DOCTORAT BRETAGNE SCIENCES LOIRE POUR L'INGENIEUR

Université Bretagne Sud

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE BRETAGNE SUD

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie des Matériaux

Par

Lucile NUEZ

Contribution à l'étude multi-échelle des fibres élémentaires de lin et du xylème pour un usage comme renfort de matériaux composites

Contribution to the multi-scale study of elementary flax fibres and xylem for composite material reinforcement

Thèse présentée et soutenue à Lorient, le 12 Juillet 2021
Unité de recherche : IRDL UMR CNRS 6027
Thèse N° : 602

Rapporteurs avant soutenance :

Fabienne TOUCHARD	Directrice de Recherche CNRS, ENSMA-ISAE, Poitiers
Philippe EVON	Ingénieur de Recherche, HDR, ENSIACET, Toulouse

Composition du Jury :

Président :	Damien SOULAT	Professeur des Universités, ENSAIT, Roubaix
Examinateurs :	Joël BRÉARD	Professeur des Universités, Université Caen Normandie
	Peter DAVIES	Ingénieur de Recherche, HDR, IFREMER Brest
	Fabienne TOUCHARD	Directrice de Recherche CNRS, ENSMA-ISAE, Poitiers
	Philippe EVON	Ingénieur de Recherche, HDR, ENSIACET, Toulouse
Dir. de thèse :	Christophe BALEY	Professeur des Universités, Université Bretagne Sud
Co-dir. de thèse :	Alain BOURMAUD	Ingénieur de Recherche, HDR, Université Bretagne Sud
Invité :		
	Pierre D'ARRAS	PDG, Van Robaeys Frères

“L’ignorance rend plus sûr de soi que la connaissance”

- Etienne Klein -

REMERCIEMENTS

Avant toutes choses, je souhaite exprimer ma gratitude envers les membres du jury pour leur travail d'évaluation de mes travaux de recherche, et tout particulièrement, merci à Fabienne Touchard et à Philippe Evon de s'être prêté avec minutie au rôle de rapporteur de ce manuscrit de thèse. Merci également aux examinateurs Joël Bréard, Peter Davies ainsi qu'au président du jury Damien Soulat pour votre investissement et pour les échanges enrichissants que vous avons eu lors de la soutenance.

Je souhaite maintenant remercier les personnes qui m'ont fait confiance pour ce travail et qui m'ont guidé dans mes recherches. Alors merci à vous, Alain et Christophe, de m'avoir proposé ce projet suite à une heureuse rencontre lorsque j'ai frappé à la porte du laboratoire. Christophe, merci de m'avoir transmis ta passion pour la plante de lin, pour nos nombreuses discussions scientifiques et philosophiques et pour ta vue d'ensemble ; Alain, merci pour tes conseils, ta bonne humeur et ton efficacité redoutable, un vrai modèle à suivre ! Vous avez su être disponibles malgré un contexte sanitaire complexe et fluctuant. Merci aussi pour l'autonomie que vous m'avez accordé tout au long de ces trois années.

Un très chaleureux merci à Pierre D'Arras de m'avoir accordé cette opportunité avec Van Robaeys Frères. J'aimerais signifier ma reconnaissance pour le co-financement avec l'ANRT ainsi que pour la confiance accordée tout au long de ces travaux, ce qui m'a permis d'explorer de nombreuses thématiques variées. Merci Philippe pour ce travail en collaboration durant plus de deux ans et un grand merci à tous mes collègues en entreprise qui ont su rendre chacune de mes visites enrichissante grâce à des sorties sur le terrain ou chez des partenaires, en m'accompagnant dans mes expériences, ou en répondant à mes innombrables questions. Merci donc de m'avoir fait tant découvrir sur le lin, sa culture et sa transformation, mais aussi pour les spécialités culinaires de la Friterie du Parc, bien sûr !

Ce travail n'aurait pas pu être réalisable sans certaines personnes du laboratoire. Merci à vous, Anthony et Antoine K., vous m'avez accompagné depuis mes jeunes débuts jusqu'au bout ! Merci à Françoise, Thibault et Hervé, mais aussi à Sylvie, Pierre et Alessia, et à tous ceux qui m'ont formé au travail pratique, m'ont aidé à mettre en place mes manip' en m'apportant chacun votre expertise. Votre savoir-faire est absolument nécessaire à la recherche.

La collaboration scientifique s'est dévoilée centrale durant ces trois années, tant grâce au contexte industriel qu'à la liberté académique accordée. Merci donc aux nombreuses personnes qui ont contribué de près ou de loin pour vos analyses, vos connaissances, votre disponibilité, vos réflexions et nos nombreux échanges. Une mention toute particulière à Johnny de l'INRAE, j'ai maintes fois investi les paillasses de ce laboratoire avec toujours un accueil exceptionnel ; et à Javier de la ligne Swing du Synchrotron SOLEIL pour tes précieuses explications gesticulées ! Un grand merci à toi Emmanuelle, ça a été un réel plaisir de se creuser la tête ensemble sur nos petites fibres ! Ces collaborations ont été le socle d'une étude pluridisciplinaire passionnante et extrêmement enrichissante.

La thèse a avant tout été une expérience humaine, partagée au quotidien avec les collègues de bureau. Merci donc à Camille qui m'a transmis le flambeau, à Samuel, Guillaume, Victor, puis à DD, Thomas et Roxane. Vous avez su créer une ambiance de travail formidable, toujours prêts à partager votre savoir, vos questionnements et vos découvertes scientifiques ou houblonnées. Et bien sûr, merci aux collègues qui sont devenus bien plus, à toi Chloé avec qui j'ai partagé presque jour pour jour ces 3 années, aux vieux de la vieille : Popy, Guigui, DD, Lata, Maïa et Elouan. Une équipe de choc à qui je dois de (trop) nombreuses sorties et aventures ! Et à vous les filles de la Kerju, vous avez rendu chaque instant du quotidien mémorable ! Et enfin à tous ceux qui me sont chers, je ne vous citerai pas ici un à un car la liste serait trop longue mais

j'espère que vous vous reconnaitrez dans ces quelques lignes. Vous avez fait de chaque moment partagé une nouvelle pierre avec laquelle je me suis construite.

Ce fût trois années riches en expériences et en apprentissage. Merci à l'équipe du CoLab, à JB pour ta détermination et à Amine pour ta mémoire et ta précision ! A Roseline également pour nous avoir accompagné dans notre maturation, et à la direction pour nous avoir accordé sa confiance.

Merci aussi à l'équipe d'enseignants chercheurs qui m'ont donné l'opportunité d'apprendre à transmettre.

Merci à tous les doctorants que j'ai pu rencontrer et qui ont rendu les sorties doctorantes mémorables ! Je remercie également toutes les personnes qui ont pu contribuer de près ou de loin à ce travail et à la riche expérience que j'ai vécu, en espérant que vous en gardez d'aussi bons souvenirs que moi !

Et enfin à ma petite famille, vous avez toujours cru en moi et été présents pour moi malgré la distance, je vous dois tout.

Et puis à toi, Delphin, pour ton soutien et ta joie de vivre. Je ne te le dirai jamais assez, alors tout simplement : Bonjour la vie !

À Olivier.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART 4

1. Le lin textile : débouchés d'une plante à la structure hiérarchisée et procédés de transformation 4

1.1. Marchés et débouchés des fibres de lin 4

1.2. Culture du lin et risques associés 9

1.3. Fonction et croissance d'une tige de lin 12

1.4. Structure hiérarchisée et constituants pariétaux 15

1.5. Transformations industrielles : de la plante au ruban 19

2. Propriétés mécaniques des fibres de lin et paramètres influents 24

2.1. Propriétés mécaniques des parois végétales du lin 24

2.2. Comportement mécanique en traction et ultrastructure des fibres unitaires et des faisceaux 25

2.3. Paramètres influents sur les propriétés mécaniques 28

2.4. Impact de l'humidité relative sur les fibres unitaires 32

3. Composites transformés par injection : le potentiel de renforcement des fibres végétales courtes 37

3.1. Fibres végétales disponibles 37

3.2. Mise en forme et limites 39

3.3. Propriétés mécaniques des composites 44

3.4. Perspectives du marché des biocomposites transformés par injection 46

CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES 51

1. Matériaux employés – *Partie 1* 51

1.1. Étude du xylème de lin 51

1.2. Renforcement de polymères 51

1.3. Polymères pour la matrice des matériaux composites 54

2. Méthodes de mise en œuvre des matériaux composites et caractérisation mécanique – *Partie 1* 55

3. Méthodes de caractérisation – *Partie 1* 57

3.1. Étude du xylème de lin 57

3.2. Étude des renforts de matériaux composites 60

4. Matériaux employés – *Partie 2*..... 64

4.1. Étude de l'organisation interne des microfibrilles de cellulose 64

4.2. Fibres et faisceaux de lin pour l'étude des conséquences de la verticilliose 65

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DU XYLÈME DE LIN ET DE POTENTIELS RENFORTS DE MATÉRIAUX COMPOSITES INJECTÉS..... 74

1. Caractérisation du xylème de lin : microstructure et propriétés mécaniques 76

1.1. Étude de la microstructure du xylème 76

1.2. Étude des propriétés mécaniques du xylème 82

2. Étude des co-produits du lin comme potentiels renfort de matériaux composites : impact de leur origine et du procédé de broyage 86

2.1. Impact du broyage sur les caractéristiques des anas de lin 86

2.2. Caractérisation de différentes matières végétales issues du teillage 100

3. Conclusion..... 110

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES INJECTÉS 114

1. Effet de la méthode de broyage des anas de lin sur les propriétés mécaniques des composites moulés par injection..... 115

1.1. Impact de l'étape de mise en œuvre des composites sur la morphologie des renforts 115

1.2. Comportement mécanique en traction..... 117

1.3. Influence de la fraction volumique..... 119

1.4. Analyse du rapport d'aspect critique 120

2. Influence de la nature du renfort 123

2.1. Propriétés mécaniques en traction 123

2.2. Lien avec la composition biochimique 126

3. Estimation des propriétés mécaniques des anas par un modèle micromécanique simple 127

4. Influence de la matrice sur les propriétés mécaniques en traction..... 130

5. Conclusion..... 133

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DE L'IMPACT DE L'HUMIDITÉ RELATIVE SUR L'ÉVOLUTION DE L'ANGLE MICROFIBRILLAIRE DES FIBRES DE LIN 140

1. Couplage hygro-mécanique et organisation interne des microfibrilles de cellulose au sein d'une fibre unitaire de lin 142

1.1. Effet de l'humidité relative sur l'angle microfibrillaire d'une fibre de lin 142

1.2. Évolution de l'organisation interne des fibres de lin au cours d'essais de traction continue dans différentes conditions hygroscopiques 144

1.3. Essais de traction par paliers sur fibres unitaires dans différentes conditions HR 148

1.4. Effets d'un pré-traitement de séchage sous tension sur la réorganisation des microfibrilles de cellulose dans une fibre unitaire de lin 149

1.5. Couplage hygro-mécanique et organisation interne à l'échelle des faisceaux de fibres 152

2. Discussion sur l'organisation interne hiérarchique des fibres de lin 153

3. Conclusion 155

CHAPITRE 6 : LES CONSÉQUENCES DE LA MALADIE VERTICILLIOSE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES DE LIN 158

1. Observations longitudinales des faisceaux de fibres 160

2. Propriétés mécaniques des parois de lin 161

3. Propriétés mécaniques des fibres élémentaires de lin 164

4. Conclusion 168

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES 170

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 176

LISTE DES ABRÉVIATIONS

%-m	Pourcentage en masse
%-nb	Pourcentage en nombre
%-vol	Pourcentage en volume
AFM	Microscopie à force atomique
CA	Chiffre d'affaire
DRX	Diffraction de rayons X
DVS	Sorption d'eau dynamique
EA	Émission Acoustique
FSP	Point de saturation de fibre
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier
HR	Humidité relative
L/D	Rapport d'aspect
MAPP	Poly-(propylène) greffé à l'anhydride maléique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MFA	Angle microfibrillaire
MFI	Indice de fluidité à chaud
ML	Lamelle mitoyenne
MO	Microscopie optique
PBS	Poly-(butylène succinate)
PF-QNM	Peak Force-Quantitative Nanomechanical Mapping
PHA	Poly-(hydroxy alcanoate)
PLA	Poly-(lactide)
PP	Poly-(propylène)
RX	Rayons X
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Par les excellentes propriétés mécaniques spécifiques de ses fibres, sa structure modèle, la variété des co-produits qu'elle offre, la plante de lin accompagne le développement humain aujourd'hui comme il y a déjà des millénaires. Issue d'une agriculture française, son utilisation dans des applications techniques tel que des matériaux composites est croissante du fait d'une conjoncture favorable en accord avec les réglementations liées au développement durable.

Van Robaeys Frères est une entreprise familiale fondée en 1928. Il s'agit d'un teillage de lin privé établi sur deux sites de productions au cœur du territoire linier : à Killem dans le Nord et à Fortel-en-Artois dans le Pas-de-Calais. Cette implantation est stratégique pour l'entreprise afin d'être au plus proche des agriculteurs. En effet, Van Robaeys Frères intervient à chaque étape de transformation du lin, en commençant pas le choix des semences, le suivi de la culture, les travaux de récolte, la surveillance du rouissage et jusqu'à l'extraction des fibres par teillage.

L'entreprise gère une production d'environ 8000 ha, ce qui représente 6 % de la sole française de lin, en travaillant avec des liniculteurs contractuels dans plusieurs terroirs liniers français. La part de travaux effectués par Van Robaeys Frères est établie au cas par cas avec chaque fournisseur, apportant une flexibilité adaptée selon les besoins matériels et humains lors des travaux d'arrachage, de retournage, de ramassage et de transport jusqu'aux sites de teillage. Le teillage est donc la première transformation industrielle permettant l'obtention des fibres de lin suite aux différentes étapes agricoles. Par une action mécanique, les fibres longues, ou filasses, sont extraites de la plante avant de suivre toute autre transformation permettant leur utilisation dans le textile ou comme renforts de biocomposites.

Van Robaeys Frères est aussi spécialisée dans la transformation et l'affinage des étoupes, ou fibres courtes, également obtenues lors du teillage. L'entreprise possède des lignes de cardage, de découpe et d'affinage de fibres, permettant de valoriser directement les étoupes et de proposer des fibres affinées à façon pour les marchés de la filature, de la papeterie, de l'automobile ou de l'isolation. Le teillage produit aussi d'autres co-produits, en particulier les anas ou « paille de lin », les graines, et les poussières récupérées aux différents stades de transformation. Ces co-produits sont souvent peu ou non valorisés.

L'un des objectifs de ces travaux de recherche est l'étude des anas de lin et le développement de leur utilisation en tant que renfort de matériaux composites. Ces derniers représentent en effet plus de 50 % de la biomasse produite en sortie du teillage du lin, ce qui en font un co-produit disponible. De surcroit, leur faible masse volumique due à leur structure poreuse est parfois une difficulté pour leur stockage. Une certaine fragilité dans le fonctionnement des teillages a effectivement été mise en lumière par l'épidémie du Covid-19. Le stockage des matières entrantes et sortantes nécessite une logistique habile mise à mal par les volumes que représentent les anas de lin. Ainsi, la diversification de leurs utilisations est une problématique majeure pour ce co-produit majoritaire de la production du lin. L'approfondissement des

connaissances sur les anas de lin est donc recherché, depuis leur origine comme tissu du xylème au sein des tiges de lin et jusqu'au renforcement de matériaux composites.

S'inscrivant dans le cadre d'une thèse de doctorat CIFRE entre l'entreprise Van Robaeys Frères et l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (Université Bretagne Sud), ces travaux ont été subventionnés par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) sous le contrat 2018/0098. Ils se situent à la suite de la thèse de Nicolas Martin, soutenue en 2014, portée notamment sur l'étude de paramètres impactant sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires de lin, tel que le niveau de rouissage ou la variété du lin, ou encore leur provenance d'étoupes ou de filasses. Ainsi, un second objectif de cette thèse porte sur la caractérisation des fibres unitaires de lin, se focalisant plus particulièrement sur les conséquences d'une maladie sur ses propriétés mécaniques, ainsi que sur l'impact de l'hygroscopie sur l'organisation interne des microfibrilles de cellulose.

Ce manuscrit est structuré en 6 chapitres. **Le premier** constitue un état de l'art des connaissances générales sur le lin. Il permet une compréhension de l'ensemble des paramètres influents depuis la culture du lin et les premières étapes de transformation industrielles ; il dresse aussi une synthèse des connaissances scientifiques disponibles sur la morphologie du lin doté d'une structure hiérarchisée depuis la tige jusqu'aux fibres unitaires ; y est également détaillé le comportement mécanique depuis l'échelle des parois cellulaires jusqu'aux faisceaux de fibres. La seconde partie de ce chapitre s'intéresse aux matériaux composites à matrice thermoplastique obtenus par moulage par injection, et à leur renforcement par différents types de fibres végétales. Les facteurs influents sur les propriétés mécaniques des composites sont également abordés. Ce premier chapitre offre une vue globale du lin, depuis la plante, les différents co-produits qui en sont issus, jusqu'à l'usage de ces co-produits en tant que renforts matériaux composites injectés.

Le **second chapitre** décrit les matériaux et les méthodes employées, dans un premier temps, pour la caractérisation des anas de lin, des fibres et des poussières provenant du teillage, mais aussi pour leur mise en œuvre dans des matériaux composites obtenus par moulage par injection. Dans un second temps, ce chapitre décrit les matériaux et les méthodes utilisées pour la caractérisation des fibres de lin dans le but *(i)* d'étudier le comportement des microfibrilles de cellulose dans différentes conditions hygroscopiques, *(ii)* puis d'analyser l'impact d'une maladie, la verticilliose, sur leurs propriétés mécaniques.

Le **chapitre 3** propose une caractérisation fine des anas de lin. La microstructure et les fonctions du xylème de lin sont d'abord décrites par une analyse par nano-tomographie et microscopie électronique. Ceci est complété par des mesures de rigidité locale permettant de comparer les propriétés mécaniques des parois du xylème à celles des fibres périphloémiennes. Cette partie se focalise ensuite sur la caractérisation des anas de lin en tant que potentiels renforts de matériaux composites. Pour cela, les conséquences de trois modes de broyage ont été étudiées par différentes analyses, notamment granulométrique, biochimique, ou de cristallinité. Enfin, l'étude porte sur la caractérisation d'autres co-produits issus du teillage, en

particulier sur les poussières de teillage et de carderie. Cela permet d'améliorer les connaissances sur une large gamme de co-produits résultant du teillage du lin et pouvant potentiellement être utilisés en plasturgie, comparativement aux fibres utilisées comme référence.

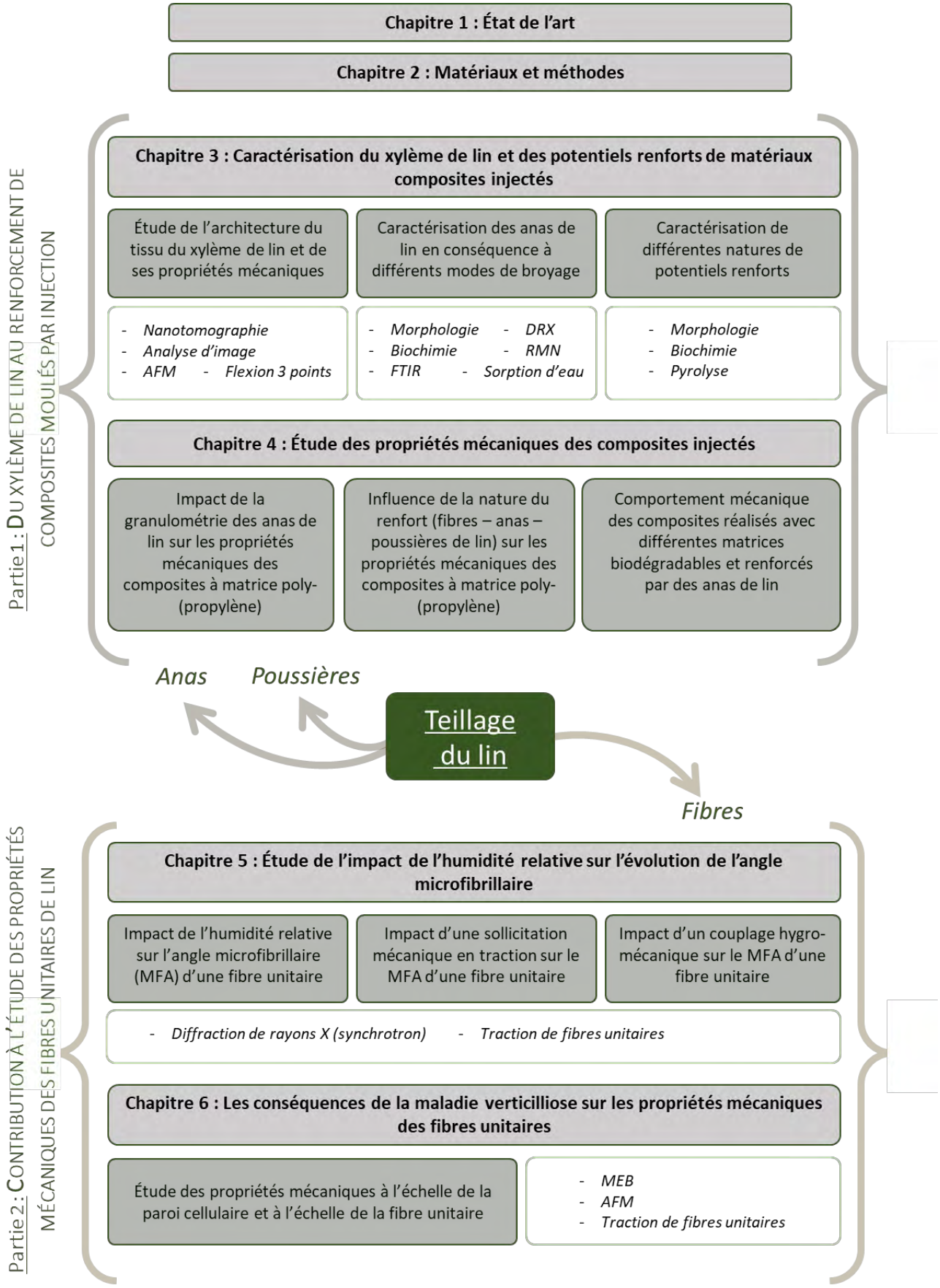
Les propriétés mécaniques des composites obtenus sont analysées dans le **chapitre 4**. Dans un premier temps, l'étude porte sur les matériaux composites injectés obtenus avec une matrice de référence en poly-(propylène) et renforcée par des anas de lin obtenus suite aux modes de broyage variés. Les conséquences des étapes de mise en œuvre sur la granulométrie des renforts sont analysées, puis les propriétés mécaniques obtenues sont discutées. Ces dernières sont également étudiées selon les co-produits employés et décrits dans le chapitre précédent et sont mises en lien avec leur composition en polysaccharides. Suite à l'estimation des propriétés mécaniques des anas sous forme de renforts de composites injectés par le biais de modèles micromécaniques simples, l'étude s'ouvre à l'utilisation de différentes matrices polymère biodégradables et du potentiel de renforcement des anas dans ces composites.

En seconde partie du manuscrit, le **chapitre 5** porte sur les conséquences d'une variation des conditions hygroscopiques sur l'organisation de la cellulose cristalline qui constitue les fibres unitaires de lin. Cette étude est réalisée par le biais de mesures de diffraction de rayons X réalisées au synchrotron Soleil. Le couplage d'une variation d'humidité relative avec des essais de traction est étudié afin d'évaluer le réalignement partiel des microfibrilles de cellulose au sein des parois végétales. L'hydrophilie des polysaccharides pariétaux a une influence sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires selon les conditions hygroscopiques, ce qui représente un verrou d'actualité pour leur utilisation dans certaines applications techniques.

Le **dernier chapitre** se focalise sur les conséquences d'une maladie, la verticilliose, sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires et de leurs parois cellulaires. Un lot de fibres infecté par le champignon *Verticillium dahliae* est comparé à un lot de référence par le biais d'essais de microscopie électronique et à force atomique ainsi que par des essais de traction de fibres unitaires. La variabilité des propriétés mécaniques des fibres de lin provient en partie de son caractère naturel et donc de ses conditions de croissance. Comprendre les conséquences d'une maladie qui se détecte lors du rouissage est primordial pour la possibilité de valoriser un lot affecté comme matériau de renfort de biocomposites, mais également pour une meilleure gestion industrielle des fibres depuis leur production et jusqu'aux applications appropriées.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale des résultats obtenus, suivie des perspectives de recherche scientifiques et de développement industriel selon les thématiques étudiées au cours de ces travaux de recherche.

Structure générale du manuscrit :



CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

1. Le lin textile : débouchés d'une plante à la structure hiérarchisée et procédés de transformation

1.1. Marchés et débouchés des fibres de lin

Les fibres de lin ont vu leurs débouchés industriels se multiplier ces dernières années, en raison notamment des travaux de recherche et de développement précurseurs pour des applications techniques telles que le renfort de matériaux composites. L'épuisement des ressources fossiles, les réglementations environnementales mais surtout les performances de ces fibres séduisent les producteurs de matériaux composites en accord avec une démarche d'éco-conception et de développement durable. En effet, le lin ne nécessite pas d'irrigation et seulement très peu d'intrants durant sa culture, c'est une matière première produite localement en France et riche d'un savoir-faire ancestral qui a accompagné le développement de la civilisation humaine. Grâce à ses bonnes propriétés mécaniques spécifiques, les fibres de lin permettent un allègement des structures composite, contribuent à l'amortissement des vibrations et à un renfort effectif des matériaux. Aujourd'hui, cette plante s'invite aussi bien dans nos habitacles d'automobile (tableaux de bords, fonds de coffres), que dans nos équipements de sports et loisirs (skis ou surfs (**Figure 1. 1**c), raquettes de tennis, casques de protection), ou encore dans notre vie quotidienne (mobiliers intérieurs et outils divers tels que chaises (**Figure 1. 1**b), cloisons isolantes, gobelets ou bouteilles) [1] [2].



Figure 1. 1. *a. Filasse de lin, b. Flax Chair de Christien Meindertsma pour Label Breed [3], c. Surfs GreenOne de Notox [4].*

Suite à l'étape du teillage (qui est la première étape de transformation industrielle du lin) il est possible de qualifier la plante comme étant « zéro déchet », puisque chacune de ses parties, ou co-produit est valorisée dans des applications diverses. La filasse, ou fibre longue, est principalement utilisée pour des textiles de haute qualité alors que les étoupes, ou fibres courtes, sont utilisées dans le textile ou pour le renfort de matériaux composites [3] ou encore dans la papeterie. Les anas (issus du bois de la plante), sont quant à eux employés pour la fabrication de panneaux agglomérés, en tant que litière animale ou encore comme

paillage horticole, et enfin, les graines de lin sont utilisées en alimentation, en huilerie ou pour les semences de l'année suivante. Mêmes les poussières issues du teillage peuvent être valorisées comme compost.

a. Le lin, une fibre qui a la cote

Depuis une dizaine d'années, la production de lin ne cesse d'augmenter en Europe. Les principaux pays producteurs sont la France, la Belgique et les Pays-Bas, pour une superficie totale qui est passée d'environ 70 000 ha en 2009 à plus de 135 000 ha en 2019. Plus particulièrement la superficie cultivée a doublé en six ans en France d'environ 60 000 ha en 2013 à près de 120 000 ha en 2019 [4] (**Figure 1. 2**a), illustrant un attrait grandissant pour cette fibre végétale. La France est de loin le premier producteur de lin Européen, avec une zone de production s'étalant le long de la Manche entre les départements du Calvados et du Nord, et jusqu'en Seine et Marne dans les terres. Avec près de 34 000 ha cultivés en 2018, la Seine Maritime représente la principale zone géographique de production [5] (**Figure 1. 3**).

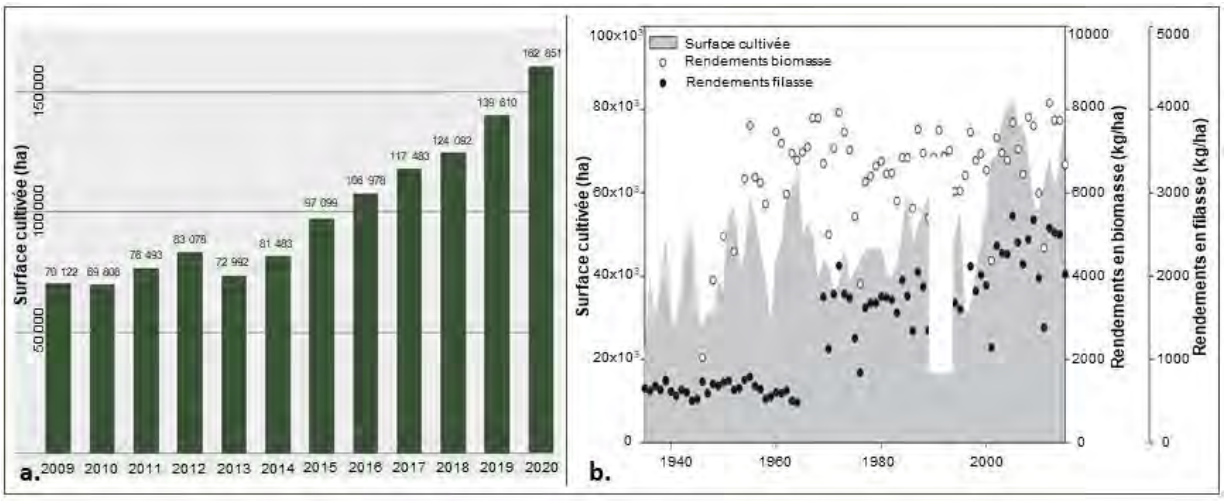


Figure 1. 2. *a. Évolution de la superficie linière en Europe entre 2009 et 2020 [8], b. Evolution de la surface cultivée en lin et des rendements en biomasse et en filasse de 1935 à 2015 [9].*

Les rendements en fibres par hectare augmentent en réponse à l'accroissement des surfaces cultivées, notamment grâce à la mécanisation des procédés de transformation (semoirs, arracheuses, retourneuses), à la sélection variétale et à la qualité des semences. Les années 1960 ont effectivement marqué un tournant dans la production du lin avec la mécanisation des méthodes de culture et d'extraction de la matière, se traduisant par un bond dans les rendements de fibres suite au teillage qui ont été doublés, comme le montre la **Figure 1. 2**b [6]. En supplément, une des priorités de la sélection variétale du lin est l'amélioration des rendements en fibres, qui n'a donc depuis cessé d'augmenter [4]. Actuellement, l'opération de teillage permet d'obtenir jusqu'à 20-25 %-m (en masse) de filasse à partir de la paille rouie (soit la biomasse récoltée suite à l'étape de rouissage) [7], mais cette valeur est très dépendante de la variété cultivée, des conditions pédoclimatiques et des éventuels incidents de croissance, des conditions de rouissage ou encore des paramètres de teillage [8]. Les techniques de teillage et le nombre de lignes de teillage disponibles ayant

peu évoluées ces dix dernières années, la hausse de surface cultivée implique par ailleurs un fonctionnement permanent des centres de teillage afin de satisfaire les demandes du marché.

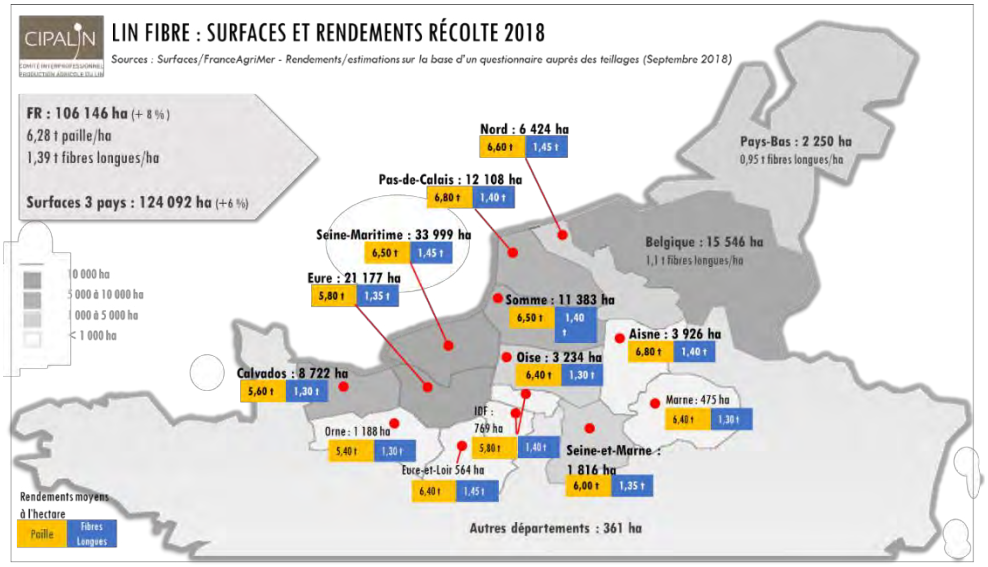


Figure 1. 3. *Surfaces et rendements de la récolte de 2018, données issues du Cipalin et de France AgriMer [7].*

D'autre part, l'optimisation du procédé de teillage a permis de réduire la quantité d'étoupes (ou fibres courtes) produites lors du teillage, bien que ces dernières soient également en hausse non négligeable suite à l'augmentation des surfaces cultivées avec un rendement actuel en étoupe de l'ordre de 700 kg/ha [4]. Les graines ont quant à elle un rendement à hauteur de 5-10 %-m de la masse des tiges de lin rouies [9], resté relativement constant au cours des trente dernières années pour la culture du lin textile [9][10]. Enfin, les anas, bien qu'étant le principal co-produit issu du teillage de lin représentant entre 45 et 55 %-m de la biomasse transformée [9], ont encore une valeur ajoutée très faible.

Le lin ne représente actuellement que 0.4 % des fibres textiles au monde, le polyester restant la première fibre textile actuellement utilisée. Néanmoins ces fibres végétales sont attractives dans différents secteurs techniques tels les matériaux composites, où le lin trouve un débouché grandissant depuis une trentaine d'années. Un atout considérable est leur faible impact environnemental, évalué entre 1.8 et 3.4 kWh par kilogramme de matière produite pour le lin contre 35 kWh par tonne de fibres de polyester ou 12.5 kWh pour les fibres de verre [11]–[13]. Par ailleurs, les fibres de lin ont des propriétés spécifiques avantageuses comparativement aux fibres de verre avec une faible densité de 1.5 g/cm^3 contre 2.5 g/cm^3 pour le verre. Leur rigidité en traction est comprise entre 38 et 75 GPa pour le lin contre 74 GPa pour la fibre de verre (soit un module spécifique entre 25 et 50 pour le lin contre 29.6 pour le verre), et leur contrainte à rupture se situe respectivement entre 600 et 1500 MPa contre 2500 MPa (soit une contrainte spécifique entre 400-1000 pour le lin contre 1000 pour le verre) [14]. Techniquement performantes, le faible impact environnemental des fibres de lin en font une potentielle matière de renfort pour un nombre grandissant de matériaux composites.

b. Utilisation pour le renfort de matériaux composites

« Un *composite* au sens de *matériau composite* signifie qu'au moins deux matériaux sont combinés à une échelle macroscopique pour former un troisième matériau utile. […] S'il est bien conçu, ce matériau présente habituellement de meilleures qualités que ses composants ou constituants, et parfois des qualités que ni l'un ni l'autre ne possèdent. » Cette définition donnée par Jones [15] étant vaste, nous nous focaliserons sur les matériaux composites constitués d'une matrice polymère et d'un renfort textile. Ils peuvent être classés selon différentes catégories telles que la nature thermoplastique ou thermodurcissable de la matrice, la méthode de fabrication ou encore l'architecture du renfort.

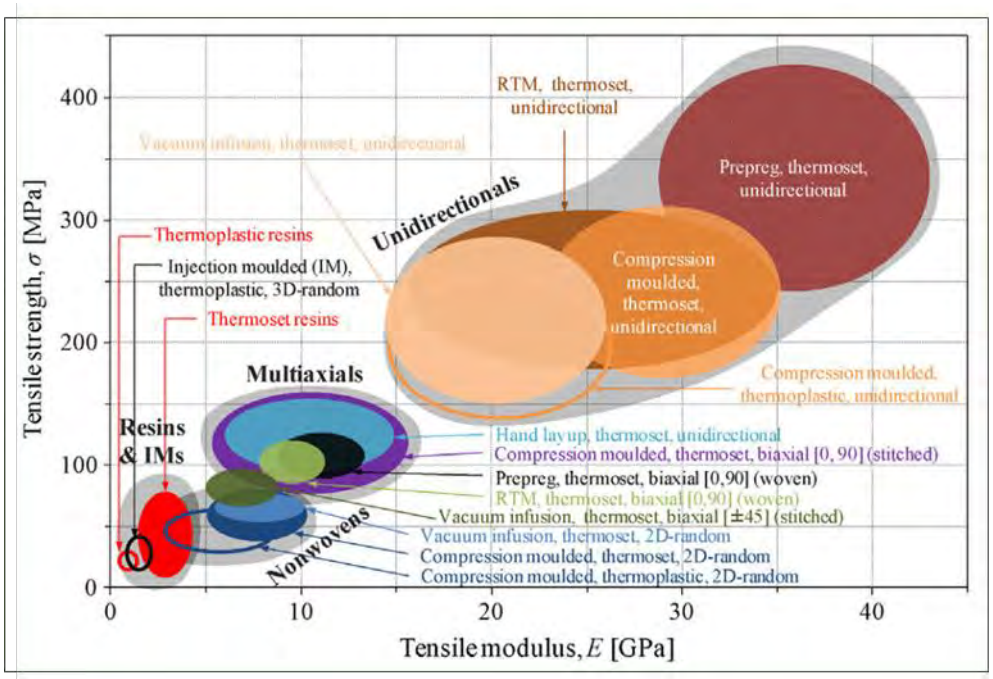


Figure 1. 4. *Diagramme d'Ashby des propriétés mécaniques obtenues pour des matériaux composites renforcés par des fibres végétales selon la structure du renfort et la méthode de fabrication [19].*

Dès l'étape de teillage ou de peignage, différentes formes de renforts en lin sont produites en vue des particularités requises par les diverses méthodes de mise en œuvre de matériaux composites, dont quelques exemples sont donnés dans la **Figure 1. 4**. La filasse, produit ayant la plus haute valeur ajoutée, sera destinée à des composites semi-structuraux. Selon le renfort souhaité, la filasse peut être peignée (*cf.* section 1.5.c) bien que cette étape soit peu avantageuse économiquement, puis mise sous forme de rubans ou d'unidirectionnels (UD) pour des composites généralement obtenus par infusion ou par thermocompression. Les propriétés mécaniques du composite dépendent fortement de la structure du matériau de renfort (non-tissé, UD, tissu, etc.) qui va conditionner différents paramètres comme l'orientation des fibres (plus elles sont parallèles et plus les propriétés mécaniques du composite seront bonnes) et la masse surfacique ou grammage du renfort, mais aussi sa porosité. Si la filasse poursuit les étapes de transformation en filature, elle pourra ensuite être utilisée sous forme textile (tissé, tricoté, tressé) pour s'adapter à des géométries de pièce particulières. Les filasses peuvent également être coupées

(après une étape de peignage optionnelle) [16] et utilisées comme renforts de matériaux composites injectés. Pour ces applications, les paramètres influents sont le rapport d'aspect des fibres et faisceaux (rapport entre leur longueur et leur diamètre) et le niveau d'individualisation de la matière qui vont directement impacter le transfert de charges de la matrice aux fibres au sein du composite [16]–[18]. Aujourd'hui, les fibres de lin sont peu utilisées en tant que renfort pour injection à l'échelle industrielle en raison de leur coût ; ces applications sont majoritairement réservées à des pièces peu chères et produites en gros volumes, pour lesquelles le coût des constituants est primordial.

Pour une application dans les matériaux composites, les étoupes ont comme principal débouché les non-tissés, qui sont la préforme en lin la plus répandue industriellement, en particulier en raison de leurs performances et des bonnes cadences de production [19]. Les étoupes sont d'abord cardées, puis la nappe produite est superposée par des nappeurs afin d'obtenir la masse surfacique ciblée. La consolidation de cette matière peut s'effectuer de plusieurs manières, telles que par aiguilletage, liage chimique ou thermique (calandrage) [20]. Les non-tissés apportent légèreté, absorption vibratoire et phonique, demandent peu de mise en œuvre et le procédé de transformation est court. Ils permettent néanmoins le moulage de formes complexes avec des résines thermoplastiques. Certains paramètres tels que la porosité [21] ou la distribution d'orientation des fibres dans le non-tissé [3] vont avoir un impact sur les propriétés mécaniques du composite obtenu [22]. Ces non-tissés peuvent aussi être réalisés à partir de mélanges de fibres de lin et de polymères thermoplastiques, puis thermo-comprimées afin de produire en une seule étape des pièces composites et améliorer l'adhésion de la matrice [23].

Les co-produits de la production du lin, notamment les anas, sont peu utilisés dans le secteur des composites, bien qu'ils puissent servir de renforts à orientation aléatoire dans un polymère thermoplastique par exemple [24]. Enfin, bien qu'à notre connaissance il n'existe pas encore de telles applications, une étude serait à mener sur les poussières de lin qui pourraient, quant à elles, être également utilisées comme charges dans les matériaux composites injectés ou extrudés.

Néanmoins, la fibre de lin ainsi que les différents co-produits issus de cette plante présentent encore certains verrous pour une utilisation en tant que renforts de matériaux composites concurrentielle aux fibres de verre. L'hydrophilie des fibres et une qualité dépendante des conditions de culture sont autant de freins potentiels à leur développement industriel. La fibre de lin est avant tout une fibre végétale, résultant de la culture du lin et de méthodes de production qui lui sont propres. Les étapes de culture du lin, la structure de la plante et de ses tissus, ainsi que le procédé de transformation qui lui est dédié, nécessaires à la compréhension de certains verrous pour son utilisation dans des domaines techniques, sont décrits dans les paragraphes suivants. Par ailleurs, les anas de lin, co-produit à faible valeur ajoutée, sont encore relativement méconnus comme renforts de matériaux composites.

1.2. Culture du lin et risques associés

a. Culture : du semis à l'arrachage

Le lin textile est une plante annuelle, cultivée pour ses fibres. Semée dès que les couches supérieures terrestres atteignent 7-9°C, c'est-à-dire de mi-mars à mi-avril [10][25], cette plante met entre 90 et 120 jours à atteindre le stade de maturité des fibres, moment auquel elle sera arrachée. L'évolution de la croissance du lin peut être classée en quatre grandes étapes : la germination, l'état végétatif, la floraison et enfin la sénescence décrite dans la **Figure 1. 5**.

L'étape de semis (**Figure 1. 6**a) est réalisée avec une densité de semis variable selon les machines agricoles utilisées, bien que 1600 à 1800 graines/m² soit couramment employé, permettant ainsi d'obtenir un rendement en fibres optimal avec un pourcentage de levée d'environ 90 % [9][26]. La densité de semis influence notamment le nombre de ramifications de la plante (qu'il est souhaitable de limiter pour le lin textile) et la qualité des racines et ainsi l'eau ou les nutriments disponibles et indispensables à son bon développement. La germination (G) a lieu généralement 5 à 10 jours suite aux semis, puis débute l'état végétatif (EV) de la plante. Le lin commence par une phase de croissance lente (15 cm durant les 15-20 jours qui suivent la germination, **Figure 1. 5**), puis par une phase de croissance rapide lors des 15-20 jours suivants. À ce moment, la plante peut croitre de 15 cm en deux semaines pour atteindre sa taille recherchée d'environ 90 cm [27][28]. Une croissance trop importante n'est cependant pas souhaitée car un lin trop haut ne serait pas adapté aux machines de transformation industrielles [29]. Le stade de floraison (F) intervient 50 jours suite à la germination (**Figure 1. 5** et **Figure 1. 6**c). Les fleurs de lin sont éphémères puisque chaque fleur ne dure qu'un jour, bien qu'un champ puisse être fleuri durant deux semaines [9]. La formation des graines (FG) commence deux semaines après la floraison (**Figure 1. 6**d), celles-ci mettront 5 à 6 semaines avant d'être matures (MG), ce qui marque le début de sénescence de la plante [30].

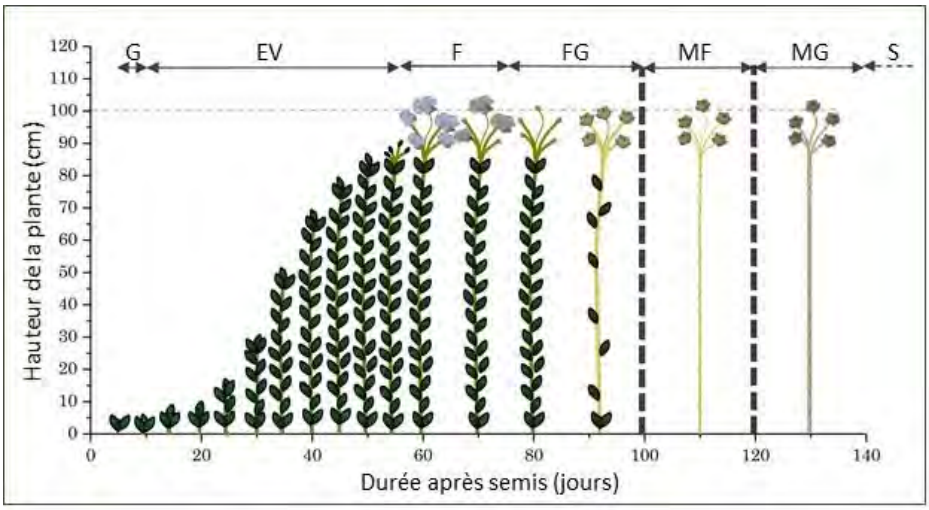


Figure 1. 5. *Évolution de la hauteur de la plante associée aux étapes de la croissance du lin après semis. G : germination; EV : état végétatif, F : floraison, FG : formation des graines, MF : maturité des fibres, MG : maturité des graines, S : sénescence [32].*

Il existe néanmoins d'autres échelles de suivi de croissance de la plante, comme la BBCH (l'abréviation vient de Biologische **B**undesanstalt **B**undessortenamt und **CH**emical Industrie), elle-même inspirée de l'échelle de Zadoks [31], qui est basée sur 10 étapes de stades de croissance principaux, chacune pouvant être subdivisée en jusqu'à 10 étapes de stades de croissance secondaires [32]. L'objectif de cette nomenclature est de pouvoir suivre grâce à la même échelle la croissance de différentes cultures en les distinguant toutefois (monocotylédones, dicotylédones (dont fait partie le lin) ou encore graminées).

C'est suite au stade de maturité des fibres que le lin textile est arraché (**Figure 1. 6**e) (soit environ 40 jours après la floraison) et il peut être utile de calculer le cumul de température pour évaluer le moment de maturité des fibres qui est estimé entre 950° et 1100° [28][33]. Ce cumul est défini comme la somme des moyennes des températures maximales et minimales journalières à laquelle est soustraite la température de base du lin qui est de 5°C [28]. Contrairement à d'autres cultures telles que les céréales qui sont fauchées, le lin, lui, est arraché, ce qui permet de teiller la totalité des fibres présentes le long de la tige. Cela permet également de limiter les inhomogénéités le long des tiges qui seraient provoquées lors de l'étape ultérieure de rouissage (section 1.5.a) si les tiges étaient coupées [34].

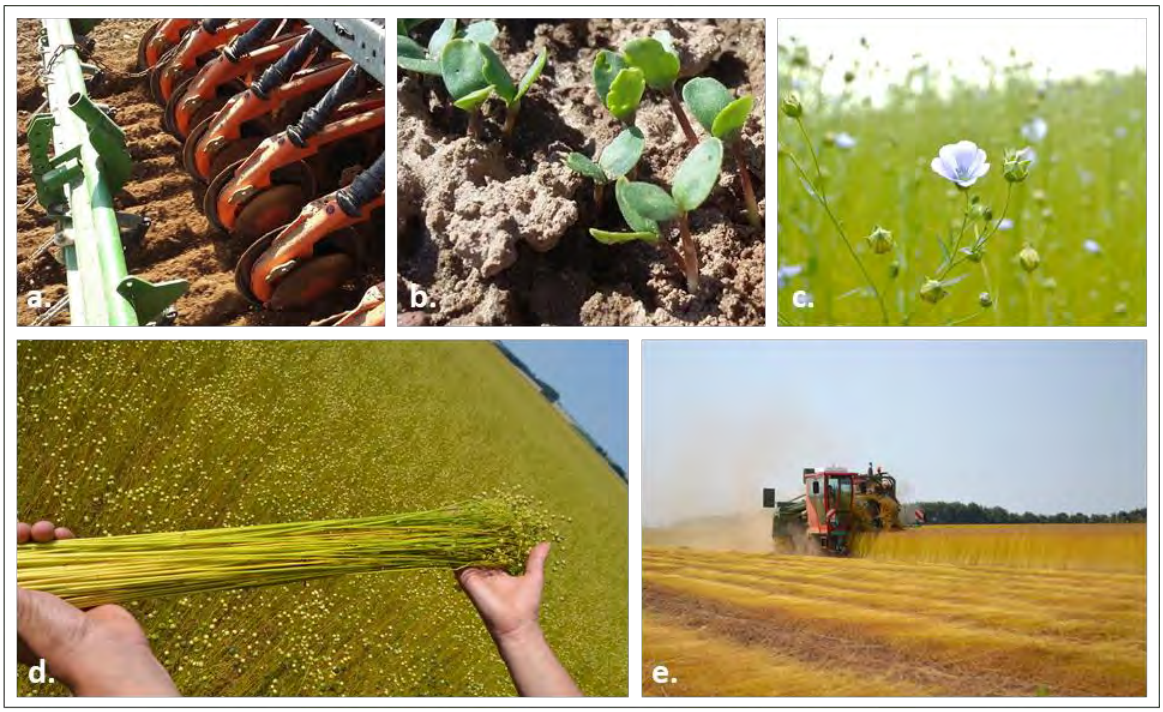


Figure 1. 6. *a. Semoir attelé à un tracteur, b. levée du lin, c. Lin en fleur, d. Tiges de lin quelques jours avant l'arrachage, e. Arracheuse et andins dans les champs.*

b. Risques associés à la culture du lin

La culture du lin est particulièrement dépendante des conditions pédoclimatiques [8]. Par exemple, une météo anormalement froide entre le moment des semis et la germination peut provoquer une montée du

lin en plusieurs fois, impliquant un décalage dans les étapes de croissance d'un même champ qui se répercute sur les rendements en fibres lors de l'opération de teillage. D'autres facteurs météorologiques peuvent également favoriser le phénomène de verse tels que de forts vents combinés ou non avec de la pluie en particulier lorsqu'ils ont lieu suite à la phase de croissance rapide du lin [35]. La verse correspond à la flexion généralement au niveau de la base des tiges due à une instabilité mécanique. Dans un champ, ce phénomène est reconnaissable par des endroits localisés où les tiges sont couchées, ce qui peut provoquer le développement de maladies pour le lin versé. Cela entraine également des difficultés lors des travaux de récolte et par conséquent une perte en rendement pour la parcelle concernée. Ce risque est lié à la charge critique de flambage que peut supporter une tige de lin, ce qui dépend de la rigidité d'une tige et surtout de sa hauteur [28]. Le risque de verse augmente lorsque la phase de croissance rapide du lin (20 à 40 jours suite aux semis, **Figure 1. 5**) a eu lieu trop vite ou lorsque l'apport en azote est trop important [25], il est donc lié à la vitesse d'élongation de la tige et donc au développement de la plante. D'une manière générale, le risque de verse est plus limité en fin de culture, lorsque le remplissage des cellules est finalisé (*cf.* section 1.3.b) et que les tiges ont acquis davantage de rigidité.

La prolifération de certains champignons peut être la cause de maladies, ceux-ci se développant dans la plante à différents stades de croissance et pouvant avoir un impact sur la qualité de la fibre teillée. Par exemple, le *Verticillium dahliae*, généralement présent dans les terres et particulièrement favorisé par des températures élevées (21 - 24°C) s'introduit par les racines de la plante où il forme des conidies, spores permettant sa multiplication. Les symptômes de la maladie provoquée, appelée verticilliose, incluent un dessèchement précoce des tiges avant l'étape de maturité des fibres, et sont particulièrement visibles lors du rouissage où les fibres des pieds de tige touchés présentent une couleur bleu-gris caractéristique (**Figure 1. 7**a). Ces dernières se détachent sans peine du bois de la plante (**Figure 1. 7**b) mais les propriétés mécaniques de la filasse obtenue sont très faibles [36].

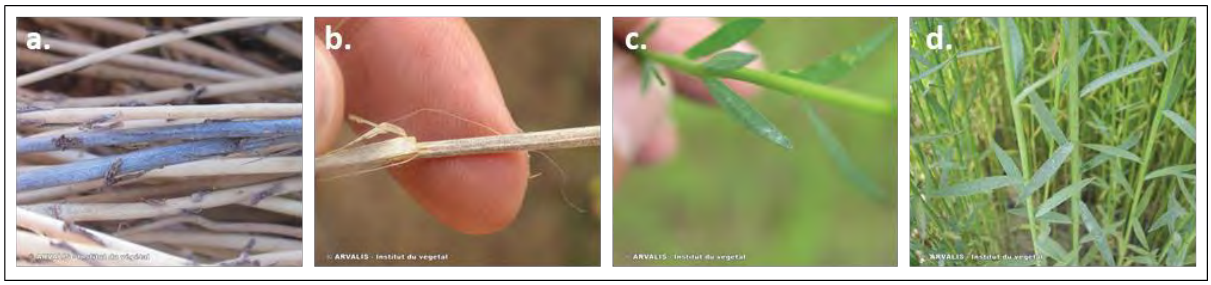


Figure 1. 7. *a. Lin touché par le champignon* Verticillium dahliae*, et b. Détail sur une tige de lin touchée par le champignon* Verticillium dahliae *et mise en évidence de la facilité de séparation des faisceaux du bois de la tige, c. Détail du champignon* Septoria linicola *sur les feuilles, d. Lin touché par le champignon* Septoria linicola*.*

Pour le lin, d'autres maladies existent telles que la septoriose, la moisissure blanche, la slérotiniose, ou la brûlure. La septoriose, provoquée par le champignon S*eptoria linicola,* est une maladie foliaire qui se manifeste à la floraison (**Figure 1. 7**c). Elle est caractérisée par une alternance de bandes brunes et vertes

sur la tige, ainsi qu'un dessèchement de celles-ci (**Figure 1. 7**d). La moisissure blanche est, quant à elle, une des maladies les plus fréquentes du lin, provoquée par le champignon *Oïdium lini*. Celui-ci se trouve en surface mais également dans les tiges des matériaux. Il se manifeste par un mycélium blanc couvrant petit à petit toute la tige en montant depuis sa base, ainsi que par des taches étoilées blanches sur les feuilles. La maladie se déclare en fin de végétation (sur un lin de 60 cm environ) bien qu'elle puisse être visible dès 20-25 cm. Le champignon peut émettre des spores qui germent lorsqu'ils sont dispersés dans le vent, provoquant un développement parfois fulgurant sur une parcelle de lin.

Il existe des traitements phytosanitaires permettant de réduire l'effet néfaste de ces champignons sur le rendement d'une parcelle cultivée. Parfois nécessaires, leur utilisation est à limiter en raison de leur impact négatif sur l'environnement [12]. De nouvelles variétés plus résistantes sont développées et introduites régulièrement sur le marché, la sélection variétale ayant pour objectifs principaux, outre d'améliorer la richesse en fibres, de rendre le lin plus résistant aux maladies, à la verse et à la brûlure [6]. La solution la plus indispensable demeure la rotation des cultures. Le lin ne doit pas être planté plus fréquemment que tous les 6 à 7 ans sur une même parcelle afin d'éviter la prolifération localisée de maladies d'une année à l'autre. En particulier, cette rotation devrait incorporer des cultures moins sensibles aux risques de maladies et permettant au sol de comporter les nutriments nécessaires à la culture du lin.

1.3. Fonction et croissance d'une tige de lin

a. Organisation interne et fonctions de la tige

L'intérêt économique du lin textile a rapidement justifié son étude botanique, particulièrement marquée au milieu du XXème siècle [37]–[41]. Le lin *Linum usitatissimum L.* appartient au clade des angiospermes dicotylédones vraies de la famille des linacées. Effectivement, il s'agit d'une plante à fleur dont les graines sont protégées par un récipient, apparues après les gymnospermes dans l'évolution des plantes ; et dont la germination produit un germe à deux feuilles [42]. Le lin, en tant que plante annuelle, a pour objectif principal d'assurer son développement jusqu'à la production de graines matures qui pourront assurer la survie de l'espèce l'année suivante. Ceci se traduit par trois fonctions nécessaires qui sont la photosynthèse, le soutien mécanique et la conduction de sève dans la tige ; mais seules ces deux dernières seront étudiées par la suite.

Ainsi, les différents tissus constituant la tige permettent, par leurs spécificités, de garantir le développement de la plante. Un tissu est défini par Romberger comme « un assemblage de cellules reconnaissables par leur structure, position, origine ou phase de développement, qui accomplit une fonction de manière collective et qui est généralement physiquement continu » [43]. Il existe différents moyens de distinguer les tissus, par exemple selon leur stade développement (méristématique, en

différenciation ou mature), mais également selon leur fonction (dermique, vasculaire ou fondamental) ou encore selon leur rôle structural (parenchyme, collenchyme, sclérenchyme, ou élément de trachéide). Les tissus épidermiques sont situés à la surface du corps primaire de la plante, alors que les tissus vasculaires sont responsables du transport de la sève dans la plante. À l'état mature il s'agit du phloème et du xylème, le premier étant spécialisé dans le transport rapide symplasmique, c'est-à-dire à travers le cytoplasme de deux cellules consécutives, alors que le second, le xylème, est responsable du transport rapide et longue distance apoplasmique, c'est-à-dire à travers la paroi cellulaire. Les tissus fondamentaux font partie du corps primaire de la plante, tel que la moelle de la tige ou le cortex.

Dans une tige de lin (**Figure 1. 8**), on distingue en partant de la périphérie extérieure et allant au centre de la tige l'épiderme, le parenchyme cortical, suivi du phloème dans lequel les fibres libériennes sont assemblées en faisceaux, puis le cambium vasculaire, le xylème et la lacune centrale de la tige, ou moelle.

Le rôle de l'épiderme est de protéger la tige contre de potentielles agressions extérieures comme des organismes inconnus ou des agents pathogènes. Il s'agit également de contrôler l'échange avec l'extérieur de gaz essentiels à la plante ; l'épiderme a donc un rôle de protection passif mais aussi de contrôle sélectif des transactions entre l'intérieur et l'extérieur.

