de séparation du xylane de la surface.

### 3.4 Monocouche

En introduisant plusieurs chaînes de xylane dans le milieu de simulation une monocouche quasi parfaite se forme spontanément. La surface de  $18 \text{ nm}^2$  est couverte par 8 chaînes de 5 résidus. Considérant une surface spécifique de la cellulose de  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , alors la monocouche dans le modèle correspond à  $0,14 \text{ g}$  de xylane par  $\text{g}$  de cellulose. Cette quantité est réaliste, comparé aux isothermes d'adsorption expérimentaux.

Le modèle de monocouche obtenu est donné Figure 8, on perçoit parfaitement que les chaînes de xylane restent étendues, elles sont alignées entre elles et explorent exclusivement l'orientation inclinée par rapport à l'axe de fibre.

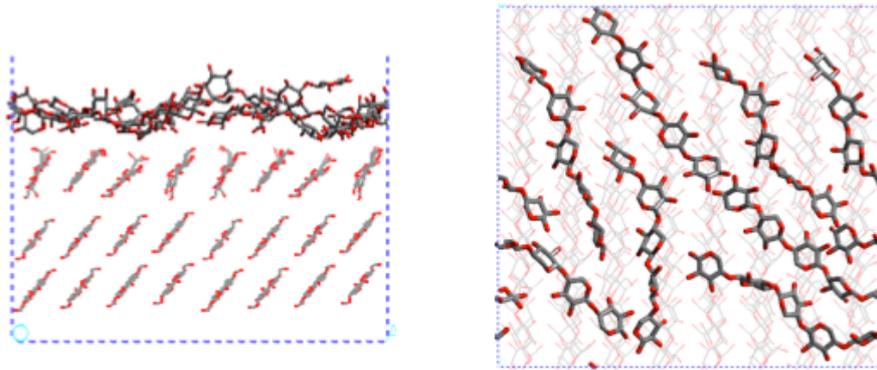


Figure 8. Modèle moléculaire de la monocouche

#### 4. MODELISATION DE NANOCOMPOSITES.

Des nanocomposites multicouches alternés faits de cristaux de cellulose et une phase de xylane ont été générés (Figure 8). Le xylane dans les modèles suivants, noté X, est linéaire et possède 240 résidus xyloles.

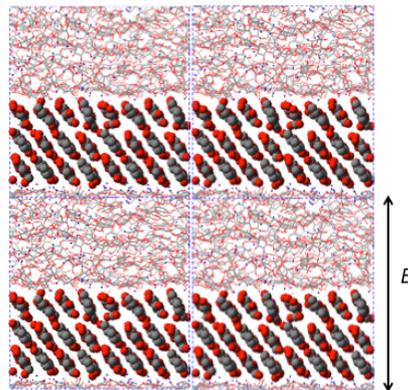


Figure 8. Modèle typique de nanocomposite

Les profils de densité calculés selon une normale à la surface donne la distribution des espèces dans le milieu de simulation (Figure 9, modèle 4.5 nm). Le film de cellulose (en noir) contient 3 feuillets de chaînes dans une organisation cristalline. La fraction xylane, en bleu, est semi-organisée. Les pics aux interfaces sont plus intenses que les autres, il est dû à l'affinité du xylane pour la cellulose. Les molécules d'eau sont réparties uniquement dans la phase xylane. Elle s'accumule cependant également sur la surface de cellulose, due à son hydrophilie.

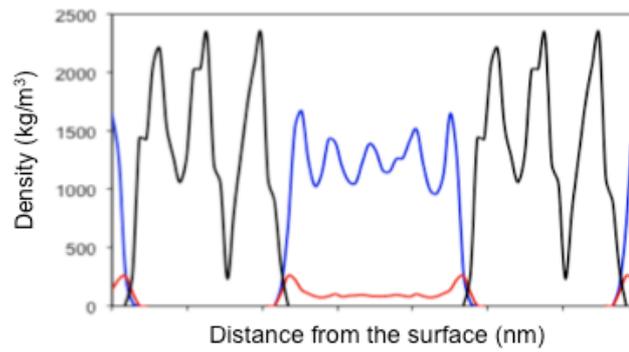


Figure 9. Densité en fonction de la normale à la surface de cellulose.

