

SLAMM

GDR 2019 CNRS-INRAE

Newsletter du GdR SLAMM - février 2024

Edito

Bonjour à toutes et tous,

C'est avec grand plaisir que nous publions la septième édition de la Newsletter du GdR SLAMM (Groupement de Recherche Solliciter LA Matière Molle). Dans cette nouvelle édition, nous débutons par une interview de Laurence Talini, directrice de recherche au CNRS. Nous mettons en avant deux faits marquants scientifiques, qui résultent de collaborations entre laboratoires CNRS et INRAE de SLAMM. Nous vous rendons compte des échanges et animations scientifiques qui ont eu lieu lors de nos dernières journées plénières à Sète en novembre dernier, et lors d'un atelier dédié à la diffusion de rayonnement à Paris en septembre dernier. Nous rendons hommage à notre collègue, Hélène Montes, professeur à l'ESPCI et spécialiste des polymères, qui nous a quittés récemment, et terminons par une publicité pour un livre sur les cristaux liquides et l'annonce de notre succès à un projet collaboratif pour des expériences sur Synchrotron Soleil. Bonne année à tous !

Antoine Bouchoux, Ludovic Pauchard et Laurence Ramos – directeurs de SLAMM

antoine.bouchoux@insa-toulouse.fr, ludovic.pauchard@universite-paris-saclay.fr, laurence.ramos@umontpellier.fr

Interview de Laurence Talini



Laurence Talini est directrice de recherche au CNRS à l'unité mixte Saint Gobain.

. Quelle est votre formation et votre parcours scientifique ?

Mes études se sont terminées par un DEA (master 2) en physique des liquides. J'ai ensuite fait une thèse au laboratoire Physico-Chimie Curie sur des mouvements dirigés obtenus sans appliquer de force macroscopique (par exemple en rectifiant un mouvement brownien) à l'échelle colloïdale mais aussi macroscopique. Après un an (comme c'était courant à l'époque...) d'ATER au laboratoire de Physique des solides sur des phases cristal liquide formées par des molécules chirales, j'ai été recrutée comme maître de conférences au laboratoire Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques à Orsay. Pour l'anecdote, deux membres éminents du GdR, Ludovic Pauchard et Frédérique Giorgiutti, ont été recrutés la même année dans le même laboratoire! Au FAST, j'ai travaillé sur des problèmes de sédimentation dans les fluides complexes. Une dizaine d'années plus tard, j'ai rejoint le laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle à l'ESPCI, où je me suis intéressée à des phénomènes se produisant aux interfaces dans des systèmes de la matière molle : écoulements dus aux fluctuations thermiques, mouillage, séchage... Depuis 2019, je continue à travailler sur des problèmes de transferts aux interfaces au sein d'une unité mixte du CNRS avec Saint-Gobain, le laboratoire Surface du Verre et Interfaces, où j'ai été recrutée en tant que directrice de recherche CNRS.

. Quels sont les outils des sciences de la 'matière molle' que vous utilisez pour vos recherches passées et actuelles basé sur théorie-lois d'échelles et expériences ?

Expérimentalement, j'utilise beaucoup de méthodes optiques : visualisation directe dans le visible ou l'infrarouge, interférométrie (mesures d'épaisseur), réflectométrie (mesures de pente d'une interface)... Ces dernières années, je me suis souvent intéressée à des problèmes mettant en jeu des écoulements dans des films minces, que ce soit dans les films liquides entre les bulles d'une mousse ou dans des films étalés sur un substrat solide. Les variations d'épaisseur de tous ces films sont décrites par l'équation des films minces avec éventuellement des termes additionnels dus à des effets Marangoni, une vitesse d'évaporation, des forces intermoléculaires.... Cette équation différentielle avec une dérivée 4ème donne du fil à retordre car ses résultats sont peu intuitifs.

De façon générale, travailler successivement dans des laboratoires ayant des thématiques générales différentes et donc utilisant des outils très différents, a été extrêmement enrichissant.

. En quoi vos liens avec l'unité mixte Saint Gobain ont-ils influencé vos recherches ? Que voyez-vous comme intérêt principal à dans vos recherches conjointes à une unité mixte CNRS et industrie ?