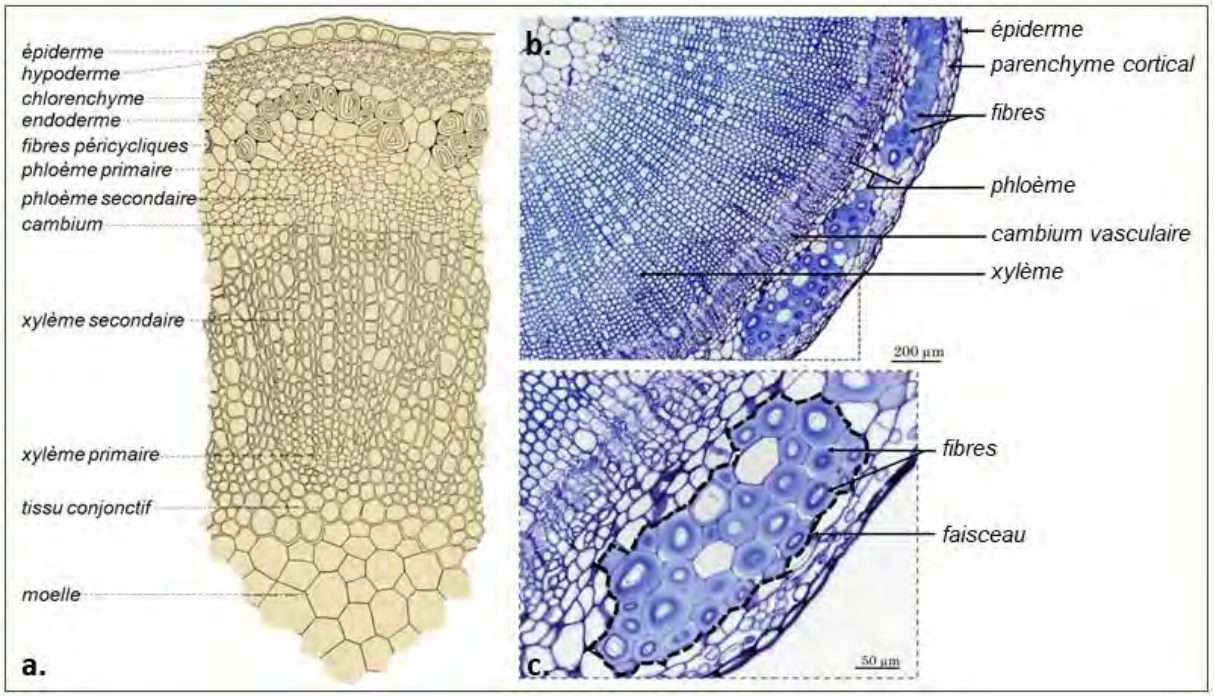


Figure 1. 8. *a. Dessin botanique des tissus observables à partir de la coupe transversale d'une tige de lin (adapté de [32]), b. Description des tissus observables au microscope optique à partir de la coupe transversale d'une tige de lin (adapté de [48]).*

Les tissus du phloème et du xylème ont développé des solutions morphologiques particulièrement adaptées à leur fonction principale de conduction de la sève dans la plante, respectivement élaborée et brute. Dans le phloème se trouvent des éléments criblés (tubes ou cellules) permettant le transport à travers les pores de ces éléments (transport symplasmique) de la sève élaborée, riche en composés organiques générés

durant la photosynthèse. Ce transport a lieu de la source (généralement les feuilles où s'opère la photosynthèse) à des puits (les régions de croissance de la plante). Dans le xylème, on trouve des éléments de trachée permettant la circulation de la sève brute. La paroi primaire des cellules les constituant sera partiellement renforcée par une paroi secondaire qui se lignifiera au cours de sa maturité.

Les fibres unitaires de lin (aussi appelées fibres élémentaires ou périphloémiennes) sont des cellules scléreuses mortes dont le lumen était occupé par les noyaux. Elles appartiennent au sclérenchyme dont la fonction dans la tige est d'y apporter un soutien mécanique. Ces fibres sont très allongées (entre 25 et 30 mm de long en moyenne, mais pouvant varier de 4 à 66 mm) et ont un diamètre moyen entre 15 et 25 µm et une section polygonale [44]–[46]. Elles sont regroupées 10 à 40 fibres unitaires dans un faisceau, et une tige contient une trentaine de faisceaux ; c'est cette matière qui constitue la filasse ou les étoupes obtenues suite au teillage.

b. Croissance des fibres unitaires et du xylème du lin

Les fibres unitaires de lin se développent d'abord par croissance primaire dans le méristème apical, puis s'ensuit une phase d'élongation de la paroi primaire, d'abord fine et extensible. L'élongation a lieu lors de la croissance coordonnée au cours de laquelle la cellule s'allonge simultanément à celles qui l'entourent, puis par croissance intrusive où la cellule s'introduit par force entre les cellules environnantes afin de s'allonger davantage. Intervient ensuite une phase de remplissage où la paroi secondaire s'épaissit progressivement en trois couches. Ainsi, suite à la déposition de la couche S1, une couche gélatineuse (Gn) relativement peu dense, hétérogène et riche en rhamnogalacturonanes RG I est déposée et se transforme petit à petit en couche G, plus dense et plus rigide, lors du raccourcissement des longues chaînes de RG-I par des β-(1 ;4) -galactosidases tel que présenté par la **Figure 1. 9** [28].

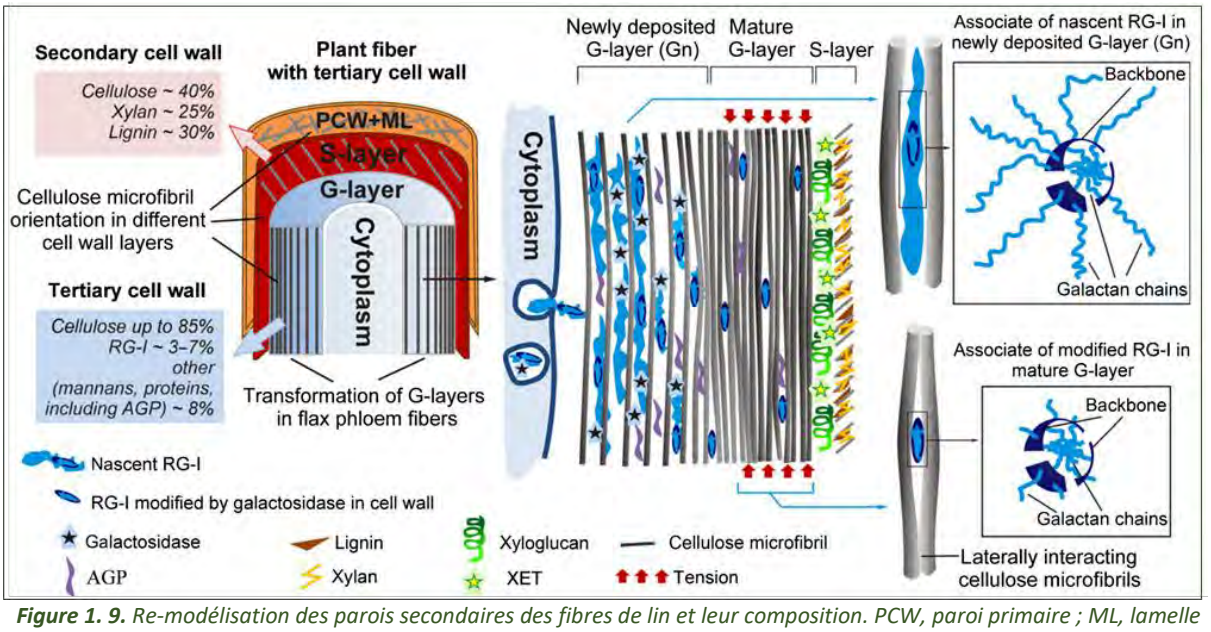


Figure 1. 9. *Re-modélisation des parois secondaires des fibres de lin et leur composition. PCW, paroi primaire ; ML, lamelle mitoyenne ; AGP, arabinogalactan protein ; XET, xylonglucan endotransglycosylase [52].*

Ceci mène à une couche G homogène et mature, avec de plus fortes interactions latérales des microfibrilles de cellulose. Une fraction de paroi Gn peut subsister en cas de transformation incomplète de la couche G [47] ; ceci peut arriver lors d'un arrachage précoce ou de conditions environnementales défavorables.

Le xylème constitue quant à lui le tissu de conduction de la sève brute depuis les racines de la plante afin d'apporter eau et nutriments jusqu'aux feuilles au sommet des tiges des lins. Il s'agit d'un tissu complexe, constitué du xylème primaire et du xylème secondaire. Le xylème primaire est formé par le méristème procambial au premier stade de croissance de la tige de lin où les cellules sont en élongation [48]. Lorsque les cellules ont achevé leur élongation, le cambium vasculaire, qui est un tissu radial, dépose les cellules du xylème et du phloème secondaire latéralement, et commence une phase de croissance diamétrale.

Le xylème secondaire est constitué de cellules sophistiquées, en particulier d'éléments de vaisseaux et de trachéides. Suite à la différenciation d'une cellule en élément conducteur, celle-ci va d'abord subir une étape de croissance (principalement en diamètre dans le xylème secondaire). Au terme de cette phase d'expansion s'ensuit une étape de dépôt par couches successives de la paroi secondaire riche en lignines dans la face interne de la paroi primaire. La lignification des parois permet de rigidifier la structure cellulaire en empêchant son effondrement lors de la lyse complète ou partielle de ses parois lorsque s'achève la différenciation de la cellule [43]. Ne demeurent alors que la paroi primaire mince et poreuse et une partie de la paroi secondaire. C'est par cette mort cellulaire programmée que le xylème acquiert sa fonction de conduction vasculaire [48].

1.4. Structure hiérarchisée et constituants pariétaux

a. La structure hiérarchisée à l'échelle des parois cellulaires

À l'échelle cellulaire, les fibres unitaires de lin peuvent être assimilées à une structure composite du fait de leur organisation interne par couches concentriques dont les propriétés structurelles et mécaniques varient (**Figure 1. 10**). À maturité, une fibre élémentaire est constituée d'une paroi primaire (PCW) d'une épaisseur d'environ 0.2 µm. Cette paroi est initialement souple et extensible afin de permettre à la cellule de croître et de s'adapter aux conditions de pression de turgescence [49]. Une paroi secondaire (SCW) se développe ensuite afin d'apporter force et rigidité à la cellule qui a cessé de grandir, la plupart de sa structuration ayant lieu après floraison de la plante et la cellule se trouvant entièrement remplie à la maturité des graines [50]. Comme expliqué précédemment, la paroi secondaire est divisée en trois couches, qui varient par leur épaisseur, leur composition biochimique et l'orientation des microfibrilles de cellulose. À maturité, la première, S1, fait environ 0.5 µm d'épaisseur et son angle microfibrillaire (c'est-à-dire l'angle que font les microfibrilles de cellulose avec l'axe principal de la fibre) est élevé, compris entre 60 et 80°. La seconde, S2 ou G, représente la partie majoritaire de la fibre (entre 80 et 90% de sa section transverse). Les microfibrilles

de cellulose y sont orientées de manière quasi parallèle et faisant un angle inférieur à 10° avec l'axe de la fibre [51]. Enfin, la troisième sous-couche S3 ou Gn, difficile à discerner et parfois absente, entoure le lumen de la fibre. Sa structure est hétérogène et peu compacte, et elle occupe une largeur comprise entre 0.5 et 1 µm. L'organisation des microfibrilles de cellulose est particulièrement importante pour la compréhension des propriétés mécaniques des fibres de lin.

La structure interne des fibres du xylème suit un modèle multicouche similaire aux fibres unitaires, mais avec néanmoins certaines différences majeures. En effet, l'épaisseur de la paroi secondaire est beaucoup plus faible comparée à celle des fibres unitaires, et la section des cellules est davantage comparable à un rectangle qu'à un polygone selon la maturité et le type de cellule concernée ; de plus son angle microfibrillaire (MFA) est bien plus élevé.

De la même manière que différentes espèces de plantes, les parois secondaires des cellules du phloème ou du xylème du lin peuvent être classées en deux grandes catégories : les parois du type « gélatineuse » et celles du type « xylane », dont la structure et les polymères constitutifs varient (**Figure 1. 10**c, d, g, h).

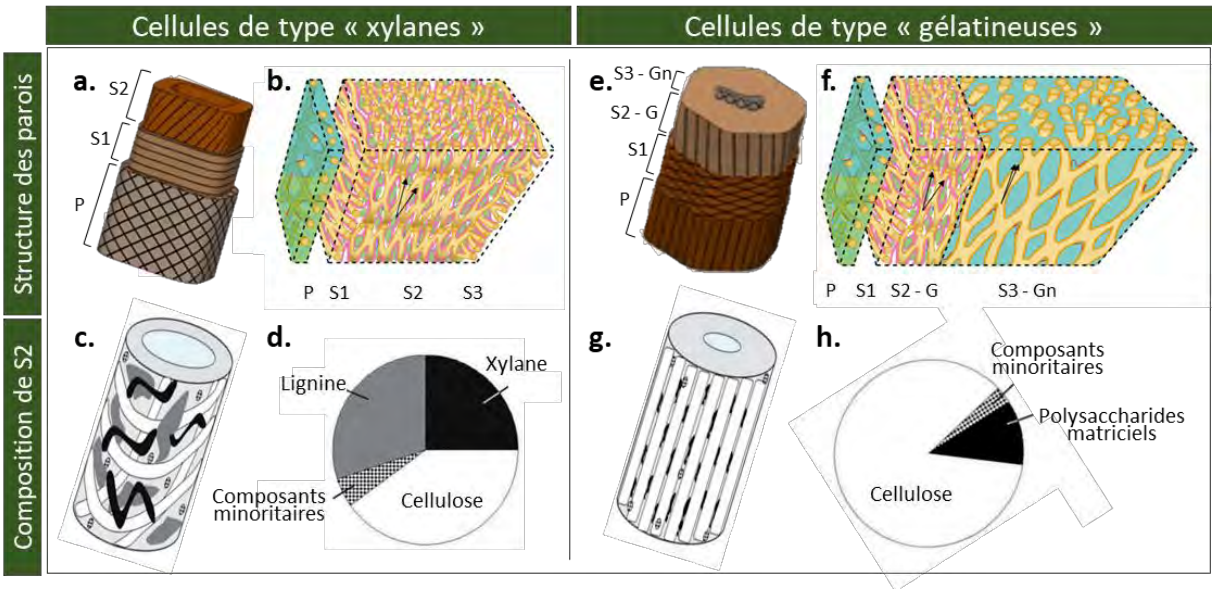


Figure 1. 10. *a. et e. Structure interne des parois cellulaires, b. et f. Répartition des polymères constitutifs selon les couches de paroi, c. et g. Représentation schématique de l'organisation interne des polymères constituants les parois secondaires, d. et h. répartition de la quantité des polymères constituants les parois secondaires. a. – d. concernent les parois des cellules de type « xylane » et e. – h. celles des cellules de type « gélatineuses ». Sur b. et f. la cellulose est en beige, les pectines en bleu, les lignines en vert, et les xylanes en rose. Les flèches montrent l'orientation des microfibrilles de cellulose selon les couches étudiées. Adapté de* [51]–[53].

Les fibres périphloémiennes de lin font partie des parois dites « gélatineuses », similaires en terme de propriétés à la couche G du bois de tension, et dont les caractéristiques sont les suivantes : *i)* une quantité de cellulose majoritaire dans la paroi, jusqu'à 80-90 %, *ii)* une haute cristallinité de la cellulose, *iii)* un angle microfibrillaire très faible, inférieur à 10°, *iv)* une épaisseur de paroi très importante pouvant dépasser 10 µm, *v)* l'absence de lignines, *vi)* et enfin une quasi absence de xylane.

Les cellules du xylème, quant à elles, appartiennent à la catégorie la plus répandue de parois secondaires qui est la paroi de type « xylane ». Celle-ci est caractérisée par une composition en cellulose, xylane et lignines en proportions d'environ 2 :1 :1 respectivement [54]. Leur deuxième caractéristique distinctive est la valeur importante de l'angle que font les microfibrilles de cellulose avec l'axe de la fibre qui est de l'ordre de 25° [55] (**Figure 1. 10**c et d). Ces microfibrilles sont en effet organisées de manière hélicoïdale dans les couches S1, S2 et S3, ce qui permet aux cellules de soutenir des contraintes mécaniques importantes tout en maintenant une certaine flexibilité.

b. Constituants des parois végétales

Bien que la composition biochimique des fibres de lin et des anas varie très peu en termes de poly-carbohydrates, la quantité de chaque polysaccharide présent dans ces différentes parties de la plante évolue (**Tableau 1. 1**). Les fibres de lin contiennent entre 70 et 90 % de cellulose, contre seulement 32 à 53 % pour les anas. Par contre, la lignine constitue près d'un tiers de la composition des anas (23-31 %) alors que seules quelques traces sont présentes dans les fibres (entre 2 et 5 %) pour lesquelles elle est principalement localisée dans les lamelles mitoyennes, dans la paroi primaire et dans la paroi S1 [28][56]. La quantité de lignine présente dans les fibres augmente avec la maturité de la plante [57], en particulier si l'arrachage est tardif. Elle est similaire à celle du chanvre (2-6 %) [58][59] mais relativement faible par rapport à d'autres fibres végétales telles que le jute (13 %), ou le kenaf (11 %) [60].

Tableau 1. 1. *Compositions biochimiques des fibres de lin et des anas.*

% Massique	Lignine	Cellulose	Hémicelluloses	Solubles à l'eau	Inorganique	Références
Anas de lin	23-31	32-53	13-25	1-2	2-3	[61]–[65]
Fibres de lin	2-5	70-90	6-13	2-4	1-2	[61][57][63] [65]

i. Cellulose

La cellulose est présente dans la plupart des végétaux et représente le biopolymère le plus répandu sur la planète. Sa structure primaire, dont la formule brute a été établie au premier quart du XXème siècle [66][67], correspond à un homopolymère linéaire composé d'unités β-D-glucopyranose [68], représenté par la **Figure 1. 11**.

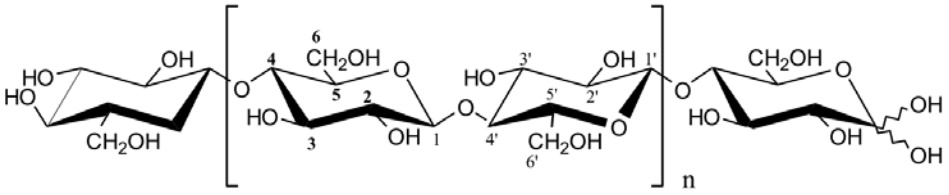


Figure 1. 11. *Structure moléculaire de la cellulose [72].*

La cellulose présente dans les parois végétales du lin est arrangée sous forme de microfibrilles d'un diamètre de l'ordre de 5 à 20 nm, dont la biosynthèse est réalisée par des complexes enzymatiques de synthase de cellulose directement liés à la membrane cellulaire et visibles sous forme de rosettes hexamèriques d'un diamètre de 25-30 nm [69]. Chaque rosette extrude de multiples chaines β-1-4-glucane qui s'assemblent ou « fusionnent » en sortie de la membrane plasma de la cellule pour former les microfibrilles de cellulose [70]. Les enzymes progressent autour de la paroi cellulaire où se déposent les microfibrilles de cellulose [69], qui se déposent dans une matrice d'hémicelluloses et de pectines.
La cellulose cristalline se trouve naturellement sous la forme de cellulose I_β dans le lin. La proportion de cellulose cristalline varie en fonction des espèces et variétés de lin [71]. Elle est la première contributrice à la rigidité des parois cellulaires en raison de son importante quantité relative mais surtout du fait de ses propriétés mécaniques en traction, avec notamment un module d'Young compris entre 120 et 140 GPa [72][73], qui est nettement supérieur à celui des autres constituants pariétaux.

ii. Lignines

Les lignines sont le second biopolymère le plus répandu dans le règne végétal puisque essentielles à la protection des cellules. Les lignines ont un rôle de cohésion, de diminution de la perméabilité des tissus cellulaires et de rigidification des parois. Il s'agit d'un polymère tridimensionnel phénolique très complexe, dont la proportion d'unités répétitives syringyles (S) et gaïacyles (G), caractéristique des angiospermes, varie selon la hauteur dans la tige, la zone de paroi considérée ou l'état de maturité ; avec un ratio S/G mesuré à 0.14 contre 0.38 pour les tissus respectivement intérieurs et extérieurs de la partie basale d'une tige de lin au moment de la maturité des graines [57]. Hydrophobes et insolubles dans la plupart des solvants habituels, les lignines, d'une rigidité comprise entre 2 et 8 GPa selon la méthode d'extraction [74], sont présentes en quantités très contrastées dans les différents tissus du lin (**Tableau 1. 1**).

iii. Pectines

Les pectines sont des polysaccharides complexes naturels et hydrophiles, majoritairement présentes dans les lamelles mitoyennes et assurant la cohésion des tissus. Lors du rouissage, une partie des pectines est éliminée par dégradation enzymatique, permettant la séparation des faisceaux de fibres. Les pectines sont également présentes dans les parois primaires des cellules où elles agissent comme un gel hydrophile et forment, avec les hémicelluloses et les lignines, une matrice dans laquelle se trouvent les microfibrilles de cellulose [42]. Leur rôle avec celui des hémicelluloses est particulièrement important dans les parois secondaires des fibres où elles peuvent être présentes jusqu'à 10 % en masse [28]. Leur hydrophilie est majoritairement responsable d'un regain d'humidité relative (HR) de la filasse pouvant atteindre 12 % en masse [75].

Les pectines sont constituées d'une chaine principale composée d'acides galacturoniques (homogalacturonanes, rhamnogalacturonanes) auxquelles sont attachées, grâce aux fonctions hydroxyles secondaires, des ramifications de sucres neutres de type arabino-galactanes [76]. Les chaines peuvent se lier par liaison ionique (par exemple aux ions calcium) et former un gel dans lequel l'eau peut jouer un rôle de plastifiant en s'insérant entres les chaines de pectines et d'hémicelluloses.

iv. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides hétérogènes linéaires ou ramifiés, constitués d'unités de glucose, xylose, mannose, etc., et majoritairement amorphe car comportant de nombreux groupes latéraux de fréquence et de longueur variable. Les molécules sont beaucoup plus petites que celles de cellulose, avec environ 200 unités de sucre contre 7 500 à 15 000 unités pour une molécule de cellulose [42]. Ainsi les hémicelluloses diffèrent de la cellulose par la diversité des unités de monosaccharides présentes, par leurs nombreuses ramifications contrastant avec les chaines linéaires de la cellulose, et par leur degré de polymérisation qui est considérablement plus faible que pour cette dernière. Contrairement à la cellulose, les constituants d'hémicellulose varient d'une espèce de plante à l'autre [77].

Par des liaisons hydrogènes ou de type Van der Waals, les hémicelluloses servent de lien entre les microfibrilles de cellulose, la lignine et les pectines, en créant des pontages permettant le transfert de charges [78] contribuant ainsi à la résistance mécanique des cellules.

1.5. Transformations industrielles : de la plante au ruban

a. Le rouissage

Suite à l'arrachage, le lin est laissé en andins dans les champs pour l'étape de rouissage (**Figure 1. 12**a). Cette étape a pour objectif de faciliter la séparation des faisceaux du bois de la tige, aussi appelé anas. Ces derniers sont en effet une importante source de défauts pour les applications textiles du lin. S'ils restent dans les fibres lors de la filature ils peuvent provoquer la casse du fil ou des irrégularités de finesse, ainsi que des défauts de teinture lors de l'ennoblissement. Le rouissage permet d'obtenir de la finesse dans la filasse, en favorisant l'individualisation des fibres techniques (faisceaux) qui la constituent. Ce critère peut être analysé selon la norme ISO 2370 [79] par des mesures de perméabilité, bien que cette technique soit en pratique peu utilisée suite au teillage en raison de la variabilité des résultats obtenus. Il s'agit néanmoins d'un élément recherché en filature mais également pour le renfort de matériaux composites où une division importante des faisceaux facilite la dispersion des fibres dans la matrice (**Figure 1. 12**c et f) et joue favorablement sur le transfert de charges entre les deux constituants du matériau.

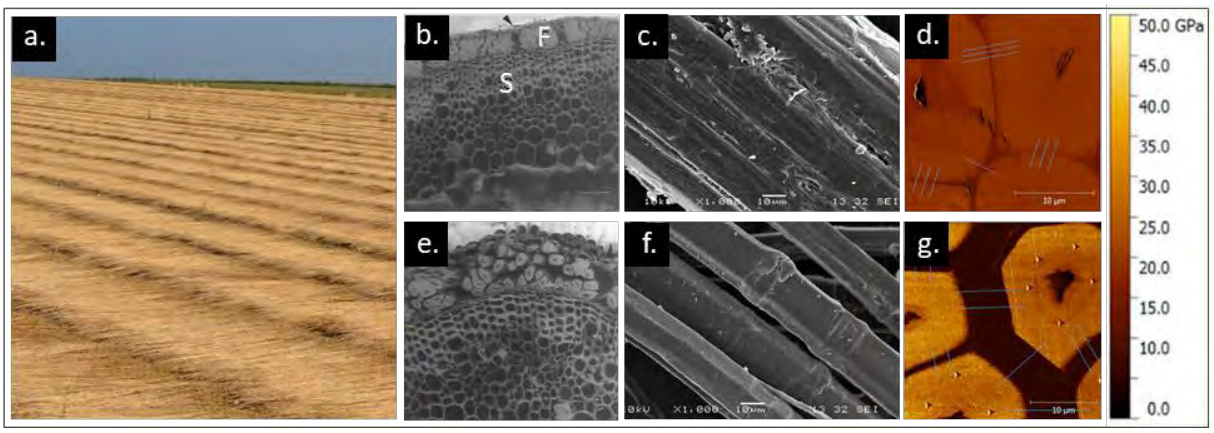


Figure 1. 12. *a. Tiges de lin laissées en andins plusieurs semaines dans les champs pour la phase de rouissage, b-g. Effet du rouissage sur l'individualisation des fibres de lin dans une tige (b et e), à l'échelle du faisceau de lin (c et f), et de la fibre unitaire (d et g). Les images b, c, et d correspondent à un lot témoin non roui. L'image e correspond à un lot ayant subi un rouissage enzymatique, et les lots f et g ont subi un rouissage en champs optimal de 19 jour. (Le F désigne les faisceaux de fibres, le S correspond au bois du lin). Adapté de* [80]–[82].

Les tiges sont colonisées par de nombreux microorganismes (champignons, bactéries), dont certains sont également présents dans les sols. Les fibres sont en effet arrangées en faisceaux en périphérie de la tige de lin (**Figure 1. 12**a), les faisceaux de fibres sont ainsi facilement accessibles lors d'une agression extérieure. Les phyla bactériens prédominants sont les suivants : Actinobacteriaa, Bacteroidetes, Firmicutes ou Protoebacteria ; et il s'agit des phyla Ascomycota et Zygomycota pour les champignons. Pourtant, 95 et 215 espèces respectivement bactériennes et fongiques ont été identifiées par métabarcoding associé à du séquençage haut débit sur des tiges de lin lors du rouissage en champs [83]. Ces bactéries et champignons produisent des enzymes hydrolysantes qui dégradent les pectines contenues dans l'épiderme, le parenchyme cortical et les lamelles mitoyennes qui maintiennent les fibres unitaires en faisceaux.

La durée de cette étape est variable car elle dépend fortement des conditions météorologiques, c'est pourquoi la zone géographique de culture du lin est limitée (**Figure 1. 3**). Une alternance pluie-soleil est en effet nécessaire au bon développement de micro-organismes qui dégradent les lamelles mitoyennes, facilitant ainsi l'extraction des faisceaux de fibres lors de l'étape suivante de teillage. Le rouissage dure entre 3 et 8 semaines selon les conditions météorologiques, néanmoins, un rouissage trop long provoquerait une activité importante de cellulase, enzyme dégradant la cellulose des fibres unitaires et détériorant leurs propriétés mécaniques [84]. La gestion de l'étape de rouissage est donc délicate, il faut surveiller son avancement mais aussi celui de la météo qui peut devenir incertaine lorsque l'on avance dans la saison. En effet, si un lin trop humide est enroulé, le risque de prolifération de moisissures ou de fermentation dans les balles est réel lors du stockage. C'est pourquoi des essais de teillage sur des échantillons de paille sont réalisés régulièrement pour suivre l'évolution du rouissage afin d'enrouler les balles au bon moment.

b. Le teillage

Le teillage peut être considéré comme la première étape de transformation industrielle du lin. La matière, sous forme de balles rondes pour le lin textile, est teillée par lot correspondant généralement à une parcelle cultivée. Les balles sont ouvertes par des opérateurs sur le tapis de déroulage et de préparation de manière à obtenir une nappe de tiges rouies d'épaisseur homogène de 2.5-3 kg/m linéaire [34]. Ces tiges sont d'abord égrainées par un système de peigne grossier permettant d'ôter les capsules de graines qui sont aspirées puis stockées dans des silos, principalement à destination d'huileries. Les tiges sont ensuite entrainées par un système de deux courroies les maintenant à l'horizontale en leur centre (**Figure 1. 13**). Elles passent d'abord entre plusieurs rouleaux crantés qui les écrasent sur toute leur longueur, les tiges étant orientées perpendiculairement à la ligne de teillage (**Figure 1. 14**b). Cette étape permet de désolidariser les fibres du bois de la tige, et donc d'éliminer une majorité d'anas qui sont récupérés par un système d'aspiration se trouvant sous les broyeurs. Les terme « anas » désigne donc le bois de la tige fragmenté lors de l'étape de teillage.

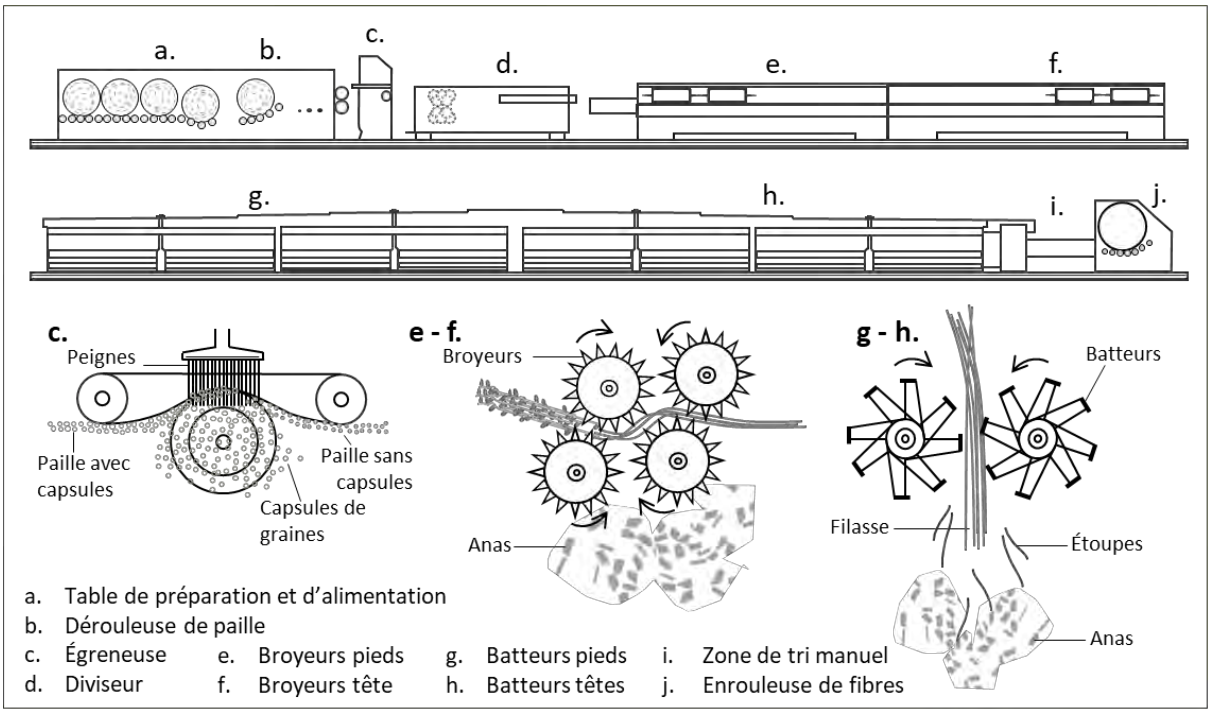


Figure 1. 13. *Schéma des principaux éléments d'une ligne de teillage.*

Les tiges de lin broyées sont ensuite convoyées par une courroie jusqu'aux « turbines » ou unités de battage (**Figure 1. 14**b). Une première turbine bat d'abord les pieds de tiges, puis une seconde en bat la tête. Cette étape a pour but de dépouiller les fibres longues des anas restants. Une partie des fibres peut être emportée, créant ce qui est appelé des « étoupes », ou fibres courtes, qui sont récupérées par un système d'aspiration situé sous les batteurs (**Figure 1. 14**b), puis triées et transformées d'abord en carderie et éventuellement en affinage, en fonction de leur nature. Les batteurs sont des tambours d'1 m de long et

orientés parallèlement à la ligne de teillage. Ils comportent des lames d'acier, qui, mises en mouvement de rotation à une vitesse réglable (de 150 à 250 t/min) débarrassent la filasse des impuretés. Il a par ailleurs été montré par Martin *et al.* (2014) que les propriétés mécaniques des fibres unitaires de lin provenant de filasse ou d'étoupes d'un même lot n'étaient pas significativement différentes [85].

Il est possible de régler de manière indépendante la vitesse des batteurs pieds et tête afin de s'adapter aux qualités variables du lin et en privilégiant le rendement en filasse. Ainsi est obtenue la filasse, ou fibres longues, qui sera ensuite examinée par les opérateurs du teillage afin d'éliminer les potentielles zones de défauts du lot, avant que la filasse ne soit enroulée en balles rondes. Les poignées de filasse éliminée, appelées filasse déclassée, sont ensuite pressées en balles rectangulaires qui seront destinées à des applications de filatures spécifiques (corderies ou fils grossiers).

L'étape de teillage produit une quantité importante de poussière (10 % en masse [9]) qu'il convient d'aspirer et de filtrer pour préserver la santé des opérateurs. Les balles de lin étant roulées dans les champs suite à l'étape de rouissage, une part résiduelle de terre est effectivement transportée dans les balles. Par ailleurs, le lin ayant une structure hétérogène, une partie des poussières provient de la fragmentation des éléments de la plante lors de sa transformation. Cette poussière est compostée et sert généralement à des horticulteurs, des paysagistes ou des agriculteurs.

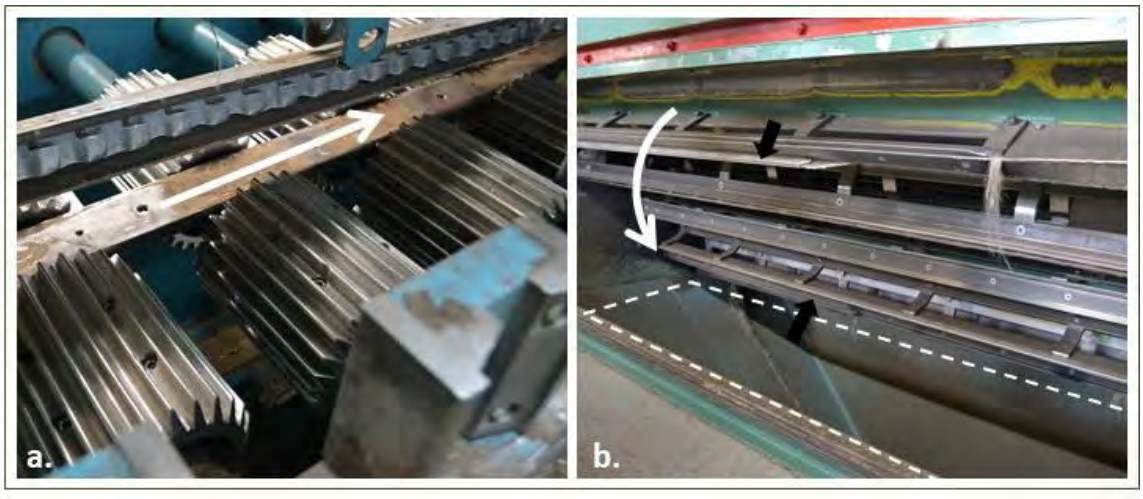


Figure 1. 14*. Éléments d'une ligne de teillage, a. Broyeurs cannelés. La flèche blanche indique le sens de déplacement des tiges, qui sont orientées selon l'axe de rotation des broyeurs, b. Turbine de battage, dont la flèche blanche indique le sens de rotation, les flèches noires désignent les couteaux de battage, et la zone en pointillés met en lumière le système de récupération des anas et des étoupes situé sous les éléments de la ligne de teillage.*

La filasse de lin est classée de manière organoleptique afin de lui déterminer un niveau de qualité dont dépendront les applications visées et son prix de négociation. Les 5 critères de caractérisation tels qu'établis par l'Union Syndical des Rouisseurs – Teilleurs de lin Français (USRTL), détaillés dans le **Tableau 1. 2**, sont *i)* la nature, c'est-à-dire la souplesse, la densité et la brillance de la filasse, *ii)* la couleur, généralement liée au niveau de rouissage ou à d'éventuelles maladies subies, *iii)* la résistance mécanique et *iv)* la finesse, ces

deux critères étant également liés au niveau de rouissage, et enfin *v)* l'homogénéité et propreté de la matière, soit la présence d'anas et plus généralement la qualité du teillage.

***Tableau 1. 2**. Échelle de classement de la fillasse selon l'USRTL.*

Note	Nature	Couleur	Résistance	Finesse	Homogénéité, propreté
7	Supérieure	Argenté			
6	Bonne	Bleu			
5	Correcte	Demi-bleu			
4	Maigre ou mousseux	Blond ou lièvre	Très solide	Très fin	Très homogène
3		Brun	Assez solide	Fin	Assez homogène
2	Inférieur	Clair	Moyenne	Moyenne	Légers défauts
1	Déclassé	Noir	Faible	Sans finesse	Défauts marqués

Ainsi, à chaque lot de lin est assigné un numéro à cinq chiffres correspondant à sa qualité globale. Chaque chiffre, dont l'ordre est fixé selon celui des critères de qualité donné dans le **Tableau 1. 2**, coïncide avec le niveau du critère de qualité associé. Il existe d'autres méthodes de caractérisation à l'échelle de laboratoire, mais celles-ci sont peu adaptées aux cadences de production en teillage. Cette problématique constitue donc un axe d'étude majeur pour cette profession.

c. Le peignage

La majorité de la filasse teillée est à destination d'application textile et subit une étape de transformation supplémentaire, le peignage. Celle-ci a trois objectifs principaux : homogénéiser la matière, l'individualiser, et passer d'une matière discontinue (la filasse) à une matière continue (le ruban) afin qu'elle se prête aux transformations industrielles suivantes, comme la filature ou certaines applications techniques.

Dans un premier temps, différents lots de lin de qualité variable sont combinés pour la création d'un lot homogène de lin peigné. Des poignées de filasse sont peignées successivement avec des peignes de densité progressivement plus sévère (**Figure 1. 15**), puis ces poignées sont superposées (pied sur tête) afin de constituer un ruban grossier, lui-même ensuite peigné, étiré et affiné. Des étoupes de peignage sont produites par la division de la matière lors du peignage [86]. Le passage à une matière continue sous forme de ruban est indispensable pour les opérations de transformation textile par la suite. Sous cette forme, des contrôles de qualité propre au procédé de filature sont applicables et généralisables, (tel que le contrôle du titre ou de la régularité du ruban) ce qui n'est pas le cas d'une matière discontinue comme la filasse.

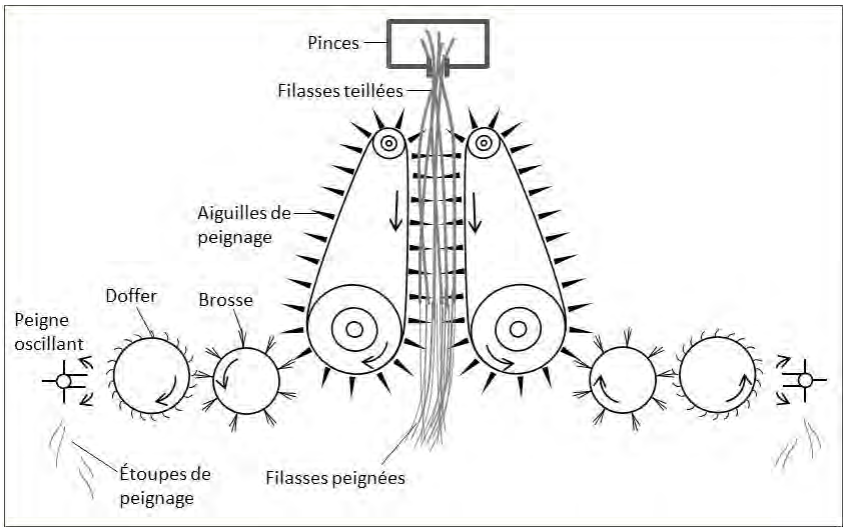


Figure 1. 15. *Schéma simplifié du principe de fonctionnement du peignage de lin.*

L'étape de peignage permet donc, grâce à l'action des peignes, de diviser les faisceaux de fibres qui constituent la filasse, affinant ainsi la matière et permettant par la suite de favoriser le renfort de matériaux composites, ou une meilleure cohésion fibre-fibre lors des étapes de filature qui peuvent suivre.

2. Propriétés mécaniques des fibres de lin et paramètres influents

2.1. Propriétés mécaniques des parois végétales du lin

Les propriétés mécaniques des lamelles mitoyennes, et des parois primaires ou secondaires des fibres périphloèmiennes et xylèmiennes ont été étudiées à l'échelle des parois végétales, notamment par nanoindentation ou par microscopie à force atomique (AFM) en mode « Peak-force quantitative nano-mechanical mapping of the indentation modulus ». Une augmentation de la rigidité des parois secondaires des fibres unitaires de lin est mesurée lors de sa maturation, avec un module d'indentation longitudinal aux alentours de 14 GPa pour la couche gélatineuse S3-Gn en développement, contre environ 18-22 GPa pour la couche S2-G mature [47][87][88]. Les lamelles mitoyennes, quant à elles, affichent une rigidité de l'ordre de 9-10 GPa [87][89]. Elles sont constituées de polymères non-cellulosiques ayant une organisation aléatoire. Contrairement aux lamelles mitoyennes, les parois cellulaires ont un comportement fragile. Plus particulièrement, des observations ont montré que l'endommagement d'une fibre peut avoir lieu par délaminage entre la paroi primaire et la paroi secondaire lors d'une sollicitation mécanique de traction [89]–[91].

Les cellules du xylème de lin ont moins été étudiées dans la littérature, néanmoins leur module d'indentation longitudinal est de l'ordre de 18 GPa dans la couche S2 de la paroi secondaire [88]. Ainsi, les ordres de grandeurs du module d'indentation longitudinal des fibres unitaires matures et de celles du xylème sont très similaires avec des valeurs généralement comprises entre 18 et 22 Gpa, quelles que soient

les variétés de lin considérées ou le mode de mesure (AFM ou nanoindentation). Pourtant, leur composition biochimique et leur structure sont très contrastées (*cf*. section 1.4.b). Le module d'indentation est une propriété matériau complexe résultant de la sollicitation mécanique complexe d'un matériau anisotrope. D'une manière générale, sa mesure est influencée par la nature des constituants des parois, la cellulose étant généralement très impactante sur le module [92][93]. L'angle microfibrillaire est également primordial, avec un module d'indentation négativement corrélé avec le MFA. Il a aussi été montré que le module d'indentation de fibres unitaires de lin augmente légèrement avec la durée du rouissage, passant d'environ 20 GPa suite à un rouissage d'un jour à 24 GPa pour un rouissage considéré comme optimal, en l'occurrence d'une durée de 19 jours [81][82] ; cette hausse étant due à une augmentation de l'ordre moléculaire des composés cristallins au sein des parois cellulaires.

2.2. Comportement mécanique en traction et ultrastructure des fibres unitaires et des faisceaux

a. Comportement mécanique des fibres unitaires

Du fait de leur longueur importante, les fibres unitaires sont directement caractérisables en traction, dont la procédure expérimentale est décrite par la norme NF T 25-501-2. Le comportement mécanique des fibres est impacté par la complexité de leur composition, que ce soit par leur structure hiérarchisée ou leur composition biochimique variable selon la paroi cellulaire concernée. On observe trois comportements typiques des fibres unitaires à partir de leurs courbes contrainte-déformation (**Figure 1. 16**a). Le type I présente un comportement linéaire similaire à celui des fibres de verre. Le type II affiche deux parties linéaires de pentes distinctes dont la seconde est plus faible que la première. Enfin, le type III est considéré comme représentative du comportement typique des fibres unitaires [94]. On y retrouve effectivement une première phase non-linéaire suivie d'une augmentation du module tangent. [95]. La dérivée du module tangent indique en effet ce seuil par un minimum dans la variation de la pente de la courbe contrainte-déformation, associé au module $E1_{T3}$, puis cette pente augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau précédant la rupture de la fibre, associé au module $E2_{T3}$, visibles sur la **Figure 1. 16**b. Lefeuvre *et al.* [95] ont étudié ce comportement particulier sur divers lots de lin provenant de trois années de culture différentes. Ils ont suggéré que la matrice polysaccharide, dans laquelle se trouvent les microfibrilles de cellulose, pourrait influencer la seconde partie de la courbe contrainte-déformation en privilégiant le glissement relatif des microfibrilles. La norme NF T 25-501-2 recommande de calculer le module sur la dernière partie de la courbe contrainte-déformation, après le chargement des microfibrilles de cellulose et leur réalignement partiel.

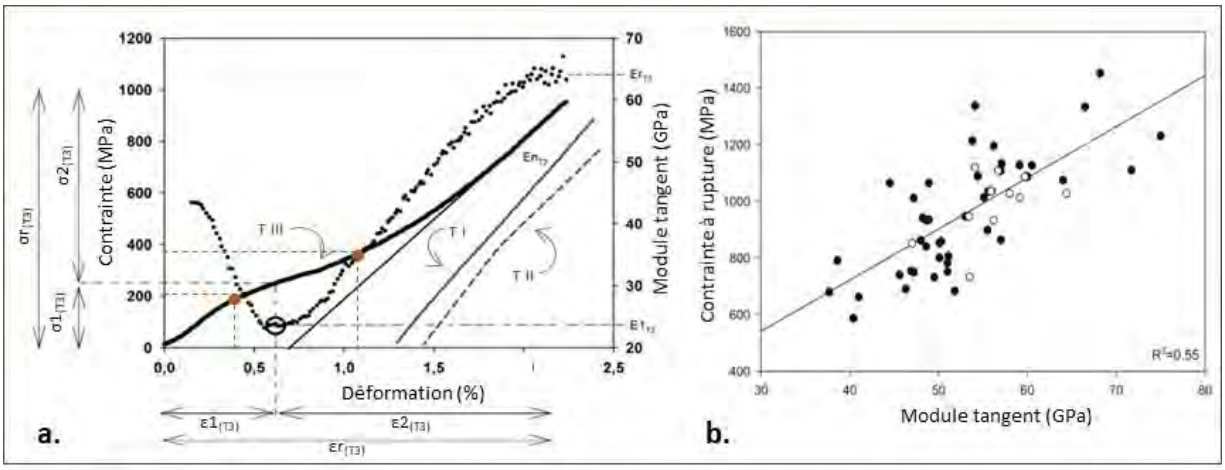


Figure 1. 16. *a. Les trois types (TI, TII, TIII) de comportement en traction des fibres unitaires, et variation du module tangent (courbe en pointillé) pour le comportement TIII. Schéma adapté de* [96]*. b. Contrainte à rupture et module tangent des fibres unitaires de lin issus de la littérature* [35].

Les propriétés mécaniques des fibres unitaires présentent une variabilité due au caractère naturel de la matière et l'historique de la fibre peut se révéler impactant. Certains facteurs influent sur les propriétés mécaniques obtenues, tels que la variété étudiée, les conditions de croissance (année et conditions météorologiques, zone de cultivation, niveau de rouissage, conditions de stockage) et de transformation (paramètres de teillage, peignage et différentes étapes potentielles de mise en œuvre supplémentaire), ainsi que la teneur en eau des fibres, et la méthode de caractérisation (vitesse de sollicitation, longueur de jauge, température d'essais). Néanmoins, Baley *et al.* [14] ont analysé 50 lots de fibres et ont mis en évidence une contrainte à rupture moyenne de 945 ± 200 MPa et un module tangent moyen de 52.5 ± 8.6 GPa pour l'ensemble de ces lots, avec finalement assez peu de lots extrêmes en termes de performances. Outre les facteurs cités précédemment, des biais opératoires peuvent également engendrer des variations significatives entre les lots caractérisés. Une liste non exhaustive de ces paramètres est brièvement discutée dans les paragraphes suivants.

b. Paramètres structurels influents sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires

Les propriétés mécaniques des fibres unitaires en traction sont majoritairement dues aux propriétés mécaniques de la paroi secondaire, et plus particulièrement de la paroi S2-G qui peut représenter jusqu'à plus de 90 % de la section transversale d'une fibre unitaire à l'état mature et s'il n'y a pas eu d'accident de croissance [47][97]. Les fibres unitaires contiennent 70 à 80% de cellulose, qui, comme décrit précédemment, est organisée en microfibrilles, adhérant ensembles dans une matrice amorphe d'hémicelluloses et de pectines. Chaque microfibrille contient approximativement 40 chaines de molécules de cellulose [77] et mesure environ 4 nm de diamètre [98][99]. Ces microfibrilles sont agencées ensemble en mésofibrilles (section de l'ordre de 0.1 µm), observables au MEB sur certains faciès de rupture de fibres unitaires [100]. C'est dans la paroi secondaire S2-G que les microfibrilles de cellulose ont le plus petit MFA par rapport aux autres parois cellulaires, lui conférant ainsi de meilleures propriétés mécaniques.

L'indice de cristallinité de la cellulose des fibres de lin est estimé à 70-72 %, calculé selon la méthode de Ségal [100][101], ce qui, malgré le manque de précision de cette méthode et la surestimation induite, permet tout de même de donner un ordre de grandeur [99][104]. Plusieurs modèles concernant l'organisation de la cellulose ont été testés sans grande justesse pour estimer son rôle dans les propriétés mécaniques des fibres végétales. Le plus courant consiste à assimiler la structure de la cellulose à un modèle en série modifié où s'enchainent des blocs de cellulose crystalline et de cellulose amorphe connectés ensembles [105]. L'organisation longitudinale nanoscopique au sein des parois cellulaires du lin contribue à son anisotropie.

Par ailleurs, Placet *et al.* [106] proposent plusieurs hypothèses pour expliquer le comportement non linéaire des fibres unitaires de chanvre en traction, qui est très similaire à celui des fibres de lin. La première partie de la courbe de comportement qui est linéaire serait due aux déformations élastiques des constituants semi-cristallins et amorphes de la fibre. Des essais de cyclage ont montré la présence de déformations irréversibles même sous faible chargement. Au-delà du premier seuil de traction (représenté par le premier point orange sur la **Figure 1. 16**a) les forces de cisaillement, qui affectent les polymères de la matrice mais aussi l'interface entre les microfibrilles ainsi qu'entre les microfibrilles et la cellulose paracristalline, peuvent provoquer un écoulement visqueux dans la matrice selon un phénomène de « stick and slip » où les liaisons hydrogène se reforment suite aux efforts de cisaillement. La cellulose paracristalline peut ainsi cristalliser au-delà de ce premier seuil et jusqu'au second (représenté par le second point orange sur la **Figure 1. 16**a) qui pourrait correspondre à un point de saturation de cristallisation. La réorientation des microfibrilles de cellulose lors d'un essais de traction a ainsi été mise en évidence à plusieurs reprises par des mesures de diffraction aux rayons X [107][108].

c. Mécanismes de rupture des faisceaux

Les mécanismes de décohésion au sein d'un faisceau ont été étudiés en traction par émission acoustique (EA) corrélé à des observations au MEB [109]. Trois modes d'endommagement superposables ont été observés en corrélation avec les amplitudes d'EA, qui étaient faibles durant la fracture initiale par décohésion axiale, et élevées lors de la fracture de multiples fibres élémentaires. Ces mécanismes sont schématisés dans la **Figure 1. 17**.

Par ailleurs, Barbulée *et al.* [110] ont effectué des essais de traction sur des rubans (multiples faisceaux de fibres) et suivi le développement des endommagements par émission acoustique pour évaluer l'accumulation d'endommagement comme étant la densité de fibres cassées. Ils ont observé trois populations de mécanismes d'endommagement avec de multiples paramètres d'EA : (i) friction entre les fibres unitaires du faisceaux et rupture de quelques fibres unitaires, (ii) délamination entre ou dans les faisceaux et rupture partielle des faisceaux, (iii) rupture catastrophique des faisceaux.

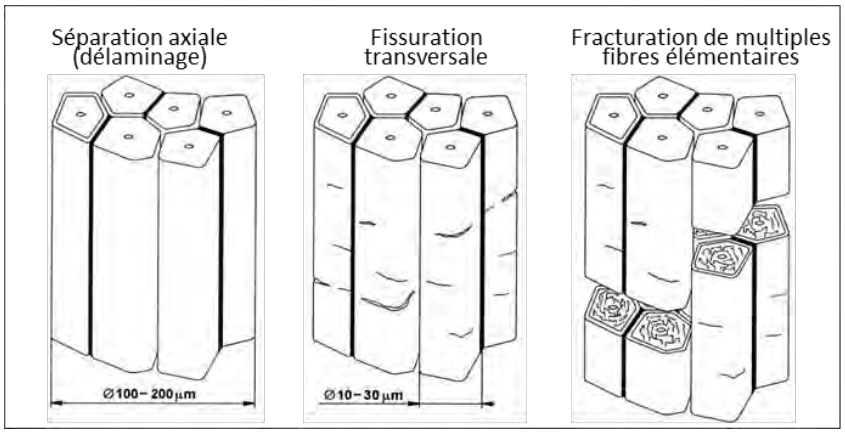


Figure 1. 17. *Mécanismes de rupture en traction d'un faisceau de lin [114].*

2.3. Paramètres influents sur les propriétés mécaniques

a. Défauts ou « genoux »

Les fibres de lin présentent couramment des défauts, appelés « genoux », « dislocations » ou encore « kink-bands » en anglais (**Figure 1. 18**a). Il s'agit de variations locales de l'orientation des microfibrilles de cellulose dans la couche S2 des cellules végétales qui peuvent entrainer une déformation généralisée de l'ensemble des couches de la fibre [111]. Ces zones sont davantage visibles par microscopie optique (MO) en lumière polarisée croisée [111] due au changement des propriétés biréfringentes de la cellulose (**Figure 1. 18**b et c), mais elles le sont également au microscope électronique pour les plus proéminentes (**Figure 1. 18**a).

Ces défauts apparaissent dès la croissance de la plante même en l'absence de stimuli extérieurs tels que du vent ou de la sécheresse, bien que ces derniers engendrent davantage de défauts sur la fibre affectée (en nombre de défaut par unité de longueur ou en surface) [112]. La compression est reconnue comme pouvant provoquer l'apparition de défauts sur les fibres unitaires [113]. Cependant, les étapes de transformation du lin, dont les effets de compression et de flexion sur les fibres et faisceaux sont sévères, induisent des surfaces de défauts plus importantes mais néanmoins moins rapprochées entre eux le long de la fibre [112]. Or il a été montré sur du chanvre que les fibres rompaient plus souvent par hydrolyse acide dans les zones où les surface de défauts étaient les plus importantes [114]. Les observations par AFM réalisées par Melelli et al. [115] montrent effectivement la présence de discontinuités dans les microfibrilles de cellulose qui pourraient expliquer cela. Ces défauts se répercutent sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires et en particulier sur leur contrainte à rupture car des fissures peuvent s'initier dans ces zones [111] ; il a aussi été mis en évidence que le module en traction des fibres diminue avec la quantité de défauts évaluée par microscopie optique [116].

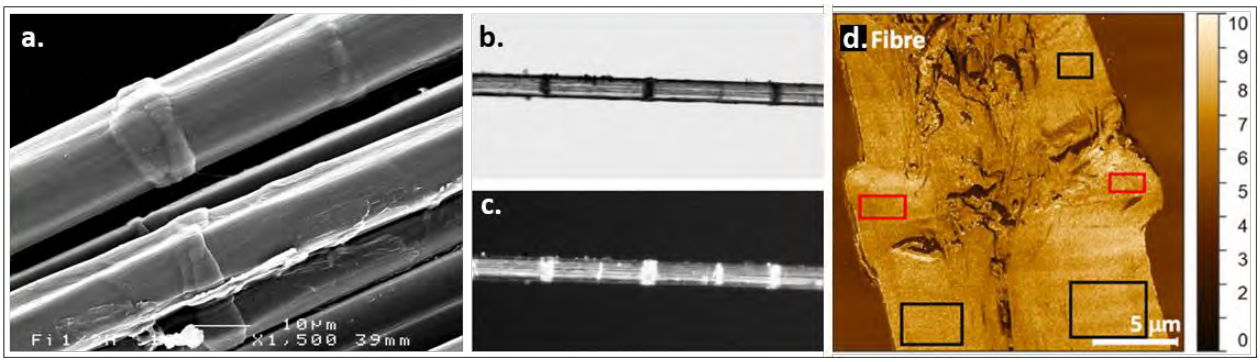


Figure 1. 18*. a. Exemple de genoux sur des fibres unitaires de lin observées au MEB* [117]*, b. Observées au microscope optique, c. En lumière polariséee* [118]*, d. coupe transversale d'une fibre unitaire de lin observée en AFM (mode Peak-Force) d'après* [115]*. (L'échelle du module à droite est en GPa).*

Des mesures en microspectrométrie Raman sur des fibres de chanvre montrent que les genoux sont des zones où les microfibrilles de cellulose sont moins ordonnées que dans la masse restante des parois cellulaires. Au centre du genou, l'angle microfibrillaire est mesuré à -30° très localement contre une moyenne proche de 0° pour le restant de la fibre, et une analyse, selon le modèle d'Agarwal, montre une baisse de cristallinité aux zones de défauts [119]. Des essais de traction sur des fibres unitaires de chanvre sous MO à lumière polarisée réalisés par Thygesen *et al.* [120], ont montré la disparition graduelle des zones de défauts au cours de la déformation de la fibre jusqu'à 50% de la contrainte à rupture. De manière surprenante, les défauts sont réapparus progressivement environ 2 mois suite aux essais, ce qui illustre l'existence de contraintes résiduelles dans les parois cellulaires. Lors d'un essai de traction, les défauts agissent comme des zones de concentration de déformation et les courbes de comportement de type III (**Figure 1. 16**a) pourraient être provoquées par un effet géométrique non linéaire induit par ces dislocations [121]. Cette hypothèse est renforcée par des mesures en AFM montrant l'apparition de cavités dans la paroi cellulaire aux zones de défauts qui sont des sites préférentiels pour l'initiation de fissures lors d'essais de traction [115].

b. Section transversale

Étant donné la dépendance importante des propriétés mécaniques à la section de l'objet testé, sa mesure correcte est primordiale. Les fibres de lin ont une section transversale polygonale proche du cercle, avec un facteur de forme des cellules compris entre 0.9 et 1 lorsqu'elles sont correctement remplies[122], contre 0.7 pour le chanvre par exemple [123]. De plus, les cellules de lin possèdent un lumen en leur centre, vestige des noyaux de la cellule vivante ; sa surface représentant seulement quelques pourcentages de la section totale des cellules matures [124]. De surplus, le diamètre des fibres unitaires dépend de la zone de prélèvement selon la hauteur de la tige de lin [46][125]. La section transversale est donc généralement surestimée, ce qui sous-estime la contrainte à rupture des parois mesurées. Une dépendance de la contrainte à rupture au diamètre moyen des fibres est observée [126] et peut être expliquée par la théorie de Griffith, qui postule que la résistance d'un matériau est dictée par la présence de défauts microscopiques

[127]. Ainsi un diamètre plus élevé implique une probabilité plus importante de défauts dans la section de la fibre (lumen, genoux, etc.), et donc une diminution de la contrainte à rupture mesurée. Par ailleurs, la structure interne des fibres unitaires étant constituée de plusieurs parois de rigidité variable, le module mesuré présente également une dépendance au diamètre apparent des fibres [94][126][128].