Noir : cellulose, Bleu : Xylan, Rouge : eau.

#### 4.1 Interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires sont révélées par les fonctions de distribution radiales intermoléculaires (RDF) calculées spécifiquement pour les oxygènes et les carbones aliphatiques. Les RDF sont données Figure 10.

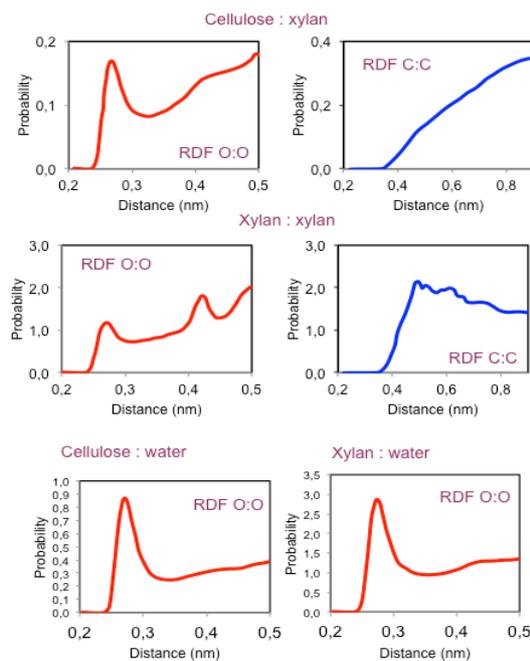


Figure 10. RDF intermoléculaires entre oxygènes (rouge) ou carbones (bleu).

Le pic à 0,27 nm des RDF-O:O révèle les liaisons hydrogènes, celui à 0,48 nm des RDF-C:C révèle des contacts hydrophobes. Les traces montrent que cellulose et xylane interagissent par liaisons H mais aucun contact hydrophobe. La phase xylane est en revanche stabilisée par les 2 forces. Enfin, cellulose et xylane forment des liaisons H avec l'eau.

La table 1 donne certaines caractéristiques de 3 modèles considérés différant par la séparation inter-fibre de cellulose (B parameter, voir la Figure 8). La composition en cellulose et en xylane étant

constante, les modèles diffèrent par leur quantité d'eau. Les systèmes correspondent à des prises en eau faible (8.8 % en masse), moyenne (28 % d'eau) et forte (42 %).

B parameter (nm)	4.5	5.5	6.5
# H2O	170	695	1275
Water content (w/w)	8.8	28	42
Density (g.cm <sup>-3</sup> )	1.30	1.22	1.18
Diffusion coefficient (10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s)	0,0242	0,2755	0,5905

Figure 1. Caractéristiques des modèles hydratés

La figure 11 indique les volumes occupés par les molécules d'eau. Les états d'agrégation des molécules d'eau dépendent du taux d'hydratation. A 8,8 % d'eau en masse, elles sont principalement isolées des autres molécules d'eau (fraction d'eau non congelable observée en DSC). A 28 % d'eau, les molécules sont agrégées (eau congelable) et a 42 %, on observe des colonnes continues d'eau.