Le principal intérêt d'une unité mixte est la proximité des activités de recherche industrielle, qui constituent une source d'inspiration de questions scientifiques. Par exemple, le sujet de thèse de Gabrielle Di Mauro est né d'une discussion avec des ingénieurs Saint-Gobain, intrigués par l'étendue importante des gradients d'épaisseur produits par le dépôt d'une poussière lors du séchage d'un film liquide sur un substrat, étendue qui, sur le film sec, peut atteindre dix fois la taille de la poussière elle-même. Dans ses expériences, Gabrielle saupoudre des billes de verre, qui constituent des poussières modèles, sur la surface de films de solution polymère dont le solvant s'évapore. Ses résultats ont permis de comprendre que le profil d'épaisseur du film sec est déterminé par le couplage du séchage et de l'écoulement induit dans le film liquide par l'ascension capillaire sur les billes, et ils vont donner des outils aux ingénieurs pour mieux minimiser les défauts sur les revêtements.

. En quoi vous semble-t-il important de participer à un GdR comme SLAMM: pour vous comme pour les chercheurs de la jeune génération, doctorants et post-doctorants ?

Les réunions du SLAMM permettent de retrouver la communauté matière molle dans un cadre (par ailleurs toujours agréable) qui facilite les discussions. Je pense que ces rendez-vous sont enrichissants pour toutes les générations, en particulier parce que la palette des sujets abordés est vaste et la communauté très dynamique.

Travaux récents

Organisation orthotrope de suspensions nanocristaux de cellulose, obtenue par l'action combinée de l'ultrafiltration frontale et d'ondes ultrasonores, caractérisée par SAXS *in situ*.

Collaboration entre les laboratoires LRP et LPENSL.

Les nanocristaux de cellulose (CNC) sont des nanoparticules cristallines particulièrement intéressantes pour le développement de nouveaux matériaux biosourcés avec des propriétés mécaniques, optiques (iridescence) ou barrières (à l'oxygène ou à l'eau) améliorées. Un défi important pour atteindre ces propriétés fonctionnelles spécifiques est de contrôler l'orientation et l'organisation des nanocristaux au cours de leur mise en œuvre, sur des domaines étendus et avec des champs externes contrôlés avec la meilleure efficacité possible.

Récemment, nous avons pu démontrer la capacité du procédé d'ultrafiltration à générer des structures avec des orientations uniformes des CNC sur plusieurs dizaines de micromètres. Par ailleurs, nous avons découvert qu'en utilisant des ondes ultrasonores, il était

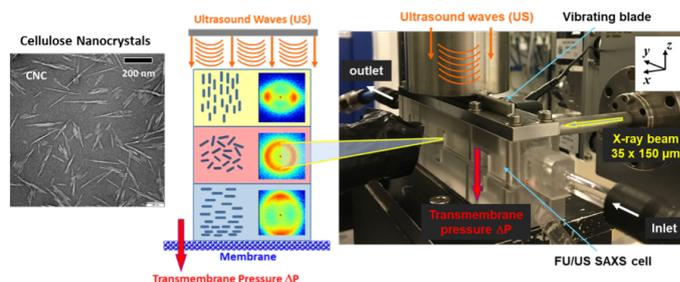


Figure 1 : Structuration orthotrope de suspensions de nanocristaux de cellulose, imitant l'organisation du cartilage articulaire, révélée par SAXS *in-situ*, lors de la mise en œuvre par un procédé combinant l'ultrafiltration frontale à des ultrasons de bases fréquences à 20 kHz

possible d'aligner les CNC le long de la direction de propagation des ondes acoustiques.

Dans ce travail, une cellule de type canal parallélépipédique (FU/US SAXS Cell), dédiée à l'observation *in-situ* par SAXS sur la ligne de lumière ID02-TRUSAXS de l'ESRF, a permis d'appliquer une force acoustique verticale induite par les ultrasons en haut du canal et simultanément une force de pression transmembranaire en bas du canal près de la surface membranaire. Cet

équipement a permis de révéler pour la première fois, une structuration orthotrope des CNC, qui imite l'organisation du cartilage articulaire : une première couche composée de CNC dont le directeur est aligné parallèlement à la surface horizontale de la membrane, une deuxième couche isotrope intermédiaire, et une troisième couche de CNC dont le directeur est orienté verticalement selon la direction de propagation des ondes ultrasonores (Figure 1).