Il existe des techniques d'analyse de la section d'une fibre très précises telles que la nano-tomographie, qui si la résolution le permet (synchrotron), peut quantifier la surface occupée par le lumen [129]. Cette méthode est néanmoins très difficile d'accès et chronophage, par conséquent elle ne permet pas d'effectuer des mesures routinières pour la caractérisation d'un lot de fibres. Cependant, la prise en compte du lumen dans la section de la fibre est discutable en fonction de l'objectif recherché, selon que l'on souhaite connaitre le comportement des parois cellulaires de la fibre ou bien de la fibre en tant que renfort de matériaux composites [96].

La méthode de mesure la plus répandue pour les fibres est la mesure par microscope optique du fait de sa facilité de mise en œuvre et de la relative rapidité de mesure [130]. Il a été montré qu'un minimum de 6 mesures de diamètre le long d'une fibre de 10 mm étaient nécessaire pour obtenir un résultat suffisamment fiable [131]. Par ailleurs, il est commun d'estimer la section transversale des fibres à partir d'une moyenne de mesures de diamètre, bien qu'il ait été montré par Barbulée *et al*. [132] que d'autres méthodes, tel que de calculer la section à partir de la moyenne des sections utiles, ont un impact de 6 à 11 % sur le module des fibres.

Une autre technique consiste à mesurer le diamètre au laser en effectuant une rotation de 360° autour de la fibre tout en se translatant sur sa longueur avec le système d'analyse des dimensions de fibres (FDAS), ce qui est également adapté à la mesure de faisceaux de fibres. L'avantage majeur de cette technique est sa facilité de mise en œuvre et la génération d'images de l'échantillon, par contre elle ne prend pas en compte son éventuelle concavité [133].

D'autres méthodes sont plus particulièrement adaptées aux faisceaux, comme le scanner à haute résolution dont le principe de mesure est similaire à celui du microscope [134]. Il existe différentes approches, par exemple Bos *et al.* ont mesuré le diamètre apparent selon deux directions perpendiculaires le long d'un faisceau et ont approximé la valeur la plus petite à un rectangle et la seconde au rayon d'un cercle [135].

En effet, la section d'un faisceau étant du type ellipsoïdal, l'approximation répandue du diamètre comme circulaire implique une baisse considérable des valeurs de contrainte à rupture [136], mais également de plus grandes dispersions dans les propriétés obtenues. Effectivement, Haag *et al.* [134] ont mesuré les propriétés mécaniques de 50 faisceaux de lin pour lesquels les mesures de diamètre ont été effectuées par trois méthodes non-destructives (microscopie, scanner, et FDAS) et le diamètre a été calculé par quatre méthodes différentes (circulaire, elliptique, par microscope électronique à balayage ou avec le FDAS). Cette étude révèle 300 % de dispersion dans les résultats obtenus, dont 175 % sont dus à la méthode de mesure

et 180 % à la méthode de calcul du diamètre. Ceci explique que les propriétés mécaniques des faisceaux de lin sont fortement dispersées dans la littérature [134].

c. Longueur de jauge

Étant donné la structure hiérarchisée des faisceaux de lin, où les fibres unitaires ont une longueur variable entre 4 et 66 mm, la longueur de jauge a un impact direct sur l'analyse des propriétés mécaniques. En effet, une longueur de jauge élevée pour la traction de faisceaux favorisera une rupture dans l'interface pectique des lamelles mitoyennes après une séparation axiale [109]. Lorsque la longueur de jauge diminue, le comportement en traction se rapproche de celui des fibres unitaires puisque la probabilité d'une rupture au sein de la fibre augmente [135], comme le montre la **Figure 1. 19**.

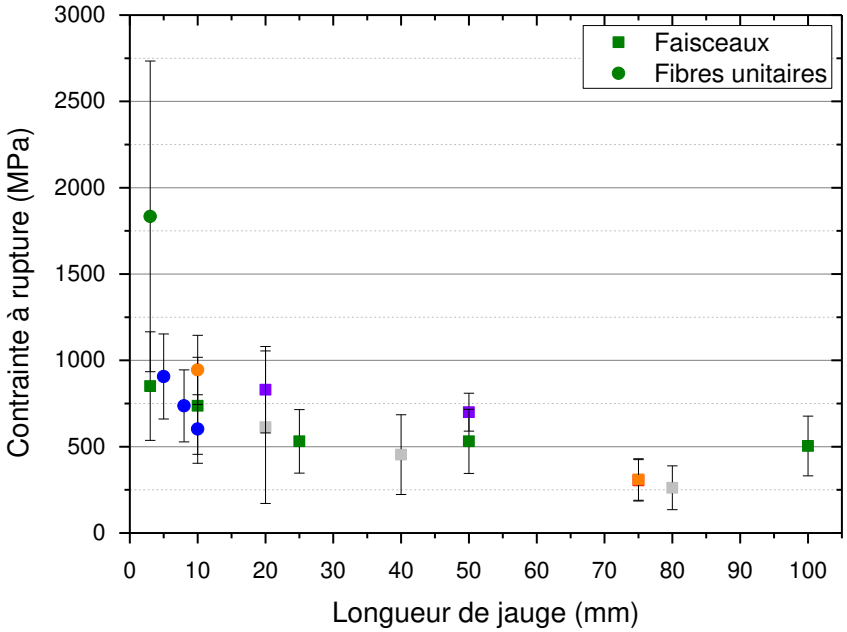


Figure 1. 19. *Contrainte à rupture des fibres (●) et faisceaux (■) de lin en fonction de la longueur de jauge. ●, ■ [113] ; ● [137] ; ● [14]; ■ [138]; ■ [109]; ■ [139].*

Il est toujours délicat de comparer les données obtenues dans différentes conditions expérimentales (variété de lin, volume testé, taux de charge, etc.) mais les mêmes tendances ont été mises en évidence pour les fibres unitaires lorsque la longueur de jauge évolue (**Figure 1. 19**). Par exemple, Baley *et al.* [14] ont mesuré la contrainte moyenne de 12 variétés de lin à 945 ± 200 MPa pour une longueur de jauge de 10 mm, alors que Bos *et al.* [135] ont obtenu pour un autre lot une contrainte supérieure à 1500 MPa pour une longueur de jauge de 3 mm. Pour les deux échelles de caractérisation (fibres et faisceaux), une augmentation de la longueur de jauge signifie une probabilité plus importante de rencontrer des éléments faibles tels que des « genoux », et, dans le cas des faisceaux, la probabilité plus forte de caractériser des propriétés les interfaces fibre-fibre plutôt que les propriétés des fibres [113].

d. Opérateur et conditions expérimentales

D'autres paramètres liés au protocole de mesure sont non-négligeables. L'extraction manuelle des fibres peut en effet provoquer des défauts supplémentaires dans la fibre comme des genoux. Par ailleurs, le choix du support et, en particulier, la colle utilisée impacte le transfert de contrainte et peut créer des concentrations de contraintes [131]. Enfin, le matériel employé pour les essais de traction est également important : le choix d'un capteur de force suffisamment sensible (la force à rupture des fibres unitaires est de l'ordre de 0.2 N) mais aussi la prise en compte de la complaisance du système de mesure, comme le préconise la norme NF T 25-501-2 [140]. L'opérateur et plus largement les conditions expérimentales jouent donc un rôle important sur la représentativité réelle du lot caractérisé ainsi que les valeurs de propriétés mécaniques mesurées. Enfin, les fibres de lin étant très sensibles à l'environnement extérieur, notamment aux taux d'humidité relative, la stabilité des conditions expérimentales et leur répétabilité sont primordiales.

2.4. Impact de l'humidité relative sur les fibres unitaires

Les fibres de lin sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales dans lesquelles elles se trouvent. Leur structure complexe constituée de polysaccharides (cristallins ou amorphes) présents en proportion variable selon la couche de la paroi cellulaire considérée, ainsi que la finesse de l'échelle d'analyse de la fibre, font de l'étude de son comportement selon l'environnement extérieur, et notamment selon la variation d'humidité relative, une problématique complexe. Il impacte le comportement global de la fibre, notamment ses propriétés et son comportement mécaniques ainsi que sa morphologie, et ce dû à l'action combinée du comportement complexe des polysaccharides et de l'ultrastructure de la fibre.

a. Effet de l'eau sur le comportement de la fibre à l'échelle macromoléculaire

De nombreuses mesures de l'évolution de la teneur en eau des fibres végétales selon les conditions d'humidité relative (HR) ont été effectuées par DVS (Dynamique de Sorption de Vapeur), qui consiste au suivi massique de la teneur en eau de l'échantillon lorsqu'il a atteint un état d'équilibre pour des valeurs d'HR choisies (**Figure 1. 20**a). Les mesures de DVS présentent un isotherme de nature sigmoïdale qu'il est possible de diviser en trois parties : *(i)* aux faibles HR (0-15 %), l'adsorption a principalement lieu en surface de la paroi cellulaire en monocouche aux sites hydroxyles selon le mode de Langmuir ; *(ii)* aux HR entre 15 et 70 %, l'eau se dépose en multicouches dans les capillaires transitoires des couches de paroi cellulaire selon le mode de Henry ; *(iii)* au-delà de 70 % d'HR la condensation capillaire devient le phénomène dominant en créant une sorption de type agglomération (**Figure 1. 20**b) [141].

Il existe en théorie un point de saturation de la fibre (FSP) permettant de connaitre la teneur en eau limite où une fibre est saturée en eau liée et où l'adsorption se produit ensuite par le biais de l'eau libre. En effet, l'eau peut se trouver sous deux formes au sein d'une fibre : sous forme d'eau liée ou d'eau libre. L'eau liée désigne les molécules d'eau directement liées sur les sites de sorption hydroxyle ou acide de la fibre ; alors que l'eau libre se trouve dans les porosités internes de la fibre (lumen ou défauts notamment), et peut être présente sous forme liquide, de vapeur ou des deux. Le FSP est identifiable en projetant la teneur en eau qui serait obtenue par DVS pour une HR de 100 % [141]. Il se trouve entre 20 et 30 % de teneur en eau pour les fibres végétales, bien que ces phénomènes d'adsorption sous forme d'eau liée ou libre aient en réalité lieu de manière concomitante [141].

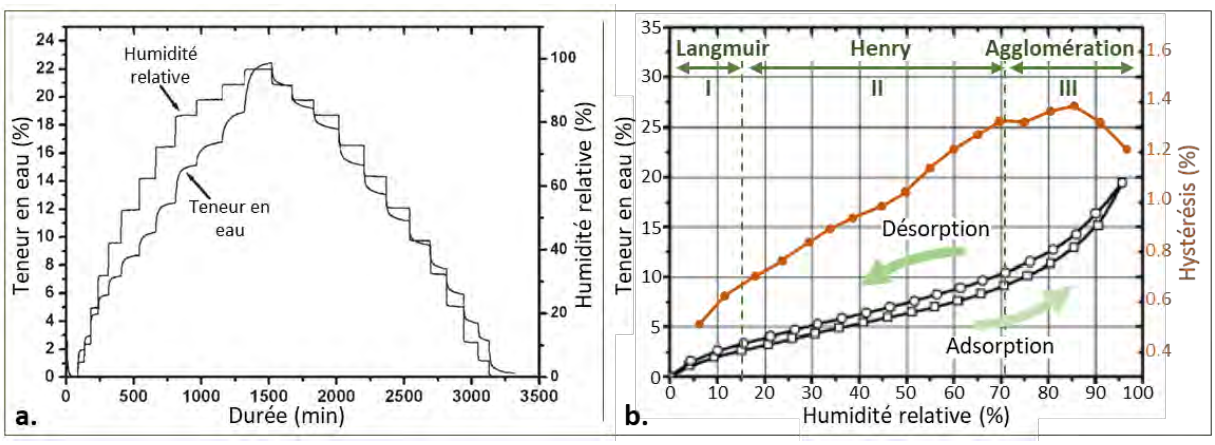


***Figure 1. 20**. a. Principe des mesures par DVS, b. Exemple d'isothermes de sorption et de désorption pour les fibres de lin et du pourcentage d'hystérésis entre les deux. Adapté de [146].*

Il existe différentes théories sur les mécanismes de diffusion de l'eau dans les fibres végétales. Le gonflement des fibres se traduit par une modification structurale interne, en lien avec l'hypothèse que l'hystérésis observé entre la sorption et la désorption est liée à une déformation induite par l'eau, et donc à une action combinée de sorption et de gonflement. Les nombreux sites hydroxyles de la cellulose amorphe sont essentiels à la fois à son comportement mécanique mais également à la cohésion interne [142]. Les polysaccharides amorphes fournissent également de nombreux sites hydroxyles qui permettent la relaxation et la déformation des parois végétales.

Lors de l'adsorption la structure microscopique de la cellulose évolue pour former des liaisons hydrogène avec l'eau. Ces molécules d'eau supplémentaires font que la structure cellulosique gonfle, diminuant la quantité de liaisons hydrogène cellulose-cellulose [142] car les liaisons intermoléculaires se dégraderaient avec l'augmentation de la distance inter-chaine du fait du gonflement. En parallèle se créeraient davantage de liaisons cellulose-eau puisqu'apparaitrait une augmentation des groupements hydroxyles disponibles sur la cellulose. Aux HR basses, les molécules d'eau sont adsorbées à la surface des chaines de cellulose. Lorsque l'HR augmente, des regroupements de molécules d'eau (eau libre) se forment dans les micropores du matériau à cause du nombre limité de sites hydroxyles libres dans les chaines de macromolécules.

Lors de la désorption, l'élimination des molécules d'eau provenant de l'eau libre étant plus aisée que la destruction des liaisons cellulose-eau, il reste plus de molécules d'eau liées aux sites hydroxyles que lors de la sorption, d'où l'hystérésis observé en DVS. Cette théorie, se basant sur des simulations numériques du comportement de la cellulose seule, ne permet néanmoins pas de prendre en compte le comportement global d'une fibre de lin à structure multicouches complexe, ni les effets de capillarité liés [142].

Différentes études ont par ailleurs montré qu'une évolution de l'humidité relative impliquait une rotation des fibres végétales (notamment de jute et de chanvre) lors d'essais de fluage. Une relation linéaire entre la teneur en eau approximative d'un faisceau de jute et son angle de rotation a été observée, et ce pour les deux forces constantes appliquées [143]. Les auteurs ont lié ce comportement à l'organisation interne des liaisons hydrogène entre les microfibrilles de cellulose constituant la matière. Par ailleurs, il a été observé que les fibres de chanvre tournent sur elles-mêmes de 26° dans le sens trigonométrique lorsque l'HR augmente de 10 % à 80 %. Cette rotation est réversible lorsque l'HR diminue mais présente une hystérésis lors de la désorption, mais aussi lorsque plusieurs cycles de sorption-désorption sont effectués [144]. Les auteurs font l'hypothèse que l'adsorption d'eau pourrait dérouler les microfibrilles en lien avec l'orientation de l'angle microfibrillaire de ces deux types de fibres. Ces dernières sont par ailleurs orientées dans le sens Z pour le chanvre ou de jute mais dans les sens S pour les fibres de lin [145],

b. Effet de l'eau sur le comportement mécanique et morphologique des fibres de lin

Il existe une forte anisotropie de par la microstructure des fibres végétales se traduisant notamment pour les fibres de bois par un coefficient d'hygro-expansion longitudinale inférieure d'un ordre de grandeur au coefficient transverse [146]. Le coefficient d'hygro-expansion radiale des faisceaux de lin a été estimé à 0.63 [147], contre 1.14 pour les fibres élémentaires de lin [148]. Cette différence pourrait être due à une restriction structurale du gonflement dans le cas des faisceaux. D'autre part, les zones de genoux dans le lin sont probablement des lieux d'adsorption préférentiels compte tenu de leur structure (microcavités et possible discontinuité entre les microfibrilles suite à la formation de ces défauts) [115].

La composition biochimique et l'angle microfibrillaire conditionnent le gonflement transversal des fibres végétales. Néanmoins, ce gonflement est hétérogène le long d'une fibre ou d'un faisceau de lin ; il est en particulier deux fois plus marqué dans les zones de faible diamètre que dans les zones de diamètre élevé pour les faisceaux de lin ou de chanvre. Par ailleurs, les faisceaux de lin se rétractent transversalement en HR inférieure à 20 % avec une diminution de la section de -3 %, mais en HR comprise entre 20 % et 70 % les faisceaux gonflent transversalement jusqu'à +10 % dû principalement aux mécanismes de sorption de l'eau liée dans les polysaccharides amorphes des fibres et des lamelles mitoyennes. Des cycles de sorption-désorption sur du bois ont également montré une augmentation de la cristallinité des échantillons associée à la cristallisation de la cellulose amorphe par la création de liaisons hydrogène entre l'eau et les hémicelluloses ou la cellulose [149]. Des essais avec des celluloses de degré de cristallinité variable ont mis

en évidence une augmentation de la quantité d'eau reprise plus le degré de cristallinité est bas [150]. Par ailleurs, des mesures de diffraction aux rayons X ont montré une diminution de l'angle microfibrillaire de 4° dans un faisceau de lin suite à la désorption d'un échantillon initialement mouillé pour atteindre 11° [98]. La section transversale augmente par ailleurs de +57 ± 20 % lorsque qu'un faisceau de lin est immergé dans de l'eau distillée maintenue à 23 °C avec la formation d'eau libre dans les porosités internes de la matière, probablement causée par une pression hydrique exercée sur les parois cellulaires [147].

Il existe relativement peu d'études des propriétés mécaniques des fibres unitaires de lin dans différents environnements hygroscopiques. Le **Tableau 1. 3** montre les propriétés mécaniques obtenues à différentes HR selon la nature (type de fibre végétale, échelle de caractérisation, etc.) de la matière étudiée. Globalement, la contrainte et la déformation à rupture augmentent avec la teneur en eau des fibres végétales, alors que des comportements contradictoires en rigidité ont été observés selon l'HR (augmentation ou diminution lorsque l'HR augmente) [144][151]. L'eau, en réduisant la rigidité des polymères amorphes constituants les parois végétales, joue un rôle de plastifiant influençant leurs propriétés mécaniques. Les microfibrilles de cellulose seraient ainsi plus mobiles dans le réseau de polymères amorphes, permettant leur réorientation dans le sens de traction lors de la sollicitation de la fibre. L'étude des propriétés mécaniques des parois de fibres de chanvre par AFM en environnement à 83 % d'HR a montré une baisse relative du module longitudinal de la paroi secondaire de près de 40 % par rapport au module mesuré à 43 % d'HR, alors que cette différence n'est pas significative aux HR inférieures à 43 % [56].

Tableau 1. 3. *Propriétés mécaniques des fibres de lin selon les conditions d'humidité relative. * : valeurs approximatives.*

Nature	**HR** *(%)*	**Contrainte à rupture** *(MPa)*	**Écart-type** *(MPa)*	**Module de traction** *(GPa)*	**Écart-type** *(GPa)*	**Références**
Lin, fibres unitaires non-rouies	30	619	461	-	-	[130]
	66	760	390	-	-	
	90	761	369	-	-	
Lin, fibres unitaires	33	930	200	32.6	9.8	[151]
	60	610	160	27.7	8.1	
Lin, fibres unitaires	21	647	285	44.3	12.0	[152]*
	32	790	375	42.0	10.6	
	46	930	235	47.5	13.7	
	68	895	220	51.3	14.0	
	85	790	309	35.7	17.4	
Chanvre, fibres unitaires	10	408	296	13.7	8.2	[144]
	25	485	399	18.3	14.9	
	50	685	590	19.1	11.3	
	80	652	459	22.7	13.5	

Des essais de cyclages lors du passage de 50 % à 10 % d'HR ont montré une augmentation du module de stockage d'environ 15 % [144]. De manière surprenante, lorsque l'HR est à nouveau augmentée, le module de stockage normalisé augmente également pour doubler de valeur, traduisant un effet plastifiant de l'eau sur les polymères amorphes des fibres, ainsi qu'un possible réalignement des microfibrilles de cellulose rendu possible par fluage dans une matrice amorphe ramollie.

Par ailleurs, le comportement hygro-thermo-mécanique des fibres unitaires de lin a peu été étudié. Baley *et al*. [153] ont mesuré une perte de masse de 8.3 % dans les fibres de lin suite à un séchage de 14h à 105 °C, et ces dernières ont retrouvé leur masse initiale après 5h d'exposition aux conditions environnementales ambiantes à 23°C. Les essais de tractions effectués sur les fibres suite à leur reprise d'humidité montrent une baisse relative de la contrainte à rupture par rapport aux fibres de lin initiales de -23 %, probablement attribuée à des mécanismes de rupture différent, notamment dû à une désolidarisation entre la matrice polymérique et les fibrilles de cellulose au sein de la fibre. Cette modification non réversible du comportement est associée à la fois à une diminution de la teneur en eau dans l'échantillon, mais également à l'impact de la température sur les constituants biochimiques de la fibre. Ceci illustre l'impact négatif d'un séchage ou d'un traitement thermique conséquent sur les propriétés mécaniques des fibres de lin ; élément à prendre en considération lors de la mise en œuvre de matériaux composites.

Les fibres de lin sont des potentiels renforts de matériaux composites prometteurs, notamment lorsque l'impact environnemental de cette ressource renouvelable, stockant temporairement du dioxyde de carbone, est pris en considération et comparé aux fibres synthétiques ou aux fibres de verre généralement utilisées. Pourtant, leur origine naturelle implique une variabilité importante de leurs propriétés mécaniques, induites non seulement par leur structure intrinsèque ou des historiques de croissance différents mais également par les procédés industriels agressifs pour la structure des fibres végétales. Ces procédés vont effectivement créer davantage de défauts au sein des fibres unitaires, les rendant plus sensibles à l'hygrométrie et aux conditions environnementales. Néanmoins, c'est avant tout la nature des polysaccharides constituants les fibres végétales et leur organisation au sein de la structure complexe d'une fibre qui sont déterminantes sur ses propriétés mécaniques. La quantité de cellulose cristalline, l'angle microfibrillaire mais également les polymères amorphes des parois végétales sont autant de paramètres clés à prendre en considération pour l'étude du comportement des fibres de lin, première étape pour la compréhension macroscopique du comportement de biocomposites.

Par ailleurs, les préoccupations environnementales et sociétales actuelles s'orientent vers l'utilisation de co-produits agricoles peu valorisés dans le domaine de la plasturgie, ce qui permet à la fois de réduire la quantité de polymères pétrosourcés utilisée mais aussi d'offrir des débouchés à ces matières végétales dans de nouveaux secteurs d'application, notamment dans les composites injectés. La plante de lin est une excellente candidate grâce aux nombreux co-produits qu'elle offre dès la première étape de transformation

industrielle qu'est le teillage ; mais également pour sa disponibilité locale. Les anas de lin, représentant plus de 50 %-m de la biomasse rouie, demandent à être davantage étudiés afin de comprendre leur potentiel de renfort dans les composites transformés par injection. La partie suivante de ce chapitre se concentre donc sur la mise en œuvre de matériaux composites ainsi que les paramètres influents à prendre en considération, et s'ouvre à l'utilisation d'une vaste variété de potentiels renforts végétaux pour ce marché prometteur.

3. Composites transformés par injection : le potentiel de renforcement des fibres végétales courtes

Cette partie du chapitre se focalise sur la mise en œuvre de matériaux composites à fibres courtes transformées par injection avec une matrice thermoplastique, et a pour vocation d'état de l'art sur le potentiel de renforcement des fibres végétales et non pas d'une description technique des procédés. Sur ce dernier point, davantage d'informations à ce sujet peuvent être trouvées aux références suivantes [154]–[156]. L'incorporation de fibres végétales, les propriétés de ces matières et leurs atouts seront présentés, suivi des propriétés des matériaux composites associés, des facteurs limitants à leur mise en œuvre et des marchés disponibles pour ces produits.

3.1. Fibres végétales disponibles

Le moulage par injection représente la part principale de l'ensemble des matériaux composites produits, à hauteur de 23 %-m, alors que la thermocompression par exemple ne représente que 3 %-m du marché [157]. Il s'agit d'un procédé de transformation à haute cadence, idéal pour la production de pièces en grande série. Employé principalement pour les marchés de l'emballage ou de l'automobile, ce procédé consiste à injecter à forte pression un compound fondu dans un moule jusqu'à son refroidissement, suite à une étape préalable de réalisation du compound (par le moyen d'extrudeuses mono- ou bi-vis, de co-malaxeurs ou de mélangeurs internes par exemple). Or, comme le montre la **Figure 1. 21**a, le procédé d'injection est l'un des plus sévères pour les fibres de renfort du fait des importantes pressions appliquées et d'un temps de séjour long [158]. L'extrusion bi-vis et mono-vis sont également très agressives pour les fibres de renfort, avec des pressions de mise en œuvre importantes bien que présentant un ordre de grandeur plus faible de l'injection. Pression et durée de mise en œuvre influent à la fois sur les forces de cisaillement induites mais également sur la dégradation thermique endurée par les matériaux, ce qui est particulièrement le cas pour les fibres végétales qui se dégradent de manière significative au-delà de 190 °C [159].

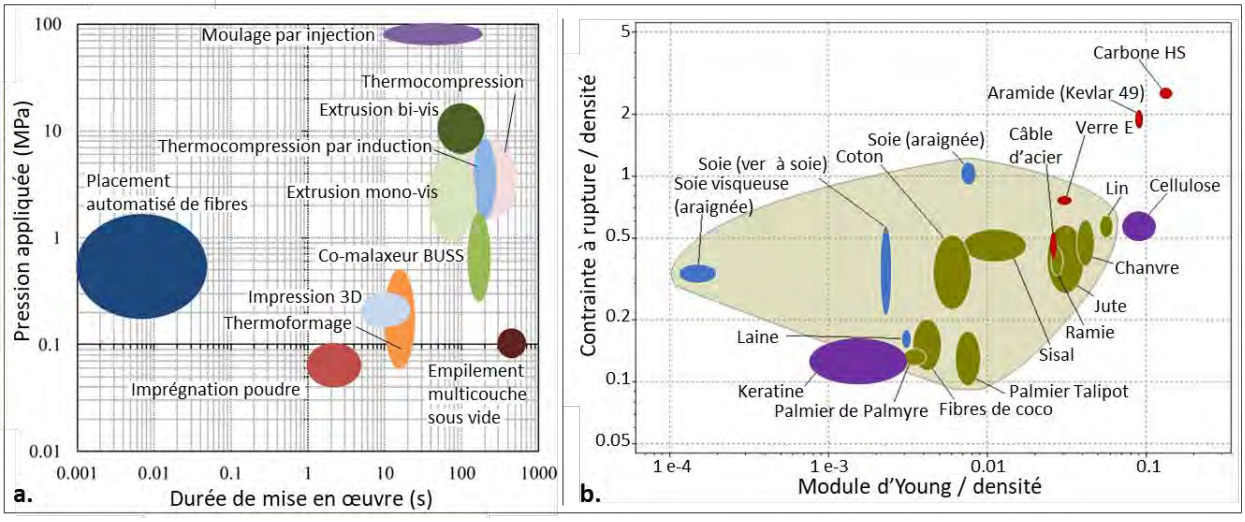


Figure 1. 21. *Diagramme d'Ashby a. des différentes techniques de mise en œuvre des composites en fonction de la pression appliquée et de la durée du procédé (adapté de* [158]*) et b. des propriétés mécaniques spécifiques de différentes fibres végétales (vert) ou animales (bleu) en comparaison à des matériaux synthétiques (rouge) ou organiques (violet), (adapté de* [160]*).*

De surcroit, les fibres de lin, bien que servant de matériau modèle dans l'étude du procédé sur les propriétés mécaniques d'un composite injecté comme en atteste le nombre de publications sur ce sujet, ont un coût initial important que le peignage et la coupe à une longueur ciblée augmentent considérablement, ce qui est un frein majeur pour leur utilisation sur le marché des composites injectés. D'autres fibres végétales telles que le chanvre, le sisal, le jute ou le kénaf, sont des candidats plus acceptables en raison de leur prix de vente plus faible ; leurs propriétés mécaniques sont données dans le diagramme d'Ashby présenté sur la **Figure 1. 21**b. À titre de comparaison, le coût de fibres de verre pour l'injection est de l'ordre 0.02 à 0.08 €/kg pour un module spécifique équivalent à celui des fibres de chanvre ou de lin.

L'utilisation de divers co-produits agricoles moins bien valorisés que les fibres nobles est donc un axe de développement intéressant selon leur disponibilité locale, et nombre de ces matières ne nécessitent qu'une étape préalable de broyage pour la maitrise du rapport d'aspect. Le panel de matières végétales exploitables est large. On y trouve le bois (sous forme de farine, de déchets de sciure [161], de fibres de bois individualisées ou encore de Woodforce [162] bien que ce dernier ne soit pas un co-produit mais soit développé spécifiquement), les co-produits du lin [163], du chanvre, du jute, de la noix de coco [164] ou du maïs ; le roseau, le miscanthus [165], le bambou ou encore la bagasse [166] ; les balles de riz [166][167], d'arachide ou de tournesol [168], de même que les pailles de riz ou de blé [167]. L'intérêt de ces pratiques émergentes est, outre offrir davantage de valeur ajoutée à ces co-produits, de développer ou de renforcer une économie locale tout en réduisant la quantité de matières pétrosourcées consommée. Le **Tableau 1. 4** indique les propriétés générales de certains de ces potentiels matériaux de renfort en comparaison aux fibres de verre. Au-delà de leurs propriétés mécaniques, ces matières se différencient par leur composition biochimique, et plus particulièrement leur teneur en cellulose, comprise entre 32 et 46 % pour les fibres de coco [164], contre 55 à 85 % pour les fibres de chanvre [169].

Tableau 1. 4. *Propriétés générales de diverses fibres végétales et co-produits* [164][166][169][170][171][172][173][174][126][123].

Type de fibre	Diamètre	Densité relative	Contrainte à rupture	Module d'élasticité	Déformation à rupture	Quantité de cellulose
	µm	*g/cm3*	*MPa*	*GPa*	*%*	*%*
Verre E	<17	2.5-2.6	2000-3500	70-76	1.8-4.8	-
Alfa	-	1.2	134-220	13-17.8	5.8	43-47
Bagasse	10-34	1.25	96-290	6.42-27.1	1.1	50
Bambou	25-40	0.6-1.1	140-800	11-32	2.5-3.7	61
Fibre de bananier	12-30	1.35	500	12	1.5-9	65
Fibre de coco	10-460	1.15-1.46	95-304	2.8-6	15-51.4	36-46
Lin	12-600	1.4-1.5	500-1500	27.6-80	1.2-3.3	60-89
Chanvre	25-600	1.4-1.5	270-1735	14.4-44.5	1-3.5	55-85
Jute	20-200	1.3-1.49	320-800	30	1-1.8	58-72
Kenaf	-	1.4	223-930	14.5-53	1.5-2.7	32-61
Ortie	-	-	650	38	1.7	48
Palmier à huile	-	0.7-1.55	150-500	80-248	17-25	46-65
Ramie	20-80	1.0-1.55	400-1000	24.5-128	1.2-4.0	78
Sisal	8-200	1.33-1.5	363-700	9.0-38	2.0-7.0	70

3.2. Mise en forme et limites

a. Procédés de mise en œuvre

L'extrusion est un procédé couramment utilisé pour la mise en forme de matière profilée grâce à un mode de production continu. Le procédé d'extrusion sert également à réaliser des mélanges matrice et renfort, qui pourront être granulés en vue d'alimenter en semi produits d'autres méthodes de mise en œuvre comme le moulage par injection.

Lors de l'extrusion, la matière polymère est transformée d'un état solide à un état fondu par l'action combinée de cisaillement (effectuée par une vis sans fin), et l'action thermique (apportée par un fourreau chauffé). L'élément de vis sans fin peut être mono- ou bi-vis (corotatives ou contrarotatives, interpénétrées ou non), et la géométrie de vis varie selon l'action privilégiée souhaitée (de mélange, de cisaillement, ou de convoyage). Les vis ont également pour fonction d'assurer une bonne incorporation des différents composants, de manière dispersive ou distributive. Les bi-vis sont particulièrement adaptées pour une bonne dispersion des fibres de renfort au sein de la matrice, et assurent un mouillage optimal de celles-ci. Par contre, elles endommagent davantage les renforts du fait d'une plus forte action de cisaillement, ce qui se traduit par une diminution de la longueur des fibres ; qui peut notamment être divisée par un facteur 2 dans le cas extrême de fibres de lin d'une longueur initialement proche de 2 mm [175]. Par ailleurs, le rapport d'aspect des renforts (soit le rapport de la longueur sur le diamètre, également noté L/D) est particulièrement dépendant du profil de vis, de la température de mise en œuvre, de la viscosité de la

matrice et du débit massique lors de l'extrusion [176]. Les mono-vis, dont les efforts de cisaillement sont moindres, permettent un maintien plus satisfaisant du rapport d'aspect des matériaux de renfort au dépend de la dispersion dans la matrice [177]. L'idéal est d'effectuer un mélange à la fois dispersif et distributif qui peut également être apporté par l'usage de co-malaxeur Buss, ce dernier permettant d'atteindre un compromis intéressant en termes de dispersion des fibres et de maintien de leur rapport d'aspect [175]. En effet, une mauvaise dispersion des fibres réduira leur efficacité de renforcement.

L'ajout de fibres végétales au polymère présente plusieurs intérêts, notamment thermique puisque ces dernières permettent un refroidissement plus rapide du matériau composite et donc un démoulage à plus haute température tout en maitrisant les retraits [177]. Par contre, leur incorporation est parfois problématique du fait de leur faible densité apparente à laquelle les systèmes de dosage gravimétriques ne sont pas toujours adaptés, ainsi que leur sensibilité thermique, bien que leur incorporation par le biais de gaveurs latéraux permette de pallier à cet inconvénient en réduisant leur temps de séjour mais aussi le cisaillement appliqué aux fibres [175]. Les fibres végétales sont aussi un atout contre l'usure des machines de transformation puisque ces dernières sont moins abrasives que les fibres de verre par exemple.

Suite à la réalisation d'un compound en extrusion, le procédé de moulage par injection permet de mettre en forme le composite attendu. Il s'agit d'introduire sous pression un volume déterminé de polymère à l'état fondu dans un moule à géométrie souhaitée, lui-même maintenu à une température donnée. La vis applique une pression de maintien durant un temps de maintien (inférieur ou égal au temps de refroidissement de la pièce) afin de parer au retrait volumique qui s'effectue naturellement lorsque les macromolécules se réorientent durant la cristallisation du polymère. L'ajout au polymère de fibres de renfort, notamment végétales, va permettre de diminuer le retrait volumique de la pièce produite (un retrait longitudinal de 0.35 % pour un composite PP contenant 20%-vol de fibres de lin a par exemple été mesuré contre 1.1 % pour le polymère vierge [178]) et va également avoir un impact sur la microstructure du composite. Il existe de nombreux paramètres pour le contrôle de la presse à injecter (notamment la vitesse d'injection, la pression de maintien et les températures de refroidissement et de mise en œuvre) pour obtenir une pièce sans défauts (porosités, retassures, aspect de surface) tout en maintenant une cadence de production suffisamment élevée.

b. Impact du procédé de mise en œuvre sur le renfort

Le contrôle de l'orientation des fibres au sein de la matrice est particulièrement difficile avec ce procédé de fabrication (le facteur d'orientation de fibres de verre suite à l'étape d'extrusion a été mesurée à 0.89 [179] contre 0.69 suite à l'injection [180]). Les fibres de renfort subissent par ailleurs l'effet « cœur-peau » qui désigne une orientation différentielle du renfort selon sa position dans l'éprouvette (**Figure 1. 22**). En effet, lors de l'injection le polymère subit un écoulement à gradient de viscosité, puisque toute la matière ne parvient pas en même temps en contact avec le moule dont la température est maintenue plusieurs

dizaines de degrés inférieures à celle de fusion du polymère (**Figure 1. 22**b). Ainsi, ce gradient d'écoulement impacte l'orientation des fibres, elles sont généralement parallèles au sens de l'écoulement en surface de l'éprouvette (peau) et orthogonales à celui-ci en son centre (cœur), ce qui est particulièrement marqué lorsqu'il s'agit de fibres de verre. Ce phénomène se produit également pour les fibres végétales, bien que la distinction cœur-peau soit moins visible du fait d'une plus grande hétérogénéité morphologique mais surtout de leur rigidité transversale moins importante qui se traduit par une tendance à la flexion lors de la mise en œuvre [181] (**Figure 1. 22**c et d). D'une manière générale, l'usage de moules à parois mince permettra de favoriser l'orientation des fibres en augmentant la proportion de matériau figé lors de son contact avec le moule au moment du remplissage, et donc d'augmenter la proportion de matériau orienté.

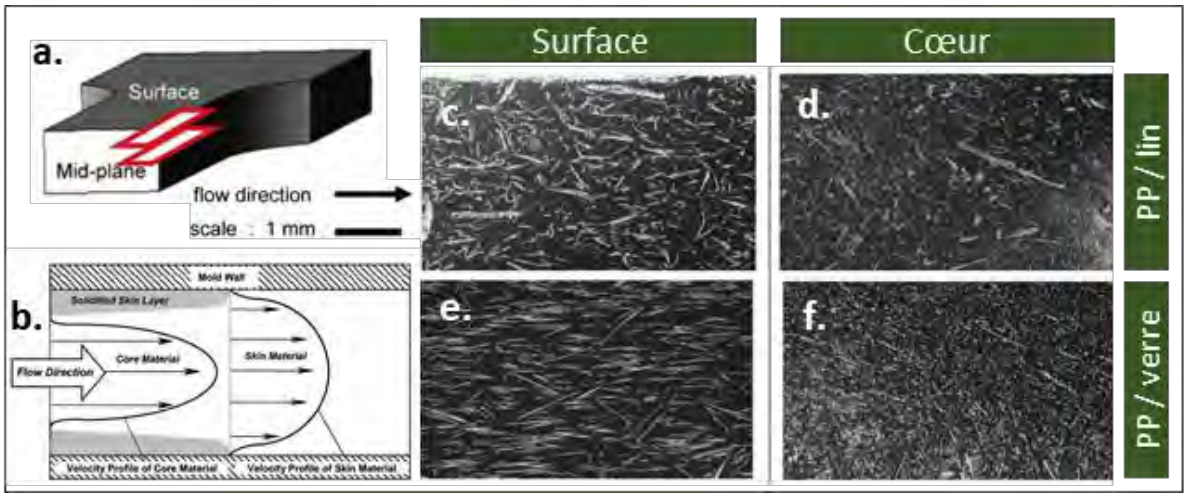


Figure 1. 22*. a. Représentation schématique d'une éprouvette injectée, b. Schéma de l'écoulement différentiel dans le matériau de peau et de cœur* [182]*, c et d. Orientation des fibres de lin dans un composite PP/lin à 13.2% en volume, e et f. Orientation des fibres de verre dans un composite PP/verre à 13.2 %-vol, c et e. Orientation des fibres de renfort en surface d'éprouvette, d et f. au cœur de l'éprouvette, images a, c-f : adaptées de* [178].

D'autres éléments morphologiques du renfort sont impactés lors du procédé de transformation, notamment le rapport d'aspect du matériau. La longueur peut par exemple être réduite de 77 % suite au procédé d'extrusion pour un matériau PP-lin, et de 9 % supplémentaires suite à l'étape d'injection pour des fibres de lin d'une longueur de 1.98 ± 0.18 mm initialement [178]. Cette réduction est moins drastique pour des fibres initialement moins longues, elles sont donc moins affectées par le procédé de mise en œuvre.

La longueur des fibres est également impactée par la répétition des procédés de mise en œuvre. Par exemple, en simulant un recyclage, Gourier *et al.* [183] ont montré que la longueur des fibres de lin atteint un palier aux alentours de 150 ± 50 µm au 3ème cycle de broyage/injection dans une matrice MAPP (21 %-vol de fibres). Ils ont également observé une concordance entre la longueur de fibres de lin suite à 7 cycles de recyclage, qui était de 61 ± 30 µm, et la longueur moyenne entre deux défauts successifs (kink-bands) observés par microscopie optique sur une fibre unitaire de lin, qui était de 59 ± 30 µm.

Contrairement aux fibres synthétiques, le rapport d'aspect des fibres végétales ne diminue pas de manière linéaire avec la réduction de la longueur de fibre, car la matière de renfort voit également son diamètre

diminuer avec le procédé de mise en œuvre. C'est particulièrement le cas des fibres de lin initialement présentes sous forme de fibres unitaires et de faisceaux. Les procédés de mise en œuvre sont suffisamment sévères pour induire la décohésion des faisceaux ; ainsi, la diminution du diamètre ayant lieu de manière simultanée avec la longueur du renfort, le rapport d'aspect est maintenu et décroit lentement au cours de multiples cycles d'injection. C'est un avantage majeur par rapport aux fibres synthétiques.

Souvent négligées lors de l'analyse morphologique des renforts, les fines, ou particules d'une longueur inférieure à 200 µm, possèdent une faible capacité de renforcement. Un composite PP-MAPP renforcé avec 34 %-vol de fines de lin (fibres de lin micronisées) apporte une amélioration de la résistance à rupture de +24 % par rapport à la matrice seule, contre +254 % pour un renfort avec 32 %-vol de fibres de lin de 1.8 mm de long [184]. Ces particules se trouvent initialement dans le matériau de renfort, à hauteur d'environ 35 %-nb (en nombre, nb) pour un lot de fibres de lin de 1.8 mm initialement, et atteignent un plateau à 90 %-nb dès le 4ème cycle d'injection [185]. Ainsi le procédé de mise en œuvre crée également des fines, notamment par un mécanisme de défibrillation, soit de fragmentation et de décohésion d'éléments fibreux dû à des interactions fibre-fibre, fibre-matrice ou fibre-fourreau durant le procédé de transformation [176]. Le Moigne *et al.* [186] ont montré une grande dépendance de la méthode d'analyse sur les propriétés morphologiques mesurées. Des mesures « à la main » (microscopie optique et mesures avec un pied à coulisse numérique) ont tendance à amplifier la dimension de fibres dû à la dépendance à l'opérateur comparativement à une méthode de détection et d'analyse de particules par logiciel. En effet, la longueur de 50 % des fibres de lin mesurées à la main était plus de deux fois plus grande que celle de ces mêmes fibres mesurées avec l'aide d'un logiciel. Ainsi, selon les méthodes d'analyse, la quantité de fines est largement sous-estimée.

c. Mise en œuvre et choix de la matrice

La préservation du renfort n'est pas l'unique élément restrictif. Le choix de la matrice se répercute sur l'élaboration du matériau composite, et son choix s'effectue selon certains paramètres décisifs tels que la viscosité, l'adhérence et le mouillage du renfort. Effectivement, les efforts de cisaillement induits lors du procédé de moulage par injection ne permettent pas l'utilisation de matrices à haute viscosité, surtout lorsque ces dernières sont ensuite renforcées par des fibres. Il est donc possible de faire varier deux paramètres lors de la formulation : la viscosité de la matrice ou la fraction volumique de renfort. Les propriétés thermiques et mécaniques d'un panel de matrices, présentées dans le **Tableau 1. 5**, mettent en lumière leur diversité de comportement. La contrainte à rupture est optimale pour des composites PP/lin à une fraction volumique de 33 %-vol [178], soit une fraction massique de 50 %-m, ce qui correspond généralement à la limite haute acceptée en injection [124]. Par ailleurs, la rigidité d'un composite PP/verre n'augmente plus au-delà de 65 %-m de renfort [187], traduisant une quantité minimum de matrice

nécessaire pour assurer le transfert de charges lié à des problématiques physiques de packing et de contact fibre-fibre.

Un second critère à prendre en considération pour la sélection des matrices thermoplastiques est leur température de fusion qui va déterminer la température de mise en œuvre. En effet, les fibres végétales y sont particulièrement sensibles et sont impactée dès 170 °C, ce qui se traduit par une chute dans leurs propriétés mécaniques, d'autant plus marquée que la température est élevée. Les deux paramètres du temps de séjour et de la température sont liés dans leurs conséquences, c'est pourquoi un équilibre entre les deux est nécessaire. Il est par exemple possible de diminuer le temps de séjour des fibres lors du procédé afin de les préserver. En effet, des fibres unitaires seules exposées à un environnement à 250 °C durant 8 minutes (équivalent au temps nécessaire à l'extrusion d'un compound et à l'injection d'un composite) subissent une baisse de respectivement -68 % et de -32 % concernant la contrainte à rupture et le module d'Young comparativement à des fibres vierges [188]. Les fibres perdent en fraction d'eau absorbée dès 60 °C, les cires les constituant (entre 1 à 6 % [169]) se dégradent dès 120 °C. La température de dégradation des polysaccharides pariétaux varie selon leur nature : les pectines, très hydrophiles, se décomposent vers 180 °C et les hémicelluloses dès 230 °C, alors que la cellulose se dégrade à partir de 325 °C. Le choix de la matrice dépend de l'utilisation visée, l'idéal pour les fibres de lin étant de ne pas dépasser 160 °C ou tout au plus 200 °C durant 5 minutes d'après Baley [153].

Tableau 1. 5. *Propriétés thermiques et mécaniques d'un panel de polymères* [189][190].

		Poly-(propylène), PP	Poly-(acide lactique), PLA	Poly-(hydroxy-alcanoate), PHA	Poly-(butylène succinate), PBS
Densité	*g/cm³*	0.91	1.24	1.23	1.26
Tg	*°C*	-10 - ?	55 - 65	5 - 10	-45 - -10
Tf	*°C*	155 - 165	173 - 178	170-180	90 - 120
MFI	*g/10 min*	20 - 44	5-10	5 - 10	20 - 34
Contrainte à rupture	*MPa*	24.4 ± 0.8	61.4 ± 0.8	38.6 ± 1.4	39.1 ± 0.5
Module d'élasticité	*GPa*	1.4 ± 0.2	3.8 ± 0.1	4.4 ± 0.3	0.75 ± 0.1
Déformation à rupture	*%*	4.3 ± 0.7	2.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1	14.7 ± 5.4

Le moulage par injection est majoritairement utilisé pour des résines thermoplastiques qui peuvent être classées en quatre catégories selon leur origine biosourcée ou non, et leur capacité à être biocomposté ou non. Les fibres végétales étant elles-mêmes biodégradables, leur incorporation avec une matrice qui l'est également est un réel atout pour l'impact environnemental de leur fin de vie en particulier. Bien que le panel de matrices utilisées s'élargisse, le polymère le plus couramment utilisé dans l'injection est le polypropylène (PP) pour son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et ses bonnes propriétés mécaniques.

Au niveau académique, ceci permet d'obtenir une base de données particulièrement fournie selon la diversité de matériaux de renfort disponibles.

3.3. Propriétés mécaniques des composites

Les propriétés mécaniques obtenues en traction longitudinale varient selon la nature et la longueur initiale de fibres utilisées, mais également selon la fraction volumique de fibre ou la matrice employée, et un aperçu du potentiel de renfort de différentes matières végétales dans une matrice PP est donné dans la **Figure 1. 23**. Les fibres de jute et de sisal permettent d'obtenir des contrainte à rupture élevées (supérieures à 35 MPa) due à leur mode d'endommagement durant le procédé de mise en œuvre (les faisceaux de fibres étant très cohésifs) [181], et les fibres de lin apportent un bon compromis entre rigidité et résistance. D'autres matériaux lignocellulosiques, tels que les balles de riz ou la bagasse, apportent une amélioration de la contrainte à rupture, mais avec un effet rigidifiant limité (inférieur à 2 GPa). La différence de composition biochimique (particulièrement la quantité de cellulose du renfort, *cf*. **Tableau 1. 4**) mais également sa structure, la quantité de compatibilisant dans la matrice, la morphologie du renfort initial, etc., sont autant de paramètres impactant les mécanismes de dégradation du renfort lors de l'injection, et donc l'efficacité du transfert de charges.

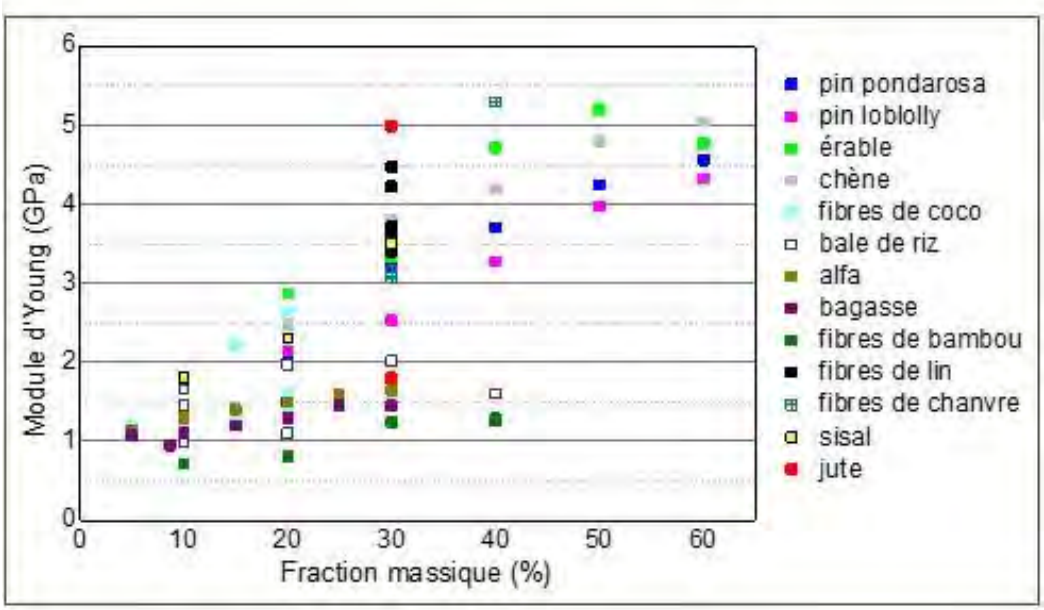


Figure 1. 23. *Évolution du module d'Young de matériaux composites avec un panel de renforts végétaux et une matrice en PP ou MAPP. Différentes fractions massiques sont comparées* [191][166][192][167] [164][193][194][16][177][195].

Lors de la traction d'un composite dans la direction parallèle à celle des fibres, les efforts sont transmis par cisaillement à l'interface fibre-matrice et sont considérés comme nuls aux extrémités de la fibre pour atteindre leur maximum au milieu de sa longueur. Il existe, pour chaque association matrice-renfort, une longueur critique de fibre en deçà de laquelle le transfert d'effort n'est pas effectif [196]. Cette longueur

critique dépend de la contrainte de cisaillement interfaciale τ_i entre matrice et renfort, qui peut être mesurée par des essais de déchaussement de fibres unitaires ou de déchaussement de microgouttes [197]. La longueur critique calculée dépend beaucoup de la méthode employée pour mesurer la contrainte interfaciale [197][198], mais a été estimée à 418 µm pour un composite injecté lin-PA11 [183]. Ainsi l'efficacité du transfert de charges dépend du rapport d'aspect (L/D) des éléments de renfort, c'est-à-dire du rapport entre leur longueur et leur diamètre. Or celui-ci varie avec le procédé utilisé, comme vu précédemment.

Par ailleurs, la fraction volumique implique une augmentation de la rigidité du matériau composite, comme le montrent les différentes fibres de renfort de la **Figure 1. 24**a. Le module d'élasticité augmente effectivement de manière linéaire avec le taux de fibres, alors que la contrainte à rupture atteint un maximum à une fraction volumique qui dépend de la nature du renfort. Par exemple, un composite injecté de poly-(propylène) (PP) contenant 4 %-m de PP greffé à l'anhydre maléique et renforcé par des fibres de lin d'une longueur initiale de 2 mm atteignent une contrainte à rupture maximale pour une fraction volumique de renfort de 33 %-vol [178] (**Figure 1. 24**b). Comme décrit précédemment (*cf.* section 3.2.c), au-delà d'une certaine fraction volumique apparaissent des soucis d'imprégnation de la matrice et donc un mauvais transfert de charge.

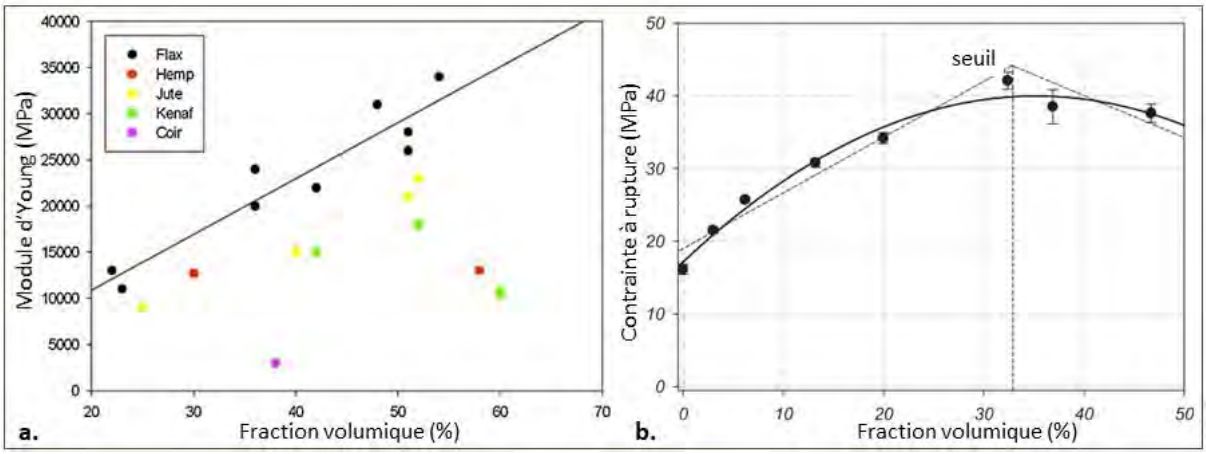


Figure 1. 24. *Effet de la fraction volumique a. sur le module d'Young d'un composite PP renforcé avec des fibres végétales de nature différente* [96]*, et b. sur la contrainte à rupture d'un composite PP-lin* [178].

Or l'efficacité de transfert de charges au sein du matériau dépend également de l'adhérence entre la matrice et le renfort. La qualité de l'interface fibre-matrice est effectivement déterminante pour les propriétés mécaniques du composite final. L'ajout d'un compatibilisant, tel que l'anhydre maléique qui peut être greffé sur du poly-(propylène) (MAPP), permet de créer des liaisons covalentes entres les groupes hydroxyles des fibres végétales et les groupements anhydres maléiques du polymère. Arbelaiz *et al.* [199] ont montré qu'il existe un taux de MAPP optimal aux alentours de 5 %-m où les propriétés mécaniques du composite lin/MAPP atteignent un plateau, ce qui correspond également à un compromis entre performances mécaniques et coût du produit. Néanmoins les résultats dépendent du taux de greffage du

compatibilisant, de la masse molaire du polymère et du procédé de mise en œuvre qui peut modifier la tension de surface de la matrice [200]. Par ailleurs, le MAPP a également un coût supérieur à celui du PP qui peut être un frein à son usage. La contrainte de cisaillement interfaciale du lin avec du PP a été mesurée entre 4 et 13 MPa par la méthode de fragmentation, contre entre 9 et 16 MPa avec du MAPP dans la revue de Graupner *et al.* [201]. Il existe d'autres méthodes de compatibilisation, par exemple par fonctionnalisation, par traitement chimique des fibres, ou par traitement plasma, pour lesquels davantage d'informations peuvent être trouvées dans les travaux suivants [202]–[207].

3.4. Perspectives du marché des biocomposites transformés par injection

Le secteur des matériaux composites représente un chiffre d'affaire (CA) de 73 Mdrs d'euros en 2019 à l'échelle mondiale pour un volume de 11.7 Mt, dont 25 % est produit par l'Europe, le Moyen-Orient et l'Afrique (EMOA) [157]. En France, le secteur de la plasturgie et des composites représente 32 Mdrs d'euros de CA en 2018 pour les principaux secteurs d'application que sont l'emballage, le bâtiment et travaux publics ainsi que le transport, à respectivement 19 %, 17 % et 14 % du CA [208].

Tout procédé de mise en œuvre confondu, les matrices les plus utilisées sont les thermodurcissables, à 61% en masse ; mais les résines thermoplastiques, qui ont fait leur apparition dans les années 1980, ont connu en essor considérable dans les années 1990 pour passer de 10 % à 29 % des matrices employées dans les années 2000 [157]. Côté renfort, les fibres les plus employées en 2019 sont les fibres de verre, à hauteur de 87 % du tonnage de composite produit, secondées par les fibres naturelles à 11% [157]. Les fibres de carbone ne représentent qu'1 % des utilisations dans les matériaux composites mais sont destinées à des applications à haute valeur ajoutée, notamment dans l'aéronautique.

L'utilisation de fibres végétales comme renfort de matériaux composites structuraux peut être datée au XXème siècle, avec par exemple les travaux de développement du matériau « Gordon-Aerolite » par Norman De Bruyne dans les années 1930 avec des fils de lin imprégnés par une résine phénolique [209]. Un autre exemple est l'utilisation de fibres de coton et de résine phénolique pour la construction de la structure monocoque de l'automobile Trabant en 1958 [210]. L'utilisation contemporaine des fibres végétales a lieu dans les années 1980, notamment dans le secteur des composites bois-plastique [210].

Dans les années 2000 les fibres végétales atteignent le marché de l'automobile [2], et leur développement est dû au gain de masse qu'elles apportent mais aussi à leur bilan environnemental généralement favorable. Le second secteur d'application après l'automobile est la construction, avec des applications telles que les terrasses, le bardage ou les clôtures. L'utilisation de fibres végétales en tant que renfort (mais également pour la synthèse de résines biosourcées) est en croissance car les matériaux végétaux représentent une voix de développement pour l'industrie en accord avec les préoccupations environnementales actuelles.

L'analyse des thématiques tendances lors de grands salons du domaine a effectivement montré un intérêt particulier pour les axes stratégiques comme le développement de l'économie locale ou l'utilisation de matrices et de fibres biosourcées [157].

Dans une démarche d'écoconception, la fin de vie du produit est un point crucial à prendre en considération. Pour les matériaux composites, il existe 4 catégories de recyclage [211]: *(i)* primaire, où les déchets sont transformés afin d'obtenir un produit aux propriétés mécaniques qui soient comparables, *(ii)* secondaire, où les produits recyclés ont des propriétés mécaniques inférieures aux produits d'origine, *(iii)* tertiaire, dont l'objectif est de récupérer le matériau sous forme de monomères, de carburant ou d'alimentation animale, et enfin *(iv)* quaternaire, où le dernier recours est de récupérer l'énergie emmagasinée dans le matériau. Les directives Européennes sur l'automobile sont de plus en plus complètes et demandent aux industriels d'être responsables de la fin de vie des véhicules qu'ils produisent. Bien que les recyclages primaire et secondaire soient une option de choix [211], leur application se complique lorsqu'il s'agit de pièces complexes et difficiles à trier ou à déconstruire sans un dispositif spécifiquement adapté, ou dont les propriétés mécaniques diminuent progressivement avec les cycles de mise en œuvre. Dans ce contexte il est nécessaire de penser la fin de vie dès la phase de conception et de privilégier l'usage de constituants locaux, avec un bon comportement au recyclage mais présentant aussi des capacités de renforts intéressantes et une bonne disponibilité. Nous verrons plus loin dans ce manuscrit qu'un certain nombre de co-produits de la filière lin possèdent un potentiel intéressant pour répondre à ces attentes.

CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES

1. Matériaux employés – *Partie 1*

1.1. Étude du xylème de lin

Des tiges de lin (*Linum Usitatissimum L.*) de la variété Aramis, fournies par Van Robaeys Frères (France) et cultivées dans la Somme en 2018 avec une densité de semis de 1750 graines/m² ont été arrachées à maturité des fibres (soit environ 120 jours après semis). Ces tiges ont été séchées à l'air libre et n'ont pas subi de rouissage. Des échantillons ont été collectés le long de la longueur technique de la tige, définie comme la longueur comprise entre le cotylédon et les premières ramifications pour les capsules de graines [212][8]. Cette longueur technique a été divisée en 3 parties égales, et ces sections ont été coupées de manière symétrique de chaque côté afin d'obtenir trois segments de 20 cm de long, nommés C1, C2 et C3 respectivement pour la section basale, du milieu, et supérieure de la tige, comme le montre la **Figure 2. 1**a. Pour ces segments, les fibres périphloémiennes et les tissus les entourant ont été retirés avec attention (**Figure 2. 1**b), d'abord par pelage manuel puis par ponçage léger autour des sections de tige avec un papier de verre d'un grain de 2400 afin de garder le xylème intact. Chacun de ces trois segments a permis de réaliser des essais de flexion 3 points (section 3.1.d) et le centre de chaque segment a été observé par microscope électronique à balayage (MEB, décrit dans la section 2.b). Deux points supplémentaires ont été étudiés au MEB : C0 et C4, étant situés respectivement à la base et au sommet de la longueur technique. C0 est effectivement environ 10 cm sous C1, et C4 environ 10 cm au-dessus de C3.

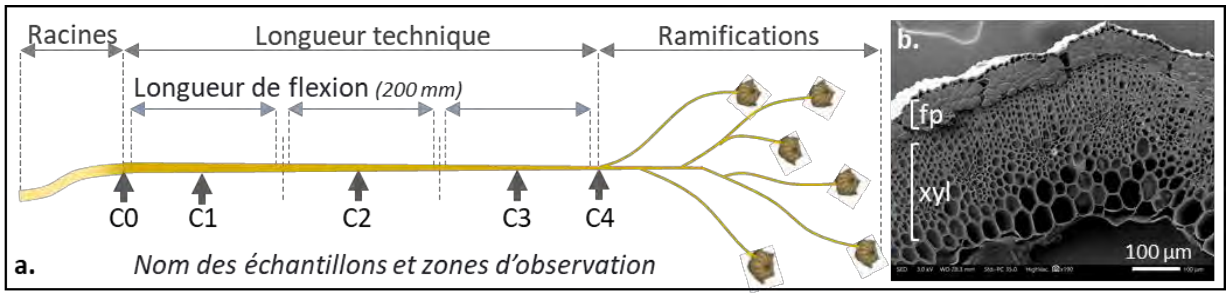


Figure 2. 1. *a. Préparation des échantillons de xylème le long d'une tige de lin avec C0 à C4 représentant les 5 points d'intérêt. Les flèches grises représentent l'endroit de découpe au vibratome. Schéma adapté de* [47]*, b. Image MEB d'une coupe transversale d'une tige de lin montrant la présence de fibres périphloémiennes (fp) autour du xylème (xyl).*

1.2. Renforcement de polymères

a. Anas de lin

Les anas de lin ont été utilisés comme renfort de composites injectés et ont été fournis par Van Robaeys Frères (France). Provenant du teillage de l'année de récolte 2018, ces anas représentent un mélange de variétés et de lots de lin cultivé cette année-là. Il est difficilement possible de récupérer des anas sous les

lignes de teillage pour un lot de lin spécifique, et par ailleurs, ceci permet plus de représentativité des anas industriels tels qu'ils sont obtenus suite au procédé de teillage.

Ces anas ont été fragmentés avec un broyeur à couteaux de laboratoire (Retsch Mühle, Allemagne) avec une grille de broyage de 500 µm et ont été étuvés plus de 8h à 80 °C. Pour une partie de l'étude, les anas ont été tamisés en utilisant une colonne vibrante avec différents tamis de maille carrée de 630, 400, 315, 100, 50 µm et un fond de tamis (**Figure 2. 3**). Dans l'étude de l'influence de la nature des matrices polymère, seule la fraction de particules provenant des tamis entre 400 et 630 µm a été utilisée. Suite au tamisage, c'est effectivement dans cette fraction que l'on trouve une majorité de particules de dimension suffisamment importantes pour y observer la structure poreuse du xylème de lin (notamment des éléments de vaisseaux ou de trachéides) qui est relativement bien conservée, comme le montre la **Figure 2. 2**.

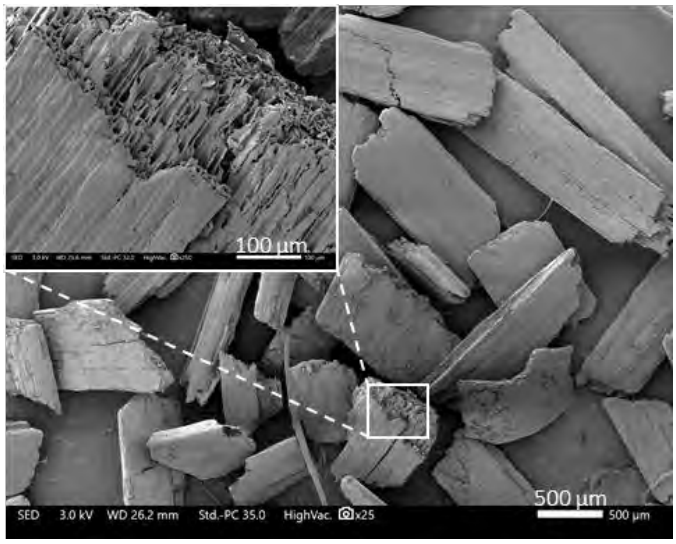


Figure 2. 2*. Aspect visuel des particules d'anas suite à l'étape de broyage et de tamisage (particules comprises entre les tamis de 400 et 630 µm).*

Une étude complémentaire a été effectuée afin d'évaluer l'impact de la granulométrie des anas sur leurs propriétés intrinsèques mais également sur les propriétés mécaniques de composites injectés. Deux lots d'anas fragmentés avec le broyeur à couteaux de laboratoire (Retsch Mühle, Allemagne) ont été réalisés avec une grille de broyage de 500 ou de 250 µm (**Figure 2. 3**). Une partie des anas obtenus avec le broyeur à couteaux doté de la grille de 250 µm a été soumise à une fragmentation supplémentaire par broyage à billes d'attrition, particulièrement adaptée à l'obtention de granulométrie plus fine [61] (**Figure 2. 3**). Un prototype de laboratoire composé d'une chambre de broyage de 3 L dans laquelle 175 g d'anas ont été introduits avec 7.5 kg de billes d'acier (6 mm de diamètre) a été mise en mouvement par un rotor à 300 t/min. La durée de broyage (100 min) a été déterminée pour qu'au moins 90 % des particules micronisées aient un diamètre inférieur à 50 µm. Ces différents lots d'anas de lin ont tous été placés en étuve au moins 12h à 80 °C avant toute étape d'analyse supplémentaire.

b. Fibres de lin

Les fibres de lin utilisées sont de la variété Alizée, et ont été cultivées en 2017 en Normandie. Les tiges de lin ont été arrachées puis rouies en champs durant 6 semaines et enfin teillées puis peignées. Elles ont ensuite été coupées industriellement par un système automatisé à guillotine aux longueurs cibles de 1, 2 et 4 mm de long, et ces lots ont été nommés respectivement FF1, FF2 et FF4 (**Figure 2. 3**). Le terme « fibre » peut désigner à la fois les fibres élémentaires et les faisceaux de fibre, puisque les deux sont présents dans les lots étudiés ; dans le cas contraire, une distinction sera effectuée en spécifiant « fibres élémentaires » ou « faisceaux ».

c. Poussières de lin

Des poussières issues des procédés de teillage et de cardage ont été fournies par l'entreprise Van Robaeys Frères (France). Les poussières de teillage (SD) ont été récupérées des condenseurs du système d'aspiration d'air, en particulier au niveau de l'atelier de déroulage des balles de lin rouies en début de ligne de teillage, ainsi que le long des différentes étapes du teillage (broyage, battage, etc.). De manière similaire, les poussières issues de l'atelier de carderie (CD) ont été obtenues au cours de la première étape du procédé d'affinage des étoupes [85], c'est-à-dire au cardage. La **Figure 2. 3** permet de résumer les différents lots obtenus et leurs noms associés. Les poussières de teillage (SD) et de cardage (CD) ont été tamisées par le biais d'une colonne vibrante et de 5 tamis de maille carrée, d'une taille de 500, 250, 180, 125 et 90 µm, puis d'un tamis de fond.

d. Farine de bois

Un échantillon supplémentaire de farine de bois a été étudié pour des raisons de comparaison puisque cette matière est couramment utilisée dans l'industrie des composites bois-plastique (decking, wood plastic composites, WPC). Cet échantillon est constitué d'un mélange de copeaux non-traités de *pinus pinaster* et de *picea sitchensis* provenant des résidus d'une scierie. Ainsi l'historique précis et la composition exacte du lot ne sont pas connus. Cette matière industrielle a ensuite été séchée, puis broyée par un broyage à marteaux avec une grille de 1 mm. Un tamis de 800 µm a été utilisé pour trier la matière en sortie de procédé, et seules ces particules ont été étudiées.

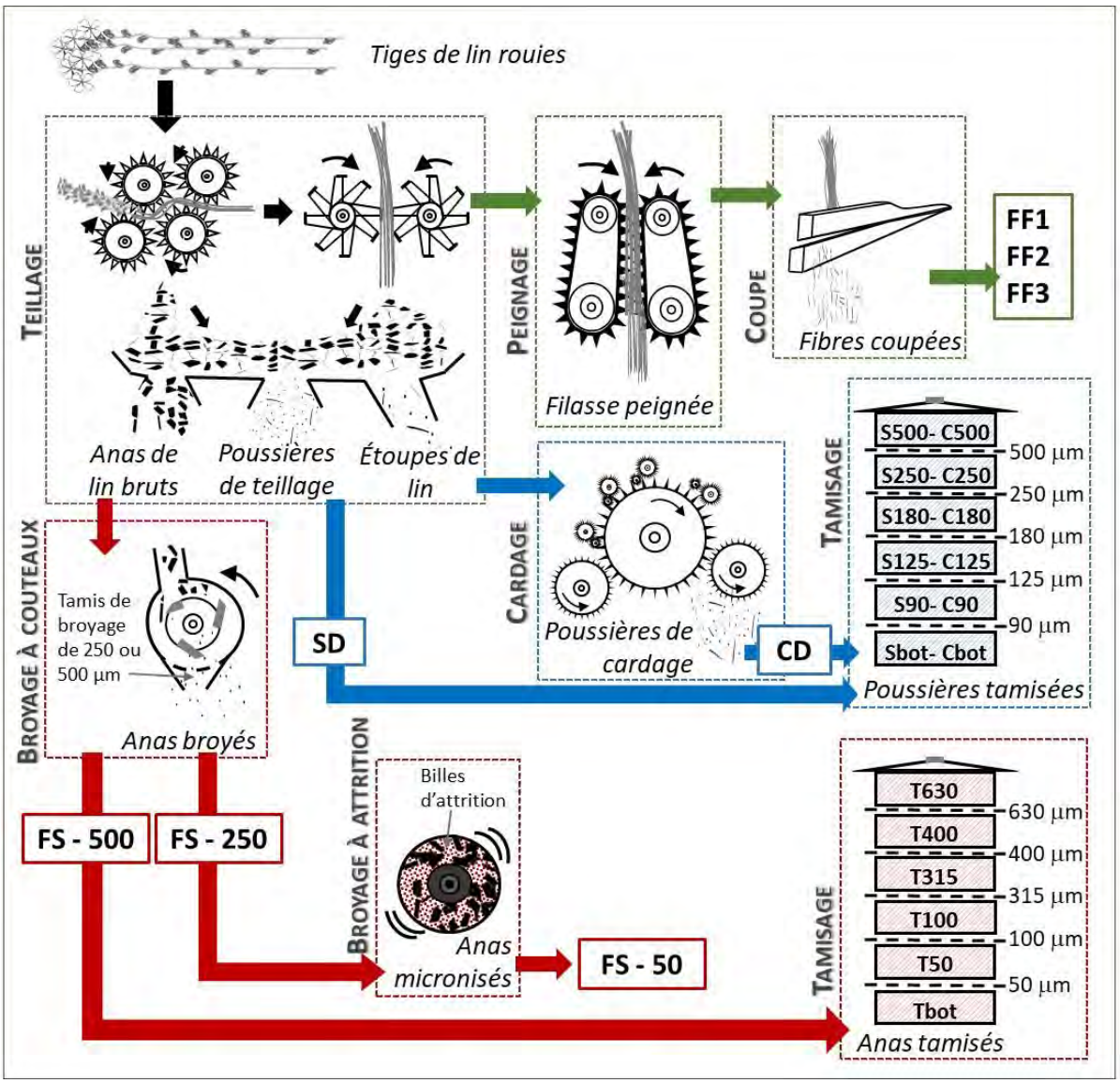


Figure 2. 3. *Récapitulatif des échantillons issus du lin employés et des procédés d'obtention liés.*

1.3. Polymères pour la matrice des matériaux composites

Pour la mise en œuvre des composites par injection, plusieurs matrices ont été étudiées en fonction de leur nature biosourcée et biodégradable ou non, mais également puisqu'elles présentent un vaste panel de comportements mécaniques ; leurs propriétés générales sont données dans le **Tableau 2. 1**.

Tableau 2. 1. *Propriétés générales des polymères utilisés comme matrice pour les composites injectés (données issues des fiches techniques fournisseurs).*

Polymère	Fournisseur	Référence	Densité *(g/cm³)*	MFI *(g/10 min)*	Tg *(°C)*	Tf *(°C)*
PP	Total Petrochemicals	*PPC 10642*	0.94	44 (230°C, 2.16 kg)	-45 - 10	150-160
MAPP	Arkema	*Orevac CA 100*	0.905	10 (190°C, 0.325 kg)	-	167
PHA	Natureplast	*PHI002*	1.23	5-10 (190°C, 2.16 kg)	5-10	170-176
PBS	Natureplast	*PBI003*	1.26	20 (190 °C, 2.16 kg)	90	115
PLA	NatureWorks	*PLA3001D*	1.24	22 (210°C, 2.16 kg)	55-62	145-160

Tout d'abord, le poly-(propylène) (PP) a été employé bien qu'il ne soit ni biosourcé ni biodégradable mais puisqu'il représente un polymère de référence pour le procédé de moulage par injection, et qu'il existe une base de données conséquente dans la littérature avec différentes fibres végétales. Le poly-(lactide) (PLA) a ensuite été sélectionné pour sa disponibilité commerciale bien qu'il ne se dégrade qu'en compost industriel (norme 13432) ; le poly-(butylène-succinate) (PBS) présente des propriétés mécaniques comparables à celles du polypropylène tout en se dégradant en compost industriel et en sol [213]; et enfin le poly-(hydroxy alcanoate) (PHA) fut sélectionné pour sa bonne dégradabilité dans ces deux environnements mais également en milieu marin. Il s'agit plus précisément d'un PHBV (poly-(3-hydroxy butirate-3 hydroxy valérate) avec une teneur de 5 %-m d'hydroxy valérate [214]), soit d'un PHA à chaines courtes.

Les polymères sélectionnés présentent également des propriétés mécaniques variées, avec notamment une déformation à rupture élevée (supérieure à 10 % pour le PP et le PBS) ou faible (aux alentours de 3 % pour le PHA et le PLA). La contrainte à rupture du PHA et du PBS est comparable, à approximativement 39 MPa, alors qu'elle est supérieure à 61 MPa pour le PLA ; enfin, le module d'Young du PLA et du PHA est semblable (compris entre 3.8 et 4.4 GPa) alors que celui du PBS est très faible (inférieur à 1 GPa).

Dans le cas des matériaux mis en œuvre avec du poly-(propylène), un compatibilisant de PP greffé à l'anhydre maléique (MAPP) a été ajouté à la formulation. En effet, les fibres végétales présentent de nombreux sites hydroxyles de par les polysaccharides qui les constituent, un compatibilisant de nature amphiphile permet au polymère de créer des liaisons covalentes avec ces groupes en surface des fibres [215]. Le MAPP a été ajouté à hauteur de 4 %-m à la formulation puisque des études précédentes ont montré que cette proportion représentait un bon compromis entre amélioration d'adhérence et coût du polymère [195].

2. Méthodes de mise en œuvre des matériaux composites et caractérisation mécanique – *Partie 1*

a. Mise en œuvre des composites par moulage par injection

Les matériaux de renfort et la matrice PP-MAPP ont été mis à l'étuve à 60 °C durant au moins 12h avant la mise en œuvre des composites. Pour l'étude de l'influence du broyage sur les propriétés des anas, le mélange a ensuite été pré-compoundé avec une extrudeuse mono-vis (EMV) (Fairex, Angleterre) à 190 °C avec une vitesse de rotation de 25 t/min. La longueur et le diamètre de la vis étaient de respectivement 600 et 20 mm, engendrant un rapport d'aspect de 30. Suite aux étapes de granulation et d'étuvage (dans les mêmes conditions que précédemment), le matériau a subi une seconde étape d'extrusion bi-vis (EBV) corotative grâce à une extrudeuse TSA (Italie) avec un diamètre de vis de 40 mm et un L/D de 40. Un profil de température a été imposé allant de 180 °C à 190 °C avec une température de filière maintenue à 180 °C,

la vitesse de rotation des vis a été fixée à 300 t/min. Le matériau a de nouveau été granulé et étuvé, puis des éprouvettes normalisées de type 1B selon la norme ISO 527-2 ont été obtenues (**Figure 2. 4**) avec une presse à injecter (INJ) Battenfeld (Autriche), pour une température de fourreau et de moule constante à respectivement 190 °C et 30 °C.

Pour les études suivantes (étude de la nature du renfort ou de la matrice), l'extrusion mono-vis n'a pas été utilisée, seules les principales étapes d'extrusion bi-vis et d'injection ont été effectuées. Les propriétés mécaniques des éprouvettes obtenues n'étant pas significativement différentes, il est considéré que cette deuxième méthode de mise en œuvre permet d'éviter une étape d'endommagement aux fibres, elle permet également un gain de temps et davantage de simplicité. Le **Tableau 2. 2** présente un récapitulatif des noms des échantillons injectés, des proportions massiques de renfort associées ainsi que des procédés de mise en œuvre suivis pour leur obtention.

Tableau 2. 2. *Récapitulatif des noms des matériaux composites créés, des constituants et des modes d'obtention associés. Les abréviations des renforts sont définies en accord avec la figure 2.3. EMV : extrusion mono-vis, EBV : extrusion bi-vis, INJ : injection. PP* : la matrice poly-(propylène) a été utilisée en permanence avec 4%-m de MAPP. ** : ne concerne que les étapes d'extrusion bi-vis.*

Nom échantillon	Renfort	Fraction massique *(%)*	Matrice	Mode d'obtention	Température d'étuvage *(°C)*	Vitesse de rotation** *(t/min)*	Température d'injection** *(°C)*
PP-MAPP	-	-	PP*	EMV – EBV – INJ	60	300	190
PP-FF1	FF 1	30	PP*	EMV – EBV – INJ	60	300	190
PP-FS500	FS-500	10-40	PP*	EMV – EBV – INJ	60	300	190
PP-FS250	FS-250	30	PP*	EMV – EBV – INJ	60	300	190
PP-FS50	FS-50	30	PP*	EMV – EBV – INJ	60	300	190
PP-FF1+FS500	FF 1 + FS 500	30	PP*	EMV – EBV - INJ	60	300	190
PP-SD	SD	30	PP*	EMV – INJ	60	300	190
PP-CD	CD	30	PP*	EMV – INJ	60	300	190
PP-WF	WF	30	PP*	EMV – EBV – NJ	60	300	190
PP-T400	T400	30	PP*	EBV – INJ	60	300	190
PLA	-	-	PLA	EBV – INJ	50	250	200
PLA-T400	T400	30	PLA	EBV – INJ	50	250	200
PHA	-	-	PHA	EBV – INJ	60	200	176
PHA-T400	T400	30	PHA	EBV – INJ	60	200	176
PBS	-	-	PBS	EBV – INJ	60	250	130
PBS-T400	T400	30	PBS	EBV – INJ	60	250	130

b. Extraction des renforts des matériaux composites

Dans le but d'analyser la morphologie des renforts utilisés dans les matériaux composites à matrice poly-(propylène) suite au procédé de mise en œuvre, une étape d'extraction est nécessaire. Les échantillons de composites ont été placés dans un bain de o-xylène (Fisher Scientifique, France) maintenu sous reflux à 150 °C durant 3 jours. Les particules extraites ont été rincées au o-xylène à 150 °C puis à l'acétone, avant d'être

séchées une nuit à l'étuve à 60 °C préalablement à la mesure de leurs caractéristiques morphologiques (section 3.2.f).

c. Essais de traction des composites injectés

Un minimum de 5 éprouvettes normées obtenues suite à l'injection (**Figure 2. 4**) a été soumis à un essai de traction suivant la norme ISO 527 sur une machine de traction MTS Synergie 1000RT (MTS Systems Corporation, France) dans un environnement contrôlé (température de 23 ± 2 °C et humidité relative (HR) de 50 ± 5 %). Elles ont préalablement été conditionnées au moins 24h dans les conditions d'essais. La vitesse de sollicitation était de 1 mm/min et la longueur de jauge de 25 mm correspondant à celle de l'extensomètre utilisé pour suivre précisément la déformation de l'éprouvette. Une cellule de force de 10 kN a été employée pour mesurer la force appliquée sur les échantillons.

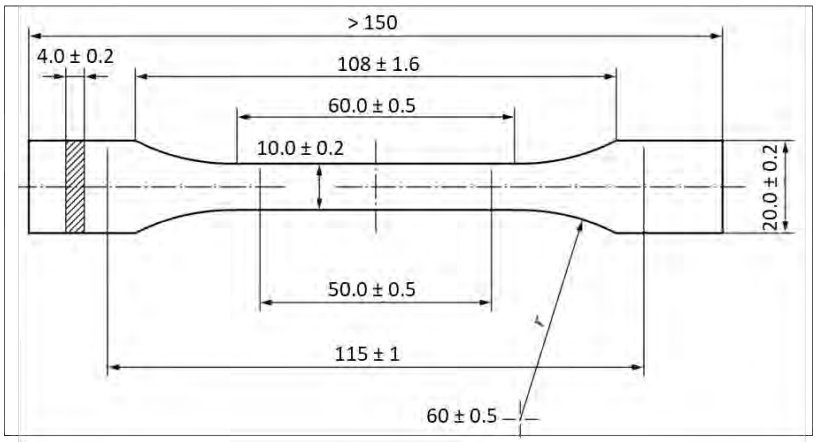


***Figure 2. 4**. Dimensions d'une éprouvette normalisée de type 1B selon la norme ISO 527-2.*

3. Méthodes de caractérisation – *Partie 1*

3.1. Étude du xylème de lin

a. Observations par nanotomographie

Dans l'objectif d'observer l'organisation des tissus internes du lin, une portion de tige de lin a été scannée avec une taille de voxel de 50 nm^3 avec un nanotomographe EasyTom XL 150/160 fabriqué par RX-solutions (Annecy, France). Un tube de nano-focalisation avec un filament d'émission de rayons X LaB6 a été utilisé avec un voltage de 100 kV et un courant de 175 µA. Un détecteur CDD de 2004 x 1336 px a été sélectionné et un total de 1568 radiographies a été obtenu, chacune avec une durée d'exposition de 2 secondes et une moyenne de 5 images. La reconstruction d'image a été réalisée avec le logiciel XAct®. En compilant les images 2D obtenues après reconstruction, le volume de l'échantillon 3D a été obtenu en utilisant Avizo

2019.2 (Thermo Schientific™). Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de CentraleSupelec de l'Université Paris-Saclay.

b. Microscope à force atomique (AFM)

Des mesures du module d'indentation du xylème de lin ont été effectuées par microscopie à force atomique (AFM). Un échantillon long de 1 cm a été découpé au milieu d'une tige de lin de variété Eden, arrachée à maturité des fibres. Le protocole de fixation est décrit directement dans la référence [47] ; des coupes transversales des échantillons ont été obtenues par un ultramicrotome (Leica Ultracut R) équipé avec des couteaux en diamant.

Un instrument d'AFM multimode (Bruker Corporation, USA) avec le mode d'imagerie par « Peak-Force Nanomechanical Mapping » (Bruker, USA) a été utilisé pour la mesure du module d'indentation des cellules du xylème. Une pointe spécifique, ayant une constante de raideur de 139 N/m, un rayon de pointe entre 15 et 35 nm, une fréquence de scan de 8 µm/s, et une charge maximale de 200 N a été utilisée pour les mesures. La calibration de la pointe et du cantilever de la sonde a été décrite par Arnould *et al*. [87]. Pour contrôler les mesures d'AFM, le module de rigidité de plusieurs localisations dans l'épaisseur de paroi de la paroi S2 de xylème, mais aussi de la résine d'inclusion des échantillons ont été mesurés.

c. Analyse d'image des tissus internes du lin

La structure interne du xylème a été évaluée par analyse d'image à partir des coupes de sections transversales du xylème au centre des sections de tige C1, C2 et C3 (**Figure 2. 1**a). Afin d'obtenir des images de haute qualité, les tiges ont été enrobées dans une solution aqueuse contenant 5 %-m d'agarose (Euromedex, France) et la coupe transversale a été réalisée grâce à un vibratome Leica VT1000 (Leica Biosystems, Allemagne) avec des épaisseurs de coupe de 50 à 150 µm. Ces dernières ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant l'appareil Jeol JSM 6460LV (France). Une étape préalable de métallisation des échantillons à l'or (métalliseur Edwards) a été effectuée.

Les images MEB ainsi obtenues ont ensuite été éditées manuellement afin d'obtenir une image en deux dimensions. Cette étape était nécessaire pour analyser uniquement les parois végétales sans artifice dans le traitement d'image dû à la profondeur des coupes transversales. Le logiciel ImageJ® a été utilisé en combinaison avec Matlab pour mesurer l'épaisseur des parois, ainsi que la surface des cellules selon leur position normalisée dans les tissus internes, d, obtenue grâce à l'équation 2.1 :

$$d = \frac{r_x - r_i}{r_e - r_i} \qquad \textit{Eq. 2. 1}$$

Avec r_x le centre de la cellule, r_i et r_e les rayons respectivement intérieures et extérieures des tissus internes tels que représentés dans la **Figure 2. 5**.

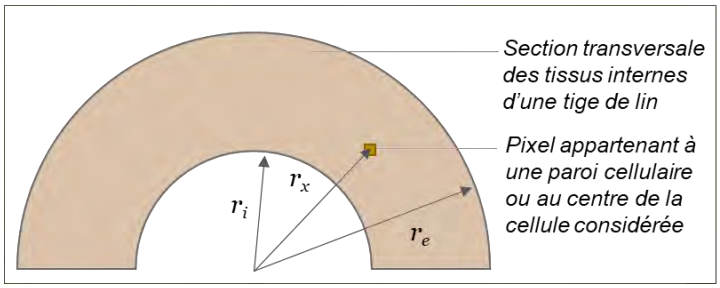


***Figure 2. 5**. Schéma représentant la position normalisée d'une cellule ou d'une paroi dans la section transversale des tissus internes d'une tige de lin.*

d. Essais de flexion 3 points sur les tissus internes des tiges de lin

Les propriétés mécaniques des tissus internes selon leur position dans une tige de lin ont été évaluées par des essais de flexion 3 points. Chacune des trois sections de tiges pelées décrites dans la partie 1.1 a été testée dans des conditions environnementales contrôlées (23 ± 2 °C et 50 ± 5 % d'humidité relative) sur une machine de traction universelle MTS Synergie 1000RT (MTS Systems Corporation, France) avec une cellule de charge de 50 N et en 10 répétitions. Une enclume de chargement arrondie a été utilisée avec un rayon de 5 mm pour éviter toute ovalisation des échantillons. Afin de minimiser la contribution des efforts tranchants, un ratio longueur de flexion sur diamètre d'échantillon suffisamment élevé est nécessaire [216], la longueur de flexion correspondant à la distance entre les deux supports de flexion. Une longueur de 180 mm a été choisie à partir des résultats d'une étude précédente [217], ce qui représente un ratio longueur de flexion sur diamètre d'échantillon d'environ 80 dans le cas d'une tige de lin. La vitesse de déplacement a été fixée à 0.1 mm/s jusqu'à ce que la déformation longitudinale des faces externes de la tige atteigne 5 %, permettant de se situer dans un domaine des petits déplacements et d'étudier le matériau dans une zone de comportement linéaire.

Le diamètre des tissus internes a été mesuré par microscopie optique après la découpe de la tige en son centre en s'assurant de ne pas déformer sa section. Les essais de flexion ont été effectués sur les tissus internes des tiges de lin, dont le xylème secondaire représente le constituant principal. Ce dernier est constitué de cellules creuses ayant un lumen important, ainsi la rigidité apparente des tissus internes a été obtenue en considérant la tige comme une poutre d'une section transversale circulaire composée d'un tissu interne homogène. Puisque les effets de cisaillement, d'ovalisation et que les efforts de compression aux points de chargement peuvent être négligés, le déplacement y au milieu de la section peut être donné selon la théorie des poutres par l'équation 2.2 :

$$y = \frac{4}{3} * \frac{F * L^3}{\pi D^4 * E} \qquad \textit{Eq. 2. 2}$$

Avec F la force appliquée à l'échantillon, L la longueur de flexion, D le diamètre des tissus internes de la tige et E le module de flexion.

3.2. Étude des renforts de matériaux composites

a. Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Différents matériaux (sections de tige, renforts de matériaux composites) ont été observés par microscopie électronique à balayage en utilisant l'appareil Jeol JSM 6460LV (France). Chaque matériau a été métallisé à l'or en amont des observations (métalliseur Edwards), soit directement, soit suite à l'enrobage dans une matrice époxy suivi de son polissage. Plusieurs grossissements ont été utilisés pour les observations.
Une analyse élémentaire a été réalisée grâce à un système d'analyse d'énergie dispersive de rayons X (EDS) pour des échantillons de poussières de lin tamisées avec une station Jeol SSD JED-2300 (France) adaptée au MEB. Le voltage d'accélération était de 5 kV.

b. Mesures de densité au pycnomètre hélium

La densité des anas bruts et broyés, ainsi que des fibres de lin, a été mesurée par picnométrie à l'hélium suivant la méthode décrite par Le Gall *et al*. [218]. L'hélium présente l'avantage de pouvoir entrer dans les pores ou vides de la matière étudiée. Les mesures ont été réalisées en 10 réplicas et la valeur moyenne de 1.43 g/cm^3 a été obtenue pour les anas bruts. La loi des mélanges a ensuite été employée pour calculée la fraction volumique des anas dans les composites injectés connaissant la densité de la matrice PP-MAPP utilisée, suivant l'équation 2.3 :

$$\rho_c = \rho_{fs} V_{fs} + \rho_m (1 - V_{fs}) \qquad \textit{Eq. 2. 3}$$

Avec ρ_c, ρ_{fs}, et ρ_m la densité en g/ cm^3 respectivement du composite, des anas de lin et de la matrice, et V_{fs} la fraction volumique des anas de renfort, calculée connaissant la fraction massique et la densité des composants. Ces mesures ont été effectuées à l'Ifremer de Brest.

c. Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS)

Des mesures de suivi gravimétrique en sorption (dont le principe est par ailleurs représenté schématiquement par la **Figure 1. 20** du chapitre 1) ont été effectuées par DVS (Dynamic Vapour Sorption) avec l'appareil IGAsorp-HT (Hiden Isochema, UK). Les lots d'anas broyés ont été préalablement séchés 12h à 60°C avant de commencer les mesures, puis environ 20 mg de matière a été pesée avec la microbalance IGAsorp (résolution de 0.1 µg). Un premier cycle de conditionnement dans l'appareil a ensuite été réalisé, consistant à appliquer un balayage à l'air sec (250 mL/min à 105 °C durant 1 heure) afin d'obtenir la masse à sec de l'échantillon. Suite à son refroidissement jusqu'à la température d'essai de 23 °C, l'échantillon est soumis à un flux d'air humide, dont l'humidité relative (HR) est contrôlée par un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Les mesures ont été réalisées en sorption entre 5 % et 93 % d'HR sur les échantillons FF, FS-500, FS-250 et FS-50 avec un pas de 5 % entre chaque mesure pour les HR de 5% à 20 % ; un pas de 10 %

entre deux mesures consécutives pour les HR variant entre 20 % et 80 % ; et enfin un pas de 2 à 5 % entre 80 % et 93 % d'HR. Pour chaque palier d'humidité, la masse est continuellement mesurée jusqu'à ce que l'équilibre hydrique soit atteint. Ici, un critère de variation de masse inférieur à 0.1 µg/min sur une fenêtre d'une heure combiné à une durée maximale de 24h par palier est retenu.

d. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les matières de renforcement de matériaux composites ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA). Les échantillons concernés sont les fibres de lin (FF) et les anas bruts (FS-brut) mais aussi broyés à différentes granulométries (FS-500, FS-250, FS-50). 2 mg d'échantillon ont été mélangés à 120 mg de bromure de potassium (KBr) afin de créer une pastille par compression. Cette pastille a ensuite été analysée en mode transmission entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 16 sur une moyenne de 200 scans. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, 5 mesures ont été effectuées pour chaque lot. Les mesures ont été acquises sous le logiciel OMNIC (V 9.2.41) puis prétraitées et mises en forme par d'autres logiciels : sous OPUS 7.5 (Bruker Optics), les spectres ont été coupés entre 2000 et 700 cm^{-1}, corrigés d'une ligne de base élastique et normalisés par une normalisation vectorielle. Les spectres moyens ont été calculés par le logiciel The Unscrambler X 10.1 (Camo). Ces mesures ont été effectuées à l'INRAE de Nantes.

e. Résonnance magnétique nucléaire (RMN)

Des analyses RMN du ^{13}C solide à polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (RMN ^{13}C CP/MAS) ont été réalisées afin de s'assurer de l'état d'organisation moléculaire de l'allomorphe de cellulose de l'échantillon d'anas FS-50 suite au broyage par attrition. Pour améliorer la résolution spectrale, il est préférable d'avoir de nombreux protons dans le milieu, les échantillons ont d'abord été hydratés avec 25 %-m d'eau en masse. Un échantillon d'environ 100 mg équivalent matière sèche a été placé dans un rotor de 4 mm de diamètre, puis fermé hermétiquement. Les rotors ont ensuite été positionnés dans un spectromètre Bruker AvanceIII Ascend 400 WB (Bruker, USA) possédant un champ magnétique de 9,4 T fonctionnant avec une fréquence de résonnance du ^{13}C de 100.62 MHz avec une sonde à double résonnance X/H CP/MAS de 4 mm de diamètre. La rotation a été effectuée à température ambiante avec une fréquence de rotation des échantillons de 12 kHz. Les paramètres de la séquence de polarisation croisée sont les suivants : une impulsion de proton à 90° de 2.85µs, un temps de contact de 1.5 ms avec un découplage de 50 kHz et un temps de récupération de 10 s. L'accumulation de 5120 scans a été utilisée. Le signal carbonyle de la glycine (176.03 ppm) a été employé comme référence externe pour les déplacements chimiques du spectre RMN ^{13}C. Ces mesures ont été effectuées à l'INRAE de Nantes.

f. Analyse morphométrique

La morphologie des particules a été étudiée par le biais d'un appareil d'analyse d'images dynamiques, le QICPIC (SympaTec GmbH, Allemagne). Cet équipement, employé à l'INRAE de Nantes, a été sélectionné pour sa capacité à évaluer la longueur de particules présentant une variété morphologique considérable (de la taille des fines (d'une longueur inférieure à 200 µm) à celle des anas de diamètre variable, ainsi que de fibres ou faisceaux de lin de longueur plus conséquente). De plus, cette méthode peut mesurer un nombre considérable de particules, permettant d'assurer la représentativité statistique de chaque lot étant donné leur importante variabilité.

Deux protocoles ont été adaptés pour la description morphométrique par le QICPIC. Pour les particules d'anas bruts (telles qu'obtenues en sortie de teillage) mais aussi pour les fibres de lin teillées, peignées et coupées, le protocole consiste à disperser les particules à l'aide d'une trémie vibrante (unité VIBRI) combinée avec l'unité de dispersion à sec, GRADIS (SympaTec GmbH, Allemagne). En effet, la taille importante des particules et l'absence relatif d'enchevêtrement les rendent facilement dispersables.

Le deuxième protocole s'applique à tous les échantillons de poussières de lin, d'anas broyés ou extraits des composites, et aussi aux fibres de lin coupées. Ces lots ayant tendance à s'entremêler, ils ont été analysés grâce à l'unité de dispersion en phase aqueuse, LIXCEL (SympaTec GmbH, Allemagne). Chaque échantillon a été pesé à approximativement 50 mg et dispersé d'abord dans 5 mL d'éthanol, puis dans 45 mL d'eau distillée, avant une dispersion finale dans 950 mL d'eau distillée agitée avec un barreau magnétique. Bien qu'un gonflement des particules soit possible lors de cette dispersion en phase aqueuse malgré une durée d'analyse de l'ordre d'une dizaine de minutes pour chaque échantillon, aucun coefficient de correction n'a été appliqué pour les mesures morphologiques compte-tenu de la complexité de la nature et de la géométrie des matériaux étudies. Les anas de lin ont en outre été observés avec la lentille M7 qui permet une mesure correcte pour des particules de longueur entre 4.2 µm et 8 665 µm (ISO 13322 parties 1 et 2). Par ailleurs, les échantillons de fibres coupées ont été observés avec la lentille M9, adaptée aux particules entre 17 µm et 33 792 µm. La même lentille est utilisée pour comparer deux à deux les mesures des lots d'anas broyés vierges et suite à l'extraction du polymère. Le nombre de particules analysées varie entre 20 000 et 10 millions selon l'échantillon. Les mesures ont été réalisées en tripliquas pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Le logiciel PAQXOS (SympaTec, Allemagne) a été employé pour calculer, en temps réel, trois facteurs de forme : *(i)* la longueur des particules, définie comme étant le chemin le plus court entre les deux points les plus distants de la particule suite à sa squelettisation (il s'agit de la fonction Lefi du logiciel) ; *(ii)* le rapport d'aspect ; il s'agit du ratio longueur sur diamètre, soit l'inverse du paramètre élongation donné par le logiciel (qui correspond au ratio pour chaque particule des fonction Difi/Lefi), afin de caractériser les différents types de renforts mais surtout de comprendre l'effet du broyage sur la granulométrie des anas

de lin ; et *(iii)* la sphéricité des particules provenant des poussières de teillage ou de cardage. La sphéricité peut être définie selon l'équation 2.4 :

$$Sphericité = \frac{Périmetre\ du\ cercle\ d'aire\ équivalente}{Périmetre\ de\ la\ projection\ de\ la\ particule} \quad \textit{Eq. 2. 4}$$

L'analyse a été conduite selon une distribution en volume dans laquelle à chaque particule a été attribué un coefficient selon le volume du cylindre d'une longueur et d'un diamètre équivalent à ses dimensions. L'étendue de la distribution est calculée suivant l'équation 2.5 :

$$Etendue = \frac{Dernier\ décile - Premier\ décile}{Médiane} \quad \textit{Eq. 2. 5}$$

g. Analyse par pyrolyse

Approximativement 2 g des échantillons de poussière de teillage et de cardage ont d'abord été pesés (m_1) puis séchés en étuve à 130 °C durant 90 min. Après refroidissement, les échantillons ont été pesés à nouveau pour déterminer leur masse à sec (m_s). La teneur en eau est calculée selon l'équation 2.6 :

$$w = 1 - \frac{m_s}{m_1} \quad \textit{Eq. 2. 6}$$

En parallèle, approximativement deux grammes de matière supplémentaire ont d'abord été pesés (m_2) puis pyrolysés à 900 °C durant 2 h suivant la norme ISO 2171 avec un four Heraeus Themo-lin (Thermo Fischer Scientific, USA). La masse résiduelle (m_r) a été pesée après refroidissement dans un dessiccateur à température ambiante. La quantité de cendre par rapport à la masse sèche de l'échantillon a été calculée suivant l'équation 2.7 :

$$Cendre\ (\%) = 100 * \frac{m_r}{m_2 * (1-w)} \quad \textit{Eq. 2. 7}$$

Où m_2 est la masse de l'échantillon en grammes et m_r la masse résiduelle de l'échantillon en grammes, et w la teneur en eau calculée précédemment. Les expériences ont été réalisées en duplicatas et les résultats présentés correspondent à la moyenne de ces mesures, effectuées à l'INRAE de Montpellier.

h. Analyse biochimique

La quantité de monosaccharides des différents lots d'échantillons a été évaluée par analyse dégradative en voie humide, effectuées à l'INRAE de Nantes. Avant l'hydrolyse, les matériaux de renfort de taille importante ont préalablement subi une première étape d'homogénéisation effectuée par cryobroyage (SPEX 6700 broyeur travaillant sous immersion d'azote liquide) pour approximativement 1 g de matière. Puis, le panel entier de particules de renfort a subi une hydrolyse (environ 5 mg par échantillons) dans H_2SO_4 12M (Sigma Aldrich, USA) durant 2 heures à 25 °C (chauffage par plaque chauffante), suivi d'une seconde

hydrolyse de 2h à 100 °C dans H_2SO_4 dilué à 1,5 M et en présence d'inositol comme étalon. À partir des hydrolysats, deux voies de révélation et quantification ont été suivies, selon qu'il s'agit des monosaccharides neutres ou acides. Pour ces dernières, la quantité d'acide galacturonique (GalA) et d'acide glucuronique (GlA) a été déterminée par la méthode automatisée de m-hydroxybiphényl [219] et ils ont été combinés comme acides uroniques (UrAc), alors que les monosaccharides neutres individuels (arabinose, rhamnose, fucose, glucose, xylose, galactose et mannose) ont été analysés sous leurs formes dérivées d'alditol-acétates [220] par chromatographie en phase gazeuse (Perkin Elmer, Clarus 580, Shelton, USA) équipée avec une colonne capillaire DB 225 (J&W Scientific, Folsorn, USA) à 250 °C, avec de l'hélium comme gaz porteur. Des solutions de monosaccharides de référence, avec trois concentrations connues, ont été utilisées pour la calibration. Les analyses ont été effectuées en tripliquas biologiques. La quantité totale de monosaccharide correspond à la somme de chaque quantité de monosaccharide exprimée comme le pourcentage de la masse de matière sèche.

La teneur en lignines a été quantifiée par analyse colorimétrique suite à la méthode de bromure d'acétyle [221] pour des échantillons d'environ 20 mg par mesure. Les produits chimiques employés étaient de grade laboratoire fournit par Sigma Aldrich et les analyses ont été réalisées en tripliquas biologiques également, les lignines sont finalement exprimées en pourcentage de masse sèche.

i. Analyse de diffraction de rayons X (DRX)

Des mesures de diffraction de rayons X à grand angle ont été réalisées à l'Université de Cambridge en tripliquas dans des conditions environnementales ambiantes avec un diffractomètre Siemens D500 et un rayonnement au CuKα. Les échantillons étaient montés sur une pastille de silicone et les scans ont été collectés pour 2θ = 10° à 30° avec une résolution de pas de 0.03° durant 2 s/pas, à 30 kV et 20 mA. Le taux de cristallinité a été calculé selon la méthode développée par Ségal *et al*. [222] selon l'équation 2.8, où I_{tot} est l'intensité au pic primaire de la cellulose I (à 2θ ≈ 22.5°) et I_{am} est l'intensité de la partie amorphe évaluée comme étant l'intensité minimale à 2θ ≈ 18.5° [222][103].

$$C = \frac{I_{tot} - I_{am}}{I_{tot}} * 100 \qquad \textit{Eq. 2. 8}$$

4. Matériaux employés – *Partie 2*

4.1. Étude de l'organisation interne des microfibrilles de cellulose

a. Fibres et faisceaux de lin

Un lot de filasse de la variété Damara a été sélectionné pour l'étude de l'organisation interne des microfibrilles de cellulose. Ces fibres, fournies par l'entreprise Van Robaeys Frères (France), ont été

cultivées dans la Somme en 2017, arrachées à la maturité des fibres, rouies puis teillées. Ce lot de filasse a été sélectionné pour sa qualité supérieure vis-à-vis des critères liés à un usage textile. En effet, celui-ci était de couleur bleue, de résistance importante et de longueur standard. Il présentait également une absence de défauts et de paille (anas) suite au teillage. Sa note globale correspondant aux cotations de l'USRTL (*cf*. chapitre 1, section 1.5.b) était 66322. Les fibres unitaires et les faisceaux étudiés ont été décortiqués à la main à partir de la zone correspondant au milieu de la hauteur des tiges de lin.

b. Pré-traitement de séchage sous tension

Certaines fibres de lin ont subi un pré-traitement préalablement à leur caractérisation par diffraction aux rayons X. Ce dernier consiste en l'immersion de chaque fibre unitaire dans de l'eau distillée durant environ 1 min. Celle-ci a ensuite été séchée à l'air libre avec une masse de 5 ± 0.2 g suspendue à l'une de ses extrémités durant 4 h. La rotation de la fibre a été empêchée durant ce séchage et jusqu'au montage définitif sur un support en carton dédié au dispositif de traction employé lors des analyses de DRX. Ces échantillons ont ensuite été stocké à 50 ± 5 % d'HR jusqu'à leur analyse ultérieure.

4.2. Fibres et faisceaux de lin pour l'étude des conséquences de la verticilliose

Un lot de filasse de la variété Avian fourni par Van Robaeys Frères (France) a été sélectionné pour l'étude des conséquences d'une maladie vasculaire, la verticilliose, sur les propriétés mécaniques des fibres et des parois cellulaires des fibres de lin. Ce lot teillé, cultivé et roui en 2017 dans le Vexin, a servi de référence comparativement à un second lot dont les tiges ont été impactées par le champignon lors de sa culture dans l'Oise en 2020, et dont le diagnostic a pu être établi sans ambiguïté au moment du rouissage. Les fibres unitaires ont également été décortiquées à la main en prenant soin de les sélectionner dans une zone d'environ 10 cm correspondant au milieu de la hauteur de tige.

5. Méthodes de caractérisation – *Partie 2*

a. Essais de traction sur fibres unitaires

Une caractérisation mécanique préalable des fibres unitaires du lot étudié a été effectuée par traction monotone selon la norme NF-T 501-3. Les fibres unitaires ont été décortiquées à la main puis collées sur un support en papier kraft d'une longueur de jauge de 10 mm. Leur diamètre a ensuite été mesuré par microscopie optique avec un microscope Olympus AX70 en 6 points le long de la fibre, et leur section transversale moyenne a été calculée à partir de la moyenne des diamètres.

Les essais de traction des fibres unitaires ont été réalisés sur une machine MTS avec un capteur de force de 2 N et une vitesse de sollicitation de 1 mm/min. La complaisance du système a été prise en compte lors de l'analyse des données de traction, notamment pour la correction de l'allongement et du module tangent. Ce dernier a été calculé dans la dernière zone de linéarité à partir des courbes de comportement de chaque fibre, en accord avec la norme NF-T 501-3. Dans des conditions environnementales standard (23 ± 2 °C et 50 ± 5 % d'humidité relative). Les propriétés mécaniques moyennes du lot employé pour l'étude de l'organisation interne des microfibrilles de cellulose par diffraction de rayons X sont données dans le **Tableau 2. 3** ci-dessous.

Tableau 2. 3. *Propriétés mécaniques moyennes du lot de fibres unitaires employé pour l'étude de l'organisation interne des microfibrilles de cellulose.*

	Diamètre *µm*	**Contrainte à rupture** *MPa*	**Module tangent** *GPa*	**Déformation à rupture** *%*
Fibres unitaires pour analyse DRX	17.30 ± 3.77	875.2 ± 432.7	43.8 ± 13.9	2.64 ± 0.92

b. Mesures par diffraction de rayons X (DRX)

i. Montage

Des mesures de diffraction aux rayons X ont été réalisées *in situ* au synchrotron Soleil lors d'essais de traction dans différentes conditions d'humidité relative (HR). Les échantillons de fibres ou de faisceaux de fibres ont été montés sur des cadres en carton d'une longueur de jauge de 15 mm présentés sur la **Figure 2. 6**a. Ces derniers ont été spécifiquement développés et usinés par découpe laser afin d'être adaptés à la géométrie du banc de traction dans l'objectif de contrôler au maximum le positionnement des échantillons de fibres ou de faisceaux. À la suite, le diamètre des fibres a été mesuré par microscopie optique en 6 points. Les essais de caractérisation mécanique ont été effectués grâce à un banc de traction portatif Linkam Scientific Instruments muni d'un capteur de force de 20 N (**Figure 2. 6**b-d). Le logiciel Lunksis32 a été utilisé pour le paramétrage des essais et pour l'acquisition des données. Les essais de traction ont été réalisés avec une vitesse de sollicitation de 1 mm/min ou par incrémentation successive d'un déplacement de 10 µm pour les fibres unitaires et de 30 µm pour les faisceaux de fibres. Cet allongement, plus important pour les faisceaux de fibres, était un bon compromis pour acquérir un nombre d'acquisition de diffractogrammes suffisant tout en limitant l'endommagement prématuré des faisceaux par les rayons X.

Le banc micromécanique a été adapté aux essais, avec l'incorporation d'une entrée d'air (**Figure 2. 6**b) et le changement des vitres par des lamelles en mica qui ne diffractent par les rayons X. L'étanchéité du banc a été optimisée en remplaçant le joint par un joint en mousse compressible permettant de garder l'enceinte de traction hermétique tout en permettant aux câbles du capteur d'humidité relative d'en sortir (**Figure 2.**

6c). Ce dernier est placé dans un coin au plus proche de l'échantillon sans toutefois contrarier les opérations de traction et de montage de l'échantillon.

La régulation de l'humidité relative a été mise en place par le biais d'un système de ventilation alternative d'air sec ou d'air humide. L'air sec provenait d'un erlenmeyer contenant des billes de silice et pouvant atteindre des HR inférieures à 25 %, et l'air humide provenait d'enceinte régulées à l'aide de différents sels. Une solution aqueuse de chlorure de sodium a été employée pour la régulation à 70 % d'HR, du sulfate de potassium pour la régulation à 90 % d'HR et de l'eau distillée a été utilisée pour la régulation à 50 % d'HR. Un programme de régulation des ventilateurs a été développé à l'aide du logiciel Arduino. Ce dispositif artisanal et portatif a permis de stabiliser les conditions hygrométriques de l'enceinte de traction.

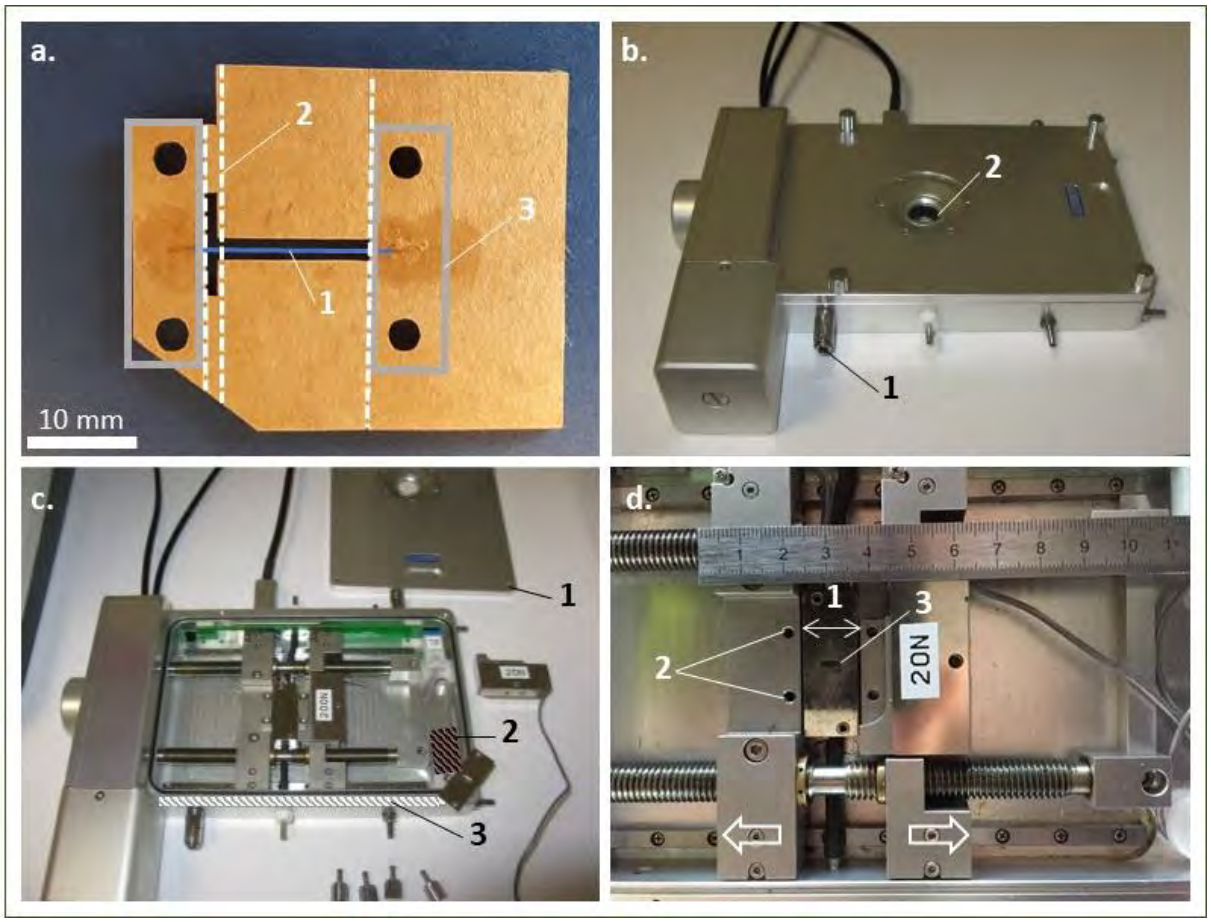


Figure 2. 6. *a. Exemple d'un support de traction découpé au laser et adapté spécifiquement à la géométrie du banc micromécanique, a1 : emplacement de l'échantillon (faisceau ou fibre de lin), a2 : zone de découpe facilitée, a3 : emplacement des mors du banc de traction ; b-d. Banc de traction micromécanique, b. Vue d'ensemble du banc fermé, b1 : zone d'entrée de la régulation en humidité relative (HR) de l'air, b2 : vitre en mica placée au-dessus de la zone d'intérêt de traction, c. Vue de dessus du banc ouvert, c1 : couvercle amovible du banc, c2 : emplacement du capteur d'HR, c3 : emplacement des joints en mousse compressible pour l'hermétisation de l'enceinte de traction, d. Vue détaillée du système de traction avec un capteur de force de 20 N, d1 : distance entre les mors de 15 mm correspondant à la longueur de jauge, d2 : emplacement des mors qui se vissent par-dessus le porte échantillon, d3 : zone d'intérêt de 5 mm au centre de la longueur de jauge. Une seconde vitre en mica est montée derrière le banc micromécanique permettant aux rayons X de traverser le montage ; les flèches indiquent le système de vis permettant une traction simultanée depuis les deux extrémités de l'échantillon.*

ii. Dispositif d'acquisition DRX

Les mesures de diffraction ont été effectuées sur la ligne Swing du synchrotron Soleil (Gif-sur-Yvette, France). La ligne de faisceau de rayons X (RX) a été opérée avec une longueur d'onde de 0.8265 nm. Trois montages ont été effectués, pour lesquels la taille du faisceau RX était de 500 x 20 µm (longueur x hauteur) ou de 250 x 20 µm pour le premier ou le second montage, et de 144 x 20 µm pour le troisième. Un détecteur CCD amplificateur d'image d'une taille de 1032 x 1088 px, soit 77.4 x 81.6 mm µm, a été positionné au plus proche de l'échantillon à une distance de 520 mm. Dans cette configuration, il était possible d'acquérir un peu plus d'un quart du motif de diffraction. Un *beam-stop* actif en monocristal de diamant obtenu par déposition chimique en phase vapeur était positionné derrière l'échantillon [223]. Ce dernier était monté sur le banc de traction (**Figure 2. 7**) lui-même positionné à la verticale entre le nez du faisceau RX et le détecteur. Son emplacement précis était contrôlable par le biais de deux tables de translation, permettant de contrôler le déplacement de la platine dans les directions Z et X avec une précision de l'ordre du micron.

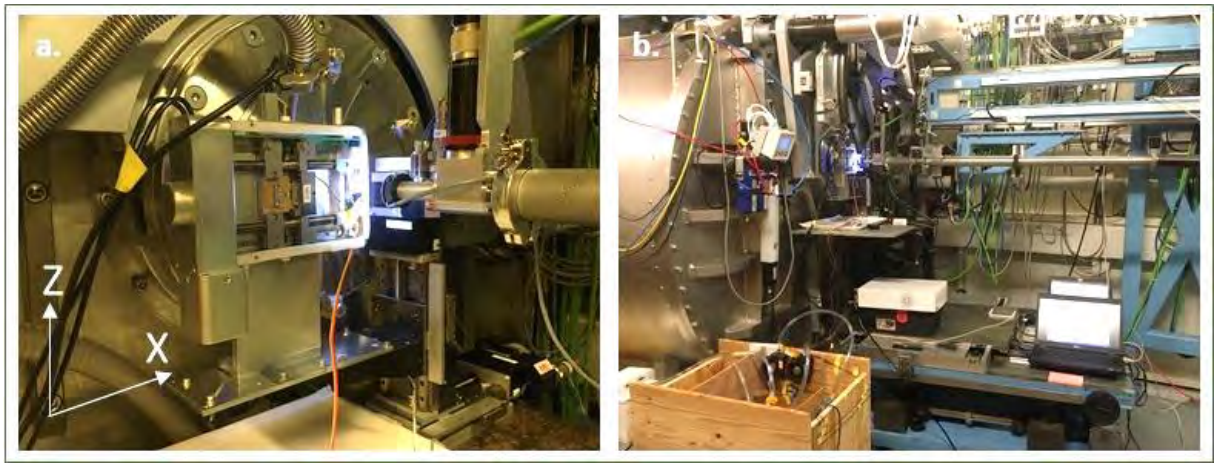


Figure 2. 7. *Montage du banc de traction micromécanique sur la ligne SWING au synchrotron soleil, a. Vue détaillée et b. Vue globale comprenant le dispositif de régulation de l'humidité relative.*

Différents temps d'acquisition ont été utilisés pour obtenir des diagrammes de diffraction d'une intensité suffisante pour un traitement des pics de diffraction des anneaux de Debye-Scherrer 200 de la cellulose. Ce temps d'acquisition variait de 180 ms pour un faisceau de fibres orienté parallèlement au faisceau de RX à 4000 ms pour une fibre unitaire perpendiculaire au faisceau de RX. Le détail des différents montages est résumé dans le **Tableau 2. 4**. Un intervalle de « temps mort » où l'obturateur était fermé, équivalent à la moitié du temps d'acquisition, était nécessaire entre chaque mesure. Chaque acquisition de diffraction était accompagnée d'une acquisition optique grâce à une caméra située sur le nez du faisceau avec une vitesse d'obturation de 20 µm et d'une résolution de 1024 x 1024 px.