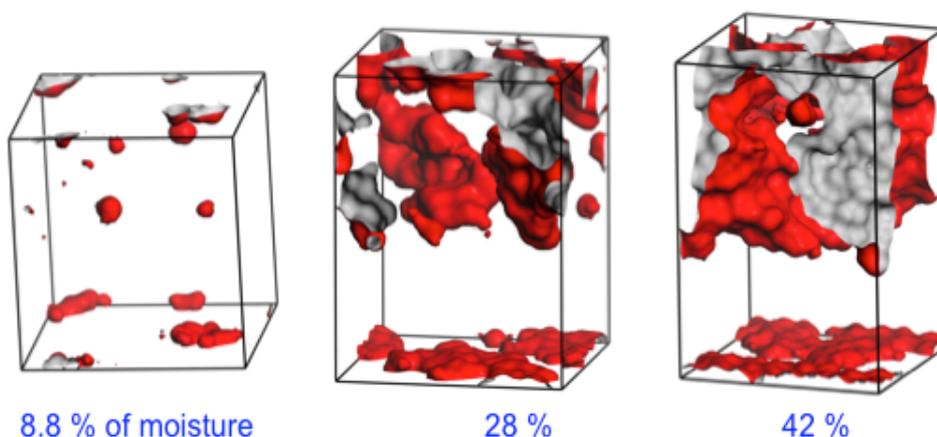


Figure 11. Volumes occupés par les molécules d'eau

La mobilité des molécules d'eau augmente linéairement avec le taux d'hydratation. Les molécules d'eau dispersées, fortement liées aux carbohydrates (cellulose et xylane), sont très peu mobiles alors que elles sont plus mobiles dans les agrégats (Table 1).

La Figure 12 donne les profils de densité du xylane aux 3 taux d'hydratation étudiés. La quantité d'eau influe sur la quantité de xylane directement adsorbé sur la surface et sur l'organisation de la phase xylane : il est semi-organisé dans le modèle sec et plus amorphe dans les modèles mouillés.

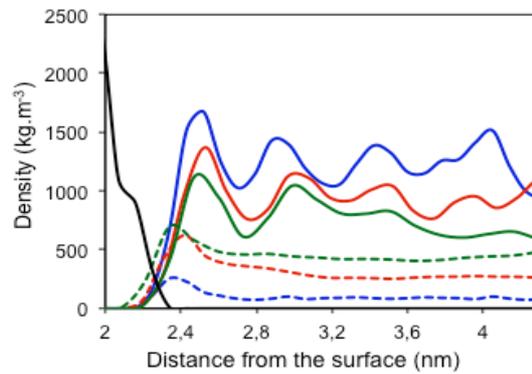


Figure 12. Profils de densité du xylane (traits pleins) et de l'eau (traits pointillés) le long de la normale a la surface. Bleu : 8,8 % d'eau, rouge 28 % vert 42 %

On a considéré seulement X (240 xyloses), on peut le comparer a un xylane substitué par un Araf, noté XA. Il a un rapport X/A de 0,2 et est stéréo-régulier : un xylose sur 5 est modifié. X et XA ont des masses identiques.

La Figure 13 a gauche montre les profils de densité des résidus Araf .aux trois taux d'hydratation, le 1<sup>er</sup> pic est moins intense que les autres. Les chaines latérales Araf des xylanes préfèrent donc être localisées dans la phase xylane plutot qu'a l'interface avec la cellulose.

Le travail d'adhésion (W) correspond a l'énergie qu'il faut fournir pour extraire le film de xylane de la surface de cellulose. La Figure 14 compare l'évolution des W de X et de XA avec le taux d'hydratation. W diminue avec la prise en eau, ceci reflète la taux de couverture de la surface par le xylane. La présence des chaines latérales Araf est néfaste.

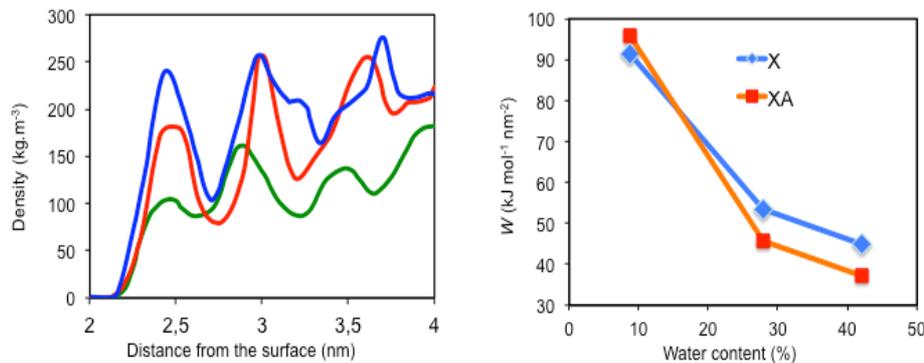


Figure 13. Gauche : Profils de densité des Araf (Bleu : 8,8 % d'eau, rouge 28 %, vert 42 %), Droite : Evolution du travail d'adhésion en fonction du taux d'hydratation. Bleu : X, rouge XA.

## 5. CONCLUSION

Des modèles complexes faits de cellulose et de xylane ont été générés et analysés.