Nous avons interprété nos observations, en particulier les échelles de longueur et de temps impliquées dans l'alignement des CNC le long de la direction de propagation des ondes ultrasonores, en termes de streaming acoustique de Rayleigh, initié par l'atténuation visqueuse des ondes

acoustiques générées par la lame vibrante. Ces résultats ouvrent la voie au développement de nouveaux biomatériaux orthotropes avec des organisations celluloseuses structurées ajustables pour des applications en ingénierie tissulaire ou en photonique.

Orthotropic organization of a cellulose nanocrystal suspension realized via the combined action of frontal ultrafiltration and ultrasound as revealed by in situ SAXS.

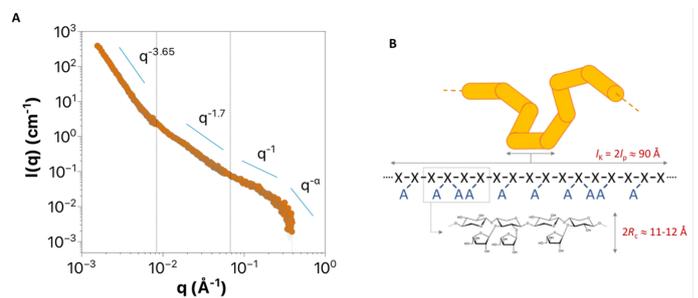
Pignon F., Guilbert E., Mandin S., Hengl N., Karrouch M., Jean B., Putaux J.L., Gibaud T., Manneville S., Narayanan T. *Journal of Colloid and Interface Science*, 659, 914-925 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.164>.

Structure SANS d'une hémicellulose majeure : l'Arabinoxylane

Collaboration entre les laboratoires TBI, LGC et CBI.

La cellulose et les hémicelluloses, constituants principaux de la biomasse végétale terrestre, sont une alternative incontournable au carbone fossile pour la production de biocarburants, matériaux et composés chimiques à haute valeur ajoutée. L'Arabinoxylane (AX) est une hémicellulose particulièrement prometteuse car pouvant être extraite en grande quantité (du blé, du seigle), et sous une forme soluble dans l'eau et donc facilement manipulable dans les procédés industriels.

Un prérequis essentiel à la valorisation de l'AX est la connaissance de son comportement et de sa structure en solution aqueuse. Les données de la littérature sur ce point étant jusqu'alors parcellaires voire contradictoires, nous avons entrepris de caractériser de façon exhaustive un AX générique extrait du blé, en combinant SANS (diffusion de neutrons aux petits angles), SEC-MALS (diffusion de lumière statique couplée à de la chromatographie de taille) et mesures de viscosité. Le premier résultat marquant est qu'il n'est pas possible de se défaire totalement des phénomènes d'auto-association de ce type de polysaccharide ; si bien qu'il persiste une faible proportion de 'gros objets' en solution, caractérisée par la remontée du signal SANS aux petits vecteurs d'onde q (Figure A). Ces objets sont très probablement dynamiques et se font et défont de manière spontanée en solution. Dans un second temps, l'observation minutieuse et la modélisation des intensités SANS à moyens et grands q nous indiquent que l'essentiel de l'AX se comporte comme des chaînes de polymère 'classiques' en bon solvant. Les chaînes sont de type 'worm-like' (WLC model), aux propriétés (longueurs de persistance, section effective) parfaitement mesurables et typiques d'un polymère semi-rigide (Figure B).



A. Spectre de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution d'arabinoxylane à 135 g/L : le spectre fait apparaître différents régimes, dont chacun correspond à un comportement et/ou une longueur caractéristique du polymère. B. Représentation schématique du polymère en solution : l'arabinoxylane est assimilable à une chaîne semi-rigide de type 'worm-like', de longueur de persistance (l_p) et taille de section effective ($2R_c$).