Tableau 2. 4. *Récapitulatif des montages associés à chaque essai. La longueur d'onde et l'énergie du faisceau RX restent inchangées.*

N°	Détails des essais	Taille du faisceau RX *(L x H, µm)*	Positionnement du faisceau RX	Durée d'acquisition *(ms)*
1	**Fibres unitaires Variation d'HR**	200 x 20	Perpendiculaire aux fibres	4000
2	**Fibres unitaires Traction continue**	500 x 20	Parallèle aux fibres	80 – 400
3	**Fibres unitaires Traction par paliers**	200 x 20	Perpendiculaire aux fibres	4000
4	**Faisceaux de fibres Traction par paliers**	500 x 20	Parallèle aux faisceaux de fibres	400

iii. Méthode de traitement des données de DRX

Une matière permettra de diffracter des rayons X si ces derniers suivent la loi de Bragg donnée par l'équation 2.9 :

$$n * \lambda = 2 * d * sin(\theta) \qquad \textit{Eq. 2. 9}$$

Avec n un nombre entier, λ la longueur d'onde, d l'espace entre les cristaux et θ l'angle d'incidence des rayons X vis-à-vis des plans de sur la structure cristalline. L'espace inter-plan d est par ailleurs relié au vecteur de diffusion Q_0 ce dernier étant par l'équation 2.10 :

$$d = \frac{2 * \pi}{Q_0} \qquad \textit{Eq. 2. 10}$$

Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une onde soit diffractée par un réseau cristallin est que le vecteur de diffusion soit égal à la différence entre les vecteurs d'onde incidents et diffractés, soit qu'il suive la condition de Lau.

Le logiciel Foxtrot (Synchrotron Soleil, France) a été utilisé pour le traitement du signal au pic 200 de la cellulose depuis les données acquises. Suite à une première étape de masquage du cadran du détecteur et du beam-stop suivi d'une étape de la sélection d'une zone angulaire d'intérêt, une intégration azimutale de l'intensité a été effectuée. Cette dernière a été modélisée par une gaussienne (dont l'équation typique est donnée par l'équation 2.11) afin d'obtenir la position Q_0 correspondant au maximum d'intensité.

$$f(x) = A\, exp\left(-\frac{(\psi_0 - x)^2}{2\sigma^2}\right) + C \qquad \textit{Eq. 2. 11}$$

Une seconde intégration sur le profil azimutal correspondant au Q_0 précédemment déterminé a été effectuée afin d'obtenir l'évolution de la tache de diffraction du pic 200 de la cellulose. Ces deux ajustements numériques ont permis de suivre l'évolution de l'angle microfibrillaire dans les échantillons d'étude grâce à la méthode décrite par Müller *et al*. [224] où le MFA correspond à la demie largeur à demie hauteur de ce second fit Gaussien, soit selon l'équation 2.12 :

$$MFA = 1.168 * \sigma \qquad \textit{Eq. 2. 12}$$

Où σ correspond au paramètre de la Gaussienne généralement appelée écart-type. Cette méthode a permis de suivre l'évolution de l'organisation interne de la cellulose cristalline au sein des parois des échantillons selon les conditions d'hygrométrie et selon la tension appliquée aux fibres ou faisceaux de lin.

c. Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Les fibres et faisceaux de fibres ont été observés par microscopie électronique à balayage en utilisant un équipement Jeol JSM 6460LV (France). Deux modes d'observation ont été effectués : longitudinal et transversal. Les observations longitudinales ont été effectuées en plaçant directement des faisceaux de fibres sur des pastilles adhérentes conductrices, et les observations dans la section transversale des échantillons ont été effectuées suite à la confection de plots dans une matrice époxy (Epolam 2020, Axson Technologies, France), suivi d'une étape de polissage. Chaque échantillon a été métallisé à l'or en amont des observations au MEB (métalliseur Edwards) pour les deux modes d'observation. Plusieurs grossissements ont été utilisés pour les observations.

d. Microscopie à force atomique (AFM)

L'analyse mécanique de la raideur longitudinale des parois végétales pour l'étude des conséquences de la verticilliose a été effectuée par microscopie à force atomique (AFM) dans la section transversale des fibres unitaires. Au préalable, les faisceaux de fibres ont été coupés en sections d'environ 10 mm de long puis collés sur un cadre de papier d'une longueur de jauge d'environ 5 mm. Le protocole de fixation est décrit directement dans la référence [47] ; des coupes transversales des échantillons ont été obtenues par un ultramicrotome (Leica Ultracut R) équipé avec des couteaux en diamant (Diamond Histo et Ultra AFM).

Un instrument d'AFM multimode (Bruker Corporation, USA) avec le mode d'imagerie « Peak-Force Nanomechanical Mapping » (Bruker, USA) a été utilisé pour la mesure du module d'indentation des parois cellulaires des fibres de lin. Une pointe spécifique dont les caractéristiques sont une constante de raideur de 139 N/m, un rayon de pointe entre 15 et 35 nm, une fréquence de scan de 8 µm/s, et une charge maximale de 200 N a été utilisée pour les mesures. La méthode de calibration de la pointe et du cantilever de la sonde a été décrite par Arnould *et al*. [87]. Pour contrôler les mesures d'AFM, les modules d'indentation de plusieurs localisations dans l'épaisseur de la paroi S2, mais aussi dans la résine d'inclusion des échantillons, ont été mesurés par nanoindentation.

PARTIE 1 :

DU XYLEME DE LIN AU RENFORCEMENT DE MATERIAUX COMPOSITES MOULES PAR INJECTION

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DU XYLÈME DE LIN ET DE POTENTIELS RENFORTS DE MATÉRIAUX COMPOSITES INJECTÉS

Pour des applications composites, le lin est cultivé annuellement pour ses fibres libériennes qui présentent des propriétés mécaniques spécifiques importantes, comparables à celles des fibres de verre [14]. Les anas de lin, le plus important co-produit obtenu lors du teillage, représentent plus de 50 % en masse de la biomasse suite au rouissage [9]. Avec plus de 124 000 ha de lin cultivé en 2018 en France, en Belgique et aux Pays-Bas [4], les anas de lin représentent environ 400 000 tonnes de biomasse disponible pour ces trois pays uniquement. Ils sont principalement utilisés comme litière pour animaux, comme paillage ou comme renfort de panneaux de particules [225], mais ils ont également été étudiés en tant que ressource pour diverses applications innovantes, notamment comme charbon actif [226], pour du béton léger imprimé en 3D [227], pour la production de biocarburant [228], ou comme substitut à la farine de bois dans les composites bois-plastique extrudés [168][163].

Les anas de lin sont issus de la transformation industrielle de la paille de lin rouie. Sous l'action des rouleaux cannelés et des turbines rotatives du teillage, les pailles sont broyées, puis battues pour séparer les tissus internes de la plante, les anas, des fibres à haute valeur ajoutée. En effet, la présence d'anas de lin sont une cause de défauts de qualité dans les processus ultérieurs de transformation des fibres. Ils sont constitués d'environ 20 à 30 % de lignines, 30 à 50 % de cellulose et 20 à 25 % d'hémicelluloses selon les méthodes de mesure, la maturité de la plante et l'emplacement dans la tige [64][229]. Day *et al*. [57] ont constaté que la teneur en lignines augmente d'environ 24 % à 31 % dans la partie basale des tissus internes de la tige entre les stades de floraison et de maturité des graines. Cette teneur en lignines est remarquablement plus élevée que celle des fibres libériennes de lin, qui se situe entre 2 et 5 % selon le stade de maturité de la plante [61], ce qui peut avoir un impact potentiel sur la qualité d'adhérence fibre-matrice [230].

Les anas de lin proviennent des tissus internes de la plante, et en particulier du xylème, tandis que les fibres de lin couramment utilisées sont des fibres de sclérenchyme situées dans le tissu du phloème. Cependant, alors que les propriétés mécaniques des fibres libériennes de lin ont été largement étudiées [231][45], celles du xylème de lin ne sont que peu connues.

En raison de la nature creuse des cellules, de leur longueur relativement courte et de la cohésion entre les cellules du xylème, les expériences d'extraction et de traction sont difficiles à mettre en œuvre sur des cellules individuelles, même si certains tests spécifiques ont été développés par la communauté scientifique du bois [232][233]. Le principal verrou est effectivement la manipulation des fibres de bois d'une longueur maximale de 3 mm [234] et la détermination précise de leur déformation longitudinale pendant les essais de traction. C'est pourquoi des méthodes d'analyse locale complémentaires, telles que la nanoindentation ou la microscopie à force atomique (AFM) ont été développées pour étudier le

comportement mécanique des parois cellulaires des fibres végétales. Les modes de sollicitation sont très différents de la traction monotone, la mesure du module longitudinal d'indentation s'effectuant à l'aide d'une pointe de type Berkovitch chargeant la paroi cellulaire à un angle d'environ 25° [235][236]. Par conséquent, le module obtenu est le résultat d'une sollicitation en trois dimensions, il est donc sous-estimé car le module transversal du matériau est pris en compte. Ce dernier a par ailleurs été mesuré à environ 8 GPa pour les fibres de lin [237].

Les principales différences entre les mesures effectuées par AFM et par nanoindentation sont la géométrie de la pointe de Berkovitch (plus pointue dans le cas de l'AFM) et la profondeur de pénétration (80-120 nm pour la nanoindentation contre 2-3 nm pour l'AFM), qui induisent un impact plus élevé de la rugosité de l'échantillon, des conditions environnementales et des forces d'adhérence lors des mesures par AFM [87][92]. Cependant, la pertinence de la microscopie à force atomique en mode mécanique (AFM-Peak Force Quantitative Nanomechanical property Mapping) a été démontrée par rapport à la nanoindentation [88]. Même si les deux méthodes se sont avérées bien adaptées aux mesures comparatives, l'AFM-PFQNM, du fait de sa haute résolution, est plus appropriée pour mettre en évidence les changements de rigidité inter-couches à l'échelle locale [87], surtout si l'on considère des couches minces.

La première partie de ce chapitre vise à une meilleure connaissance des tissus internes dans une tige de lin, et plus particulièrement aux cellules du xylème secondaire. La construction botanique, mais également la microstructure et les propriétés mécaniques des parois associées sont étudiées par nanotomographie et par analyse d'image. Les propriétés mécaniques sont analysées, d'abord à l'échelle des parois du xylème secondaire par AFM, puis des essais de flexion 3 points sont réalisés à l'échelle macroscopique sur les tissus internes de tiges de lin.

La seconde partie de ce chapitre se concentre sur la caractérisation approfondie d'anas de lin comme potentiels renforts de matériaux composites injectés. Dans un premier temps, l'impact du mode de broyage des anas est étudié. Une analyse morphologique est effectuée, suivie d'une analyse des propriétés biochimiques et du taux de cristallinité afin de comprendre l'impact du broyage sur les anas de lin. Des fibres de lin teillées, peignées et coupées servent de référence tout au long de l'étude. Dans un second temps, une troisième catégorie de potentiels renforts issus du teillage du lin, les poussières, est également étudiée quant à leur provenance, leur morphologie et leur composition biochimique.

1. Caractérisation du xylème de lin : microstructure et propriétés mécaniques

1.1. Étude de la microstructure du xylème

a. Description fine du xylème

L'utilisation de la nanotomographie aux rayons X offre un aperçu fidèle de l'organisation cellulaire d'une tige de lin, sans artéfacts de préparation de surface (**Figure 3. 1**a). La section analysée ici correspond à la partie apicale de la tige où les différents tissus peuvent être facilement distingués car le développement secondaire, dû à l'activité cambiale, est plus faible que dans la partie basale de la tige. La **Figure 3. 1**a montre à la fois une reconstruction 3D de l'organisation des tissus au sein de la tige et une représentation en 2D de la section transversale correspondante, qui est davantage illustrée par les images MEB des **Figure 3. 1**b-e.

Les tissus extérieurs comprennent l'épiderme, le parenchyme cortical et les fibres libériennes (pour lesquelles les lumens ne sont pas visibles à cette résolution), le phloème secondaire et le cambium vasculaire. Ils sont composés de cellules dont les parois sont constituées d'une faible quantité de lignines comparé au xylème (**Figure 3. 1**a), qui constitue la majeure partie des tissus internes et qui présente près de 10 fois plus de lignines dans ses parois cellulaires [57]. Cette différence de composition n'est pas visible à partir de ces images car la résolution de la tomographie aux rayons X est proche de l'absorbance des rayons X des parois cellulaires, bien que Popescu *et al*. [238] aient montré une influence de la quantité de lignines présente dans du bois de feuillus ou de résineux sur la morphologie de diffractogrammes (DRX).

L'organisation cellulaire de ces tissus internes montre deux tendances (**Figure 3. 1**a, b). Dans la zone proche du cambium vasculaire, les cellules, ayant une épaisse paroi cellulaire, semblent alignées alors qu'un motif plus désorganisé est présent au centre de la tige. Cette différence organisationnelle dénonce leur origine cellulaire puisque la croissance du lin provient de la division cellulaire de cellules mitotiques qui a lieu dans deux types de méristèmes. Le méristème primaire contribue à l'élongation de la plante alors que les méristèmes secondaires, qui sont formés suite à la différenciation des corps primaires de la plante, sont responsables de la croissance en circonférence. Contrairement au méristème primaire, les méristèmes secondaires, nommés cambium, contiennent des cellules initiales qui se divisent du côté de leur surface interne et externe, ce qui produit des lignes de cellules le long des rayons de l'axe de la plante [239]. Dans le plus actif des méristèmes secondaires du lin, le cambium vasculaire, les nouvelles cellules sont créées soit dans le domaine du xylème secondaire, soit dans celui du phloème [240]. Au centre de la tige il est possible d'observer le xylème primaire disposé en cercle en périphérie de la moelle et qui contient des cellules de diamètre variable ayant des parois cellulaires plus épaisses. La moelle est quant à elle caractérisée par des cellules de taille importante, avec de fines parois cellulaires (**Figure 3. 1**a-c).

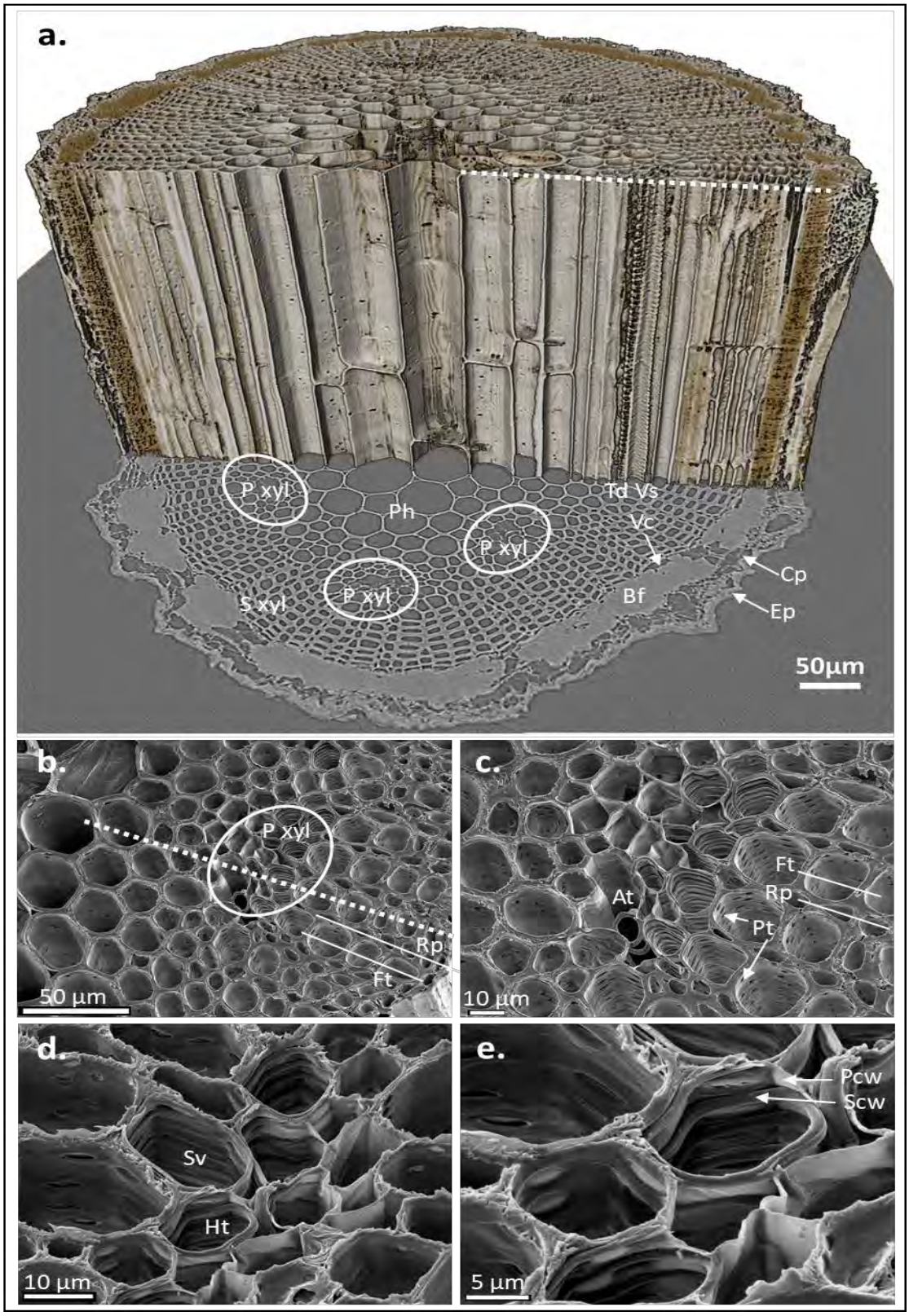


Figure 3. 1. *Organisation des tissus cellulaires d'une tige de lin ; a. image reconstruite suite à la nanotomographie aux rayons X, b-e. Images MEB de sections transversales d'une tige de lin, c et e sont respectivement des grossissements des images b et d. At : trachéide annulaire, Bf : fibres libériennes, Cp : parenchyme cortical, Ep : épiderme, Ft : Fibre de trachéide, Ht : trachéide hélicoïdale, Pcw : paroi cellulaire primaire, Ph : moelle, Pt : ponctuation, P xyl : xylème primaire, S xyl : xylème secondaire, Rp : parenchyme radial, Scw : paroi cellulaire secondaire, Sv : vaisseau scalariforme, Td: trachéide, Vc : cambium vasculaire, Vs : vaisseau.*

Les anas de lin, issus des tissus internes, incluent ainsi une grande variété de cellules. Considérant les parois fines des cellules de la moelle, qui sont écrasées lors du teillage des tiges, les anas de lin utilisés dans l'industrie correspondent principalement aux cellules du xylème. Le xylème a une fonction double dans les plantes vasculaires : il sert au transport de l'eau et des nutriments depuis les racines jusqu'aux feuilles, ainsi que de support mécanique à la fois pour la posture verticale de la tige et pour éviter son ovalisation lors de sollicitations en flexion. Le xylème primaire est formé dans la tige par le méristème primaire situé dans la partie apicale de la tige. Ensuite a lieu la croissance secondaire, impliquant la différenciation du cambium vasculaire en périphérie du xylème primaire. Son développement conduit au xylème secondaire [239][241]. Les xylèmes primaire et secondaire sont tous deux constitués de cellules de taille différente et dotées de parois cellulaires distinctes, en lien avec le développement de la plante et leur fonction tissulaire. Dans le xylème primaire du lin (**Figure 3. 1**b, c), on retrouve deux éléments caractéristiques : les éléments de trachéide et de vaisseau, caractérisés par leur paroi secondaire épaisse. Comme le montre la **Figure 3. 1**a, les éléments de trachéide ont une forme allongée avec des extrémités effilées, alors que les éléments de vaisseau ont des extrémités de cellules perforées ce qui forme une structure tubulaire facilitant le transport de l'eau. Les vaisseaux se sont différenciés après les trachéides pour suivre le développement de la jeune tige. Ces deux types de cellules présentent des motifs longitudinaux de paroi cellulaire variés mais typiques, qui incluent anneaux (trachéides annulaires), hélices (trachéides hélicoïdal), et scalariformes (vaisseaux scalariformes) (**Figure 3. 1**d, e).

Le xylème secondaire du lin apparait comme étant composé principalement de deux types de cellules de diamètres différents (**Figure 3. 1**b). La **Figure 3. 1**a, qui présente une vue à la fois longitudinale et transversale d'une section de tige de lin, montre la présence de cellules aux extrémités effilées, une caractéristique typique des trachéides. De nombreuses parois cellulaires présentent de multiples ponctuations (**Figure 3. 1**b, c) contrairement aux cellules de diamètre inférieur. Au niveau de ces ponctuations ne sont présentes que la paroi primaire et la lamelle mitoyenne. Dans les autres zones, la paroi primaire est couverte de paroi secondaire, ce qui suggère que ces éléments ne sont pas extensibles et que leur maturité a été atteinte suite à la phase de croissance en élongation. De cette observation, il peut être suggéré que les cellules au diamètre important puissent être des fibres de trachéides ayant un rôle à la fois de transport d'eau et de support mécanique. Ainsi, les cellules de petit diamètre pourraient être des cellules de parenchyme de xylème, ayant un rôle de transport latéral. Ces résultats et hypothèses sont en accord avec des observations précédentes sur d'autre variétés de lin cultivées sous diverses conditions agronomiques [57][242][243]. De surcroit, Lion *et al*. [242] ont montré différents profils de lignification de parois cellulaires entre ces deux types de cellules, en lien avec leurs rôles biologiques différents. Par contre, cette organisation contraste avec la vision classique du xylème secondaire des

eucotylédones comme l'arabidopsis [241], le chanvre [244], ou le peuplier [245], dans lesquels de larges vaisseaux conducteurs d'eau sont présents, de même que des cellules de fibres ayant une fonction de maintien mécanique. L'organisation du xylème secondaire et sa composition sont connus pour montrer une importante variabilité selon les plantes considérées [239]. La longueur de ces éléments de trachéide dans l'étude actuelle varie entre 150 et 200 µm, ce qui est contradictoire avec la longueur typique des éléments de trachéide d'autres espèces : entre 1.18 et 7.39 mm pour les conifères, ou entre 0.77 et 2.3 mm pour les fibres d'angiospermes [246]. Cependant, Carlquist et Schneider suggèrent d'être prudents avec les classifications univoques et ont mis en lumière la présence de nombreuses exceptions [247]. De plus, des bois sans vaisseaux ont été reportés comme étant plus efficaces pour stocker l'eau, du fait de leur meilleure cavitation qui apporte à la plante une plus grande tolérance aux conditions de stress hydrique [248].

b. Évolution de la microstructure selon la hauteur de tige

Après avoir pelé minutieusement les tissus externes de la tige (de l'épiderme au cambium vasculaire), l'évolution de la microstructure du xylème en fonction de la hauteur de tige a été analysée grâce à des coupes transversales des tissus internes et à partir des images MEB obtenues pour chaque section, exposées en **Figure 3. 2**b. Il est possible de voir que le tissu du xylème est intact et que les faisceaux ou fibres unitaires en sont absents, validant ainsi la méthode de préparation.

La **Figure 3. 2**b montre l'évolution de la morphologie globale du xylème selon la hauteur de tige. Une nette diminution de la surface du xylème est observable plus on s'éloigne de la base de la tige, avec une chute de 82 % entre C0 à la base de la tige et C4 en sa partie supérieure (**Figure 3. 2**a). En 1942, Tiver avait aussi mesuré une chute de 80 % dans la surface du xylème entre le cotylédon à la base de la tige et les premières ramifications [249]. Bien que les variétés et les conditions de culture aient évolué depuis, ces résultats montrent que l'architecture globale de la tige est inchangée dans l'ensemble.

L'épaisseur du tissu du xylème (secondaire et primaire) est définie ici comme la différence entre le rayon externe et interne des sections de tiges mesuré à partir des coupes transversales. L'épaisseur initiale de 604 ± 21 µm pour C0 diminue rapidement à 380 ± 20 µm pour C1, puis à 193 ± 21 pour C3. La **Figure 3. 2**b montre également que la surface de la lacune centrale, qui correspond à la moelle de la tige, augmente en partant du bas de la tige de C0 à C1, respectivement d'environ 0.31 mm² à 0.90 mm², puis diminue progressivement jusqu'à C4 à 0.30 mm², de la même manière que ce qui a été observé par Tiver [249].

Les **Figure 3. 3**a-c donnent un exemple de la distribution en surface des cellules du xylème à travers une portion des échantillons C1, C2 et C3. Il est possible d'y voir, en rouge foncé, les cellules dont la surface est supérieure à 700 µm², proches du centre de la tige. Ces cellules correspondent à la moelle. Elles sont entourées par un grand nombre de cellules ayant une surface inférieure à 100 µm² qui forment les pôles

de xylème primaire décrits précédemment (**Figure 3. 1**). Lorsque l'on considère les cellules du xylème secondaire partant du xylème primaire et situées vers la périphérie externe des sections transversales, leur surface est relativement homogène en comparaison avec les cellules du xylème secondaire d'autres angiospermes tels que le chanvre ou le peuplier [244][245]. Un nombre important de cellules ayant une surface comprise entre 300 et 400 µm² sont visibles, ce qui correspond à la fois aux trachéides et aux cellules de parenchyme, comme vu précédemment dans la **Figure 3. 1**b et c.

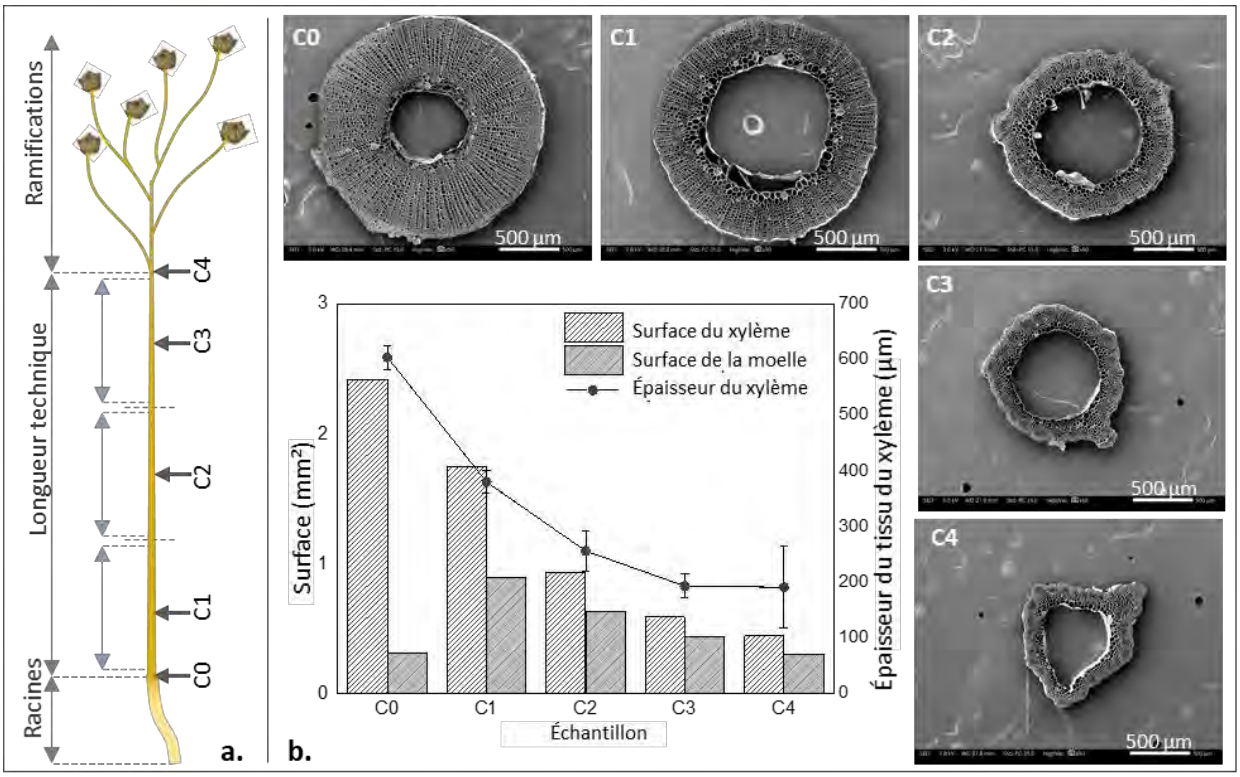


Figure 3. 2*. a. Emplacement des zones d'observation le long d'une tige de lin, b. Évolution de la surface du xylème et de la moelle centrale, ainsi que de l'épaisseur du xylème selon l'endroit d'échantillonnage, et observations au MEB associées.*

Dans la **Figure 3. 3**d-f, il est possible d'observer la distribution de la surface moyenne des cellules en fonction de leur position normalisée dans le tissu du xylème (*cf.* **Figure 2. 1** du chapitre 2) ainsi qu'en fonction de leur emplacement dans une tige pour un 1/6ème représentatif de la section transversale du xylème. Les cellules les plus grandes en rouge foncé sont visibles au centre de la tige, provenant de la moelle. Ceci est observable pour toutes les hauteurs de tige, suivi d'une rapide diminution dans la surface des cellules à 0.2 de la position normalisée dans les tissus internes, là où les cellules appartiennent aux xylèmes primaire ou secondaire. Une seconde chute dans la surface des cellules est ensuite observée à 0.3 de la position normalisée due à la présence du xylème primaire, illustré pour la section C1 (base de la tige) dans la **Figure 3. 3**a. Peu importe la hauteur de tige, la surface des cellules du xylème pour chaque échantillon atteint un plateau à approximativement 0.35 de la position normalisée, avec une surface moyenne de 416, 147 et 104 µm² pour respectivement C1, C2 et C3. La surface des cellules diminue ensuite progressivement pour les

trois sections de tige jusqu'à 0.9, alors que les cellules se rapprochent du cambium vasculaire. La surface des tissus internes est bien inférieure pour C3 comparativement à C2 et C1 et la quantité de xylème secondaire est faible. Par ailleurs, un léger écrasement des cellules de la tige en bordure des échantillons peut avoir été effectué au cours de la préparation des échantillons, ce qui affecte la surface des cellules au bord des sections, qui diminue.

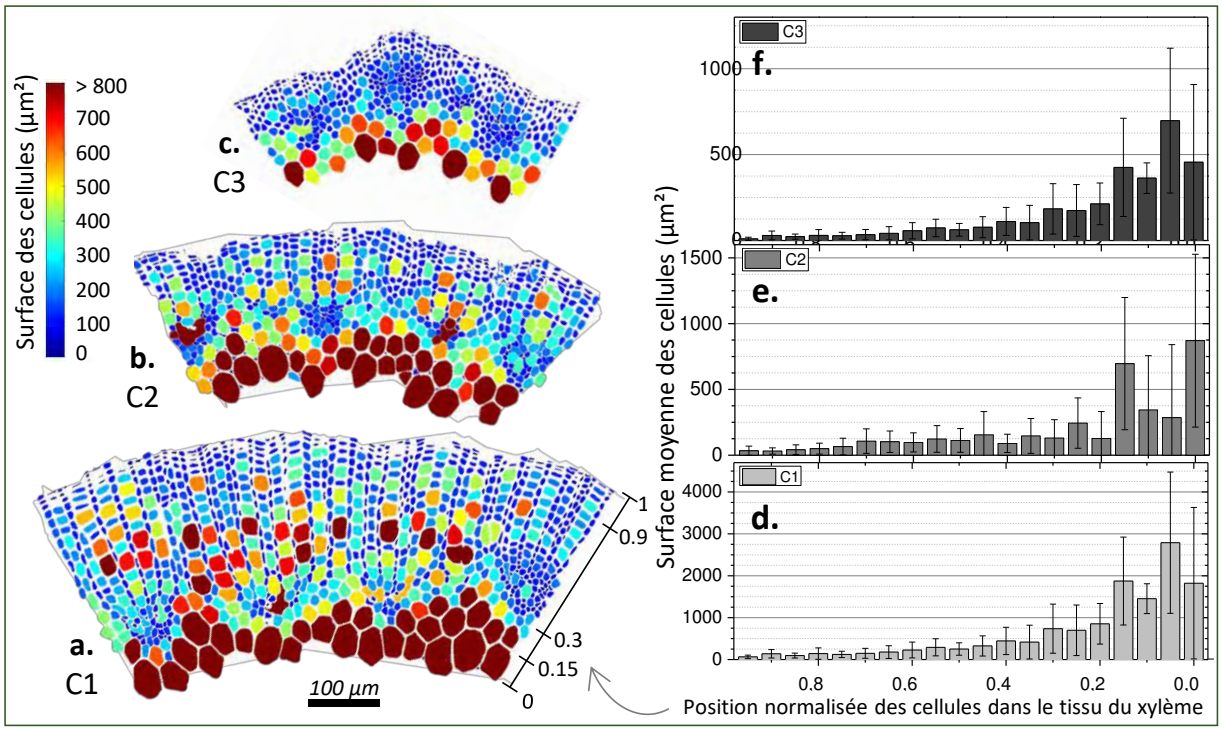


Figure 3. 3. *a, b, c. Vues de la section transversale des tissus internes d'une tige de lin. Distribution de la surface des cellules du tissu du xylème en fonction de la hauteur de tige (a. pour C1 ou la base de la tige, b. pour C2 ou le milieu de la tige et c. pour C3 ou le haut de la tige) ; d, e, f. Évolution de la surface moyenne des cellules selon leur position normalisée dans les tissus internes pour les respectivement de C1, C2 et C3.*

La **Figure 3. 4** illustre la distribution de l'épaisseur des cellules des tissus internes d'une tige de lin pour les trois hauteurs de tiges investiguées, c'est-à-dire C1, C2 et C3. Chaque image montre clairement un gradient dans l'épaisseur en fonction de la distance au centre de la tige, avec un épaississement des cellules d'environ 2 µm initialement à plus de 4 µm lorsque la distance au centre augmente. Dans la **Figure 3. 4**a et b, les quelques endroits où l'épaisseur dépasse les 8 µm sont causés par des artéfacts de préparation, notamment un craquellement des sections lors des découpes au vibratome.

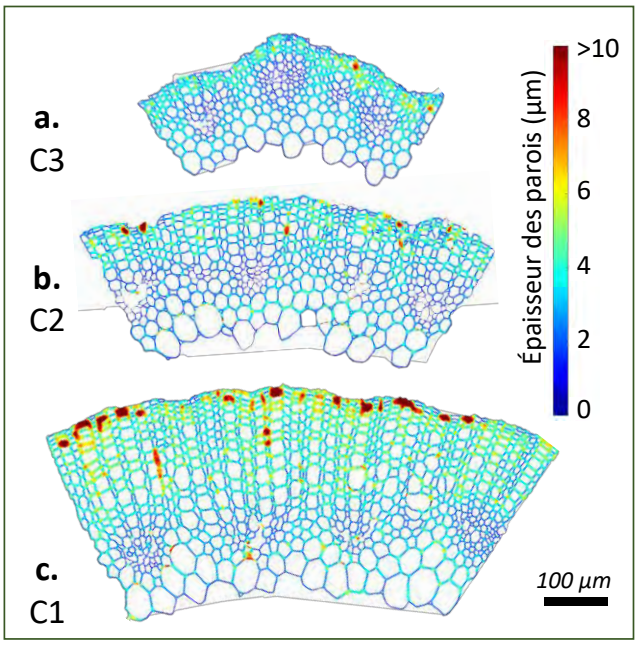


Figure 3. 4. *Distribution de l'épaisseur des parois des cellules dans les tissus internes d'une tige de lin en fonction de la hauteur de tige pour a. C1, b. C2, c. C3.*

Le gradient dans l'épaisseur de paroi suit les étapes de développement de la tige, avec des cellules du xylème primaire aux parois fines (inférieures à 2 µm) et un épaississement des parois des cellules du xylème secondaire. La proportion de xylème secondaire diminue dans la partie apicale de la tige. Dans le cas des plantes à fibres libériennes comme le lin ou le chanvre, les fibres situées à la base de la tige, plus anciennes, ont atteint la maturité plus tôt et sont plus lignifiées, ce qui leur confère un soutien mécanique plus important [45][125][250].

1.2. Étude des propriétés mécaniques du xylème

a. Analyse par AFM-PFQNM

En complément de la description de l'analyse morphologique des tissus internes, une investigation par AFM en mode mécanique peak-force a été effectuée afin d'obtenir des informations nano-mécaniques et structurelles à l'échelle des parois cellulaires.

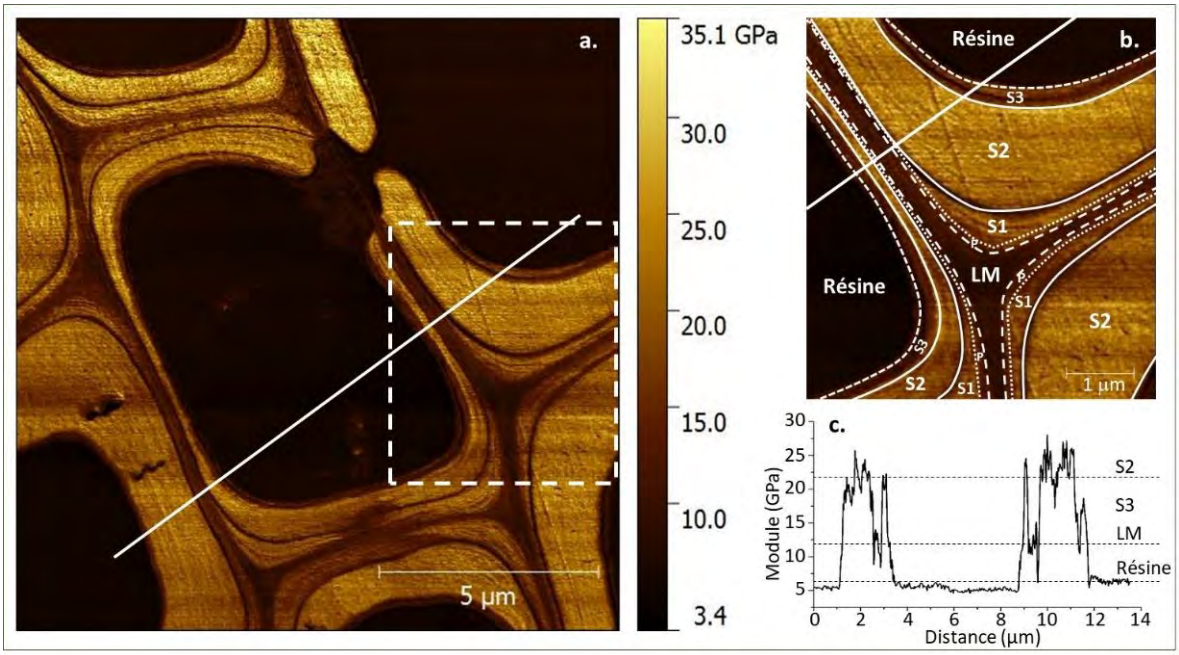


Figure 3. 5. *a. Cartographie du module d'indentation des cellules du xylème de lin à l'état de maturité obtenu par AFM en mode PF-QNM, b. Détails d'une zone de la cartographie avec les indications des sous-couches des cellules, ML : lamelle mitoyenne, P : paroi primaire, S1, S2 et S3 : première, seconde et troisième couches secondaires, c. Évolution du module d'indentation selon le profil indiqué par la ligne blanche figurant dans la partie a.*

Les propriétés nano-mécaniques du xylème secondaire ont été analysées lorsque la tige était au stade de maturité des fibres, ce qui correspond habituellement au moment d'arrachage du lin (soit dans cette étude 120 jours après la date de semis). Les images des cellules du xylème, obtenues par AFM à mi-hauteur de tige et visibles dans la **Figure 3. 5**a, montrent différentes couches de parois cellulaires, présentant un gradient de propriétés mécaniques. La **Figure 3. 5**b les montre en détails et met en valeur l'architecture générale des parois cellulaires pour ces fibres de type « xylanes » [54]. Il est à noter que cette architecture est similaire à celle des fibres libériennes avec successivement lamelle mitoyenne, parois primaires puis secondaire comportant des couches S1, S2 et S3. La différence principale avec les fibres périphloémiennes est la faible épaisseur de la paroi S2, seulement de 2-3 µm.

Les modules d'indentation mesurés sont donnés dans la **Figure 3. 5**c en fonction du profil montré dans la **Figure 3. 5**a. La lamelle mitoyenne a le module d'indentation le plus faible, d'environ 12 GPa. Cette valeur est bien corrélée à la littérature, où les valeurs varient entre 10 et 12.5 GPa pour les lamelles mitoyennes des faisceaux de fibres de lin matures [89][81]. Il est également possible d'estimer la rigidité des couches S2 et S3, avec des modules d'indentation respectifs d'environ 20-22 Gpa et 16 GPa. La valeur du module de cette étude est légèrement supérieure au module mesuré par Goundenhooft *et al*. [47] avec la même méthode d'analyse pour des fibres de lin à un stade de maturité identique. Cependant, ces mesures sont à comparer avec prudence, d'autant plus que la composition en polysaccharides du xylème et des fibres périphloémiennes diffère de manière significative [251]. Sur des cellules de fibres et de xylème de chanvre,

Coste *et al*. [56] ont mesuré un écart d'environ 6 GPa dans le module obtenu par AFM pour la paroi S2 du xylème et pour la paroi G des fibres de chanvre à 43 % d'humidité relative (HR).

Jäger *et al*. [252] ont modélisé la valeur du module d'indentation du bois en fonction des paramètres pariétaux structuraux. Il est apparu que le module d'indentation est positivement corrélé avec la quantité de cellulose, et inversement corrélé avec l'angle microfibrillaire, ce qui a également été montré par Eder *et al*. [253]. Toutefois, bien que les valeurs obtenues pour les parois du xylème par AFM-PFQNM soient élevées, leur MFA peut varier significativement (un MFA entre 0° et 30° a été mesuré sur des cellules de bois pour un module équivalent [254][255]. D'autres paramètres sont aussi à prendre en considération, tels que la teneur en lignines qui est négativement corrélée au module d'indentation, bien que ce dernier paramètre soit moins impactant que l'angle microfibrillaire [92].

b. Propriétés en flexion

À l'échelle macroscopique, des essais des flexion 3 points ont été effectués sur des sections de tiges de lin pour lesquelles les faisceaux de fibres ont été pelés avec minutie afin d'examiner uniquement les tissus internes de la tige. Les résultats sont exposés dans le **Tableau 3. 1** pour différentes hauteurs de tige. En raison de la nature poreuse des tissus internes, constitués notamment de cellules de vaisseau et de trachéides, le module apparent est étudié. Pour C1 ce dernier est comparable à celui de C2 à respectivement 6.2 ± 0.7 GPa et 6.2 ± 0.6 GPa. La rigidité moyenne du xylème a été mesurée par Réquilé *et al*. [217] avec la même méthode et atteint une valeur de 6.2 ± 1.8 GPa pour des échantillons provenant du milieu de la tige (équivalent à l'échantillon C2 de cette étude), ce qui correspond à une erreur relative de 3 %, permettant de valider la méthode.

Tableau 3. 1. *Module apparent du xylème en fonction de la position dans la tige suite à des essais de flexion en 3 points.*

Position de l'échantillon dans la tige	Moyenne *(MPa)*	Écart-type *(MPa)*
C1 – base	6 223	710
C2 – milieu	6 160	597
C3 – haut	7 123	781

Concernant la section supérieure de la tige (C3), la rigidité de flexion est mesurée à 7.1 ± 0.8 GPa, soit une rigidité en moyenne 15 % plus élevée que celle mesurée pour C1 ou C2. Un test statistique de Fisher pour tous les échantillons a permis de conclure qu'il n'y avait pas de différence significative entre les rigidités apparentes obtenues pour la position basse (C1) et du milieu (C2) de la tige, mais que ces deux zones étaient bien significativement différentes de la position haute (C3).

L'une des fonctions principales du xylème est d'apporter un support mécanique à la tige, lui permettant en particulier d'améliorer sa résistance à la verse, qui dépend directement de la rigidité en flexion et de la hauteur de la tige. Ceci est fait en combinaison avec les fibres libériennes, responsables de 65-70 % du module de flexion des tiges de lin sèches [217]. Afin de maximiser la raideur en flexion d'une structure en poutre, les matériaux ayant la plus grande rigidité sont à disposer en sa périphérie. C'est bien le cas d'une tige de lin, et cet effet structural est à prendre en considération [256].

Ces résultats ont été obtenus en considérant que chaque section de xylème représentant une poutre cylindrique de matériau homogène. Il s'agit d'une approximation importante puisque les observations transversales des échantillons sont loin de cette structure (*cf*. section 1.1.a), et que la tige est légèrement conique dans sa longueur, comme le montre la **Figure 3. 2**. De plus, la variation structurelle des cellules à travers chaque section de tissu interne pourrait expliquer la différence de module apparent de C3 par rapport à C1 ou C2. En prenant en compte la distribution de l'épaisseur des parois à travers le xylème il serait possible de calculer un moment quadratique d'inertie plus représentatif de la structure du xylème, ce qui résulterait en une rigidité apparente bien plus importante que présentement.

La caractérisation mécanique des tiges de lin est difficile en raison de leur structure complexe et anisotrope, constituée de cellules et de parois minces. Bien que des essais de flexion 4 points puissent être appliqués à des échantillons de petite taille [257], la flexion en 3 points est une méthode pratique et accessible en raison du montage et de la configuration simple de la machine, et elle peut être appliquée aux tiges avec quelques mises en garde. Plusieurs facteurs peuvent conduire à une sous-estimation de la résistance et du module d'élasticité, comme la concentration de contraintes aux points de chargement, ou des contraintes de cisaillement induites par les efforts tranchants lors de la flexion [216].

De plus, il existe de nombreux facteurs qui ne peuvent pas être pris en considération directement à l'échelle de la tige. Différents états de maturité des cellules en fonction de la hauteur de tige, une possible variation de l'angle des microfibrilles de cellulose au sein des tissus internes, un gradient dans la distribution de la composition biochimique, et une épaisseur du xylème secondaire relative à la lacune centrale de la tige variable selon la hauteur de tige sont tous des éléments expliquant le comportement particulièrement anisotrope des parois cellulaires, ce qui rend difficile l'analyse de leur rigidité spécifique à l'échelle de la tige. Différentes études ont tout de même tenté de modéliser la relation structure-comportement mécanique des parois cellulaires dans un tissu cellulaire par analyse par éléments finis [258][259]. Le long d'une tige de lin, la rigidité en flexion des tissus internes est du même ordre de grandeur, permettant aux cellules du xylème d'apporter un support mécanique fiable à la tige [217].

2. Étude des co-produits du lin comme potentiels renfort de matériaux composites : impact de leur origine et du procédé de broyage

2.1. Impact du broyage sur les caractéristiques des anas de lin

Avec l'augmentation des surfaces cultivées de lin en France, la quantité d'anas produite par les entreprises de teillage s'accroît. Les anas de lin pourraient être une alternative à la farine de bois dans les composites bois-plastique, et leur utilisation pourrait contribuer à réduire le coût de ces matériaux, tout en participant à leur valorisation. Le lin est une plante cultivée annuellement pouvant stocker temporairement du dioxyde de carbone durant sa croissance [4, 5]. En France, sa zone de culture géographique est restreinte, de la Normandie au Nord, ce qui représente un avantage pour le transport et la transformation dans des entreprises locales.

La caractérisation morphologique des renforts végétaux utilisés pour la production de matériaux composites injectés est cruciale pour une multitude de raisons : ces informations sont nécessaires pour l'évaluation des propriétés mécaniques en traction des composites, pour optimiser la fraction volumique des fibres, mais aussi pour des études de modélisation et d'analyse de comportement pour lesquelles il est important de considérer la morphologie du renfort ainsi que sa dispersion [175]. La longueur et le diamètre de ces matériaux sont deux paramètres essentiels pour estimer leur potentiel renforcement de matériaux composites [196] et sont évalués par le rapport d'aspect des particules, soit le rapport de leur longueur sur leur diamètre (L/D). Ce rapport d'aspect permet de déterminer l'efficacité du transfert de charges entre le renfort et la matrice. Dans le cas des fibres de lin, le rouissage et les conditions d'extraction affectent particulièrement le diamètre des faisceaux de fibres, et donc leur rapport d'aspect [18]. Mais cette caractéristique dépend également des outils de mise en œuvre des matériaux composites [175].

L'analyse morphologique des renforts est accessible par différents moyens, tels que par des techniques de diffraction laser ou d'analyse d'images statiques ou dynamiques. Les résultats étudiés dépendent de nombreux paramètres comme la méthode d'analyse, la résolution de chaque équipement, la possibilité d'obtenir un échantillon statistiquement représentatif, la complexité morphologique des particules, etc.

Les méthodes de diffraction laser sont basées sur la diffraction lumineuse des particules, qui dépend de leur taille. Cette technique est généralement précise pour les petites particules, et bien qu'elle permette une analyse à grande vitesse, elle dépend fortement du modèle optique qui est nécessaire pour transformer mathématiquement l'intensité de diffusion mesurée par l'appareil en une distribution de taille pour un lot de particules. Les modèles optiques tels que la théorie de la diffusion de Mie reposent sur plusieurs hypothèses, notamment sur la sphéricité des particules [262].

L'analyse d'images statiques est, quant à elle, basée sur des particules positionnées sur un support avant inspection par une caméra ou un microscope, suivie d'une méthode d'analyse d'image nécessitant une

étape de seuillage (séparation des particules de leur arrière-plan) avant une analyse plus approfondie. Des exemples de cette méthode comprennent la microscopie ou les mesures par scanner, qui peuvent être effectuées en combinaison avec une analyse d'image manuelle ou encore avec un logiciel spécifique tel que FiberShape [263]. Néanmoins, ces techniques d'analyse statique sont couteuses en temps, elles négligent souvent les plus petites particules [186], et seules de légères variations ont été mesurées entre ces méthodes et l'analyse dimensionnelle laser [134] [264].

Pour l'analyse d'images dynamiques, les particules s'écoulent devant une caméra d'enregistrement qui capture leurs ombres à une fréquence donnée, qui sont ensuite automatiquement analysées de manière similaire à l'analyse d'images statiques. L'utilisation d'un système automatique permet de gagner du temps et le nombre de particules analysées peut monter jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'objets en moins d'une minute [265] comme avec le QICPIC [266] ou avec le MorFi Compact fibre analyzer, qui est un équipement automatique spécifique initialement développé pour l'industrie papetière et qui a été utilisé dans différentes études [184][265]–[267]. Les fibres circulent dans un bain d'eau ou d'éthanol et les acquisitions d'images sont réalisées à haute fréquence à l'aide d'une caméra. Des longueurs de plusieurs mm peuvent être analysées mais la résolution relativement faible est pénalisante pour la mesure des diamètres des fibres unitaires. Cependant, cette méthode présente l'avantage de quantifier de manière fiable les particules fines (inférieures à 200 µm) dont la fraction en nombre augmente significativement après les cycles d'injection ou d'extrusion [51]. D'autres instruments de mesure automatisés conçus pour l'analyse des fibres de cellulose par diffraction de lumière polarisée comprennent le FS-200 ou le Fiber Quality Analyzer (FQA) [270]–[272]. Les lentilles utilisées, la profondeur de champ et les difficultés de mise au point associées doivent également être prises en compte selon les spécificités de l'échantillon à analyser. Le choix d'une technique de mesure est donc un compromis entre ce qui doit être analysé et les techniques actuellement disponibles.

Les anas de lin bruts présentent une distribution granulométrique considérable, avec des particules pouvant dépasser les 40 mm de long [227] et peuvent donc difficilement être utilisés tels quels pour un renforcement efficace de polymère. Par conséquent, une étape de réduction de taille par broyage est nécessaire pour maîtriser la granulométrie des particules, leur distribution de taille et leur rapport d'aspect. Le broyage à couteaux peut être utilisé comme première étape de réduction depuis la tige (de l'échelle du mètre à celle du centimètre) [273]. Avec cette méthode, les particules sont alimentées en continu et le broyage est principalement réalisé par des mécanismes de cisaillement. La taille des particules broyées est déterminée par les dimensions de la grille de tamisage (de quelques millimètres à des centaines de micromètres) à la sortie de la chambre de broyage. D'autres méthodes de broyage permettent d'obtenir de petites particules (10-500 µm) en fragmentant des lots de particules par des mécanismes d'attrition, de

compression et de cisaillement grâce à un support de broyage (telles que des billes) mis en mouvement par un rotor ou une cuve vibrante ou rotative. Néanmoins, la consommation totale d'énergie est plus élevée pour cette technique en raison du temps de séjour important nécessaire pour obtenir une granulométrie si fine [274].

L'impact du broyage sur les propriétés des anas de lin est étudié dans cette partie d'abord par une étude morphométrique, puis en analysant ses conséquences sur la modification de la composition en polysaccharides des anas obtenus. Afin de déterminer l'éventuel effet du broyage sur la cristallinité de la cellulose présente dans les anas, une analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est associée à de la diffraction de rayons X et à une analyse par résonnance magnétique nucléaire du ^{13}C solide. Enfin, l'effet du broyage sur le comportement hygroscopique des anas est observé par adsorption de vapeur d'eau.

a. Étude granulométrique

Les échantillons étudiés dans cette partie sont répertoriés dans le **Tableau 3. 2**, ainsi que leurs abréviations, leur provenance et les étapes de transformation subies.

Tableau 3. 2. *Noms des échantillons étudiés en correspondance avec leur nature et les étapes de transformations subies.*

Nom échantillon	Nature	Étapes de transformation
FF1	Fibres	Teillage, peignage, découpe à 1 mm.
FS-bruts	Anas	Teillage
FS-500	Anas	Teillage, broyage à couteaux (grille de broyage de 500 µm)
FS-250	Anas	Teillage, broyage à couteaux (grille de broyage de 250 µm)
FS-50	Anas	Teillage, broyage à couteaux (grille de broyage de 250 µm), broyage par attrition durant 100 min.

Étant donné qu'une valeur de longueur moyenne ne donne pas d'information sur l'étendue de la distribution de taille des particules et qu'elle n'est pas représentative d'un échantillon donné, les résultats seront présentés grâce à des diagrammes en boîte à moustaches tel que détaillées dans la **Figure 3. 6**. Les 10ème, 15ème, 50ème, 85ème et 90ème centiles de la distribution cumulative du paramètre étudié représentent respectivement le premier décile, le premier quartile, la médiane, le troisième quartile et le dernier décile en allant du bas vers le haut de la boîte à moustache. La moyenne arithmétique est en outre indiquée par un point. Ceci permet de ne pas faire de suppositions sur la distribution du paramètre analysé, en particulier lorsque celle-ci ne suit pas une loi de distribution log-normale.

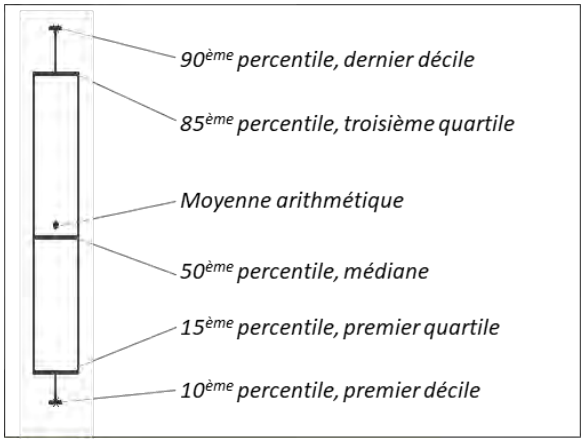


Figure 3. 6. *Diagramme boîte à moustache et significations associées.*

Une première comparaison entre les distributions des longueurs des anas en nombre et en volume est proposée afin de déterminer une méthode intéressante d'analyse granulométrique à l'aide de l'analyseur dynamique utilisé (QICPIC). L'analyse morphologique des particules fournit des informations sensiblement différentes en fonction des paramètres de mesure (tels que l'équipement utilisé, la résolution d'image, les mesures automatiques ou « à la main ») pouvant provoquer l'écartement de certaines populations de particules [133][185][264]. Les distributions de longueur en nombre et en volume sont schématiquement représentées par des diagrammes boîtes à moustaches sur la **Figure 3. 7**.

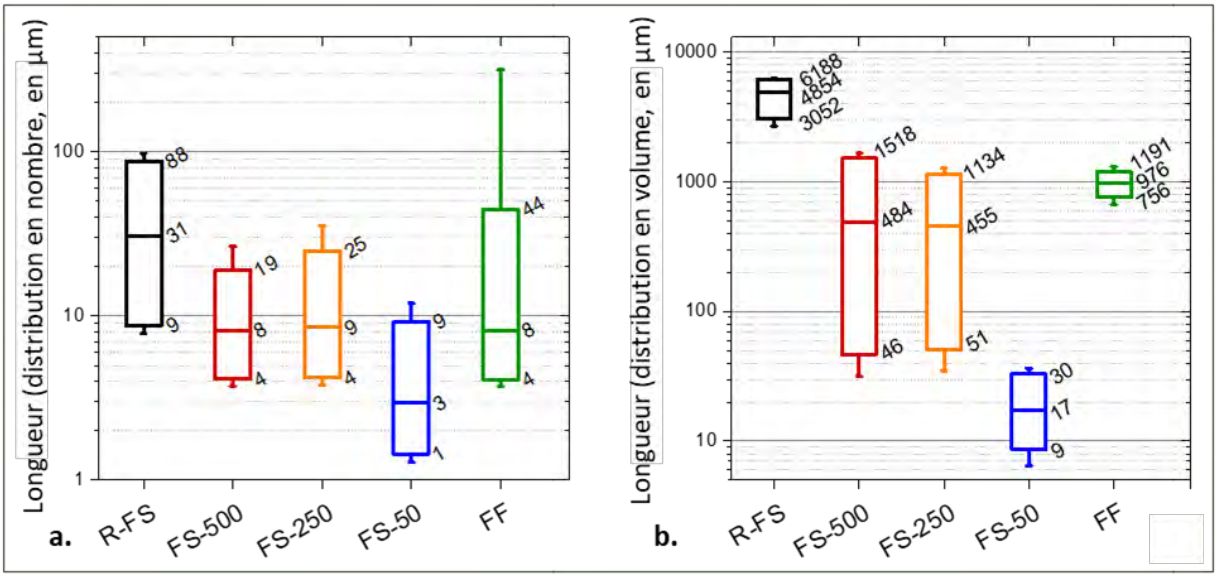


Figure 3. 7. *Distribution des longueurs des anas de lin bruts et suite au broyage ainsi que de fibres de lin, a. en nombre, b. en volume.*

Les distributions en nombre (**Figure 3. 7**a) mettent en évidence la quantité de petites particules présentes dans chaque lot, car à chaque particule est attribué le même « poids » quelle que soit sa taille. Au contraire, dans la distribution volumique (**Figure 3. 7**b), une pondération est attribuée à chaque particule selon le rapport du volume équivalent de la particule par le volume équivalent total des particules analysées. Dans

cette étude, le volume des particules est assimilé à un cylindre dont la longueur et le diamètre sont ceux mesurés pour chaque particule par les fonctions Difi et Lefi du logiciel PAQXOS décrites dans la section 3.2.f du chapitre 2. Par conséquent, dans cette distribution, les petites particules sont quelque peu obscurcies car leur poids est bien inférieur à celui des particules plus grandes.

La **Figure 3. 7**a révèle que 85 %-nb (en nombre) des anas de lin brut (FS-bruts) sont constitués de particules de moins de 90 µm de long, alors que la distribution volumique montre que 15 %-vol des particules font moins de 3 052 µm de long. À l'exception de l'échantillon FS-50, tous les potentiels matériaux de renforcement ont, au moins 80 %- de leur distribution en nombre se trouvant en dehors de leur distribution en volume. Les anas sont obtenus lors du teillage du lin, qui produit également jusqu'à 10 %-m de poussière à partir des pailles rouies provenant principalement de l'étape de culture dans les champs. Une fraction se retrouve dans les anas et en particulier dans le lot FS-bruts. Les poussières seront présentes dans tous les lots suivants car elles ne seront pas affectées par l'étape de fragmentation. Cette proportion de particules inférieures à 200 µm (qui représente la limite de longueur de particule communément admise comme définissant les fines [184]) est présente dans tous les potentiels matériaux de renfort étudiés car la longueur médiane (distribution en nombre) des échantillons FS-500, FS-250 et FF sont de 8 ou 9 µm contre respectivement 484 µm, 455 µm et 976 µm pour la distribution en volume.