De façon moins conventionnelle, nous avons également suivi l'évolution du spectre SANS à mesure que la solution d'AX est concentrée par stress osmotique, jusqu'à des concentrations atteignant 40x la concentration d'overlap C^* , elle-même déterminée à $\approx 3,5$ g/L par viscosimétrie. Au-delà de C^* , nous observons en particulier que le changement de longueur de corrélation ξ , équivalente à une 'taille de pore' du système, varie avec la concentration de la manière prédite par la loi d'échelle théorique pour un polymère en bon solvant. Une telle confrontation avec la théorie est, à notre connaissance, parfaitement inédite dans le cas de polysaccharides semi-rigides comme l'AX.

Arabinoxylan in Water through SANS: Single-Chain Conformation, Chain Overlap, and Clustering.

M. Petermann, L. Dianteill, A. Zeidi, R. Vaha Ouloassekpa, P. Budisavljevic, C. Le Men, C. Montanier, P. Roblin, B. Cabane, R. Schweins, C. Dumon, A. Bouchoux *Biomacromolecules*, vol. 24, p.3619–3628, 2023 <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.3c00374>

Evénements passés

Journées plénières d'automne

La réunion plénière d'automne s'est tenue du 27 au 30 novembre 2023 à Sète et a réuni 70 participants. Les contributions orales ont été organisées autour des thèmes suivants : Formulation et structuration multi-échelles, Réponses à une sollicitation, Procédés de transformation, Matière stimulable, Transport et diffusion. Une matinée a été dédiée à la thématique « Matière molle et développement durable ». La session incluait deux conférences invitées de Marie Le Merrer (chercheuse à Institut Lumière-Matière à Lyon) sur des mousses minérales, et de Ivar Ekeland (professeur émérite à l'Université Paris-Dauphine) sur le dérèglement climatique, ainsi qu'un exposé de Pascal Hervé de l'entreprise Solvay sur le développement durable dans l'industrie chimique. S'en est suivie une table ronde passionnée et passionnante sur différents aspects, scientifiques, politiques et économiques du développement durable. Le conseil scientifique de SLAMM réfléchit maintenant à la manière de prolonger ces réflexions tout en se centrant sur des problématiques scientifiques.

Comme à son habitude, la session « posters animés » organisée par Saïd Bouhallab a été suivie avec enthousiasme. Enfin, inspiré par le GDR Dumbio, nous nous sommes essayés à une séance de science dating. Elle constitue une occasion rare pour les jeunes et moins jeunes d'interagir avec les pairs dans des échanges privilégiés, autour de questions scientifiques spécifiques parfois très pointues, voire d'initier une collaboration ! Cette session a eu un franc succès et nous envisageons de renouveler l'expérience à l'automne prochain.



Atelier « diffusion de rayonnement »

Un atelier « SAXS-SANS » a été organisé les 26 et 27 septembre 2023, à Paris, pour les membres des GDR SLAMM et DUMBIO, sur trois demi-journées. Environ 55 personnes, en majorité étudiants en thèse et postdoctorants, débutants ou experts en diffusion de rayonnement, ont participé à cet atelier. Le programme incluait des cours introductifs sur la diffusion de rayonnement et sur le traitement des données, ainsi que des ateliers pratiques sur le traitement et la modélisation des données. L'atelier s'est achevé avec des retours des expérimentateurs et des discussions sur les interprétations de leurs résultats avec les plus experts.

Du fait de l'appréciation très positive de ces journées, elles seront enrichies cette année par une série de visioconférences centrées sur différents aspects de la diffusion de rayonnement, pratiques et plus théoriques.



Hommage



Hélène Montes, après une école d'ingénieur à Grenoble, a soutenu sa thèse de doctorat en Sciences et génie des matériaux en 1994 sous la direction de Jean-Yves Cavallé, sur la mobilité moléculaire dans la phase amorphe de la cellulose. Elle a ensuite effectué un post-doc avec Jean-Pierre Cohen Addad, sur la mesure de mobilité de chaînes de polymères dans les réseaux élastomères par RMN, puis un second avec Dieter Richter à Jülich en Allemagne. Elle a ensuite été embauchée en 1996 pour rejoindre le groupe de Lucien Monnerie comme maître de conférence à l'ESPCI où elle s'est intéressée aux propriétés mécaniques des polymères amorphes et des élastomères renforcés. Professeure à l'ESPCI depuis 2012, Hélène menait ses recherches sur les relations entre les propriétés physico-chimiques des polymères solides et leurs propriétés mécaniques au laboratoire SIMM. Utilisant des systèmes qu'elle synthétisait elle-même, elle cherchait à en rationaliser la réponse dynamique à partir de leur structure, à travers des modélisations physiques originales. Pour comprendre