Les distributions en volume de la longueur des échantillons (**Figure 3. 7**b) montrent que la longueur médiane initiale de FS-bruts est réduite d'un facteur de 10 lors du broyage à couteaux avec la grille de broyage de 500 µm, comme le montre l'échantillon FS-500. La longueur médiane de ce dernier est alors comparable à celle de l'échantillon FS-250 à 455 µm. Les 85e percentiles de FS-500 et de FS-250 sont respectivement à 1 518 µm et 1 134 µm, ce qui est respectivement 3 et 4.5 fois plus important que la taille de maille des grilles de broyage utilisées. Cela peut s'expliquer par la forme élancée des grilles qui ont un effet de « râpe » sur les anas bruts (FS-bruts). Par ailleurs, le 85e percentile de FS-50 est à 30 µm, ce qui rend la longueur de cet échantillon complémentaire à celles des anas broyés précédents.

L'étude de la morphologie des particules peut être réalisée par analyse d'images obtenues par microscopie optique suite aux observations d'une population de particules suffisamment importante. Les mesures laser automatisées ont l'avantage d'être moins dépendantes de l'opérateur. Le Moigne *et al*. [186] ont constaté que des mesures manuelles induisaient une différence et avaient tendance à amplifier les dimensions des fibres en raison de la dépendance à l'opérateur comparé à l'utilisation d'un logiciel spécifique à la détection des fibres (50%-nb de la longueur des fibres de lin mesurées manuellement étaient plus de deux fois plus importante que la longueur des mêmes particules détectées par le logiciel). L'analyse d'image dynamique est une méthode rapide permettant d'obtenir une importante quantité d'informations sur la morphologie des particules, notamment des descripteurs de forme, des distributions en nombre, en longueur, en surface

ou en volume [266]. Dans la suite de cette étude, l'analyse est effectuée sur la base d'une distribution en volume.

Les distributions en nombre et en volume sont complémentaires afin d'appréhender une population de particules. Cependant, dans le but de renforcer des matériaux composites avec des fibres naturelles, la distribution en volume est la plus souhaitable car plus représentative de la fraction volumique de fibres et de son rôle dans le renforcement du composite [275]. On note également que les petites particules analysées ne sont parfois composées que de quelques pixels et que la précision de détermination de leur facteur de forme est inférieure à celle des particules plus importantes telles que des fibres représentées par des centaines de pixels. Il est possible d'adapter la quantité de pixels selon la taille réelle des particules en choisissant une lentille adéquate aux petites particules lors des mesures avec l'appareil d'analyse dynamique ; or une perte de résolution pour les grosses particules empêcherait de les analyser correctement. Ainsi, pour les poudres présentant des tailles de particules largement dispersées, les limitations du dispositif ne permettent pas d'avoir une résolution élevée à la fois pour les petites et les grosses particules. Ce point doit être gardé à l'esprit lors de la comparaison des différentes distributions granulométriques. Il a été choisi d'adapter le choix des lentilles en fonction de la taille des particules importantes de chaque lot.

La **Figure 3. 8** montre la distribution volumique de la longueur des particules ainsi que l'aspect visuel des potentiels matériaux de renforcement, tels qu'observés au MEB. Avant fragmentation, FS-bruts présente une distribution de longueur de fibre très large avec une médiane d'environ 4 850 µm et un mode principal à 6 300 µm, ce qui est similaire aux mesures manuelles réalisées en microscopie optique par Evon *et al.* [225] de 5 800 ± 4 013 µm de longueur moyenne. Les fibres de lin (servant de référence) présentent une longueur homogène selon une distribution unimodale avec une médiane à 976 µm cohérente avec la longueur de fibre visée de 1 mm.

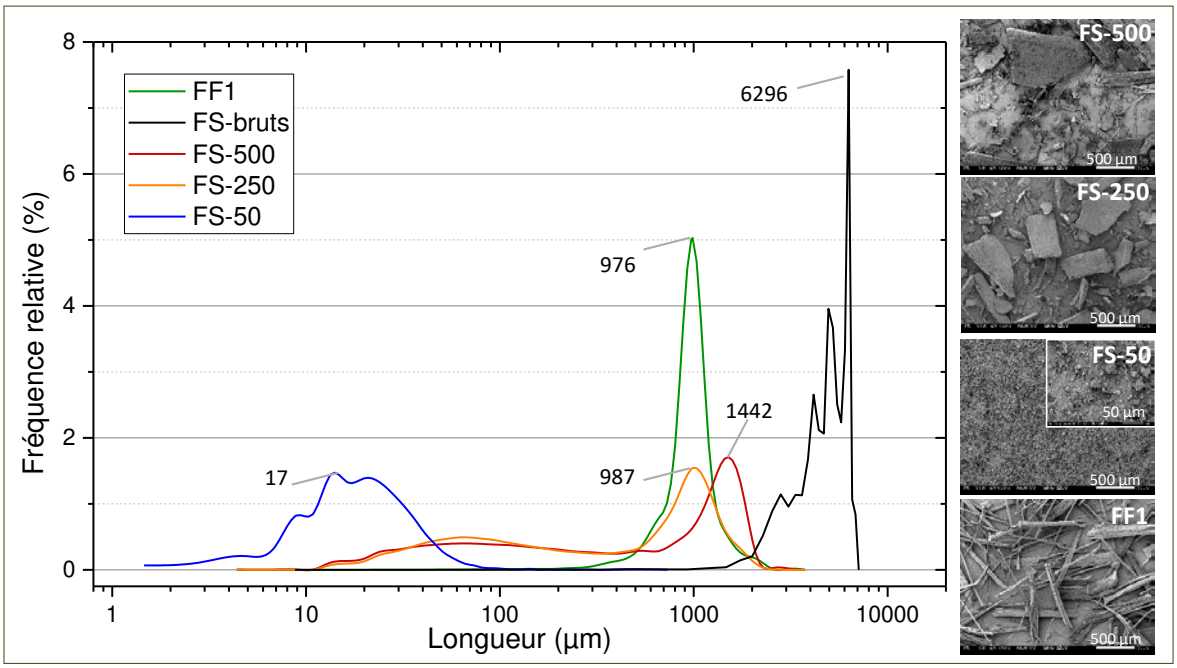


Figure 3. 8. *Distribution en longueur et aspect visuel des échantillons de renfort de matériaux composites tels qu'observés au MEB.*

FS-500 et FS-250, tous deux fragmentés à l'aide d'un dispositif de broyage à couteaux et de grilles de broyage de respectivement 500 µm et 250 µm, exposent plusieurs populations de particules distinctes : des particules fines ayant un mode à environ 70 µm pour les deux échantillons, et des particules plus grossières avec un mode de 1 450 µm et 1 000 µm pour respectivement FS-500 et FS-250. Ce comportement similaire peut être expliqué par le processus de broyage durant lequel les anas bruts sont introduits de manière continue dans la machine, induisant un temps de séjour inconnu et provoquant certainement une fragmentation préférentielle de certaines particules par rapport à d'autres. D'autre part, on peut supposer qu'en fonction de la provenance des anas (par exemple selon le type de cellules concernées, leur position dans la plante et même la maturité de celle-ci), les différences de rigidité de la paroi cellulaire (notamment due à une lignification variable selon la fonction des cellules dans la plante) et la résistance mécanique spécifique des anas bruts (FS-bruts) sont autant de paramètres qui auront un effet sur la cinétique de fragmentation et de désagrégation. La rigidité apparente du xylème de lin en compression, mesurée à partir d'essais de flexion en 3 points réalisés sur des tiges de lin pelées, est d'environ 6 GPa (section 1.2.b), soit un tiers de la rigidité de la tige complète [217]. Les anas de lin proviennent principalement du xylème de la plante ce qui explique pourquoi une population de particules fines est visible sur les images MEB des échantillons FS-500 et FS-250, alors qu'elle est absente de l'échantillon de fibres qui ont par ailleurs été peignées et donc davantage dépoussiérées.

La **Figure 3. 9** montre que la structure alvéolaire des anas de lin, comparable à celle du xylème de la plante, est préservée suite au broyage, ce qui fournit un matériau de renfort présentant de multiples cellules

creuses correspondant à des cellules de conduction ou de support du xylème. En effet, dans un broyeur à couteaux, les mécanismes de compression sont moins importants que les mécanismes de cisaillement, et ce type de broyeur est connu pour préserver la structure des matières végétales [276]. En outre, la **Figure 3. 8** montre que la distribution de la longueur des particules de FS-50 est très étroite, avec un premier décile, une médiane et un dernier décile de respectivement 9 µm, 17 µm et 33 µm, ce qui atteste une fragmentation homogène des particules justifiée par l'intensité du processus de broyage à attrition durant 100 minutes. Ce panel de résultats montre l'impact primordial de la méthode de préparation des matériaux (découpe, broyage à couteaux ou broyage par attrition) sur la morphologie et la structure des particules.

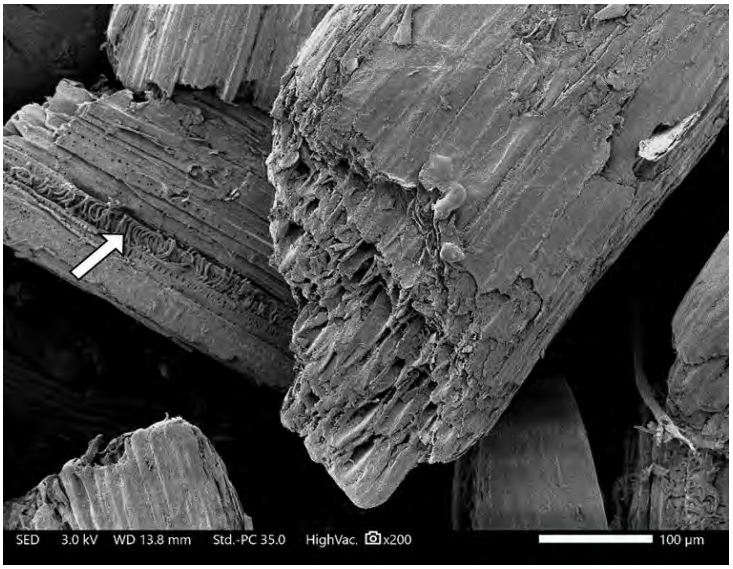


Figure 3. 9. *Image MEB de la structure alvéolaire des cellules du xylème, visible pour certaines particules de FS-250 suite au broyage. La pointe de la flèche montre un élément de trachéide intéressant.*

b. Étude de la composition biochimique suite au broyage

La teneur en monosaccharides et en lignines des différents échantillons de fibres de lin et d'anas est donnée **Figure 3. 10**. Considérant que le glucose représente la teneur de l'échantillon en cellulose, alors les fibres de lin (FF1) sont constituées en moyenne de 70 %-m de cellulose (sur la teneur totale en matière sèche) contre seulement 30 %-m pour les anas de lin ; et environ 3 %-m de lignines pour FF1, contre 30 %-m pour les anas bruts. Ces derniers contiennent également environ 16 fois plus de xylane que les fibres de lin, ce qui est en accord avec les mesures effectuées par Buranov *et al.* [30, 44]. Les différences de composition biochimique peuvent être expliquées par les origines et les fonctions contrastées des cellules au sein d'une tige de lin. En raison de leur fonction de support mécanique important, les fibres de lin sont de type « gélatineuses » possédant des parois cellulaires secondaires épaisses renforcées par des microfibrilles de cellulose [277] et par ailleurs faiblement lignifiées. En revanche, bien que les cellules du xylème aient aussi

un rôle de support mécanique de la plante et possèdent des parois cellulaires secondaires, elles sont aussi responsables de la conduction de la sève brute et sont donc fortement lignifiées de la base au sommet de la plante [258]. Cette lignification progressive du xylème durant la croissance de la tige a également été mise en évidence à l'échelle pariétale [57].

De plus, la quantité de cellulose, de lignines et de monosaccharides non glycosidiques n'évolue pas significativement dans les échantillons d'anas suite à leur fragmentation, même dans le cas d'un broyage intense tel que le broyeur par attrition (FS-50). Cela peut être dû au temps de broyage relativement court (100 min).

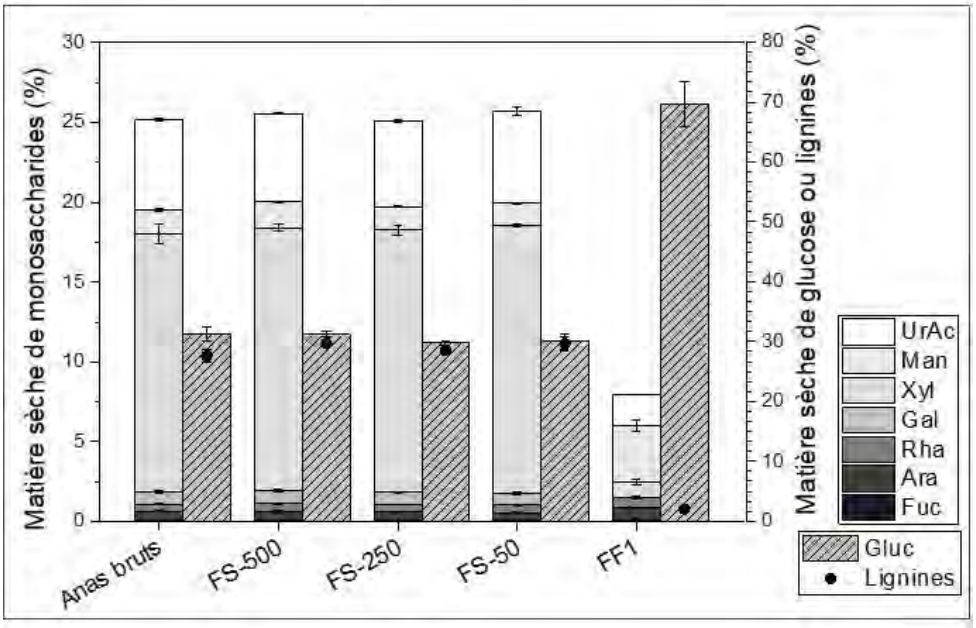


Figure 3. 10. *Composition biochimique des fibres et des anas de lin suite à différents modes de broyage.*

c. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Les échantillons d'anas ont été analysés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'évaluer l'impact du mode de broyage sur la cristallinité des échantillons. Les résultats de leurs spectres d'absorbance pour les nombres d'ondes entre 700 et 2000 cm^{-1} sont donnés dans la **Figure 3. 11**. Les fibres de lin (FF1) sont également présentées à titre de comparaison. Leur spectre est reconnaissable au pic à 719 cm^{-1} correspondant à l'oscillation des CH_2 de la cellulose, combiné avec les pics caractéristiques entre 1008-1036 cm^{-1} associés aux vibrations des cycles et groupes latéraux C-C, C-OH et C-H présents dans la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les pectines. Les pics remarquables et leurs attributions selon leurs source polysaccharide sont détaillés dans le **Tableau 3. 3**.

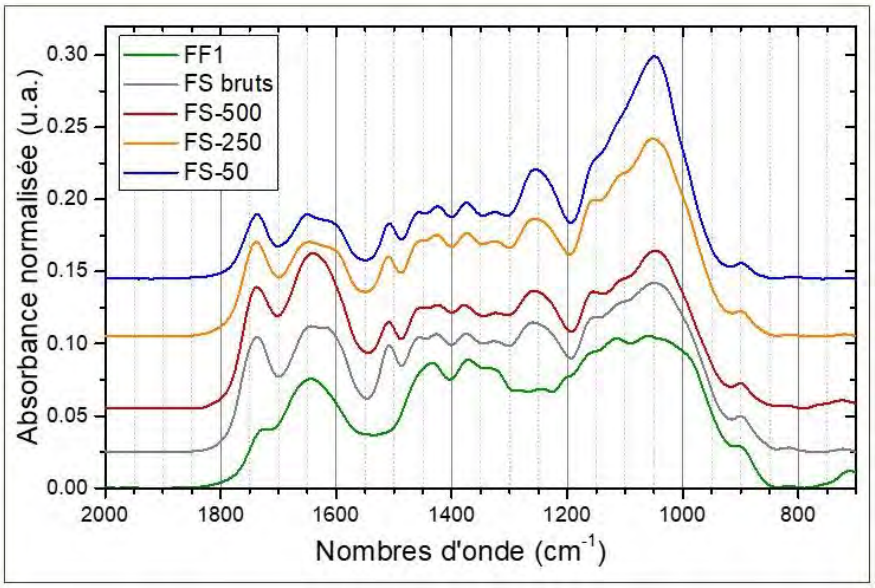


Figure 3. 11. *Spectres IR des échantillons de l'étude.*

Les spectres IRTF obtenus pour les anas bruts sont en accord avec les valeurs données par Hu *et al*. [163] pour les anas non-traités, ainsi que pour les fibres de lin [278]. Le broyage à couteaux impacte peu les spectres des anas FS-500 et FS-250 par rapport aux anas bruts : il est possible de retrouver les mêmes pics significatifs, avec notamment un rétrécissement des pics liés aux lignines à 1 638 et 16 030 cm^{-1} pour FS-500. Néanmoins, le broyage à attrition augmente considérablement la bande d'absorbance entre 1 008 et 1 036 des anas FS-50, masquant presque le pic à 1 095-1 098 associé aux lignines guaïacyl. Ceci est la seule différence remarquable entre les anas micronisés et les anas bruts. Ces résultats sont en accord avec l'analyse biochimique effectuée précédemment, ils ne montrent pas de modifications significatives de la composition des anas avec le broyage.

Tableau 3. 3. *Bandes d'adsorption en IRTF, attribution et source. D'après* [279][280].

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions	Source
1731 - 1737	Étirement non-conjugué des groupes acétyle	Lignines, hémicelluloses (xylane)
1638	Flexion des OH de l'eau et étirement de C=O des cétones conjuguées	Lignines et eau
1603	Vibration du squelette aromatique	Lignines
1509 - 1515	Étirement des C=C aromatiques	Lignines
1463	Étirement symétrique des C=C aromatiques	Lignines
1370-1373	Étirement des C-H aliphatiques dans CH_3	Cellulose, hémicelluloses, lignines, polysaccharides
1316 - 1323	Étirement des C-O	Cellulose, lignines (syringyl)
1236 - 1245	Étirement des C-O aromatiques	Lignines, xylane (hémicelluloses)

1142 - 1158	Étirement des C-O dans les groupes ester	Cellulose, hémicelluloses, lignines
1095 - 1098	Déformation dans le plan des C-H aromatiques	Lignines (guaïacyl)
1008 - 1036	C-C, C-OH, C-H vibration des groupes latéraux et cycles	Cellulose, hémicelluloses, lignines, pectines
892 - 899	Mode d'étirement symétrique des cycles pour les liaisons b-glycosidiques	Hémicelluloses, polysaccharides
719	Oscillation des CH_2	Cellulose

De nombreuses études montrent la réduction de cristallinité de la cellulose lors d'un broyage à boulets ; par exemple Kahn *et al.*[281] ont mesuré une amorphisation marquée de la cellulose après seulement deux heures de broyage à boulets, avec un indice de cristallinité réduit de moitié suite au procédé au cours duquel il n'y a pas eu d'échauffement de la cellulose. Cette amorphisation est due à la dégradation mécanique engendrée par le broyage à boulets. Il est possible d'estimer cette réduction de cristallinité par IRTF selon plusieurs méthodes se basant sur le rapport de l'absorbance à différents pics telles que celles proposée par Nelson et O'Connor, Hulleman ou Fengel [282][283]. Or, pour des échantillons contenant à la fois lignines et cellulose, l'analyse quantitative des spectres obtenus n'est pas concluante et ces méthodes ne fonctionnent pas sur les échantillons étudiés. Des analyses complémentaires de cristallographie sont nécessaires pour conclure sur l'évolution de la cristallinité des anas selon le broyage employé.

d. Analyse de la cristallinité

Le diagramme de diffraction de la cellulose I (**Figure 3. 12**a) comprend cinq pics de réflexions majeurs pour les phases cristallines à 2θ ≈ 15 ° (plan de diffraction $1\bar{1}0$ suivant les recommandations de French [284]), 2θ ≈ 17 ° (110), 2θ ≈ 21 ° (102) , 2θ ≈ 22.5 ° (200) et 2θ ≈ 34.5 ° (004), la phase amorphe étant observée à 2θ ≈ 18.5 ° [103]. Ces pics de référence ont été utilisés pour analyser les spectres de diffraction de rayons X (DRX) des différents échantillons de fibres et d'anas de lin (**Figure 3. 12**a). Tous les échantillons présentent un pic primaire à 2θ ≈ 22.5 ° correspondant au plan cristallin (200) de la cellulose I. Cependant, le pic est net et distinct pour les fibres de lin brutes alors qu'il est légèrement plus large pour les anas de lin bruts, qui affichent également un vague pic entre 2θ ≈ 17 à 2θ ≈ 12 ° (ce dernier appartenant à la cellulose II ou III), laissant supposer la présence à la fois de cellulose I et de cellulose II ou III dans les anas de lin brut. Par ailleurs, les fibres de lin brutes et dans une certaine mesure les anas de lin bruts présentent les pics secondaires ($1\bar{1}0$) et (110), alors que ces pics sont moins distincts pour les anas ayant subi un broyage par couteaux (FS-500 et FS-250), et non perceptibles pour les anas broyés par attrition (FS-50). Les observations qualitatives et les mesures supplémentaires (**Figure 3. 12**b) suggèrent une réduction de la cristallinité (augmentation du niveau de désordre) des anas avec la sévérité du broyage, comme cela a été observé après deux heures de broyage à billes sur de la cellulose cristalline [281]. Plus précisément, alors que les

fibres de lin brutes et les anas ont un taux de cristallinité de respectivement 77 % et 60 %, celui-ci diminue à respectivement 42 %, 39 % et 29 % pour les échantillons FS-500, FS-250 et FS-50.

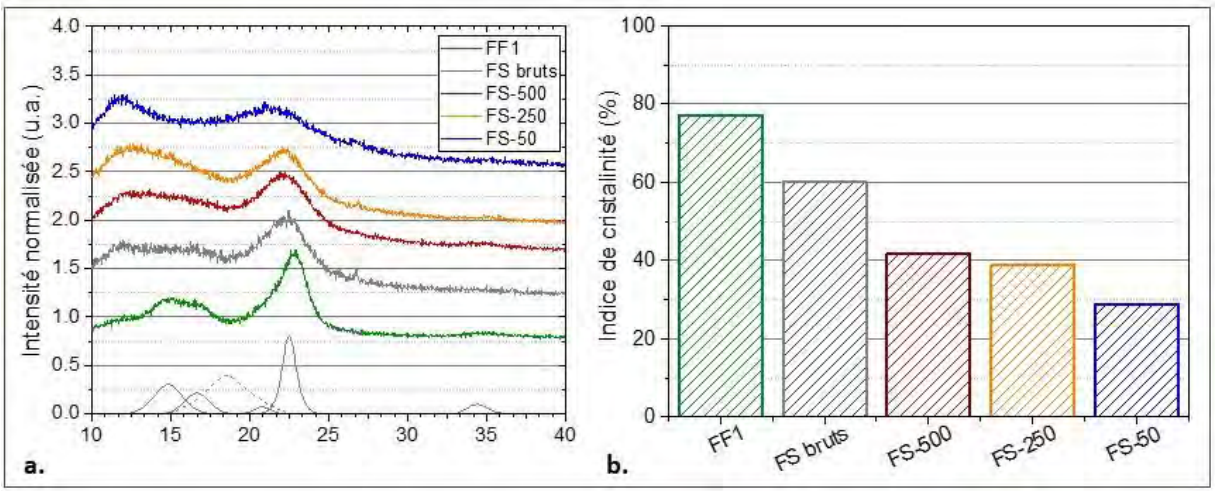


Figure 3. 12. *a. Diffractogrammes obtenus par DRX pour les différents lots d'étude, b. Taux de cristallinité selon les lots d'étude.*

La fragmentation, par amorphisation des particules, entraîne une diminution du degré de polymérisation et donc de la cristallinité de l'échantillon. En particulier, il a été montré que pour des fibres de lin broyées finement, le taux de cristallinité diminue de manière quasi-linéaire avec le temps de broyage [262]. Mais les paramètres du procédé de broyage (température, humidité, billes de broyage) ont également un impact sur la potentielle conversion du type cellulose.

Aucun déplacement distinct des pics de diffraction n'est observé pour les anas de lin avec l'augmentation de la sévérité du broyage, mais il est possible de voir un élargissement vers la gauche du pic à $2\theta \approx 22.5$ ° (appartenant au plan (200) de la cellulose cristalline I) et la présence d'un pic supplémentaire de plus en plus important à environ $2\theta \approx 12$ ° particulièrement pour les anas FS-50 (qui appartient généralement à la cellulose II ou III) [285]. Ceci indiquerait que la cellulose II ou III devient de plus en plus importante avec le broyage à attrition. Il a été observé que la cellulose I se transforme de manière irréversible en cellulose II lors de la mercerisation ou du traitement à l'urée [50, 51], et que la cellulose I peut se convertir de manière réversible en cellulose III lors du traitement à l'ammoniac liquide [52, 51]. Il existe notamment un certain nombre d'études qui ont rapporté la conversion de la cellulose I en cellulose II, III ou IV après broyage à boulets dans des conditions spécifiques [17, 53, 51]. Par ailleurs, un broyage à boulets par voie humide (eau) [17, 54, 55, 56] ou NaOH/urée [287], même à température ambiante (25 °C), peut transformer partiellement la cellulose I en cellulose II relativement rapidement (par exemple après 30 minutes de broyage à boulets). Des températures plus élevées (telles que 80 °C et plus) peuvent en outre faciliter sa transformation, en particulier en cellulose IV [289]. La poudre obtenue à la fin de l'étape de broyage par

attrition avait une température de 70 °C ce qui pourrait expliquer le changement observé dans la cristallinité de la cellulose. Toutefois l'évolution de la température pendant le broyage à couteaux n'a pas été mesurée. Afin de comprendre davantage l'effet du broyage par attrition sur les anas de lin FS-50, une analyse par spectrométrie par résonnance magnétique nucléaire (RMN) a été effectuée (**Figure 3. 13**). Le spectre ^{13}C obtenu pour l'échantillon d'anas FS-50 présente les signaux caractéristiques de la cellulose I, notamment à 65 ppm correspondant aux C_6 cristallins de la cellulose I, et entre 75 et 90 ppm le profil C_4 ce la cellulose I d'après les travaux de Newman et Davidson [294]. L'absence de conversion de la cellulose I en cellulose de type II est perceptible car il manque les signaux typiques de cet allomorphe à 107 ppm pour le profil de massif C_4. La conversion de cellulose aurait par ailleurs dû entrainer une diminution du signal à 65 ppm.

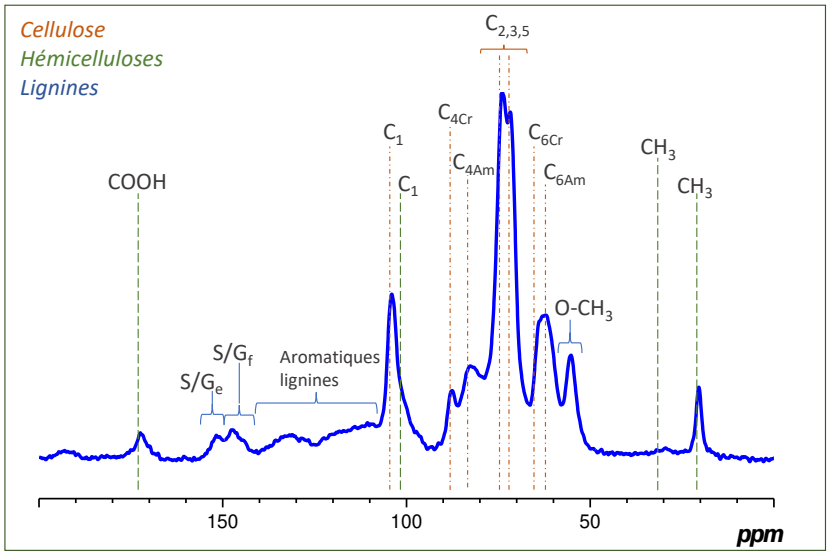


Figure 3. 13. *Spectre RMN des anas de lin FS-50 et pics associés.*

Ainsi, la baisse relative du taux de cristallinité observé pour cet échantillon serait davantage causée par une modification morphologique induite par le broyage par attrition, et dont les conséquences sur la cristallinité sont dues à la réduction des chaines de cellulose cristalline au sein des parois végétales, n'entrainant toutefois pas de changement d'allomorphe de la cellulose. Par ailleurs, le signal important à 80 ppm reflète une proportion considérable d'hémicelluloses dans cet échantillon, comme l'ont confirmé les analyses biochimiques (section 2.1.b). Ce signal est confirmé par celui à 162 ppm correspondant aux groupements COOH/COOR. D'autre part, les signaux associés aux lignines sont bien visibles à 150-153 ppm et 143-150 ppm, ainsi qu'entre 130 et 140 ppm attribués aux cycles aromatiques présents dans les lignines [295] et à 55 ppm pour le carbone associé aux liaisons O-CH_3. Ces modifications de cristallinité ont un effet non seulement sur la sensibilité du matériau à l'absorption d'humidité mais également sur sa stabilité thermique et sur l'adhésion avec la matrice polymère et donc sur les propriétés mécaniques du composite produit.

e. Comportement hygroscopique des anas de lin

Au-delà des conséquences sur les propriétés morphologiques et cristallographiques des anas, le broyage par attrition impacte également le comportement hygroscopique des parois végétales. Il a été évalué avec l'aide de mesures de sorption de vapeur d'eau par DVS, dont les résultats sont présentés sur la **Figure 3. 14**. Les anas de lin obtenus par broyage à couteaux (FS-500 et FS-250) ont un comportement très similaire, avec un écart inférieur à 1 % entre les deux lots au cours de la sorption. Cet écart est néanmoins plus marqué pour les anas broyés par attrition (FS-50), dont la teneur en eau est nettement plus élevée que les précédents dès 40 % d'HR, et FS-50 atteignent une teneur en eau de 28 % à 90 % d'HR contre 24.5 % pour FS-500.

L'échantillon de fibres de lin (FF1) a également été mesuré pour comparaison. Conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature, celui-ci est moins sensible à l'HR avec une teneur en eau de 23.8 % à 90 % d'HR et un écart avec FS-500 observable dès 70 % d'HR. Cet écart croit avec l'augmentation de l'humidité relative, avec une différence de -1.2 % entre les deux échantillons à 80 % d'HR, la teneur en eau des fibres étant à 14.8 % contre 16.0 % pour les anas FS-500. Il a également été montré pour des fibres libériennes de chanvre que la teneur en eau est inférieure à celle du xylème de chanvre pour des HR inférieures à 80 % [56]. Les fibres de lin, bien que principalement constituées de cellulose, reprennent moins d'eau que les anas. En effet, la cellulose est majoritairement sous forme cristalline dans les fibres. Bien que les anas contiennent davantage de lignines hydrophobes due aux composés phénoliques qu'elles comportent, les anas contiennent aussi plus d'hémicelluloses, qui elles sont très hydrophiles.

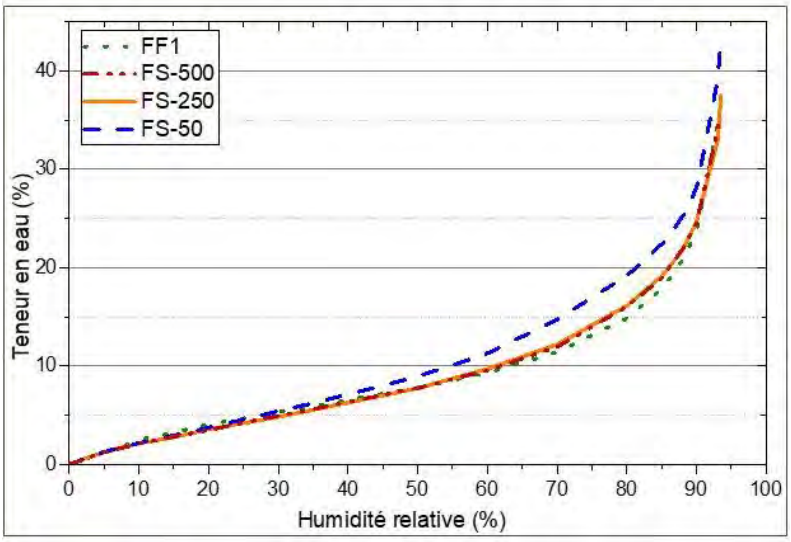


Figure 3. 14. *Évolution de la teneur en eau des échantillons en sorption selon l'HR.*

Les teneurs en eau mesurées ici sont légèrement supérieures à celles obtenues dans la littérature, notamment pour les HR élevées. Evon *et al*. [225] ont mesuré un teneur en eau à 18.6 % à 90 % d'HR pour des anas de lin oléagineux bruts. Il est possible que l'étape préalable de broyage des anas étudiés ait

impacté leur capacité à adsorber la vapeur, bien que cet écart puisse également être dû à une méthode de mesure non identique (notamment concernant l'obtention de la masse à sec ou de la masse à l'équilibre à une valeur d'HR donnée, ou encore de la température lors des mesures). Par ailleurs, la composition biochimique des anas de lin oléagineux est significativement différente de celle des anas étudiés, avec notamment 15 % en moins de cellulose dans les anas FS-500 [225], et les anas de lin fibre absorbent une plus importante quantité de vapeur d'eau [296]. Cette différence de composition pourrait être dû à des conditions de croissance spécifiques selon les cultures concernées. Le lin fibre est effectivement arraché avant le lin oléagineux, ce qui peut impacter la teneur en lignine dans les anas qui serait plus importante dans cette dernière variété.

Néanmoins, les résultats obtenus montrent un impact important de l'amorphisation des anas de lin FS-50 sur leur capacité d'adsorption de vapeur d'eau. En effet, l'analyse DRX des anas (section 2.1.d) a mis en lumière un taux de cristallinité décroissant avec la sévérité du broyage. Un broyage par attrition augmente la surface spécifique des anas et donc l'accessibilité des molécules d'eau d'abord en surface puis au sein des parois végétales car davantage de sites hydroxyles sont disponibles [291]. Des mesures sur de la cellulose issue de fibres végétales ont par ailleurs montré une teneur en eau de 11.6 %-m suite à un broyage à boulets d'une durée 60 min, contre 7.3 %-m pour la matière initiale [297].

2.2. Caractérisation de différentes matières végétales issues du teillage

Le lin textile (*linum usitatissimum L.*) offre divers co-produits issus de sa culture, parmi lesquels trois catégories seront étudiées dans cette partie : *(i)* la filasse qui a la valeur ajoutée la plus élevée, *(ii)* les anas de lin, provenant du bois de la tige, mais aussi *(iii)* les poussières engendrées par les étapes de production, notamment d'extraction et d'affinage des fibres. Parfois perçus comme des déchets de production, l'utilisation de ces co-produits dans les matériaux composites est une solution de gestion viable lorsque les coûts de transformation et de transport sont limités.

L'objectif de cette partie est de caractériser les paramètres pertinents de différents co-produits obtenus lors du teillage du lin en vue d'une utilisation comme renforts de matériaux composites injectés. L'accent est mis sur l'évaluation de filasse peignée, d'anas fragmentés et de poussières de teillage et de cardage, c'est-à-dire les principaux produits représentatifs d'une tige de lin. Leur longueur, niveau d'individualisation, rapport d'aspect ou hétérogénéité de composants morphologiques sont quantifiés par analyse morphologique dynamique. Les résultats obtenus sont ensuite analysés par rapport à la structure, l'analyse des carbohydrates et l'origine des différentes fractions dans la plante de lin. Les échantillons

étudiés dans cette partie sont répertoriés dans le **Tableau 3. 4**, ainsi que leurs abréviations, leur provenance et les étapes de transformation subies.

Tableau 3. 4. *Noms des échantillons étudiés en correspondance avec leur nature et les étapes de transformations associées.*

Nom échantillon	Nature	Étapes de transformation
FF*x*	Fibres	Teillage, peignage, découpe à *x* mm (x renvoi à des longueurs de 1, 2 et 4 mm)
FS-500	Anas	Teillage, broyage à couteaux avec une grille de broyage de 500 µm
T*x*	Anas	Teillage, broyage à couteaux avec une grille de broyage de 500 µm, tamisage. Le *x* renvoi à la taille de la maille carrée du tamis dont les refus sont étudiés (i.e. les particules ne passant pas au travers dudit tamis)
SD	Poussière de teillage	Teillage
S*x*	Poussière de teillage	Teillage, tamisage. Le *x* renvoi à la taille de la maille carrée du tamis dont les refus sont étudiés (i.e. les particules ne passant pas au travers dudit tamis)
CD	Poussière d'affinage	Teillage, affinage
C*x*	Poussière d'affinage	Teillage, affinage, tamisage. Le *x* renvoi à la taille de la maille carrée du tamis dont les refus sont étudiés (i.e. les particules ne passant pas au travers dudit tamis)

a. Analyse morphométrique des fibres de lin : le renfort de référence

Une étape de caractérisation morphologique préliminaire est réalisée sur les trois lots de fibres de lin coupées à 1, 2 et 4 mm de long servant de référence au cours de cette étude. La **Figure 3. 15** expose une distribution en volume symétrique pour tous les échantillons de fibres coupées, avec la moyenne arithmétique de la longueur égale à la médiane. La longueur moyenne des fibres de lin est respectivement de 973 ± 15 µm, 2 046 ± 14 µm et 4 044 ± 65 µm pour FF1, FF2 et FF4, et ces trois échantillons suivent une distribution normale.

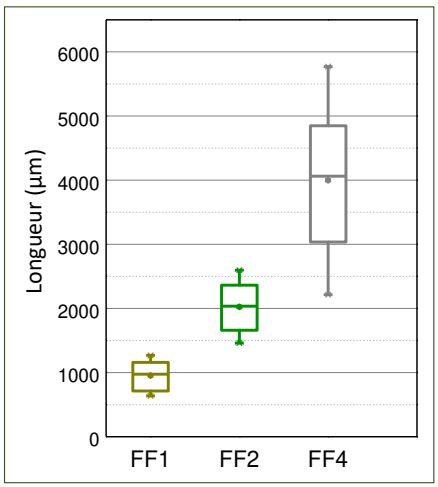


Figure 3. 15. *Distribution en longueur des échantillons de fibres de lin coupé à 1, 2 et 4 mm.*

La **Figure 3. 16**a représente des observations MEB des fibres de lin coupées à 1, 2 et 4 mm, où il est possible de voir pour tous les échantillons des éléments fibreux (fibres élémentaires et faisceaux confondus) de longueur homogène. En complément, la **Figure 3. 16**b représente les images capturées par le QICPIC lors de l'analyse d'image dynamique. Pour tous les échantillons, la longueur des fibres coupées est parfaitement cohérente avec la valeur visée, bien qu'une quantité non négligeable de très petites particules, notamment de fines (particules de moins de 200 µm) soit également présente [184]. Cette distribution de longueur (**Figure 3. 15**b) valide en outre la méthode de coupe utilisée, car les longueurs visées sont atteintes avec une erreur relative inférieure à 3% pour tous les échantillons.

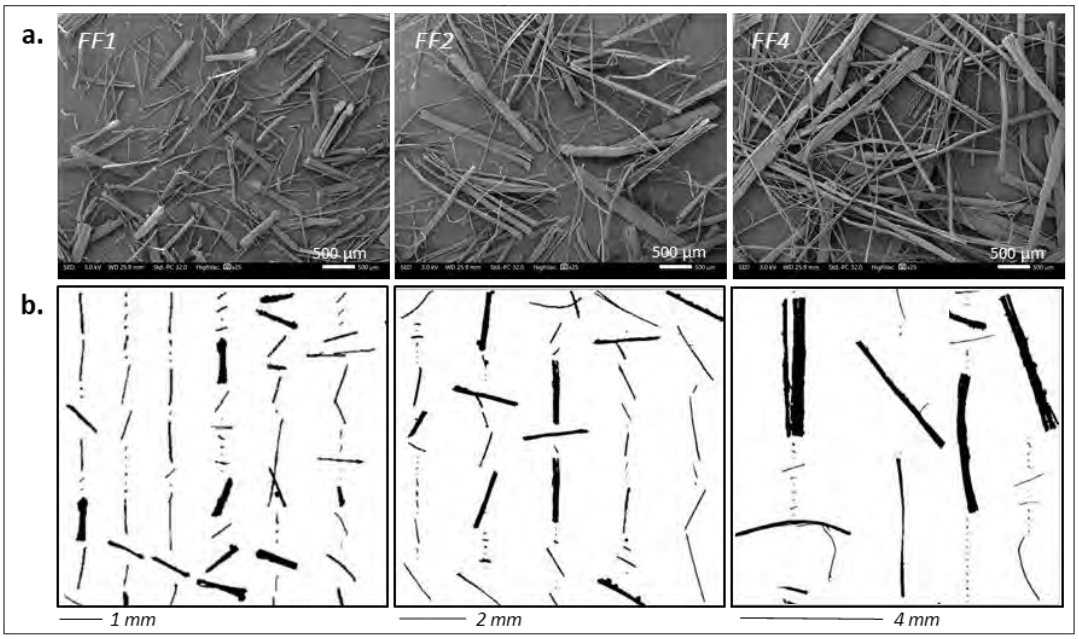


Figure 3. 16. *a. Observations MEB des échantillons de fibre FF1, FF2 et FF4, b. Images correspondantes de l'analyses de particules obtenues lors de l'analyse d'image dynamique.*

La distribution des diamètres des échantillons de fibres de lin coupées est donnée par la **Figure 3. 17**a, avec des valeurs de diamètre moyen de respectivement 112.7 ± 3.6 µm, 162.8 ± 6.3 µm et 180.3 ± 7.3 µm pour FF1, FF2 et FF4. En effet, les contraintes de cisaillement induites par le processus de coupe tendent à individualiser les faisceaux de fibres [298][299] : plus la longueur de fibre souhaitée est petite, plus les contraintes de cisaillement sont élevées et plus les fibres sont individualisées. En supplément, l'épaulement visible sur la courbe de la **Figure 3. 17**a vers les diamètres élevés de l'échantillon FF4 montre qu'il y a davantage de faisceaux aux diamètres d'environ 350 µm pour l'échantillon de fibres ayant subi une découpe moins agressive. Cet épaulement se devine pour l'échantillon FF2 puis tend à disparaitre pour FF1. Le petit épaulement pour les diamètres compris entre 40 et 65 µm, visibles pour chaque échantillon étudié, pourrait aussi être dû à un artefact d'analyse lié à la lentille choisie lors des mesures au QICPIC.

Le rapport d'aspect, qui correspond à la longueur d'une particule divisée par son diamètre, est un bon indicateur de son élongation et de son potentiel de renforcement dans le composite injecté. La **Figure 3. 17**b montre une augmentation du rapport d'aspect des échantillons de fibre mais également une augmentation de l'étendue de la distribution avec la longueur des fibres. Le rapport d'aspect médian augmente de respectivement 8.2 à 13.0 et 23.8 pour FF1, FF2 et FF4, tandis que l'étendue de sa distribution augmente de 1 % et 17 % lorsque FF2 et FF4 sont respectivement comparés à FF1. Ce résultat est attendu compte tenu de l'augmentation notable de la longueur des fibres (les longueurs de FF2 et FF4 sont multipliées par deux et par quatre par rapport à FF1) alors que l'augmentation des diamètres des échantillons est progressive [16].

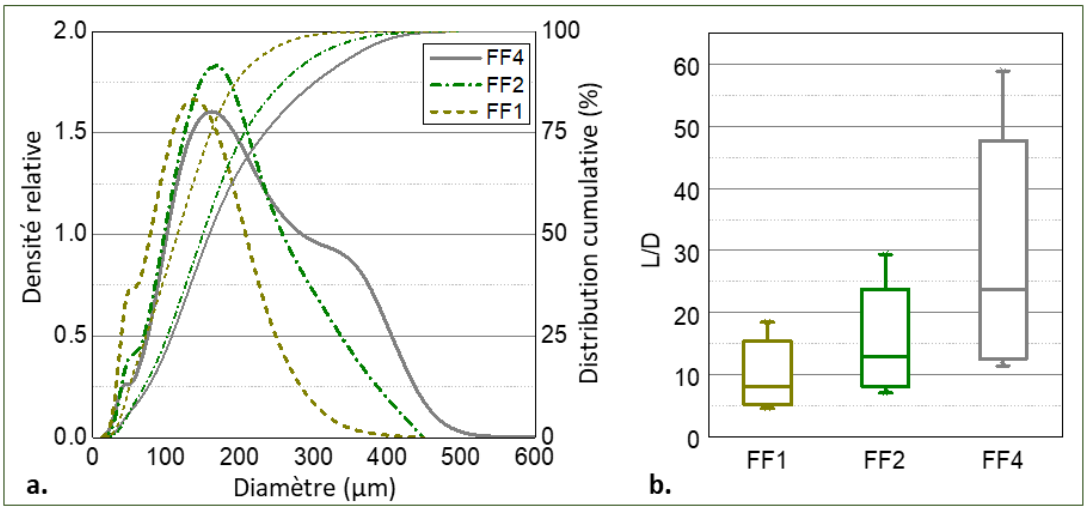


Figure 3. 17. *a. Densité de distribution cumulative (ligne en pointillé) et relative (ligne pleine) du diamètre des fibres de lin coupées, b. Distribution du rapport d'aspect des fibres de lin coupées.*

b. Étude morphométrique détaillée des anas broyés

Si l'étape de tamisage réalisée dans cette étude peut s'avérer coûteuse à l'échelle industrielle, elle s'avère être d'un précieux éclairage pour la compréhension de la variété morphologique des particules. La **Figure 3. 18**a représente la distribution de longueur de l'échantillon d'anas de lin broyés FS-500, ainsi que de ses fractions tamisées. La fraction massique de tamisage est donnée sous chaque échantillon (**Figure 3. 18**a) : l'échantillon T400 représente 62 %-m des anas fragmentés FS-500, alors que les échantillons T630 et T100 représentent chacun 13 %-m de la masse initiale de FS-500. Ce pourcentage est étonnamment élevé pour l'échantillon T630 compte tenu de la taille de la grille de broyage de 500 µm du broyeur à couteaux mais peut s'expliquer par la taille des particules retenues ainsi que par une agglomération d'éléments fibreux souples et fins et d'un L/D trop important pour passer à travers les mailles du tamis. Les fractions tamisées restantes (T315, T50 et Tbot) totalisent 12 %-m de FS-500 lorsque cumulées. Par conséquent, la majorité des particules fragmentées appartient à l'échantillon tamisé T400 qui sont les plus présentes en masse dans

FS-500, cependant, les caractéristiques morphologiques de l'échantillon d'anas de lin FS-500 englobent celles de chaque fraction de tamisage.

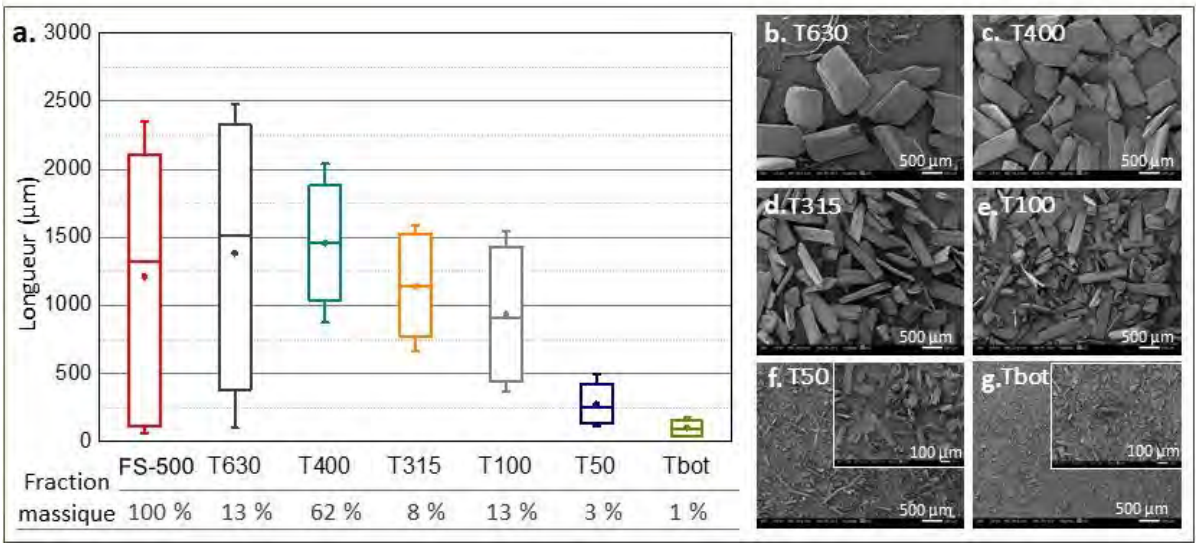


Figure 3. 18. *a. Distribution de la longueur des particules d'anas avant et après tamisage avec les fractions massiques correspondantes, b. Images MEB des échantillons T630, c. T400, d. T315, e. T100, f. T50, g. Tbot. Pour tous les échantillons, les images MEB des anas tamisés ont été obtenues avec un grossissement x25, sauf pour les vues détaillées des échantillons T50 et Tbot qui sont obtenues avec un grossissement x100.*

Les observations MEB de l'échantillon d'anas de lin (**Figure 3. 18**b - **Figure 3. 18**g) montrent la présence des fibres à la fois sous forme de fibres élémentaires et de faisceaux, en particulier pour T630 (**Figure 3. 18**b) et T50 (**Figure 3. 18**f) en plus de la présence de fragments d'anas de lin de taille importante. Dû à leur rapport d'aspect important, les fibres ont tendance à s'agglomérer lors du tamisage, ce qui pourrait expliquer leur présence dans ces échantillons. Les particules les plus longues retenues sur le tamis ont tendance à former un maillage et pourraient s'agglomérer avec des fragments plus petits, comme observé pour la fraction T630 contenant à la fois des fibres et des particules grossières. L'agglomération pourrait également être due au chargement en électricité statique des particules induit par les mouvements répétés de l'opération de tamisage.

L'échantillon FS-500 présente une étendue importante dans sa distribution de longueurs, avec une moyenne de 1 262 ± 64 µm. Cette longueur est cohérente lorsque l'on regarde la distribution de chaque fraction tamisée et lorsque l'on considère leurs fractions massiques correspondantes. Les particules les plus grossières de l'échantillon T630 présentent une distribution de longueur étendue avec une longueur moyenne légèrement supérieure à FS-500 à 1 487 ± 45 µm. Les fractions de tamisage suivantes montrent une distribution de longueur plus restreinte, avec des longueurs moyennes à 1 443 ± 2 µm, 1 126 ± 8 µm, 920 ± 19 µm, 276 ± 1 µm et 106 ± 4 µm pour les échantillons T400, T315, T100 et Tbot respectivement. Leurs images MEB (**Figure 3. 18**c - **Figure 3. 18**g) montrent clairement une réduction du diamètre des particules pour chaque fraction tamisée, avec des particules de longueurs relativement homogènes pour

les échantillons T400 et T315, représentant chacune une étendue de distribution en longueur de 0.8. En revanche, l'étendue de distribution des échantillons restants augmente progressivement jusqu'à 1.3 pour l'échantillon T100 et 1.7 pour les échantillons T50 et Tbot. Alors que la longueur des particules diminue remarquablement pour ces trois échantillons, les images MEB montrent de manière prévisible une hétérogénéité notable dans la longueur des particules.

La **Figure 3. 19**a montre l'évolution du diamètre des anas de lin lors du procédé de tamisage. L'échantillon d'anas fragmentés d'origine, FS-500, présente une distribution proche du symétrique avec un diamètre moyen de 142.4 ± 0.01 µm. L'échantillon T630, présentant les particules trop grossières pour passer à travers le premier tamis, présente un diamètre moyen de 202.1 ± 20.4 µm alors que le premier décile de la population vaut 21.5 ± 0.3 µm et le dernier décile est à 369 ± 85.7 µm. Ceci révèle la présence à la fois de fibres et de particules d'anas. Les fractions tamisées suivantes présentent une distribution presque symétrique, avec un diamètre moyen qui décroît progressivement de 201.7 ± 18.0 µm pour T400, 170.1 ± 4.9 µm pour T315, 124.6 ± 0.3 µm pour T100, 45.2 ± 1.2 µm pour T50 et enfin 25.5 ± 0.3 µm pour le tamis inférieur.

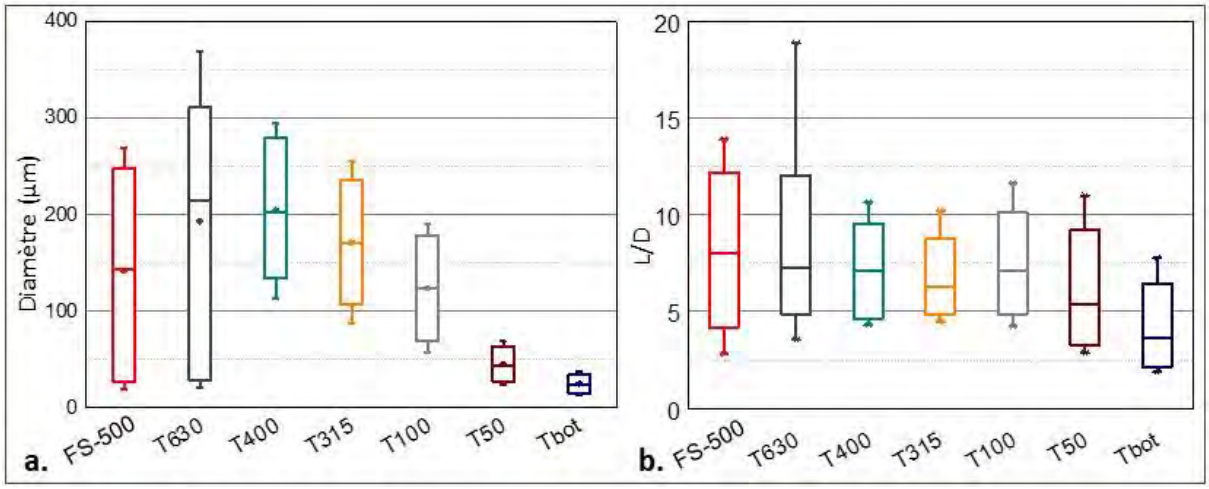


Figure 3. 19. *a. Distribution du diamètre des anas de lin tamisés, b. et de leur rapport d'aspect (L/D).*

De manière intéressante, malgré un temps de tamisage important de plus de 40 minutes, les distributions de diamètres des particules se chevauchent (**Figure 3. 19**a). Or pour qu'une particule puisse traverser les mailles carrées des tamis, il est nécessaire qu'au moins deux de ses dimensions soient inférieures à l'ouverture minimale du tamis [300]. Les particules évaluées par analyse d'images dynamiques sont peu contraintes dans l'espace et peuvent se déplacer dans les trois dimensions. Ainsi, du fait de leur section transversale proche du rectangle visible depuis les observations MEB (**Figure 3. 18**b), les diamètres mesurés des anas de lin sont relativement étendus.

Le rapport d'aspect des anas a en outre été calculé et est indiqué sur la **Figure 3. 19**b. Un rapport d'aspect médian de 8 pour l'échantillon d'anas fragmentés d'origine (FS-500) diminue et reste relativement constant

autour de 7 pour les échantillons tamisés T630, T400, T315 et T100, puis diminue davantage pour les deux dernières fractions de tamis, à respectivement 5 et 4 pour T50 et Tbot.

c. De potentiels renforts originaux : les poussières de teillage et de cardage

Des observations MEB ont été effectuées pour les deux lots de poussière et les fractions associées obtenues suite au tamisage (**Figure 3. 20**). Les deux lots de poussière de teillage (SD) et de cardage (CD), contiennent en proportions variées de la poussière, des fibres et des anas. On peut remarquer qu'il y a plus de fibres et d'anas dans CD (**Figure 3. 20**h) en comparaison avec SD (**Figure 3. 20**a). Ce résultat est attendu puisque le cardage a lieu après le teillage ; or le teillage permet, par le biais des broyeurs et des batteurs de nettoyer les fibres non seulement des anas mais aussi d'un maximum d'impuretés présentes. Il est néanmoins possible qu'une petite partie d'anas puisse être présente dans les poussières de teillage.

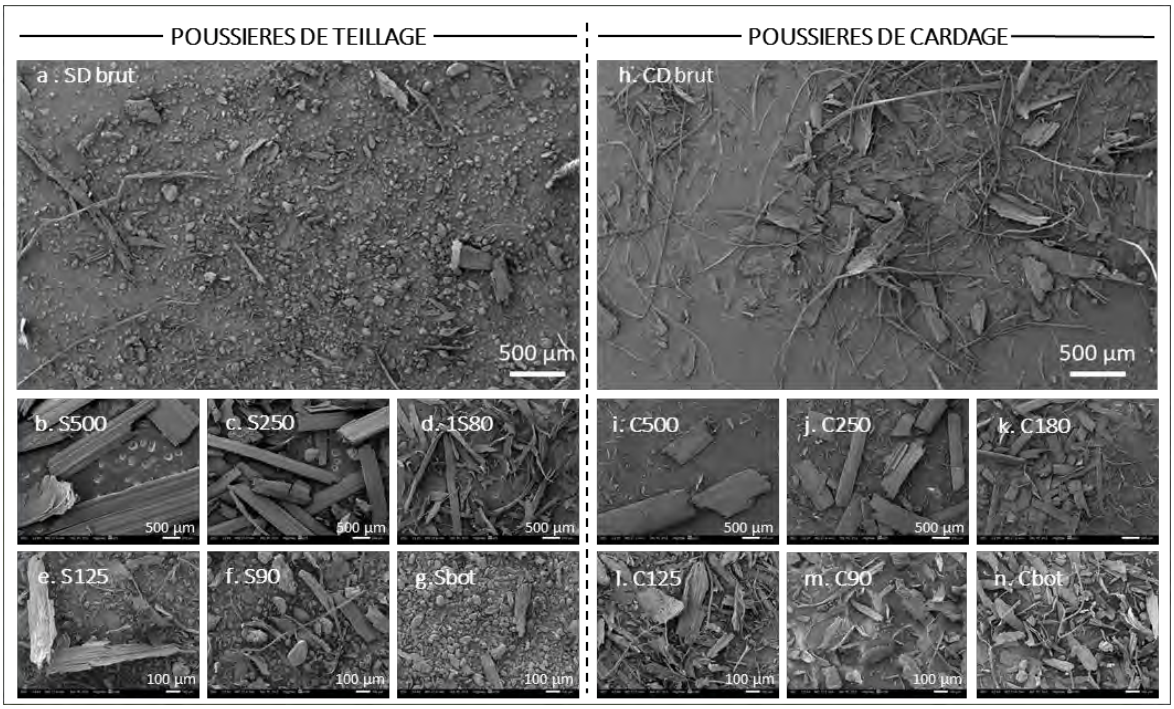


Figure 3. 20. *Observations MEB des poussières de a. teillage et h. de cardage. Les observations de chaque fraction tamisée sont montrées dans les sous-figures b-g et i-n, avec les tailles de tamis correspondantes de b, i : 500 µm ; c, j : 250 µm ; d, k : 180 µm ; e, l : 125 µm ; f, m :90 µm et g, n : la fraction de fond, Tbot.*

La **Figure 3. 21** montre l'évolution du diamètre des poussières de teillage (SD) en fonction de la maille de tamis et des fractions massiques associées. Concernant l'échantillon SD-brut, la dispersion de la longueur est très faible en raison de la fraction importante de petites particules dans le lot brut (70 %-m < 125 µm) également schématisée dans la **Figure 3. 24**. Une augmentation du diamètre est observée avec l'augmentation de la maille du tamis. L'échantillon S500 présente les plus grands diamètres selon une distribution symétrique, avec un diamètre moyen de 354.0 ± 11.6 µm et un dernier décile de 527.7 ± 22.0

µm, illustrant la présence de fragments d'anas tel que le montre la **Figure 3. 20**b. L'échantillon S250, avec un premier décile de 111.9 ± 7.1 µm et un dernier décile de 373.6 ± 30.1 µm, est constitué d'un mélange d'anas et de faisceaux de fibres (**Figure 3. 20**c). Tous les échantillons suivants ont également une distribution proche de symétrique ; les échantillons S180 et S125 ont respectivement des diamètres moyens de 81.6 ± 5.2 µm et 37.7 ± 1.3 µm. Dans les deux derniers échantillons, S90 et Sbot, se trouvent un mélange constitué principalement de fragments organiques et des poussières, confirmé par les **Figure 3. 20**f et g.