la mécanique des polymères vitreux, elle n'avait pas hésité à se former récemment à la résolution par éléments finis des propriétés mécaniques des systèmes désordonnés. Par ailleurs, en combinant astucieusement études RMN, diffusion des neutrons et mesures des propriétés thermo-mécaniques elle a mis en évidence l'existence de ponts vitreux dans les élastomères chargés, découverte importante pour la communauté. Elle savait aussi s'occuper de façon très humaine et pédagogique des étudiants avec lesquels elle travaillait, les formant en profondeur aux techniques de RMN, de diffusion des neutrons, et à de délicates mesures mécaniques. Ces mêmes qualités d'écoute et d'accompagnement avaient été particulièrement appréciées lorsqu'Hélène a pris en charge la Direction des Etudes de l'ESPCI entre 2009 et 2014 où elle a notamment obtenu pour les élèves le financement de bourses d'études – bourses Joliot et bourses de chaires industrielles, et accompagné les élèves étrangers lorsque l'ESPCI a ouvert ses admissions à l'international.

Elle a également exercé un long mandat au comité national (section 11) du CNRS où son investissement fort au profit de la communauté a été apprécié de tous ses collègues. Tous ceux qui l'ont connue ont pu apprécier sa droiture, sa pudeur, sa gaieté, sa profonde générosité, et ses grandes qualités scientifiques et humaines.

Nouvelles

Succès d'une nouvelle proposition de BAG au Synchrotron Soleil



Succès d'une nouvelle proposition, déposée en Septembre 2023 au nom du GDR, pour un BAG (Block Allocation Group) sur la ligne SWING au Synchrotron Soleil. La proposition est intitulée "Soft Matter applications: multi-scale and shear-induced structural studies of nanocomposites, colloidal complexes, gels and lipid assemblies", et comprend 5 sous-proposals : Biogels, Hybrid organic/inorganic materials, Lipids assemblies, Biosourced blocks assembly, Soft matter under shear. Le coordinateur est François Boué (LLB-CNRS-CEA, Uni. Paris-Saclay). Trois sessions d'un jour de temps de faisceau (9 shifts de 8h) nous sont attribués pour 2024. Grâce à ce BAG, ~25 personnes, issues de 19 laboratoires de SLAMM, vont pouvoir réaliser des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles en 2024.

Recension d'un nouveau livre



Les cristaux-liquides sont des substances présentant des états de la matière entre le solide cristallin et le liquide usuel qui se caractérisent par les organisations spécifiques de leurs constituants : molécules, polymères, nanoparticules.... Leurs structures sont le plus souvent étudiées par diffusion de rayons X, ce qui fait l'objet de cet ouvrage qui s'adresse aux scientifiques concernés par les systèmes partiellement désordonnés regroupés sous le terme de « matière molle ». Le premier tome présente une introduction au sujet, puis un chapitre rappelant les connaissances de base en diffusion de rayonnement, ainsi qu'un autre dressant un panorama des états cristaux-liquides et de leurs clichés de diffusion. Une seconde partie décrit beaucoup plus en détail, outre l'état liquide usuel, l'état cristal-liquide nématique. Le second tome est consacré aux cristaux liquides smectiques, colonnaires et aux réseaux tridimensionnels de défauts (cristaux d'interfaces et réseaux spécifiques des molécules chirales). Enfin, une annexe récapitule l'identification par diffusion des rayons X des nombreuses structures des cristaux-liquides et une autre en propose une classification uniquement basée sur les propriétés de symétrie.

La diffraction des rayons X par les cristaux liquides
Anne-Marie Levelut, Patrick Davidson, Alan Braslau
CNRS Editions / EDP Sciences (Savoirs Actuels, 2023)