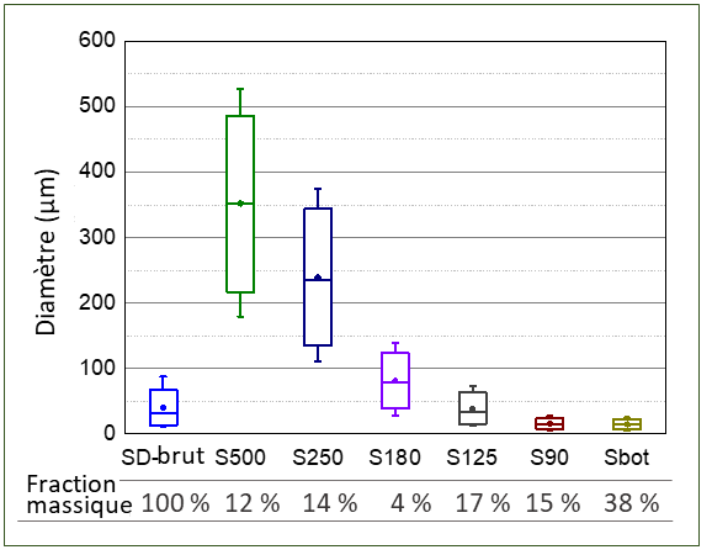


Figure 3. 21. *a. Distribution du diamètre des poussières de teillage (SD).*

L'analyse chimique élémentaire présentée dans la **Figure 3. 22** montre que l'échantillon Sbot (**Figure 3. 22**a et **Figure 3. 22**b) contient de nombreuses particules riches en silice. Ces dernières sont présentes en quantité beaucoup plus faibles pour l'échantillon C-bot (**Figure 3. 22**c et **Figure 3. 22**d) en raison du procédé d'affinage supplémentaire subi par les fibres. Les poussières de teillage contiennent donc une part de particules minérales provenant des champs de culture du lin.

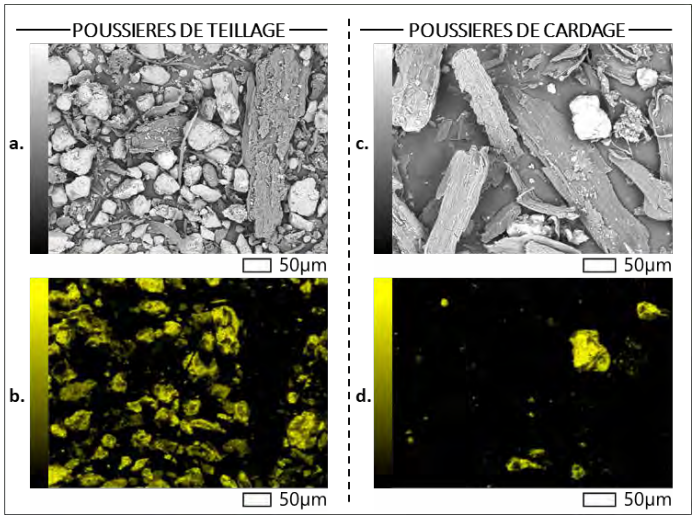


Figure 3. 22. *Images MEB des échantillons de poussière a. de teillage et c. de cardage. Analyse chimique élémentaire associée aux poussières b. de teillage et d. de cardage.*

La **Figure 3. 23** illustre l'évolution des diamètres de la poussière de cardage (CD) en fonction de la taille de maille des tamis. Une diminution générale du diamètre est observée pour chaque échantillon avec des mailles de tamis décroissantes. L'échantillon C500 a une distribution de diamètre symétrique, avec un diamètre moyen de 235.1 ± 14.0 µm. Le dernier décile de C500 à 484.6 ± 22.7 µm illustre la présence de particules allongées telles que des faisceaux de fibres et/ou des anas (**Figure 3. 20**i). L'échantillon C250 représente les diamètres dont la dispersion est importante pour des diamètres élevés : la valeur du dernier décile est de 295.7 ± 5.9 µm, montrant la disparition des anas de plus grosse taille présents dans l'échantillon C500. De plus, la distribution des diamètres de l'échantillon C250 n'est plus symétrique, avec un diamètre médian égal à 83.06 ± 1.7 µm. Les trois derniers échantillons (C125, C90 et Cbot) montrent une diminution progressive du diamètre moyen de 33.4 ± 0.8 µm pour C125, 13.6 ± 0.2 µm pour C90 et 13.2 ± 0.1 µm pour Cbot ; les échantillons C90 et Cbot sont principalement constitués de poussières et de fibres unitaires (**Figure 3. 20**m et n). Pour l'échantillon CD-brut, la dispersion des diamètres est très limitée (de 10.2 ± 0.2 µm à 42.8 ± 1.3 µm) comprenant les valeurs moyennes obtenues pour les échantillons C125, C90 et Cbot. On peut remarquer dans le cas des échantillons de cardage une faible quantité de particules inférieures à 125 µm comparativement aux échantillons de teillage au même stade de tamisage.

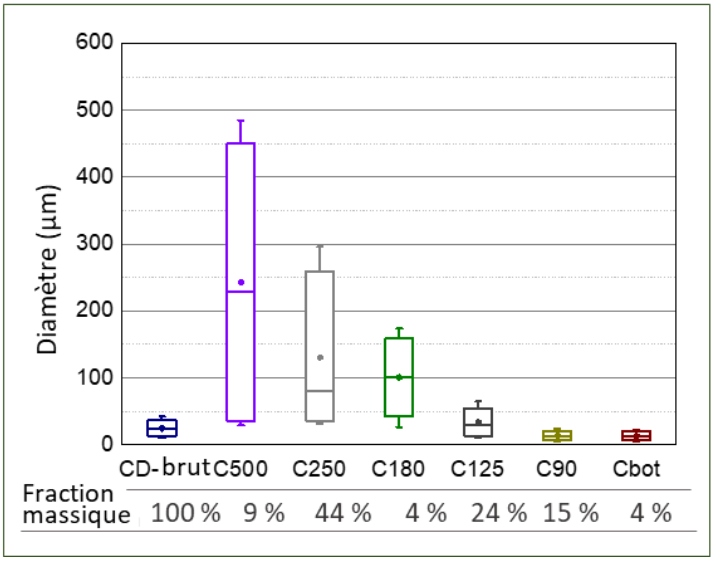


Figure 3. 23. *a. Distribution du diamètre des poussières de cardage (CD).*

La **Figure 3. 24**a montre la teneur en matière inorganique comparativement à la masse de matière sèche pour SD et CD. Pour les échantillons bruts (SD et CD), la différence est remarquable : SD a une teneur en cendres de 58,2 %-m de matière sèche, alors que la teneur en cendres de CD ne dépasse pas 8 %-m. Ainsi, SD est principalement composé de minéraux. La **Figure 3. 24**b présente également la répartition de la fraction massique de chaque échantillon, selon la taille de la maille des différents tamis utilisés. La fraction la plus importante pour SD provient de l'échantillon Sbot avec 38 %-m, tandis que la plus grande fraction

de CD correspond au tamis de 250 µm (échantillon C250) avec près de 44 %-m. Ces distributions, spécifiques aux types de poussières issus des deux procédés de transformation distincts, illustrent parfaitement la diversité des composants présents dans les échantillons. Ainsi, CD est principalement constitué d'éléments fibreux (à la fois des fibres élémentaires et des faisceaux) car le processus de cardage se produit sur des étoupes obtenues suite au teillage, alors que le teillage des tiges de plantes rouies permet de les nettoyer des poussières organiques et minérales qu'elles transportent des champs dans lesquels le lin a été cultivé, qui se retrouvent dans les échantillons de poussières de teillage.

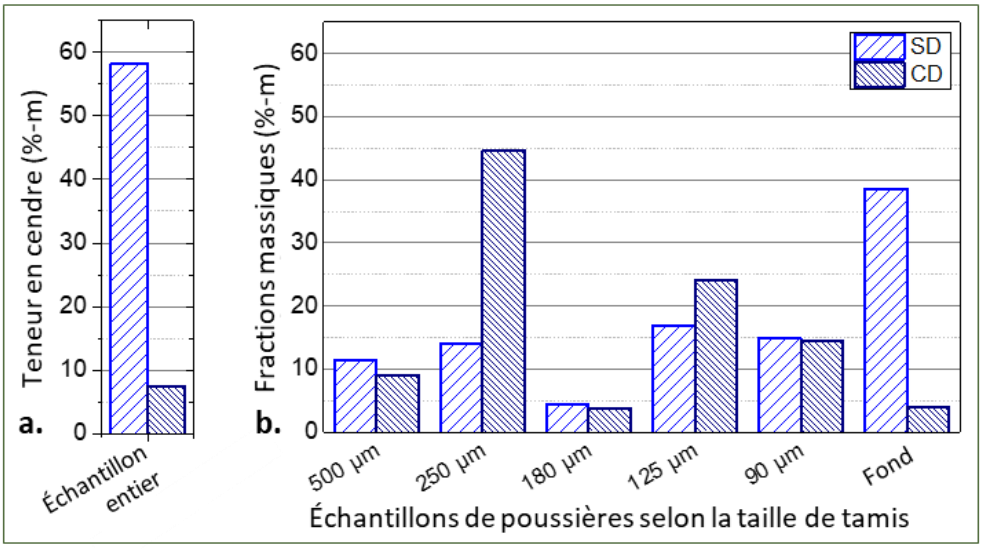


***Figure 3. 24**. a. Teneur en cendres selon la masse sèche d'échantillon et b. fraction massique des différentes échantillons obtenus suite au tamisage.*

d. Analyse biochimique des potentiels renforts

Les résultats de l'analyse des carbohydrates effectuée sur les différentes catégories d'échantillons sont présentés dans la **Figure 3. 25**. Le glucose, principal constituant de la cellulose, représente environ 70 %-m de la masse sèche des fibres de lin, tandis que les anas et la farine de bois (inclus ici à des fins de comparaison) ont une teneur en glucose similaire de 31 et 43 %-m respectivement.

Le lot de farine de bois étudié provient de déchets de scierie et est constitué d'un mélange de bois. Par conséquent, sa composition biochimique a été déterminée à titre d'information et se trouve en accord avec les valeurs de la littérature générale [301]. La composition biochimique du bois diffère de celle des fibres de lin hautement cellulosiques mais est proche de celle des anas de lin en termes de teneur en cellulose et en lignines (à respectivement 29 %-m et 30 %-m pour les WF et les anas FS-500). Ces deux derniers échantillons se différencient par leur quantité de xylose (qui est plus de 3 fois plus importante dans les anas de lin comparé à la farine de bois) et leur teneur en mannose (7 fois supérieure pour la farine de bois que pour les anas). Cet écart peut s'expliquer par un réseau d'hémicelluloses différent dans les parois végétales

de ces deux matières, notamment des hémicelluloses semblant appartenir principalement au groupe des glucuronoxylanes pour les anas de lin et aux galactoglucomannanes pour la farine de bois ce qui est respectivement caractéristique des parois secondaires des dicotylédones et des conifères [302].

Enfin, les teneurs en monosaccharides des poussières de teillage et de cardage sont équivalentes, à l'exception de la teneur en glucose qui est la plus faible pour CD à 10 %-m contre 16 %-m pour SD. Dans ces fractions, une petite quantité de fibres endommagées ou d'anas semble être présente, ce qui est cohérent avec les teneurs en cendres minérales mesurées par pyrolyse (*cf*. section 2.2.c).

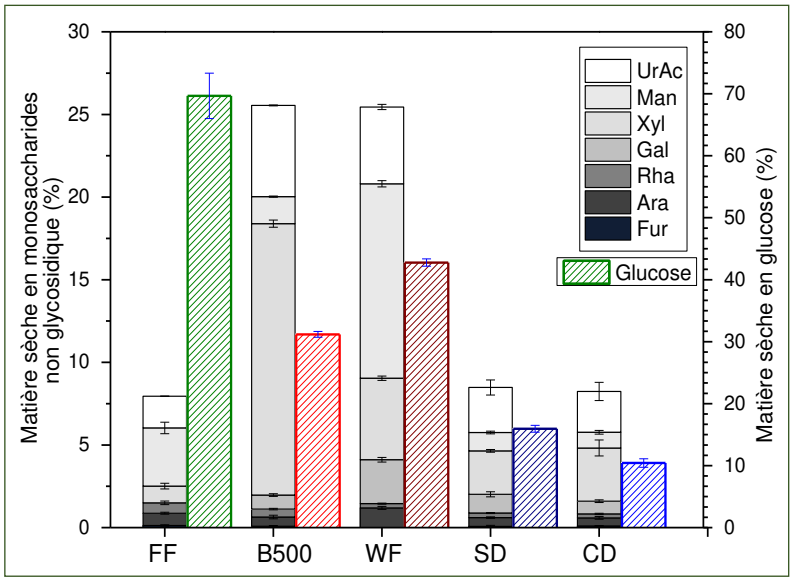


Figure 3. 25. *Composition biochimique des différents types de renforts potentiels.*

En raison de la réticulation du réseau lignine-xylose dans les parois cellulaires du bois, il a été mis en évidence une augmentation de la rigidité de la paroi cellulaire du bois lorsque celui-ci est exposé à la température (notamment lors d'un procédé de recyclage) [200]. Dans ce contexte, il serait intéressant d'étudier davantage le comportement en recyclage des composites renforcés par des anas de lin, car cela pourrait être un argument positif pour le développement de ces matériaux. Les compositions biochimiques des fibres de lin et des anas sont par ailleurs conformes aux études publiées précédemment [229][274].

3. Conclusion

Les anas de lin proviennent principalement des tissus internes d'une tige de lin, dont la structure formée de vaisseaux et de trachéides est complexe. La surface transversale de ces tissus internes évolue avec la hauteur de la tige, et donc avec le développement de cette dernière lors de sa croissance. Le xylème (primaire et secondaire) est le principal tissu constituant cette partie de la tige. Ses cellules et l'épaisseur de leurs parois, évalués par analyse d'image, sont organisés de manière concentrique permettant d'optimiser le support mécanique de la tige, avec une épaisseur de paroi pouvant tripler entre les cellules

du xylème primaire et du xylème secondaire en périphérie de la tige. Des mesures mécaniques locales par microscopie à force atomique sur des cellules de xylème secondaire ont révélé un module de la paroi S2 équivalent à celui de la paroi S-G des fibres de lin, aux alentours de 20 GPa. Les parois S1 et S3 sont par ailleurs visibles, et cette dernière a un module légèrement inférieur, à 16 GPa. Les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique des tissus internes des tiges de lin ont été évaluées à différentes hauteurs de tige. Les résultats des essais de flexion 3 points montrent une évolution peu contrastée à cette échelle. Ceci est intéressant pour l'étude des anas constitués d'un mélange des sections de tige, de variétés de lin et de différentes parcelles à la localisation géographique variable.

Pour une utilisation comme renfort de matériaux composites, une caractérisation précise des anas est essentielle. Les conséquences de deux méthodes de broyage ont été évaluées, avec notamment une réduction importante de la longueur des anas bruts. Le broyage à couteaux, pour lequel la durée de séjour d'une particule n'est pas connue, crée une proportion importante de particules fines, tout en conservant néanmoins des particules de taille importante. Le broyage par attrition permet la micronisation des anas, ce qui provoque une réduction de moitié de la cristallinité de ce lot comparativement aux anas bruts. Cette évolution n'est toutefois pas associée à une modification de l'allomorphe de cellulose, mais implique tout de même une reprise en vapeur d'eau plus importante pour ce lot. Les anas présentent par ailleurs une reprise en eau supérieure à celle des fibres et faisceaux de lin pour des humidités relatives inférieures à 80 %.

Les anas ont également été comparés à d'autres co-produits originaux issus du teillage, les poussières. Leurs propriétés morphométriques mais aussi biochimiques ont été examinées avec un objectif d'utilisation comme renfort de matériaux composites, et donc de la maitrise de leur rapport d'aspect. La composition biochimique de ces co-produits montre une teneur en cellulose faible dans les poussières, et en particulier une importante présence de particules minérales provenant de la culture du lin dans le lot de poussières issues du teillage. Cet élément peut être problématique pour l'usure de machines industrielles de transformation. Néanmoins, cette teneur est bien plus faible pour les poussières issues de l'atelier de cardage des étoupes (< 8%-m), ce qui en fait une matière potentiellement intéressante pour des applications dans le domaine des composites.

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES INJECTÉS

Lorsque des fibres végétales sont incorporées à une matrice polymère, elles apportent généralement une augmentation de la rigidité du composite et réduisent sa déformation à rupture en traction. Le renforcement d'un matériau composite dépend de nombreux paramètres, notamment de la distribution de l'orientation des fibres au sein de la matrice, ce dernier paramètre étant influencé par la morphologie et la structure du renfort végétal [16]. Plus particulièrement, dans le cas des composites moulés par injection, cette dernière résulte de la sévérité de l'effet cœur-peau, lui-même une conséquence de plusieurs éléments tels que la longueur des fibres, leur fraction volumique, la viscosité du mélange fibre-matrice et les paramètres de procédé. C'est dans la couche de « peau », en surface de l'éprouvette injectée, que se trouve la majorité des fibres parallèles au sens de l'écoulement et que l'on obtient donc les meilleures propriétés mécaniques dans ce sens de sollicitation [16][303][304]. Une fraction volumique de fibre optimale a été observée pour des composites moulés par injection au-delà de laquelle la contrainte à rupture en traction décroit. Pour des fibres de lin, cet optimal se situe à approximativement 33 %-vol dans le cas d'un composite poly-(propylène) [305][178][306].

Par ailleurs, une augmentation du rapport d'aspect s'accompagne (jusqu'à une certaine limite) d'une augmentation des propriétés mécaniques du composite. Stark *et al*. [307] ont comparé l'effet de l'ajout de farine et de fibres de bois ayant respectivement un rapport d'aspect d'environ 4 et 16. Lorsque ajoutées à une matrice de poly-(propylène) greffé à l'anhydride maléique (MAPP), ils mesurèrent une augmentation relative de la contrainte à rupture respective de + 13 % à + 84 % pour la farine et les fibres par rapport à la matrice seule. Dans le cas du lin, le rapport d'aspect des fibres dépend de la finesse des fibres (division des faisceaux) et du procédé [298][82]. Celui des anas découle principalement de la méthode de fragmentation qui peut être indispensable selon le procédé de mise en œuvre.

Ce chapitre s'intéresse à l'utilisation des anas de lin comme renfort de matériaux composites mis en œuvre par moulage par injection avec une matrice de poly-(propylène) (PP) et un agent compatibilisant de poly-(propylène) greffé à l'anhydride maléique (PP-MAPP). Il est divisé en quatre sections :

- Dans un premier temps, l'impact du broyage des anas sur les propriétés mécaniques en traction des composites à matrice poly-(propylène) est étudié puis mis en relation avec leurs propriétés morphologiques suite aux étapes successives de mise en œuvre (un cycle de compoundage en extrudeuse mono-vis puis bi-vis suivi d'un cycle d'injection). Le comportement des composites obtenus à différents taux volumiques est ensuite évalué, et par le biais d'un modèle micromécanique simple, la longueur critique adaptée à la nature poreuse des anas de lin est discutée.
- Dans un second temps, le potentiel de renforcement des anas est comparé à celui d'autres co-produits issus du teillage du lin, notamment aux poussières de teillage et de cardage. Les propriétés

mécaniques des composites obtenus sont mises en relation avec le rapport d'aspect des particules, ainsi qu'avec leur teneur en particules fines et leur composition biochimique.

- S'ensuit une discussion basée sur un modèle micromécanique permettant d'estimer les propriétés mécaniques des parois végétales constituant les anas de lin, en particulier ceux issus des cellules du xylème secondaire.
- Enfin, dans la dernière partie, les anas de lin broyés et tamisés sont étudiés comme potentiels renforts d'un panel de matrices biodégradables.

1. Effet de la méthode de broyage des anas de lin sur les propriétés mécaniques des composites moulés par injection

1.1. Impact de l'étape de mise en œuvre des composites sur la morphologie des renforts

Le moulage par injection étant une méthode de mise en œuvre aux conséquences sévères pour les matériaux de renfort, son impact ainsi que celui des étapes préalables d'extrusion et de compoundage sont analysés dans cette partie. Les **Figure 4. 1**a et b révèlent la longueur des différents lots d'anas et leur rapport d'aspect suite à l'obtention des composites avec une matrice de poly-(propylène) greffé à l'anhydride maléique et renforcée à 30 %-m (en masse). Ces résultats sont comparés à un lot de fibres de lin de 1 mm (FF1). La **Figure 4. 1**a montre que FF1, ainsi que le mélange 50/50 de FF1 et FS-500, et FS-500 ont d'importantes étendues de distribution en longueur, avec une longueur moyenne de respectivement 343 µm, 393 µm et 413 µm. Le 90ème percentile de ces échantillons augmente dans le même ordre, indiquant une quantité importante de particules longues présentes dans l'échantillon FS-500, ce qui explique que FS-500 + FF1 ait une médiane plus élevée que FF1. La correspondance entre les différents lots d'étude et les abréviations utilisées sont par ailleurs présentées dans la **Figure 2. 3** et **Tableau 2. 2** du chapitre 2.

La longueur des fibres de lin (FF1) présente une baisse drastique de -65 % suite au procédé de mise en œuvre des composites comparativement à leur longueur initiale de 976 µm indiquée sur la **Figure 3. 7**b (*cf*. chapitre 3, section 2.1.a). Certains auteurs ont rapporté une réduction de longueur comprise entre -50 % et -70 % de la longueur initiale moyenne des fibres de lin suite à une extrusion mono-vis [16][275]. Une bi-vis conçue avec différentes zones de malaxage a été employée pour cette étude (visible sur la **Figure 4. 2**). Or les bi-vis génèrent habituellement des contraintes de cisaillement élevées [178], en particulier lorsqu'elles contiennent des zones de malaxage inversé comme c'est le cas ici, ce qui conduit à une amélioration du mélange mais également à des contraintes de cisaillement supplémentaires. De plus, il a été démontré que les défauts des fibres de lin, tels que les genoux (« kink-bands »), ont une influence sur l'endommagement des fibres au cours du mélange, et il a été observé que la longueur des fibres, suite au

procédé de mise en œuvre, coïncide avec la distance moyenne entre deux genoux consécutifs [292][293], les genoux représentant des zones privilégiées pour la concentration de contraintes dans la fibre.

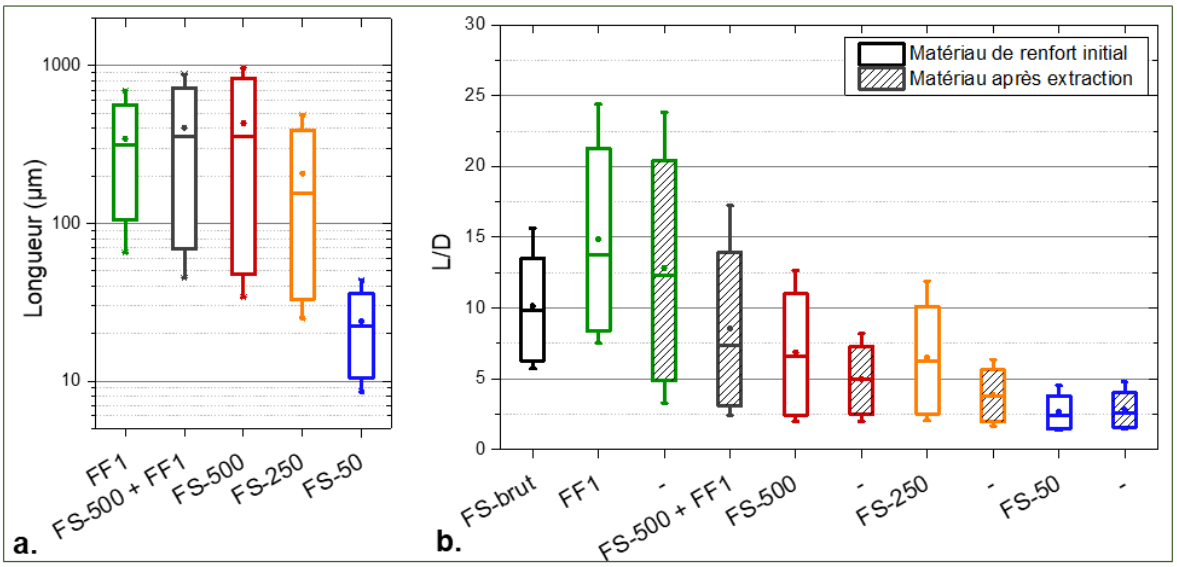


Figure 4. 1. *a. Distribution en volume de la longueur des particules de renfort suite au procédé de mise en oeuvre, b. Rapport d'aspect des particules de renfort initiales puis suite à la mise en œuvre des composites PP-MAPP renforcés à 30 %-m.*

De manière surprenante, les anas FS-500 n'ont subi qu'une réduction de longueur moyenne de -42 % suite à la mise en œuvre du composite. De plus, les particules de taille importante (supérieure à la médiane du lot) auraient davantage été épargnées que pour le lot de fibres FF1. Les anas sont un renfort rigide constitué de multiples cellules creuses et lignifiées provenant principalement du xylème du lin. Cette structure cellulaire impacte certainement les mécanismes d'endommagement et de rupture des particules d'anas, qui pourraient se fragmenter par une décohésion longitudinale entres les cellules du xylème, ce qui permettrait de conserver une certaine longueur. Cependant, les anas FS-250, obtenus avec un procédé de broyage à couteaux similaire à l'échantillon FS-500, ont, de leur côté, subi une diminution de -66 % par rapport à leur longueur moyenne initiale de 195 µm. Par conséquent, la particularité des mécanismes de fragmentation de l'échantillon FS-500 est compliquée à analyser sans études complémentaires.

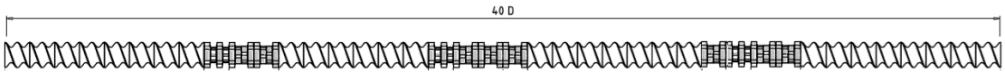


Figure 4. 2. *Modèle des bi-vis utilisées pour l'extrusion avec des zones de transport (blanc) et de malaxage (gris). Le rapport d'aspect de la vis est de 40 et la direction de l'écoulement de la droite à la gauche.*

Enfin, les particules fines sont moins affectées par les contraintes de cisaillement lors de la mise en œuvre, comme le montre les anas micronisés FS-50 qui présentent une distribution de longueur équivalente à la matière brute, avec une longueur médiane de 20 µm avant et après mise en œuvre. Ceci suggère que le procédé peut réduire la longueur des particules jusqu'à une longueur critique indépendante de longueur de fibre initiale [178].

Le rapport d'aspect (L/D) est un indicateur important pour évaluer la capacité de transfert de charges au sein d'un composite. La **Figure 4. 1**b indique l'évolution de sa distribution pour les particules de renfort avant et après le procédé de mise en œuvre des composites. Il diminue pour tous les échantillons. En effet, le L/D de FF1 diminue de 13 % suite à ces étapes, et les anas obtenus suite au broyage à couteaux, FS-500 et FS-250, sont davantage impactés en montrant une baisse respective du L/D moyen de -28 % et -42 %. La distribution du L/D suite à l'injection a par ailleurs tendance à se resserrer en raison de la réduction de la longueur des particules durant la mise en œuvre, passant de 1.76 pour les anas FS-500 bruts à 1.23 pour ce lot suite à l'extraction.

Le rapport d'aspect moyen des fibres de lin (FF1) est le plus élevé (à 13.0) en raison de l'individualisation des faisceaux en fibres unitaires qui permet, en dépit de la baisse de longueur, de modérer la réduction du rapport d'aspect [186]. Les contraintes de cisaillement induites durant les étapes d'extrusion et d'injection réduisent rapidement la longueur des fibres par un mécanisme de fatigue des fibres élémentaires ou du fait du comportement fragile des faisceaux [181]. En particulier, un lot de fibres de lin, initialement deux fois plus longues que des fibres de 1 mm, a pourtant la même efficacité de renfort d'un composite moulé par injection avec une matrice de PP à la fois en résistance et en rigidité puisque les étapes d'extrusion puis d'injection rendent leur rapport d'aspect équivalent [178].

Pour les anas de lin, les rapports d'aspect moyen sont respectivement de 5.1, 3.9 et 2.8 pour FS-500, FS-250 et FS-50. Les fibres de lin ont donc un potentiel de transfert de charges plus de 2.5 fois plus important que les anas FS-500, bien que d'autres paramètres soient à prendre en compte, tels que l'adhérence fibre-matrice ou la proportion de fines qui sont éventuellement responsables de l'initiation d'endommagements au sein du composite. Le mélange 50/50 de fibres de lin et d'anas FS-500 permet d'augmenter de +66 % le rapport d'aspect moyen des anas FS-500 et d'augmenter de +110 % le dernier décile de l'échantillon. Ainsi le transfert de charges potentiel du matériau est amélioré et les anas permettent de réduire le coût de la matière première par rapport aux fibres de lin seules. En effet, le prix des anas peut être jusqu'à 1/30 de celui des fibres de lin teillées, c'est pourquoi il est d'intérêt d'étudier les propriétés mécaniques des matériaux composites qu'ils renforcent.

1.2. Comportement mécanique en traction

Dans cette partie, les propriétés mécaniques des composites injectés et renforcés avec 30 %-m (en masse) d'anas de lin obtenus suite à différentes méthodes de broyage sont comparées à celles d'un composite obtenu avec un renfort de référence, les fibres coupées (1 mm), et sont présentées dans le **Tableau 4. 1**. L'incorporation d'anas de lin entraîne une augmentation générale du module d'Young et de la résistance à rupture par rapport à la matrice vierge. Le module d'Young augmente respectivement de + 46 % à + 112 % lorsque les composites obtenus avec les anas FS-50 et FS-500 sont comparés à la matrice PP-MAPP

d'origine. Le composite obtenu avec FS-500 présente un module de 3.3 ± 0.2 GPa, soit 90 % du module obtenu pour le composite de référence renforcé par les fibres de lin (FF1). De plus, l'ajout de fibres de lin dans le lot de renfort d'anas FS-500 n'a pas d'impact considérable sur la rigidité du composite. Cette hausse est difficilement justifiable d'un point de vue industriel compte tenu du surcoût important des fibres par rapport aux anas bruts, bien que le coût engendré par l'étape de broyage des anas soit également à prendre en compte. En outre, les composites ont un comportement similaire (**Figure 4. 3**a) bien qu'avec une déformation à rupture globalement différente. Les composites contenant les anas FS-250 et FS-500 ont un comportement comparable avec une faible déformation à rupture d'environ 2.3 %, comme le montrent la **Figure 4. 3**a et le **Tableau 4. 1**. Les lots PP-FS50 et PP-FF1+FS500 ont tous deux une déformation à rupture comparativement plus élevée de + 52 %, tandis que la matrice PP-MAPP, elle, présente une déformation d'environ 11 %.

Tableau 4. 1 *Propriétés mécaniques des composites poly-(propylène) injectés renforcés avec 30 %-m. FS : anas de lin, FF1 : fibres de lin. La correspondance détaillée des lots et des abréviations utilisées est donnée dans le tableau 2.2 du chapitre 2.*

Échantillons	Module d'Young *(MPa)*	Contrainte à rupture *(MPa)*	Déformation à rupture *(%)*
PP-MAPP	1545 (± 076)	18.7 (± 0.2)	10.9 (± 0.3)
FS-50	2269 (± 185)	23.7 (± 0.2)	3.4 (± 0.4)
FS-250	2815 (± 086)	25.2 (± 0.1)	2.2 (± 0.6)
FS-500	3268 (± 240)	25.9 (± 0.1)	2.3 (±0.2)
FF1 + FS-500	3303 (± 083)	28.7 (± 0.8)	3.4 (± 0.7)
FF1	3668 (± 090)	33.0 (± 0.1)	5.5 (± 0.2)

Concernant la contrainte à rupture, les anas micronisés (FS-50) permettent une augmentation de + 27 % de la résistance à rupture du composite injecté par rapport à la matrice PP-MAPP initiale, tandis que les anas FS-250 et FS-500 ont un comportement similaire avec des valeurs d'environ 25 MPa. Lorsqu'un mélange 50/50 de fibres de lin et d'anas FS-500 est incorporé, le composite présente une augmentation de + 10 % de la contrainte à rupture. Le renfort FS-500 permet au composite d'atteindre près de 80 % de la résistance à rupture du composite de référence renforcé par des fibres de lin. La **Figure 4. 3**b montre que la résistance à rupture évolue linéairement (R^2 = 0.9943) avec le rapport d'aspect des particules dans le composite, mettant en évidence l'étroite relation avec la morphologie des particules. Les anas de lin ont donc un potentiel de renforcement légitime dans les composites PP-MAPP injectés au-delà du rôle de charges étant donné que le module et la résistance des composites obtenus sont améliorés de manière significative comparativement à la matrice seule.

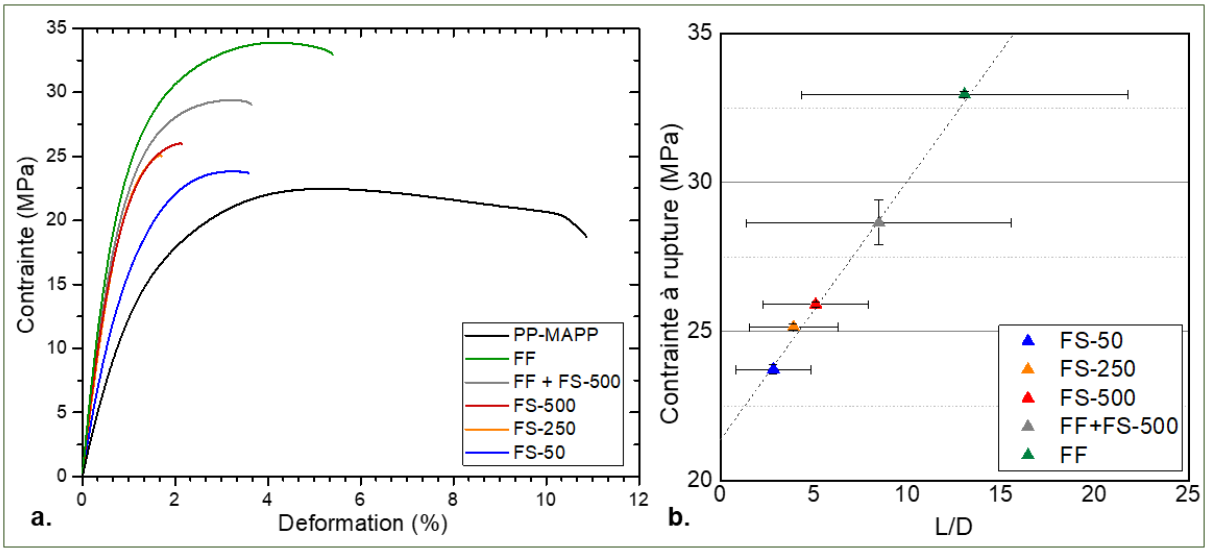


Figure 4. 3. *a. Comportement en traction typique des différents composites injectés et renforcés à 30 %-m, b. Évolution de la contrainte à rupture des composites en fonction du rapport d'aspect des particules de renfort.*

L'utilisation de fines (c'est-à-dire de particules de moins de 200 µm obtenues à partir d'anas (FS-50) de lin micronisés) comme renforts permet une modeste amélioration de la rigidité du composite, avec un léger avantage pour les FS-50 qui permettent d'augmenter la résistance à rupture de + 14 % par rapport aux fines de lin [184]. Par ailleurs, les propriétés mécaniques obtenues avec les fibres de lin pour cette étude sont en accord avec la littérature pour des fibres coupées à 1 mm [178].

Les propriétés mécaniques apportées par les anas FS-500 aux composites PP-MAPP sont remarquables considérant la nature de cette matière, et permettent d'atteindre un écart relatif du module d'Young avec celui des composites PP-FF1 de 11 %, et de 21 % concernant sa contrainte à rupture pour des procédés de mise en œuvre et une matrice identique. La quantité optimale de renfort est à déterminer par le biais d'essais de traction des composites PP-MAPP renforcés avec différentes fractions volumiques d'anas broyés.

1.3. Influence de la fraction volumique

Étant donné que le FS-500 apporte les meilleures propriétés mécaniques parmi les différents lots d'anas de l'étude, c'est lui qui a été sélectionné pour étudier l'influence de la fraction volumique sur les propriétés mécaniques des composites injectés. La **Figure 4. 4** présente l'évolution de la résistance à rupture en traction et du module d'Young en fonction de la fraction volumique d'anas FS-500. Le module d'Young augmente linéairement avec une fraction volumique croissante (coefficient de régression linéaire $R^2 = 0.94$). En outre, la résistance à rupture augmente avec la fraction volumique jusqu'à environ 23%-vol de renfort FS-500, puis diminue au-delà de cette fraction volumique. Ce comportement est similaire à celui d'autres

matériaux de renfort végétaux tels que les fibres de lin, pour lesquelles la résistance à la traction optimale pour des composites PP-MAPP injectés se situe à environ 33 %-vol [178]. Au-delà de cette fraction volumique, les particules deviennent potentiellement trop courtes pour renforcer efficacement la matrice polymère, probablement en raison de l'augmentation des taux de cisaillement induits par les interactions particule-particule durant la mise en forme [308].

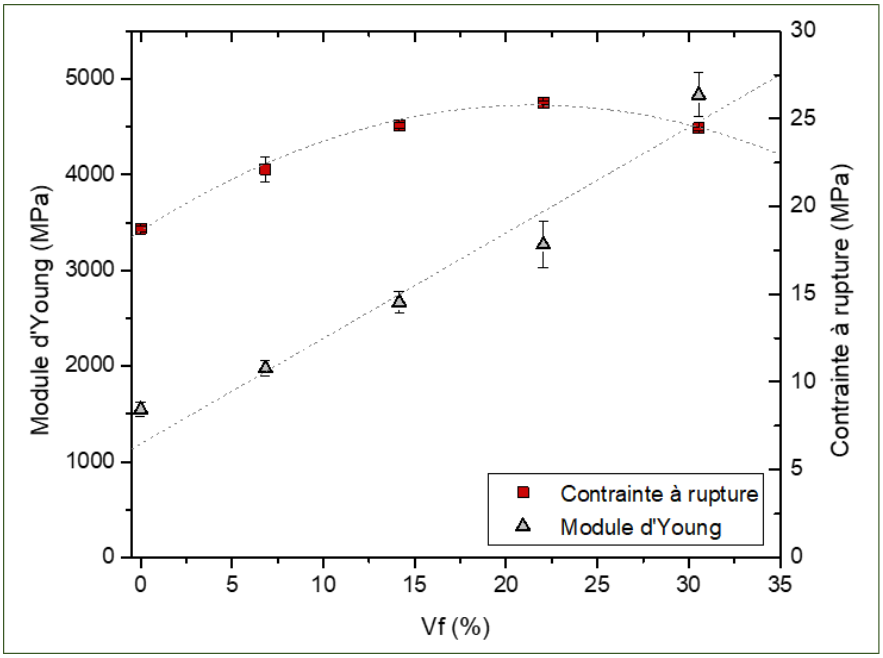


Figure 4. 4. *Évolution du module d'Young et de la contrainte à rupture selon la fraction volumique des différents renforts.*

Le rapport d'aspect des fibres diminue pendant la mise en œuvre avec l'augmentation de leur fraction volumique en raison de l'augmentation des taux de cisaillement induits [299]. Dans cette étude, le rapport L/D des anas FS-500 n'est que de 4.8 pour la fraction de 23%-vol. Les particules aux L/D faibles pourraient représenter plus facilement des zones d'initiation de fractures ou d'endommagements.

1.4. Analyse du rapport d'aspect critique

Le rapport d'aspect du matériau de renfort est un indicateur important pour évaluer le transfert de charges au sein d'un composite, en particulier puisqu'il permet d'estimer la longueur critique des fibres de renfort. Lorsque l'on considère un composite unidirectionnel renforcé par des fibres courtes supposées parallèles à la contrainte appliquée, le rapport d'aspect de la fibre influencera la résistance à rupture en traction du composite [309]. En supposant *i)* que la charge appliquée est transférée à la fibre par l'interface fibre-matrice, *ii)* qu'aucune charge n'est transférée au niveau de la section transversale de la fibre, *iii)* que les contraintes de cisaillement sont constantes sur la longueur de la fibre, *iv)* que la déformation à rupture de la matrice est considérablement plus élevée que celle des fibres, *v)* que la matrice et les fibres de renfort

ont un comportement élastique et linéaire, et *vi)* que les fibres sont des cylindres pleins, alors Kelly et Tyson ont établi un modèle simplifié [196] définissant la longueur critique de fibre L_c comme suit (Eq. 4.1) :

$$L_c = \frac{\sigma_{f,u}\, d}{2\, \tau_i} \qquad \textit{Eq. 4. 1}$$

Où $\sigma_{f,u}$est la résistance à rupture de la fibre, *d* son diamètre et τ_i la résistance en cisaillement à l'interface fibre-matrice. Les détails du calcul se trouvent dans différentes œuvres de la littérature, notamment dans l'ouvrage de Gibson [309]. Le rapport d'aspect critique peut alors être considéré comme le rapport d'aspect minimal pour qu'une fibre rompe sans déchaussement.

Ceci est valable pour des fibres assimilées à des cylindres pleins de section constante. Or les anas de lin ont une structure creuse et l'image MEB du faciès de rupture du composite PP-MAPP-FS-500 (**Figure 4. 5**a) montre que certaines particules conservent leur structure cellulaire alvéolaire même après la mise en œuvre et que la matrice est capable d'y pénétrer. (**Figure 4. 5**b). L'objectif de cette partie est donc d'estimer le rapport d'aspect critique des anas de lin en prenant en considération leur structure spécifique.

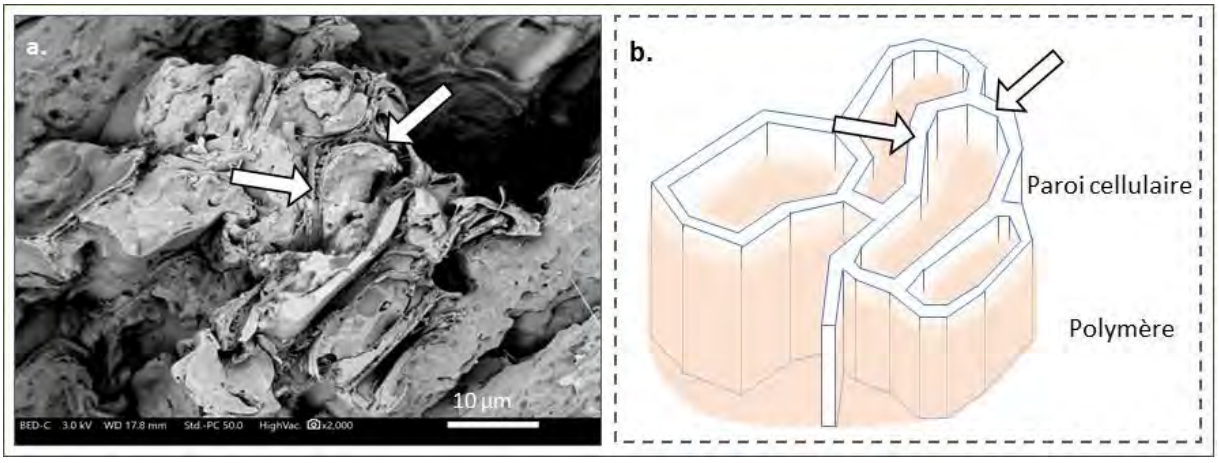


Figure 4. 5. *a. Observation MEB de la surface de rupture d'une éprouvette PP-MAPP-FS-500 renforcée à 30 %-m, b. Représentation schématique d'une potentielle pénétration de la matrice dans la structure alvéolaire des anas. Les flèches montrent la paroi cellulaire.*

Considérons les anas de lin broyés comme une structure tubulaire dans laquelle les volumes élémentaires, au sein de la matrice, présentent un lumen complètement imprégné par le polymère, comme le représente la **Figure 4. 5**b. En simplifiant, les anas peuvent être considérés comme un cylindre creux ayant une longueur *L*, un diamètre moyen $\bar{d}_f$ et une épaisseur *e*. De manière similaire à précédemment, les tubes sont considérés comme parallèles les uns aux autres dans un composite unidirectionnel. Considérons d_x une partie infiniment petite de ce cylindre creux le long de l'axe *x* et étant entièrement imprégnée de la matrice polymère (comme le montre la **Figure 4. 6**) ; et que ce cylindre soit parallèle à la sollicitation en traction du composite. Si l'on considère, de la même manière que Kelly et Tyson, que le renforcement se fait par le biais de contraintes de cisaillement considérées comme constantes sur la longueur du cylindre, alors les forces appliquées au cylindre peuvent être résumées comme suit (équation 4.2) :

$$(\sigma_{cw} + d\sigma_{cw})S = \sigma_{cw}S + \tau_{i,int}(\bar{d}_f + e)d_x + \tau_{i,ext}(\bar{d}_f - e)d_x \qquad \textit{Eq. 4. 2}$$

Avec σ_{cw} la force de traction appliquée sur la surface *S* du cylindre, $\tau_{i,ext}$ les efforts de cisaillement appliqués sur la surface externe et $\tau_{i,int}$ ceux appliqués sur la surface interne.

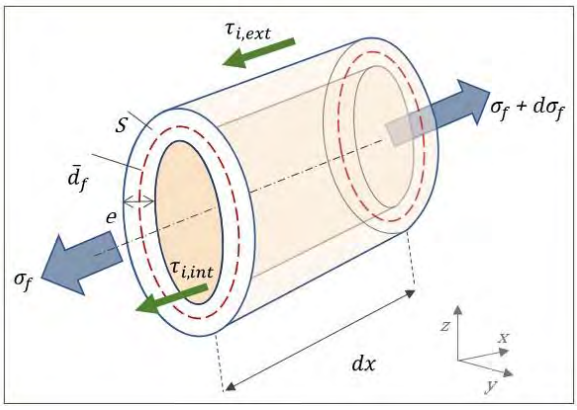


Figure 4. 6. *Représentation schématique des forces mécaniques appliquées à une structure élémentaire de paroi cellulaire assimilée à un cylindre creux dans une matrice polymérique durant un essais de traction.*

Puisque la matrice est considérée comme ayant un comportement élastique, alors $\tau_{i,int} = \tau_{i,ext}$, et alors en intégrant sur la longueur du cylindre on obtient l'équation 4.3 où la longueur critique, à laquelle la rupture en traction provoque la rupture de la paroi cellulaire, ne dépend pas du diamètre de la fibre (comme précédemment établi dans l'équation 4.2), mais plutôt de l'épaisseur de la paroi cellulaire.

$$L_c = \frac{\sigma_{cw,u} * e}{\tau_i} \qquad \textit{Eq. 4. 3}$$

À notre connaissance, la résistance moyenne en traction des parois cellulaires du xylème de lin n'a pas été rapportée dans la littérature. Zeng *et al.*[310] ont mesuré une force maximale de 32 N lors de la traction du xylème de lin provenant du milieu de tige, sans toutefois analyser sa contrainte à rupture. Les anas sont principalement constitués de xylème secondaire avec une composition et une structure similaires à celles du bois, nous prendrons donc une contrainte à rupture de 350 MPa, mesuré pour du *Pinus Radiata* [311]. L'épaisseur des parois cellulaires du xylème de lin a été évaluée entre 2 et 4 µm par des observations MEB de la section transversale d'une tige (*cf*. section 1.1.b du chapitre 3). Merotte *et al*. [17] ont mesuré une résistance au cisaillement interfaciale entre le lin et le PP-MAPP de 10.6 ± 2.8 MPa. Par conséquent, la longueur critique d'une structure tubulaire assimilée aux anas est estimée entre 66 et 132 µm (Eq. 5) ; contre 672 µm estimé à l'aide du modèle de Kelly-Tyson (Eq. 3) pour une fibre de lin à section pleine de 15 µm de diamètre et une résistance à la rupture de 950 MPa [14]. Il s'agit d'une longueur critique plus de 5 fois inférieure lors de l'utilisation de ce modèle simpliste, montrant l'efficacité de renforcement potentielle de particules qui peuvent être considérées comme des fines (moins de 200 µm de longueur) mais ayant une structure creuse, en raison de l'importance de l'épaisseur de la paroi cellulaire plutôt que du rapport d'aspect.

De toute évidence, dans ce modèle simplifié le lumen est considéré comme complètement imprégné, et l'orientation de la paroi cellulaire, la viscosité de la matrice et l'adhésion paroi cellulaire-matrice ne sont que quelques-uns des paramètres pouvant influencer les contraintes de cisaillement à l'intérieur et à l'extérieur de la paroi cellulaire tubulaire, qui en réalité ne pourraient certainement pas être considérées comme égales. Par ailleurs, les pressions de mise en œuvre et les forces de cisaillement engendrées diminuent fortement la structure tubulaire initiale des anas de lin suite aux étapes successives d'extrusion et d'injection, ainsi, toutes les particules ne conservent pas leur structure poreuse. De plus, l'épaisseur de la paroi cellulaire du xylème évolue le long d'une tige de lin mais aussi selon le type de cellule ou le stade de maturité de la plante, alors que les anas industriels utilisés correspondent à un mélange de tous ces différents éléments, ce qui crée une dispersion dans le potentiel de renforcement. Enfin, l'hypothèse selon laquelle les cellules sont circulaires est employée à des fin de simplicité, bien que les cellules soient en réalité de section transverse polygonale ou rectangulaire, ce qui devrait être pris en compte dans le modèle ; la méthode de fragmentation est également déterminante pour le potentiel de renfort des anas de lin. Ainsi, ce modèle permet de donner une valeur sous-estimée de la longueur critique des anas de lin.

2. Influence de la nature du renfort

2.1. Propriétés mécaniques en traction

Les trois catégories de matériaux de renfort, c'est-à-dire *i)* les fibres de lin coupées à 1 mm, *ii)* les anas de lin suite à l'étape de broyage à couteaux avec une grille de broyage de 500 µm, et *iii)* les poussières de teillage et de cardage dont les propriétés morphologiques ont été étudiées précédemment dans le chapitre 3 (section 2.2), ont été employées pour renforcer une matrice de poly-(propylène) contenant 4 %-m de PP greffé à l'anhydride maléique (MAPP) à hauteur de 30 %-m et selon le même procédé de transformation. Les comportements en traction des composites obtenus sont exposés sur la **Figure 4. 7**a, tandis que la **Figure 4. 7**b présente le module d'Young des différents composites injectés en fonction de la résistance à rupture des renforts étudiés ainsi que d'autres renforts issus de la littérature. La **Figure 4. 7**b montre que les poussières de teillage et de cardage sont respectivement responsables d'une augmentation de +24 % et +32 % du module d'Young par rapport à la matrice PP-MAPP vierge, leurs propriétés se rapprochent ainsi des fines de lin étudiées par Bourmaud *et al.* [184] qui induisent une augmentation de +36 % de la rigidité du composite. La farine de bois (WF), des anas de lin FS-500 et le mélange FS-500-FF1 permettent une augmentation de respectivement +88 %, +112 % et +114 % du module d'Young [251]. L'action des fibres de lin coupées à 1 ou 2 mm induit en moyenne augmentation relative de +137 % sur la rigidité du composite moulé par injection par rapport à la matrice seule [184][251].

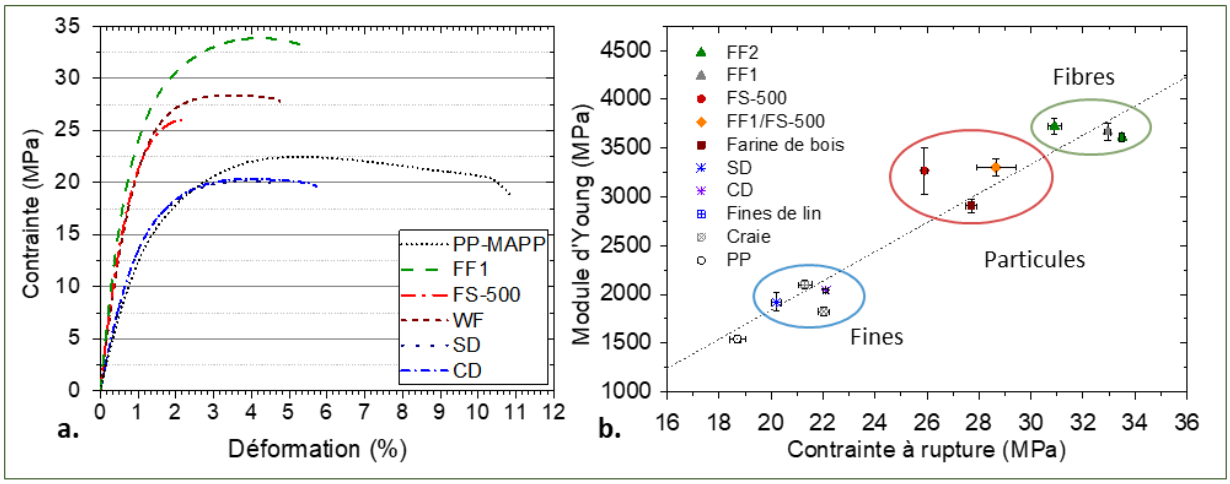


Figure 4. 7. *a. Comportement en traction des différents composites injectés, b. Module d'Young en fonction de la contrainte à rupture.*

En ce qui concerne l'effet de ces matériaux de renfort sur la résistance à la rupture du composite, les poussières de teillage offrent une augmentation limitée de +8 %, tandis que les poussières de cardage et les fines ont un effet presque équivalent avec des augmentations respectives de +18 % et +14 %. Ensuite, la farine de bois, les anas FS-500 et le mélange FF1/FS-500 sont responsables d'augmentations de la résistance respectives de +48 %, +39 % et +53 %. Enfin, les matériaux de renforcement fibreux (FF1 et FF2) permettent d'obtenir une amélioration de la résistance en traction de +65 % et +79 %.

Ainsi, trois catégories d'efficacité de renforcement (matérialisées par des cercles sur la **Figure 4. 7**b) peuvent être distinguées et correspondent aux trois types de matériaux actuellement étudiés : les fines, les particules (anas fragmentés ou farine de bois) et les fibres. Ces familles correspondent à des rapports d'aspect inférieurs ou égaux à 5 pour les fines de lin et les poussières [184], compris entre 5 et 8 pour les anas de lin et la farine de bois, et entre 8 et plus de 24 et pour les fibres de lin. Néanmoins, un L/D de 10 est généralement admis comme minimum pour avoir un effet de renforcement marqué dans les composites moulés par injection, et ce n'est le cas ici que pour les composites renforcés par des fibres de lin. Il faut néanmoins garder à l'esprit que la méthode d'analyse a un impact important sur le rapport d'aspect mesuré et donc sur la comparaison de différentes sources de la littérature. En effet, les méthodes manuelles sont souvent imparfaites en raison de leur tendance à négliger les petites particules ayant un faible rapport d'aspect [186].

Par ailleurs, même si le rapport d'aspect des poussières CD et SD est modéré et qu'il est peu impacté par les processus d'extrusion et d'injection, les propriétés obtenues avec ces renforts sont en accord avec celles obtenues avec de la sciure de peuplier, utilisée industriellement pour la fabrication de composites bois-plastique. Le matériau de renfort des composites moulés par injection PP et MAPP (à 2 %-m) avait un rapport d'aspect entre 3.5 et 4.5 [312].

Comme expliqué, les performances mécaniques de ces trois familles de composites renforcés sont également fortement impactées par la fraction volumique de particules fines (<200 µm) qui varie ici de moins de 2 %-vol pour les fibres coupées, à 53 %-vol pour les échantillons de poussières de cardage (CD). La **Figure 4. 8** met en évidence une corrélation (R^2 = 0.974) entre la contrainte à rupture et la fraction volumique de fines initialement présentes dans les 5 échantillons de renfort considérés, bien que la fraction de fines devrait naturellement augmenter suite à la mise en œuvre des composites

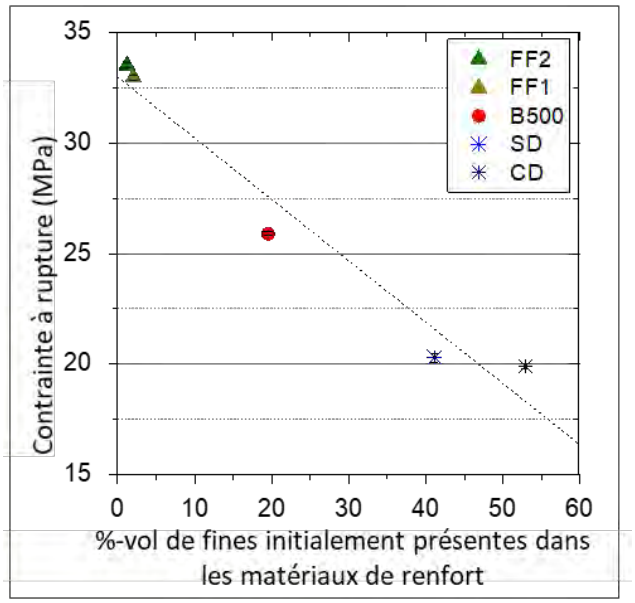


Figure 4. 8. *Évolution de la contrainte à rupture selon le pourcentage volumique de fines présent initialement dans les matériaux de renforts.*

Ces résultats confirment le fort impact du rapport d'aspect sur les propriétés mécaniques des composites injectés. Lorsque l'on analyse exclusivement la population de fines provenant des lots FF1 et FF2, leurs rapports d'aspect médians sont respectivement de 2.8 et 2.5, tandis que les rapports d'aspect médians de la totalité des échantillons de fibres coupées FF1 et FF2 sont respectivement de 8.2 et 13.1. De plus, Bourmaud *et al.* [184] ont montré que le coefficient d'efficacité des fines de lin en contrainte à rupture est de 1/10 comparé à des fibres de lin de 2 mm équivalentes à l'échantillon FF2. Les fines, et plus particulièrement ici les poussières de lin, peuvent être assimilées à des charges dont les rôles sont multiples et incluent la réduction du coût du matériau composite ou une amélioration de l'usinage en faisant varier la viscosité ou la rigidité du matériau [184]. Il a effectivement été montré que la viscosité apparente des composites PP-fines de lin était similaire à celle du PP-craie [308]. De plus, cette viscosité apparente pour des taux de cisaillement élevés est relativement proche de celle de la matrice vierge, indiquant un impact faible des fines sur l'écoulement malgré une incorporation dans le composite à hauteur de 30 %-m.

2.2. Lien avec la composition biochimique

Néanmoins, les propriétés mécaniques des composites obtenus par moulage par injection dépendent également de nombreux paramètres tels que la microstructure des matériaux de renfort, leur répartition et leur orientation au sein de la matrice, ainsi que leur adhérence à la matrice, pour n'en citer que quelques-uns. La **Figure 4. 9** représente la contrainte à rupture obtenue pour les composites renforcés avec les co-produits issus du teillage du lin en fonction de leur teneur en glucose, représentatif du taux de cellulose. La quasi-totalité de ce sucre élémentaire est destiné à élaborer la cellulose des parois. Ici, le taux de glucose est positivement corrélé à l'efficacité de renforcement dans les composites PP-MAPP avec un coefficient de régression linéaire R^2 = 0.993. Parmi les polysaccharides constituants les parois végétales, de nombreuses études montrent l'importance de la cellulose sur les propriétés mécaniques de ces dernières. Le MFA des microfibrilles de cellulose et la cristallinité de cette dernière impactent leurs propriétés mécaniques [51]. La teneur en cellulose n'est par ailleurs pas significativement modifiée durant le procédé de fabrication des composites moulés par injection [188] pour des températures relativement basses (la cellulose et les hémicelluloses commencent à se dégrader au-delà de 250 ° C [313]). Cette étude montre donc que la teneur en glucose peut être un indicateur du potentiel de renforcement des produits issus des tiges de lin dans les composites moulés par injection.

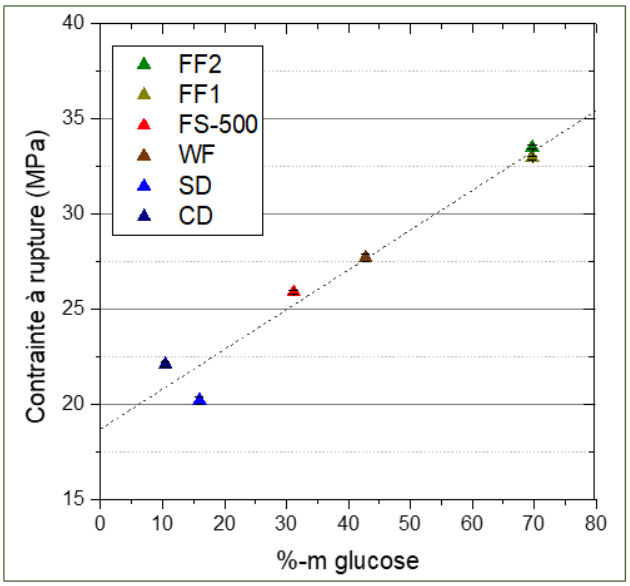


Figure 4. 9. *Contrainte à rupture des différents matériaux composites en fonction de la teneur en cellulose des matériaux de renfort.*

Les résultats actuels confirment que les poussières de cardage ont un meilleur potentiel de renforcement que la craie, qui est similaire à celui des fines de lin [308]. Ces poussières de cardage sont effectivement majoritairement constituées de petites fibres, mais contiennent toutefois environ 8 %-m de matière minérale. Concernant les poussières de teillage, la présence de nombreuses particules minérales (*cf.* **Figure 3. 24** du chapitre 3) peut être problématique pour les outils de transformation (vis, filières, canaux

d'alimentation, moules) et pourraient leur provoquer une usure prématurée [124]. Néanmoins, par tamisage (par exemple, en éliminant les fractions riches en minéraux S90 et Sbot), la qualité et le rapport d'aspect global du lot pourraient être simplement optimisés. Ainsi, après une étape d'amélioration simple, la poussière peut être considérée comme une alternative crédible, écologique et peu coûteuse pour la substitution des charges minérales dans les composites à matrice thermoplastique.

3. Estimation des propriétés mécaniques des anas par un modèle micromécanique simple

Les anas de lin proviennent principalement du tissu du xylème suite à l'étape de teillage, première étape de transformation industrielle du lin. Or dans les anas industriels, il est possible de trouver d'autres parties de la plante, notamment des bouts de racines ou encore des éléments de capsules de graines. Afin d'évaluer spécifiquement le rôle du tissu du xylème secondaire dans le renforcement des composites à matrice PP moulés par injection, les anas de lin, suite au broyage à couteaux, ont été tamisés de manière à ce que seule la fraction de particules retenues entre les mailles de 400 et 630 µm soit utilisée. Les propriétés mécaniques des composites résultants ont en outre été comparées à celles obtenues avec des anas de lin fragmentés non tamisés obtenus suite à l'étude du broyage sur les anas, et sont données dans le **Tableau 4. 2**.

Tableau 4. 2. *Propriétés mécaniques des composites injectés (calculées et mesurées).*

	PP	**PP - T400**	**PP - FS-500**	**PP - FS-250**	**PP - FS-50**	**PP - FS500+FF**	**PP - FF**
				Propriétés mesurées en traction			
E_{exp} *(MPa)*	1 545 ± 73	3 176 ± 464	3 268 ± 239	2 815 ± 86	2 269 ± 185	3 302 ± 83	3 668 ± 90
M_f *(%)*	-	30	30	30	30	30	30
Density *(g/cm³)*	0.91	-	1	1.01	1.01	1.01	1.02
V_f *(%)*	-	24	24	24	24	22	20
L/D	-	5.1 ± 1.6	4.8 ± 2.4	3.7 ± 2.1	2.7 ± 1.6	7.5 ± 5.3	11 ± 6.2
				Module tangent estimé			
E_{est} *(MPa)*	-	2 724	2 694	2 571	2 502	3 403	4 206
Différence *(%)*	-	-14.2	-17.6	-8.7	1.03	3.1	14.7

Il est intéressant de noter que les propriétés mécaniques des composites obtenus avec le refus d'anas entre les tamis de 400 µm et de 630 µm ne sont pas significativement différentes de celles résultant de l'utilisation des anas FS-500 non tamisés, malgré un rapport d'aspect plus faible pour ces derniers et une distribution de taille de particule plus importante.

Le paragraphe suivant a pour objectif de donner une estimation des propriétés mécaniques des particules d'anas de lin telles qu'utilisées comme renfort de matériaux composites. Cette estimation sera ensuite analysée par le biais d'un modèle micromécanique simple. Il n'est pas possible de se baser directement sur des mesures de caractérisation effectuées dans la section 1.2 chapitre 3, notamment en AFM et en flexion 3-points. En effet, en AFM le module d'indentation est mesuré pour une échelle locale suite à une sollicitation complexe du matériau. Bien que parfaitement adapté pour mesurer une évolution de la rigidité locale à l'échelle des parois cellulaires, les modules mesurés ne reflètent pas les propriétés longitudinales du matériau, comme le montre la différence entre le module longitudinal de fibres de kevlar mesuré à 130 GPa en traction, contre 21.0 ± 2.9 GPa en indentation [87][314]. De même, les mesures effectuées par flexion 3-point de sections de tiges pelées ne sont pas non plus représentative du comportement mécanique des anas de lin tels qu'ils se trouvent sous forme fragmentée. En effet, la flexion fait intervenir des modes de sollicitation qui ne sont pas comparables aux contraintes longitudinales et transversales ainsi qu'aux contraintes de cisaillement subies par les particules au sein des composites lors de leur caractérisation par traction. De plus, les cellules constituant le xylème présentent des structures et particulièrement des épaisseurs de parois variables selon leur position dans la tige, et ces dernières ne sont pas sollicitées de manière homogène en flexion selon leur position au sein de la tige.

Il est donc nécessaire d'estimer les propriétés élastiques des anas de lin. Ces derniers ont une composition biochimique proche du bois de feuillus, et présentent en particulier une teneur importante de xylane [251][229][315]. Les cellules du tissu du xylème présentent également une structure multicouche similaire à celle du bois avec un lumen important, contrairement aux fibres de lin.

Des mesures de densité des composites injectés avec différentes fractions massiques d'anas de lin (0 à 40 %) ont été effectuées par pesée dans de l'eau et de l'éthanol [218][316]. En considérant une fraction massique de 100 % d'anas de lin, et compte tenu de la bonne régression linéaire entre la densité et la fraction massique (R^2=0.995), il est possible d'estimer la densité des anas tels qu'utilisés dans les composites, soit de 1.237 g/cm^3. Cette densité importante s'explique par la fragmentation des anas au cours du procédé de transformation, mais également par une imprégnation possible de la matrice poly-(propylène) au sein de certains lumens. Ainsi, la densité est plus proche de celle des parois cellulaires, mesurée à 1.425 g/cm^3 par pycnométrie hélium (*cf.* section 3.2.b du chapitre 2) que de la densité apparente des anas de lin broyés.

Connaissant la densité des anas de lin au sein du composite et étant donné la relation linéaire entre la densité du bois et sa rigidité [317][318], la rigidité des anas de lin a été estimée d'après la relation empirique proposée par Trouy-Triboulot et Triboulot pour du bois de feuillus [318]. Ces estimations sont données dans le **Tableau 4. 3**.

Tableau 4. 3. *Densité et module transverse et longitudinal des fibres de lin, de bois de feuillus et estimations pour des anas de lin.*

Échantillons	Densité ($g \cdot cm^3$)	Module longitudinal (MPa)	Module transverse (MPa)	Références
Fibres de lin	1.5	52 300	8 000	[218][237][126][319][320]
Bois (feuillus)	0.65	14 400	1 420	[318] [321]
Anas de lin	1.237	27 930	3 280	*Estimé*

Ces estimations ont été testées pour le renforcement de matériaux composites grâce à un modèle micromécanique qui doit tenir compte *i)* des propriétés du matériau de renfort hautement isotrope, *ii)* de son orientation, *iii)* de son rapport d'aspect et *iv)* de sa fraction volumique. Le module longitudinal E_L et le module transversal E_T pour un pli renforcé par des fibres courtes unidirectionnelles sont estimés par les équations 4.4 et 4.5 proposées par le modèle d'Halpin-Tsaï [322] :

$$\frac{M}{M_m} = \frac{1+\xi*\eta*V_f}{1-\eta*V_f} \qquad \textit{Eq. 4. 4}$$

$$\eta = \frac{\frac{M_f}{M_m}-1}{\frac{M_f}{M_m}+\xi} \qquad \textit{Eq. 4. 5}$$

Où *M* correspond au module transverse ou longitudinal, *m* et *f* correspondent respectivement à la matrice et à la fibre, V_f est la fraction volumique de renfort, et ξ le facteur de forme. L'équation 4.6 permet de calculer le facteur de forme nécessaire pour l'obtention du module longitudinal E_L pour une particule de longueur *L* et de diamètre *d* orientée dans le sens de sollicitation :

$$\xi = \frac{2*L}{d} \qquad \textit{Eq. 4. 6}$$

Avec L/D le rapport d'aspect du matériau de renfort. Pour le calcul du module transverse E_T, des résultats satisfaisants sont obtenus avec ξ = 2 [309].

Le module d'un pli renforcé avec des fibres dispersées de manières aléatoire peut être obtenu selon l'expression suivante [309] :

$$E_{mat} = \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T \qquad \textit{Eq. 4. 7}$$

Où E_L et E_T correspondent au module respectivement longitudinal et transversal du pli unidirectionnel renforcé par des fibres courtes unidirectionnelles, déterminé à partir des équations 4.4 et 4.5. Les hypothèses utilisées dans ces modèles sont une distribution aléatoire des fibres dans le plan, l'absence d'effet cœur-peau sur la distribution des particules dans le matériau composite, et une distribution homogène des particules.

Les résultats obtenus avec ce modèle sont présentés dans le **Tableau 4. 2** avec la différence entre les propriétés estimées et mesurées. L'approche simplifiée utilisée dans cette étude permet d'estimer la rigidité des composites renforcés de fibres et d'anas de lin et d'expliquer le potentiel de renfort des différents types de parois cellulaires végétales. Du fait de leur courte longueur et de la nature aléatoire des matériaux de renfort, les propriétés mécaniques transversales influencent de manière importante la rigidité du composite. Pourtant, même s'il ne s'agit que d'une estimation, cette approche micromécanique simplifiée permet d'étudier l'impact du rapport d'aspect et de la fraction volumique sur les propriétés mécaniques du composite.

Pour approfondir cette étude, il conviendrait de prendre en compte l'effet cœur-peau ainsi que l'orientation tridimensionnelle du matériau de renfort, la dispersion du rapport d'aspect, les propriétés élastiques des parois cellulaires et la densification potentielle des anas lors de l'injection. Les anas de lin sont des structures naturelles complexes qui ne peuvent être considérées comme des fibres mais plutôt comme un assemblage de cellules courtes (comparativement aux fibres de soutien) et comportant un lumen important. De nombreux paramètres doivent être gardés à l'esprit, tels que la variabilité de la matière due aux variétés de lin, aux conditions de croissance de la plante, à la maturité des tiges à l'arrachage ou à l'état du rouissage ; ainsi que les conséquences des différentes étapes de transformation mécanique (teillage, broyage et tamisage) sur leur morphologie. Néanmoins, l'efficacité de renforcement des anas de lin issus du xylème est importante et offre un nouveau champ d'application à ce co-produit agricole à faible valeur ajoutée.

4. Influence de la matrice sur les propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques ont été évaluées pour les composites injectés réalisés avec trois matrices thermoplastiques totalement ou partiellement biosourcées et biodégradables en comparaison au poly-(propylène) (PP) précédemment employé. Pour cette étude, les anas utilisés comme renfort à 30 % en masse correspondent au lot d'anas broyés à 500 µm ayant suivi une étape supplémentaire de tamisage. Il s'agit des particules recueillies entre les tamis de 400 µm et 630 µm (lot T400) dont la structure poreuse est conservée et dont le rapport d'aspect avant mise en œuvre est le plus resserré, entre 5 et 10, comparativement aux autres fractions tamisées (*cf*. **Figure 3. 19**b du chapitre 3). La **Figure 4. 10**a illustre le comportement en traction des différents composites obtenus, avec une vue détaillée pour des déformations des composites inférieures à 3.3 % donnée dans la **Figure 4. 10**b. En supplément, la **Figure 4. 11** met en lumière l'évolution des propriétés mécaniques des composites réalisés avec l'ajout des anas T400, comparativement à chaque matrice vierge.

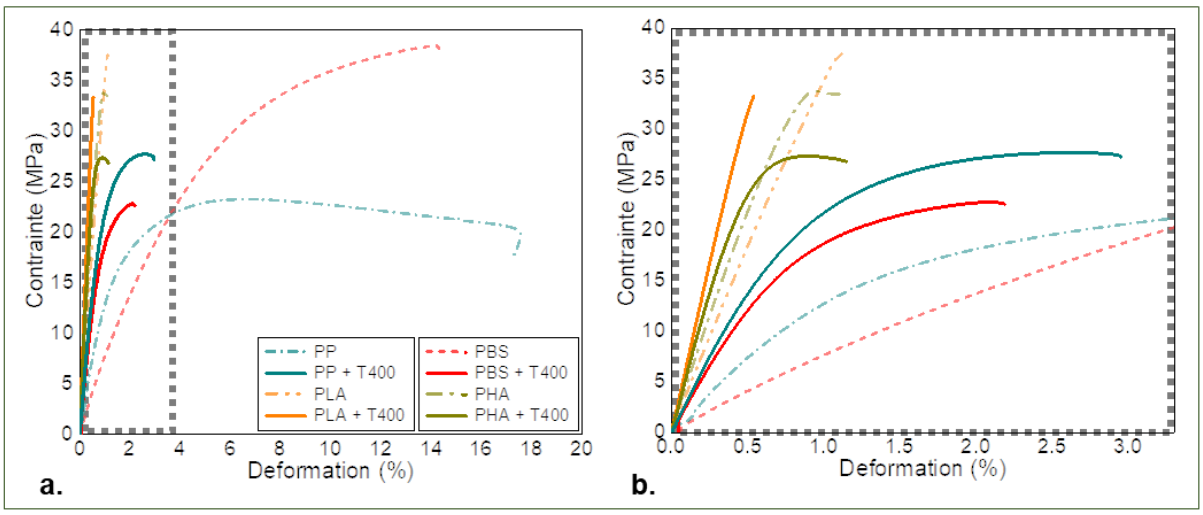


Figure 4. 10. *a. Comportement en traction des composites injectés avec différentes natures de matrices renforcées avec la fraction d'anas broyés tamisée entre 400 et 630 µm, b. Vue détaillée pour les déformations inférieures à 2.5 %.*

Le PP vierge a un comportement élasto-plastique avec une déformation à rupture importante d'environ 18 %, qui est réduite d'un facteur 3 par l'incorporation d'anas. Ceux-ci apportent également une nette amélioration du module d'Young du matériau composite (par un facteur 2.2) ainsi que de la contrainte à rupture, qui est améliorée de +37 %. De manière intéressante, l'étape de tamisage n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques du composite injecté comparativement à l'utilisation des anas broyés non-tamisés, responsables d'une contrainte à rupture du composite de 25.9 ± 0.1 MPa (lot FS-500 de la section 1.4).

Le PBS présente un comportement similaire à celui du PP, avec une rupture légèrement plus fragile. L'incorporation d'anas est encore plus marquée sur la déformation à rupture, qui passe de 17.1 ± 5.7 % à 2.3 ± 0.2 % (**Figure 4. 11**c). Les anas ont par ailleurs un effet négatif sur la contrainte à rupture (-38 %) mais ils augmentent la rigidité du composite (+172 %). La contrainte à rupture mesurée de la matrice vierge est par ailleurs proche des valeurs de la littérature [213][323].

Les composites à matrice PHA ne présentent qu'un changement modeste de +10 % à la fois pour la déformation à rupture et pour le module d'Young comparativement à la matrice vierge. Les anas T400 ne permettent néanmoins pas d'améliorer la contrainte à rupture, qui est diminuée de -20 %. Les propriétés mécaniques expérimentales de la matrice vierge sont par ailleurs en accord avec la littérature concernant les PHBV [324][325][326].

Enfin, seul le PLA a un comportement fragile, avec une déformation à rupture faible à 1.1 % et qui est réduite de moitié par l'ajout des anas. Ces derniers permettent d'augmenter la rigidité de +75 % mais n'apportent pas d'amélioration de la contrainte à rupture, qui est de 35.8 ± 4.3 MPa pour la matrice vierge, contre 32.9 ± 6.8 pour la matrice renforcée (**Figure 4. 11**b). Les propriétés mécaniques des matrices sont particulièrement sensibles à leurs caractéristiques stéréochimiques, à leur taux de cristallinité, leur masse moléculaire, mais aussi aux paramètres de mise en œuvre employés pour la fabrication des composites

[327][328]. Les propriétés mécaniques de la matrice de PLA sont cohérentes avec la littérature hormis pour la contrainte à rupture qui est plus faible ici [213][329], ce qui pourrait s'expliquer par d'éventuels défauts au sein des composites mis en œuvre (porosité, particules, etc.).

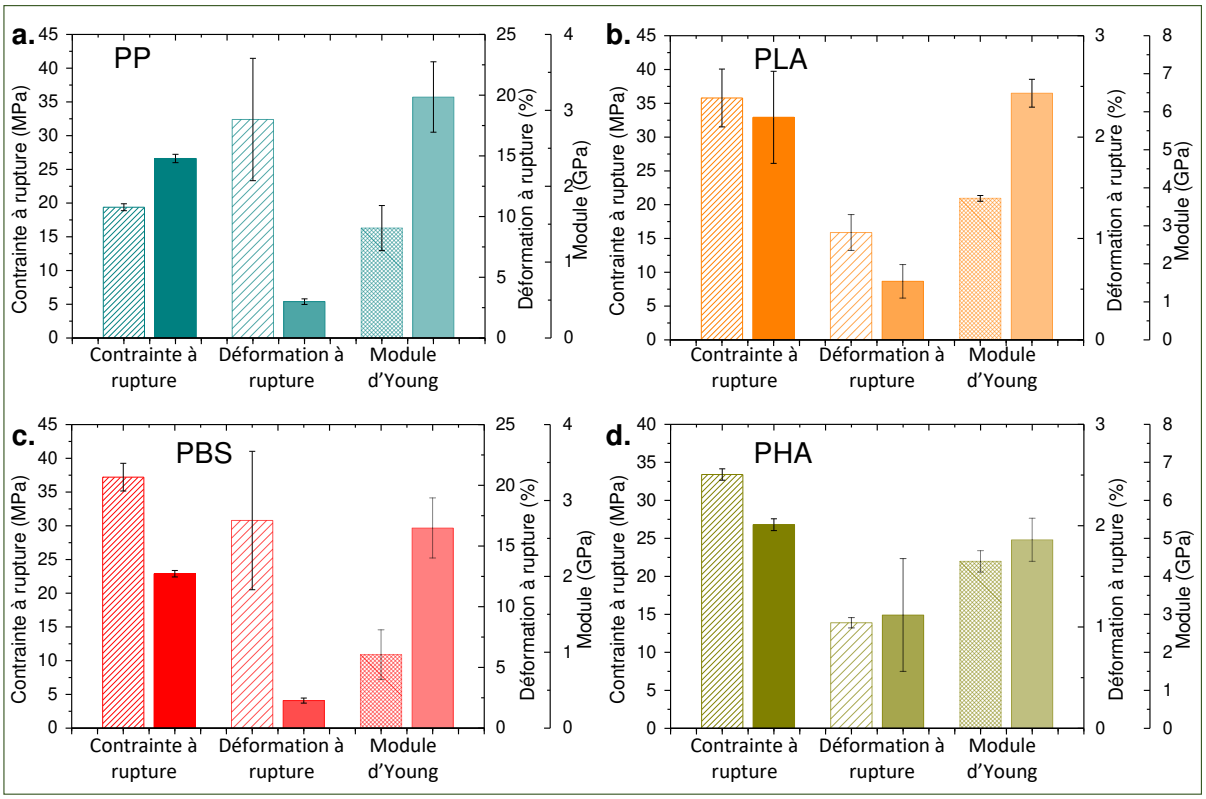


Figure 4. 11. *Propriétés mécaniques des composites injectés avec différentes natures de matrices renforcées par 30 % en masse de particules d'anas broyés et tamisés (recueillies entre les tamis de 400 et 630 µm) ; a. matrice PP, b. matrice PLA, c. matrice PBS, d. matrice PHA. Les symboles à motif représentent les composites à matrice vierge, et les symboles remplis représentent les composites correspondant renforcés par les anas T400.*

La **Figure 4. 12** illustre les faciès de rupture de deux composites suite à l'incorporation d'anas, pour lesquels la contrainte à rupture est contrastée. Il s'agit du composite à matrice PP dans la **Figure 4. 12**a et à matrice PBS dans la **Figure 4. 12**b. La flèche blanche met en avant un exemple de déchaussement d'une particule d'anas au cœur de l'éprouvette PBS + T400. Ces zones sont nombreuses pour cette matrice, mais également pour celles de PLA et de PHA. Ceci traduit un transfert de charges inefficace au sein du composite, qui peut être induit par la géométrie des particules d'anas broyés (rapport d'aspect inférieur au L/D critique) mais aussi par une mauvaise adhérence entre les renforts et ces trois matrices. Il est par ailleurs intéressant de noter que la taille des particules d'anas est relativement homogène au sein des deux matrices considérées.

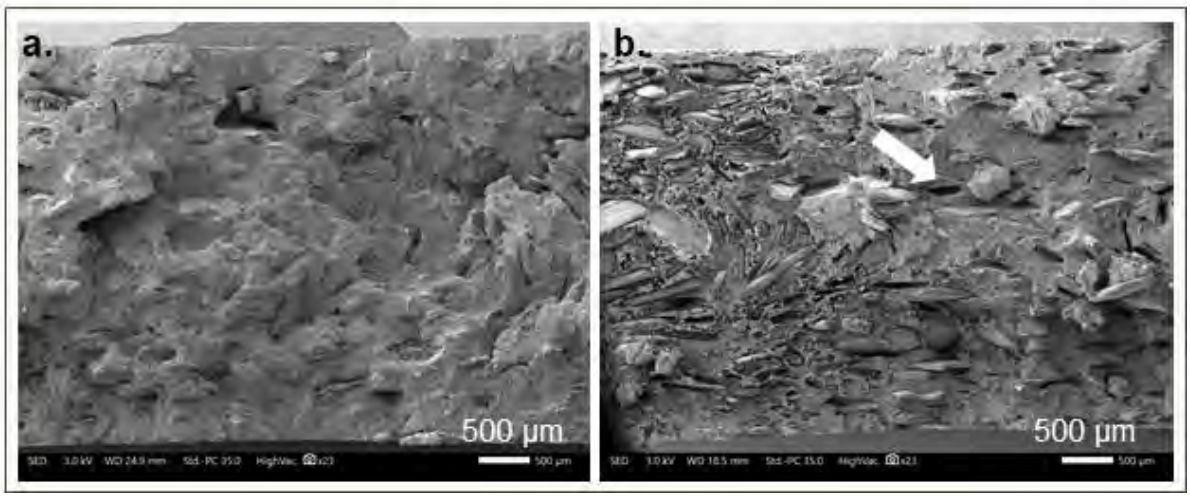


Figure 4. 12. *a. Facies de rupture du composite PP + T400, b. Facies de rupture du composite PBS + T400. La flèche blanche met en avant un exemple de déchaussement d'une particule d'anas au sein de la matrice PBS.*

L'ajout d'un compatibilisant adapté, et plus généralement l'optimisation de la formulation des composites, est à développer pour obtenir un renfort efficace par les particules d'anas. Une amélioration des liaisons chimiques au sein du composite est primordiale pour un transfert de charges efficace. De l'anhydride maléique peut être employé comme compatibilisant pour une matrice PLA ou PBS ou du polyéthylène glycol pour une matrice PHA [330]–[332]. Une amélioration des propriétés mécaniques du composite renforcé avec différents co-produits a en effet été montrée pour une matrice PBS suite à l'incorporation de 3 %-m de polymère greffé à l'anhydride maléique, bien que cela n'ait toutefois permis d'atteindre que 85 % de la contrainte à rupture du polymère vierge [330], mais l'ajout de 5 %-m de compatibilisant a permis un renfort efficace d'une matrice PBS avec 30 %-m de particules de miscanthus [331]. Une légère augmentation de la contrainte à rupture a également été observée pour des composites injectés à matrice PLA ou PBS avec de la farine de bois ou de bambou et de l'anhydride maléique [332]. Il existe un intérêt croissant pour l'incorporation de co-produits agricoles dans les matériaux composites, et plus particulièrement dans des matrices biodégradables. Ces derniers sont en effet un atout non négligeable pour favoriser leur dégradation et pourraient trouver de nombreuses applications agricoles [333][213] ou dans l'emballage [328], domaines dans lesquels les volumes employés sont conséquents.

5. Conclusion

Lorsque les anas de lin sont incorporés à une matrice thermoplastique poly-(propylène) (PP) ils présentent un réel potentiel de renforcement des composites obtenus par moulage par injection. Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues avec les anas préalablement fragmentés avec un broyeur à couteaux et une grille de broyage de 500 µm. Ces derniers permettent notamment aux composites d'atteindre 90 % de la contrainte à rupture obtenue pour les composites de référence renforcés par des fibres de lin, avec une valeur de 29.5 ± 0.1 MPa contre 33.0 ± 0.1 MPa pour la référence. Les anas apportent aussi une

rigidification importante de la matrice PP, avec un module d'Young des composites de 3.3 ± 0.2 GPa, ce qui représente également 90 % de la rigidité obtenue pour les composites renforcés avec les fibres de lin.

Les étapes de mise en œuvre du matériaux composites ont toutefois un impact non-négligeable sur leur morphologie. En particulier, une analyse granulométrique des renforts suite à leur extraction de la matrice a montré une chute de 42 % de la longueur des anas fragmentés avec un broyeur à couteaux (grille de 500 µm), contre 65 % pour les fibres de lin initialement longues de 1 mm. Le rapport d'aspect moyen des anas broyés à 500 µm est de 5.1 contre 13.0 pour les fibres de lin, avec une importante distribution de taille de particules. Cette différence entre les deux lots s'explique par des modes de fragmentations propres à chaque renfort, dont la microstructure est très contrastée. De surcroit, la méthode de caractérisation morphométrique par analyse d'image dynamique permet une analyse précise de plusieurs millions de particules, ce qui permet de prendre en compte une large gamme de tailles de particules, et contrairement à des observations microscopiques, n'omet pas les particules fines présentes dans les lots.

Les bonnes propriétés mécaniques obtenues à l'échelle des matériaux composites mettent en avant des mécanismes de renforcement contrastés entre les fibres de lin et les anas. En particulier, la structure poreuse de ces derniers permettrait une interface renfort-matrice plus importante. Cela a été discuté par une approche basée sur la longueur critique des particules en considérant les anas comme une structure simplifiée cylindrique creuse. À partir des équations de Kelly-Tyson, la longueur critique dépendrait davantage de l'épaisseur des parois végétales que de leur diamètre, en considérant que la matrice s'infiltre dans la totalité des pores des anas, ce qui a pour conséquence de fortement réduire la longueur critique des renforts creux. Bien que simplifiée, cette approche permet de mieux comprendre les mécanismes hybride de renforcement des anas de lin au sein des matériaux composites.

Des matériaux composites ont également été étudiés suite à l'incorporation de différents co-produits issus du teillage du lin, en particulier des poussières de teillage et de cardage. Il a été montré que ces dernières possèdent également un potentiel de renforcement dans une matrice PP, qu'il est possible de catégoriser selon le rapport d'aspect des matériaux utilisés. Une bonne corrélation entre la contrainte à rupture et leur quantité de cellulose a également été observée.

Compte tenu de la difficulté d'évaluer directement les propriétés mécaniques des anas de lin sous forme fragmentée au sein d'une matrice, un modèle micromécanique a été employé. Une estimation du module transversal et longitudinal des anas de lin a été réalisée à partir de leur densité au sein des composites, suite à quoi le modèle d'Halpin-Tsaï a été employé pour estimer les propriétés mécaniques des différents composites obtenus. Cette méthode a permis une estimation réaliste du renforcement des composites par les anas de lin.

L'étude est enfin élargie à l'utilisation de matrices partiellement biosourcées et biodégradables. L'incorporation d'anas de lin permet d'augmenter la rigidité des matrices sans toutefois apporter d'amélioration à la contrainte à rupture sans l'utilisation d'un compatibilisant qui permettrait de meilleures

liaisons chimiques. Ceci traduit un besoin d'optimisation de la formulation du composite selon les applications visées. La valorisation de co-produits agricoles est en effet une perspective intéressante pour une utilisation avec des matrices à haute valeur ajoutée, permettant éventuellement d'en réduire le coût tout en favorisant leur biodégradation, ce qui est un véritable atout selon les domaines d'application.

PARTIE 2 :

CONTRIBUTION À L'ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES FIBRES UNITAIRES DE LIN

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DE L'IMPACT DE L'HUMIDITÉ RELATIVE SUR L'ÉVOLUTION DE L'ANGLE MICROFIBRILLAIRE DES FIBRES DE LIN

Les fibres végétales étant amenées à être utilisées dans des conditions environnementales variables, comprendre les conséquences d'une variation d'humidité sur leur microstructure en lien avec leur comportement mécanique est primordial, et reste à l'heure actuelle l'un des principaux verrous pour leur utilisation pour des applications semi-structurelles. Compte tenu du caractère hydrophile des polysaccharides matriciels (hémicelluloses et pectines qui assurent le transfert de charges entre les fibrilles de cellulose), l'eau joue un rôle de plastifiant de la paroi végétale. Ses effets sur les propriétés mécaniques des fibres de lin se manifestent généralement par une augmentation de leur déformation et de leur contrainte à rupture lorsque la teneur en eau augmente, et un effet limité sur la rigidité des fibres [129][150][151]. Il existe différents modèles concernant l'organisation structurale des zones amorphes et cristallines de la cellulose au sein des parois végétales. Les molécules d'eau ne pénétrant pas au sein des mailles cristallines, les zones amorphes ou paracristallines sont d'une grande importance sur le comportement des fibres lors d'une sollicitation mécanique, et notamment en facilitant ou non le déplacement relatif des microfibrilles au sein de la matrice d'hémicelluloses et de pectines [106].

La cellulose est le polysaccharide le plus répandu dans le monde de par sa présence abondante dans le règne végétal. À l'échelle moléculaire, elle est constituée d'un homopolymère de β, D-glucopyranose lié linéairement en 1-4. Il s'agit donc de deux unités de glucose positionnées en alternance d'environ 180° l'un avec l'autre le long de la chaîne du polymère. La cellulose représente entre 60 et 85 % des constituants pariétaux des fibres de lin principalement sous forme de l'allomorphes I_β [334][71]. Ces molécules de cellulose sont arrangées en chaînes macromoléculaires, elles-mêmes arrangées en microfibrilles de cellulose, d'un diamètre d'environ 4 nm [99]. Les chaînes macromoléculaires sont compactes afin de maximiser les interactions intermoléculaires qui permettent de stabiliser sa structure, en l'occurrence par le biais de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles ainsi que par des interactions de Van der Waals entre les plans des chaines de cellulose [335]. La cellulose I_β a une conformation *tg* ce qui attribue à la cellulose cristalline une conformation monoclinique avec un angle γ de 96.5° [335]. Les dimensions cellulaires unitaires du cristal sont a = 7.784 Å, b = 8.201 Å et c = 10.380 Å [336]. L'axe c correspond également à l'axe des chaines de cellulose, et donc à l'orientation des microfibrilles de cellulose au sein d'une paroi végétale.

Les microfibrilles de cellulose sont organisées de manière hélicoïdale dans les différentes couches des parois cellulaires des fibres de lin. Leur orientation par rapport à l'axe longitudinal de la fibre, nommé angle microfibrillaire (MFA), varie selon la paroi concernée. La paroi secondaire S2-G représente en particulier environ 80 % de la surface transversale d'une fibre végétale à sa maturité, et c'est au cœur de celle-ci que les microfibrilles de cellulose sont les plus orientées, avec un angle compris entre 3.5° et 12°

[107][224][98][107][335][336]. On considère que cette paroi est principalement responsable des propriétés mécaniques des fibres de lin compte tenu de l'orientation privilégiée des microfibrilles mais surtout de l'importante fraction volumique qu'elle représente. L'organisation structurale interne des fibres de lin est considérée comme à l'origine de leur comportement non linéaire en traction, avec un réalignement partiel des microfibrilles lors de la mise sous tension d'une fibre [95].

L'arrangement des microfibrilles de cellulose dans les parois de fibres végétales a longuement été étudié, en particulier par la communauté scientifique du bois. Il existe différentes méthodes d'analyse de l'angle microfibrillaire, notamment par observations optiques en lumière polarisée, qui a par exemple été employée pour la caractérisation des trachéides de différents bois [339][340]. Cette méthode consiste en un procédé simple de rotation de l'échantillon jusqu'à l'obscurcissement de la paroi cellulaire initialement lumineuse, le MFA correspondant à la différence entre l'axe de la fibre et la position d'extinction maximum. En revanche sa précision est faible et elle nécessite la visualisation d'une unique paroi cellulaire, et donc une préparation minutieuse de l'échantillon [341]. D'autres méthodes incluent une coloration, par exemple à l'iodine, suivi d'une observation par microscopie confocale en lumière réfléchie [341]. Des méthodes d'analyse microscopiques plus sophistiquées ont été développées, notamment avec la microscopie par génération de seconde harmonique (SHG) qui permet de suivre localement l'orientation des microfibrilles au sein des parois cellulaires [342]. Parmi les techniques non-destructives les plus utilisées, la diffraction des rayons X permet de quantifier le MFA par la caractérisation de différentes réflexions. Les plus couramment étudiées sont celles associées aux indices de Miller 200 et 004 dans le cas de la diffraction aux rayons X aux grands angles (WAXS). Une bonne corrélation dans la valeur du MFA a été montrée pour ces deux taches de réflexion [343]. Or la réflexion 004 est en réalité contaminée par la réflexion de plans cristallographiques à des angles de Bragg 2θ similaires tels que les pics associés aux indices de Miller 300, 203, ou $3\bar{1}0$ [284].

Les rayons X provenant d'une source synchrotron ont la particularité d'être sous forme d'un faisceau d'électrons extrêmement puissant et collimaté, c'est-à-dire que les rayons sont quasiment parallèles entre eux, ce qui permet d'obtenir des données de diffraction pour des temps d'acquisition très courts, contrairement aux méthodes de WAXS de laboratoire. Ceci représente un atout considérable pour l'analyse *in situ* de la réorganisation des parois lors d'une sollicitation mécanique des fibres végétales. Par ailleurs, avec l'aide d'un aménagement adéquat du montage, il est possible d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre du micromètre grâce à la puissance du faisceau RX. Des mesures de cartographie de dimension 2 x 2 µm ont notamment été effectuées sur une fibre élémentaire de lin [107][344].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le réarrangement structural de la cellulose cristalline par le biais d'analyse de diffraction de rayons X lors d'essais *in situ* de traction à l'échelle de la fibre unitaire mais aussi du faisceau de fibre. Ici, ces essais ont été réalisés à différentes humidités relatives afin d'étudier son impact sur l'ultrastructure des fibres végétales, en particulier sur le comportement des microfibrilles de cellulose.

1. Couplage hygro-mécanique et organisation interne des microfibrilles de cellulose au sein d'une fibre unitaire de lin

1.1. Effet de l'humidité relative sur l'angle microfibrillaire d'une fibre de lin

Des acquisitions RX ont été effectuées sur une fibre unitaire de lin dans des conditions hygroscopiques variables. La fibre a été légèrement prétendue afin d'éviter tout mouvement durant les acquisitions avec une force négligeable de 0.01 N, soit environ 5% de la force à rupture moyenne du lot de fibres considéré. L'humidité relative (HR) a été augmentée de 40 % à 90% par paliers successifs alors que la température est maintenue constante à 26.9 ± 0.2°C durant la totalité des essais effectués. L'évolution du MFA au cours du temps est donnée dans la **Figure 5. 1** pour quatre emplacements séparés chacun d'1 mm le long de la fibre unitaire (montage n°1, **Tableau 2. 4** du chapitre 2). Pour ces mesures, la fibre est effectivement placée perpendiculairement au faisceau de RX rectangulaire qui mesure environ 20 x 200 µm, comme rappelé dans le **Tableau 5. 1** ci-dessous.

Tableau 5. 1. *Récapitulatif des montages associés à chaque essai. La longueur d'onde et l'énergie du faisceau RX restent inchangées.*

N°	Détails des essais	Taille du faisceau RX *(L x H, µm)*	Positionnement du faisceau RX	Durée d'acquisition *(ms)*
1	**Fibres unitaires Variation d'HR**	200 x 20	Perpendiculaire aux fibres	4000
2	**Fibres unitaires Traction continue**	500 x 20	Parallèle aux fibres	80 – 400
3	**Fibres unitaires Traction par paliers**	200 x 20	Perpendiculaire aux fibres	4000
4	**Faisceaux de fibres Traction par paliers**	500 x 20	Parallèle aux faisceaux de fibres	400

Ainsi, considérant le diamètre moyen de la fibre de 19.0 ± 3.5 µm, le volume analysé correspond à environ 20 x 19 x 19 µm. D'après la **Figure 5. 1**, l'angle microfibrillaire mesuré ne varie pas significativement avec l'évolution des conditions hygroscopiques et se situe entre 3.87° et 4.74°.

Le MFA des fibres unitaires de lin varie entre 3.5 °et 15° dans la littérature [107][224][98][107][335][336], selon la méthode d'analyse ou la variété de lin considérée. Müller *et al.* [224] ont obtenu des valeurs de MFA variant entre 5.3° et 5.9° selon la tache de réflexion de rayons X considérée (110, $1\bar{1}0$ ou 200) par des mesures de micro diffraction au synchrotron. Un MFA de 5.3° a en particulier été obtenu pour l'indice de Miller 200 qui est également analysé ici, ce qui confirme la méthode d'analyse utilisée présentement. Melelli *et al*. [342], par une investigation par microscopie à génération de seconde harmonique (SHG), ont montré que l'angle microfibrillaire varie localement avec une moyenne de 5.3 ± 3.3° pour une fibre unitaire, alors que le MFA varie localement dans l'épaisseur des fibres entre 0 et 10°.

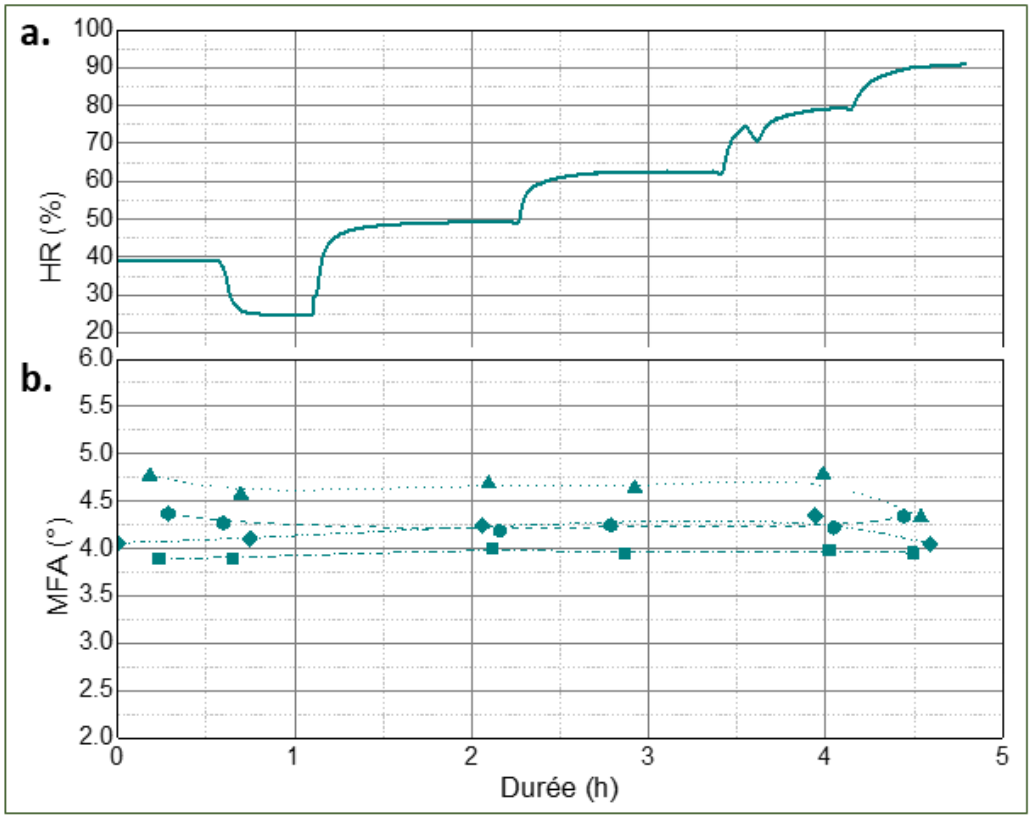


***Figure 5. 1**. a. Évolution de l'humidité relative (HR) en fonction du temps ; b. Évolution de l'angle microfibrillaire (MFA) d'une fibre unitaire de lin en 4 zones d'étude lors de la variation de l'humidité relative. Les traits correspondent à un guide visuel ; la température est constante à 26.9 ± 0.2 °C durant la totalité des essais.*

Il est également possible d'observer, à partir de la **Figure 5. 1**, que l'angle microfibrillaire mesuré aux 4 emplacements différents le long de la fibre unitaire est variable avec un écart maximal compris entre 0.38° et 0.87° pour chaque HR. Ceci traduit une variabilité de l'angle microfibrillaire moyen le long d'une fibre unitaire de lin, qui a été mise en lumière par des essais de diffraction à haute résolution dans l'espace. Kölln *et al*. [107] ont effectivement scanné une fibre unitaire sur une zone de 140 x 10 µm avec un faisceau RX de 2 µm de diamètre et évalué, par le biais du facteur d'orientation d'Hermans, une orientation locale variable [345]. Il a également été montré que le MFA augmente localement de quelques degrés à proximité d'une kink-band [342]. Cette variation s'effectue aussi dans l'épaisseur radiale de la fibre [115] et a pu être mesurée grâce à d'autres méthodes d'analyse que la DRX qui ne permet qu'une mesure moyennée sur un volume de diffraction donné. Des évaluations ont montré un MFA pouvant atteindre très localement jusqu'à 47° pour le lin [115] ou 30° pour du chanvre [119] au cœur des kink-bands.

Par ailleurs, les premières valeurs de MFA à 39 % d'HR ont été obtenues suite à une stabilisation initiale dans ces conditions d'HR de plus d'une heure, permettant à la fibre unitaire d'être en équilibre hygroscopique. Les acquisitions réalisées dans les conditions d'hygrométrie à 49 %, à 63 %, à 79% et enfin à 91 % d'HR ont également été effectuées suite à la stabilisation de l'hygrométrie. Seules les acquisitions correspondantes à 29 % d'HR ont été effectuées dans des conditions de désorption préalable à la

stabilisation complète des conditions d'hygrométrie, leurs valeurs sont donc considérées comme indicatives. Le comportement hygroscopique des fibres végétales est effectivement connu pour son hystérésis en teneur en eau entre la sorption et la désorption, avec une teneur en eau plus élevée pour la désorption [141]. Néanmoins, une HR comprise entre 40 et 90 % n'est pas suffisante pour modifier à elle seule et de manière significative l'orientation des microfibrilles de cellulose vis-à-vis de l'axe de la fibre considérée. Des mesures réalisées en immersion sur du lin n'ont pas non plus montré de variation du MFA [115], bien que les auteurs aient émis l'hypothèse d'une cristallisation des composés amorphes amenant à une structure plus organisée de la matière. Les analyses DRX ont l'avantage majeur d'être très riches en informations sur la phase cristalline analysée. Ainsi, l'évolution de l'intensité aux taches de réflexion peut également renseigner sur le taux de cristallinité de l'échantillon, par exemple en utilisant la méthode de Ségal pour une analyse comparative selon les différentes conditions hygroscopiques testées [222][346]. Or les taches de réflexion associées aux indices de Miller 110 et $1\bar{1}0$ ne sont pas suffisamment distincts du bruit associé au montage de DRX à l'échelle de la fibre unitaire, ce qui empêche malheureusement cette analyse. L'intensité des pics de réflexion 200 n'évolue toutefois pas de manière significative pour les 4 zones analysées le long de la fibre lorsque l'HR augmente.

Il a en effet été montré une augmentation de la cristallinité de la cellulose amorphe de type II avec le temps lorsqu'elle est maintenue dans des conditions de 100% d'HR [347]. Des essais de cyclage hygroscopique sur du bois ont par ailleurs montré une transformation de la cellulose amorphe en cellulose cristalline [149], accompagnée d'une augmentation de la taille des cristaux de cellulose calculée selon l'équation de Scherrer. Une modification de la géométrie des cristaux de la cellulose cristalline a également été analysée par Zabler *et al*. [348] en fonction de la teneur en eau de bois normal de résineux (*Picea abies*).

L'eau peut se trouver sous forme d'eau libre et d'eau faiblement ou fortement liée au sein des parois de fibres. Au-delà de 70 % d'HR la concentration d'eau est suffisamment importante pour former de l'eau libre dans le lumen de la fibre ou d'éventuels nanoporosités [147]. Bien que l'augmentation de l'HR s'accompagne d'un gonflement de la section transversale des fibres unitaires, cette évolution n'a pas pu être mesurée pour la fibre analysée compte tenu de la faible résolution de la caméra d'observation.

1.2. Évolution de l'organisation interne des fibres de lin au cours d'essais de traction continue dans différentes conditions hygroscopiques

a. Effet d'un essai de traction sur l'angle microfibrillaire d'une fibre unitaire de lin

Des essais de traction sur fibres unitaires ont été effectués en simultané avec les mesures de diffraction aux rayons X dans différentes conditions environnementales pour une température de 25 ± 0.5 °C et une humidité relative variant de 30 % à 90 %. Lors de ces essais, le faisceau RX est positionné parallèlement à la

longueur de la fibre unitaire, tel que décrit dans le **Tableau 2. 4** du chapitre 2. Un exemple de comportement est visible dans la **Figure 5. 2**. Les vitesses d'acquisition des clichés de diffraction varient entre 80 ms et 400 ms et permettent une acquisition DRX continue au cours des essais de traction réalisés à 1 mm/min, soit à un taux de déformation de 6.7 %/min. Dans un premier temps, il est possible d'observer qu'une sollicitation mécanique de traction conduit à une diminution modeste de l'angle microfibrillaire moyen de -13 % entre le MFA initial (à 4.96°) et celui à rupture. Ainsi, il y a un réarrangement interne de la cellulose cristalline, organisée en microfibrilles de cellulose au sein des parois végétales, ce qui confirme les hypothèses de la littérature.

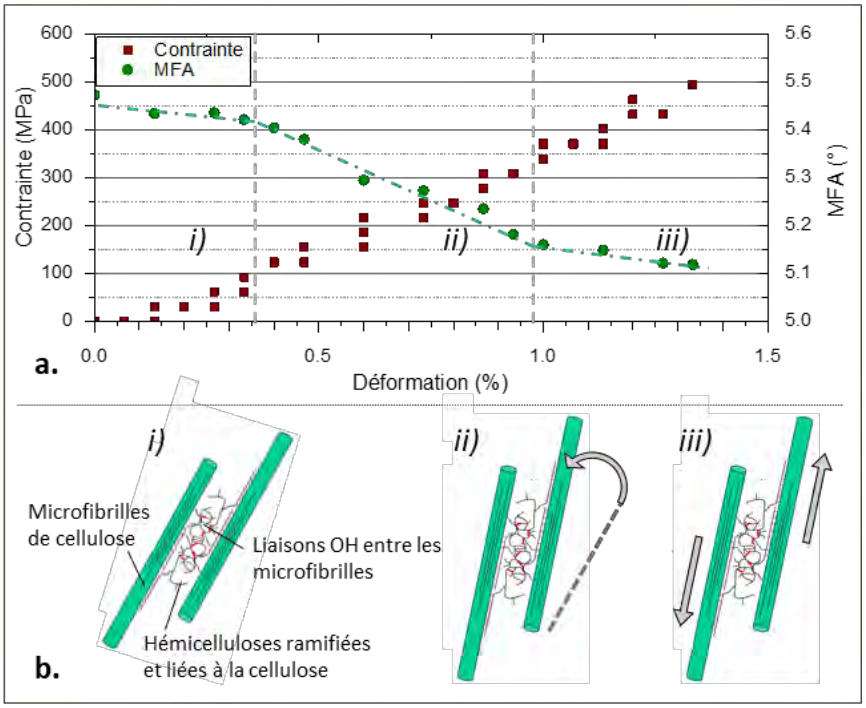


Figure 5. 2. *a. Évolution de l'humidité relative (HR) en fonction de la déformation et b. Évolution de l'angle microfibrillaire (MFA) d'une fibre unitaire de lin en 4 zones d'étude lors de la variation de l'humidité relative. Les traits correspondent à un guide visuel ; la température est constante à 26.9 ± 0.2 °C durant la totalité des essais.*

Le comportement mécanique des fibres de lin lors d'un essai de traction est non linéaire, avec une évolution du module tangent qui peut être schématisée en trois phases selon un comportement de type III, décrit dans la **Figure 1. 16** du chapitre 1 [95]. Il est également possible que les microfibrilles de cellulose subissent un réalignement partiel avec l'axe de la fibre unitaire en trois phases schématisées dans la **Figure 5. 2**. Dans un premier temps, *i)* le MFA est quasi-constant avec la déformation jusqu'à une déformation seuil où *ii)* le MFA décroit plus rapidement jusqu'à un second seuil de déformation, *iii)* et enfin cette diminution avec la déformation s'effectuerait de manière plus lente jusqu'à la rupture de la fibre.

La première phase permet la mise en tension de l'empilement multicouches que constitue les différentes parois d'une fibre, et, suite à un apport en énergie suffisant, les microfibrilles de cellulose sont amenées à changer d'orientation relative. Le glissement relatif des microfibrilles a lieu par écoulement visqueux de la matrice et augmente avec la déformation appliquée[106]. De nouvelles liaisons peuvent se créer à la

nouvelle position entre les constituants pariétaux. La ductilité des composants polysaccharides de la matrice dans laquelle se trouvent les microfibrilles de cellulose leur permet un réalignement partiel au-delà de ce premier seuil de déformation, impliquant une augmentation des contraintes de cisaillement qui affecte non seulement la matrice amorphe mais aussi ses interfaces avec les microfibrilles et entre ces dernières elles-mêmes. Lors de la troisième phase, les contraintes longitudinales appliquées engendreraient un glissement relatif entre les microfibrilles de cellulose, plus important que le phénomène de réorientation. Les contraintes de cisaillement interne créées augmentent lors de cette troisième phase. Au-delà d'un certain seuil, cela engendre la rupture des fibres unitaires, qui est également influencée par la présence de défauts où ont lieu des concentrations de déformation induites par des limitations structurales tel que les kink-bands ou le lumen [95].

Étant donné les temps d'acquisition parfois importants selon les sources de rayons X employés pour la caractérisation du MFA, les vitesses de déformation utilisées dans la littérature sont variées et généralement considérées comme quasi-statiques. Une réorientation de la cellulose cristalline de l'ordre de 10-20 % a été mesurée pour une vitesse de déformation de 4 %/min lors d'essais de traction sur fibre unitaire [107]. Des essais réalisés par Astley et Donald [108] à l'échelle de faisceaux de fibres ont également montré une évolution de l'ordre de 15 % à 1 % de déformation, pour une vitesse de déformation d'environ 0.04 %/min [107] [108]. Également à l'échelle du faisceau de chanvre, Placet *et al*. [349] ont mesuré une chute de 27.8 % à 1% de déformation suite à 4 incrémentations successives d'un allongement de 20 µm. D'après un protocole expérimental similaire, une chute moyenne de 27% du MFA a été mesuré par Thuault *et al*. à partir de 11 fibres unitaires à 1 % de déformation [295].

Ces vitesses de déformation variables sont parfois plus faibles d'un facteur 100 que la vitesse déformation de 7 %/min employée pour les essais de la présente étude. Or le lin présente un caractère viscoélastique [94] et une vitesse de sollicitation élevée pourrait limiter le réalignement partiel des microfibrilles de cellulose, en accord avec les valeurs d'évolution relative obtenues. Il serait néanmoins intéressant, dans le futur, d'étudier l'impact de la vitesse de sollicitation sur le réalignement des microfibrilles de cellulose des fibres unitaires de lin et sur leur comportement mécanique, à la fois quasi-statique et dynamique. Par ailleurs, le comportement des microfibrilles de cellulose pourrait évoluer avec le volume de fibre sollicité, qu'il est possible de faire varier en changeant la longueur de jauge d'essai. De surcroit, une attention particulière est à porter aux conditions limites des essais dont dépendent fortement les propriétés mécaniques analysées.

b. Influence de différentes conditions hygroscopiques sur le réalignement des microfibrilles de cellulose

La caractérisation du réalignement des microfibrilles de cellulose lors d'un essai de traction a été effectuée dans 4 conditions hygroscopiques, à 30, 50, 70 et 90 % d'humidité relative. La déformation à rupture des

fibres unitaires augmente avec l'hygrométrie dans laquelle elles sont testées, comme le montrent les exemples de la **Figure 5. 3**.

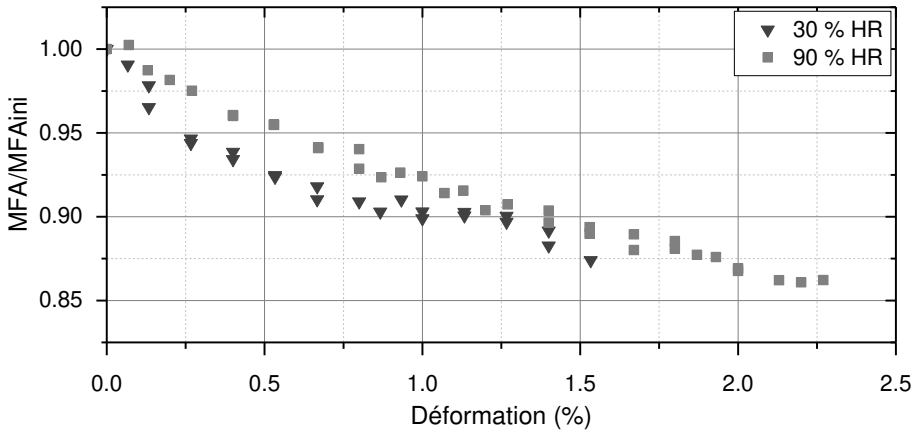


***Figure 5. 3**. Comparatif du comportement de l'angle microfibrillaire normalisé pour une fibre unitaire en traction à 30% et à 90% d'humidité relative.*

Les polysaccharides amorphes (pectines, hémicelluloses) sont les plus sensibles aux variations hygroscopiques ayant la possibilité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Celles-ci peuvent donc avoir un effet plastifiant en particulier lors de la sorption, leur conférant une plus grande ductilité et donc un allongement à rupture plus important.

La **Figure 5. 3** montre en outre que l'évolution du MFA est constante pour les deux conditions hygroscopiques extrêmes à 30 et 90 % d'HR selon la déformation des fibres. En particulier lors de la phase *ii)* de réalignement rapide, cette pente est de -0.36 pour l'échantillon testé à 30 % d'HR entre 0.25 et 0.75 % de déformation (R^2 = 0.959), ce qui est comparable à la pente de -0.32 entre 0.1 et 1.4 % de déformation pour l'échantillon testé à 90% d'HR (R^2 = 0.978). Plus généralement, des essais dans des conditions hygroscopiques intermédiaires montrent un réalignement partiel du MFA au moment de la rupture de fibre comparativement à sa valeur initiale de -15 % et de -12 % au cours d'essais effectués respectivement à 50 % et 70 % d'HR.

En revanche, la faible fréquence d'acquisition du banc micromécanique employé pour les essais de traction durant l'acquisition de DRX, la sensibilité du capteur d'effort et le fait que sa complaisance n'ait pas été prise en compte dans l'analyse de la déformation sont autant de facteurs induisant une perte importante de précision concernant les propriétés mécaniques des fibre testées. Il serait donc intéressant de réaliser davantage d'essais de traction dans les différentes conditions hygroscopiques afin de connaitre précisément l'évolution des propriétés mécaniques du lot étudié. Or cela n'a pas pu être réalisé au synchrotron Soleil étant donné le temps d'expérience limité et la complexité du montage et des manipulations.

Par ailleurs, ces comportements ont été analysés à partir d'acquisitions effectuées avec un faisceau RX d'une longueur de 500 µm, il s'agit donc d'une analyse moyennée sur cette longueur de fibre unitaire

comportant probablement des zones hétérogènes tel que des kink-bands. Des essais ont donc été effectués avec une meilleure résolution spatiale du faisceau de rayons X dans la partie suivante (section 1.3), permettant une analyse plus précise du comportement local des microfibrilles de cellulose.

1.3. Essais de traction par paliers sur fibres unitaires dans différentes conditions HR

Afin d'analyser plus précisément le comportement des microfibrilles de cellulose, des acquisitions aux rayons X ont été effectuées par le biais d'un montage permettant des mesures à partir d'un volume de diffraction de l'ordre 20 x 20 x 20 μm^3, soit une analyse de 20 µm le long pour chaque fibre. La durée d'acquisition a donc été augmentée afin d'obtenir un ratio signal sur bruit suffisant pour le traitement des données. Ainsi, des essais de traction par incrémentations successives de l'allongement appliqué ont été réalisés, avec un pas d'incrémentation de 10 µm concernant les fibres unitaires de lin. Trois emplacements ont été analysés dans la longueur de chaque fibre unitaire, situés 2 mm de part et d'autre du centre de la fibre. Un exemple de l'évolution de l'angle microfibrillaire selon l'emplacement et les déformations appliquées est donné dans la **Figure 5. 4** en fonction du temps.

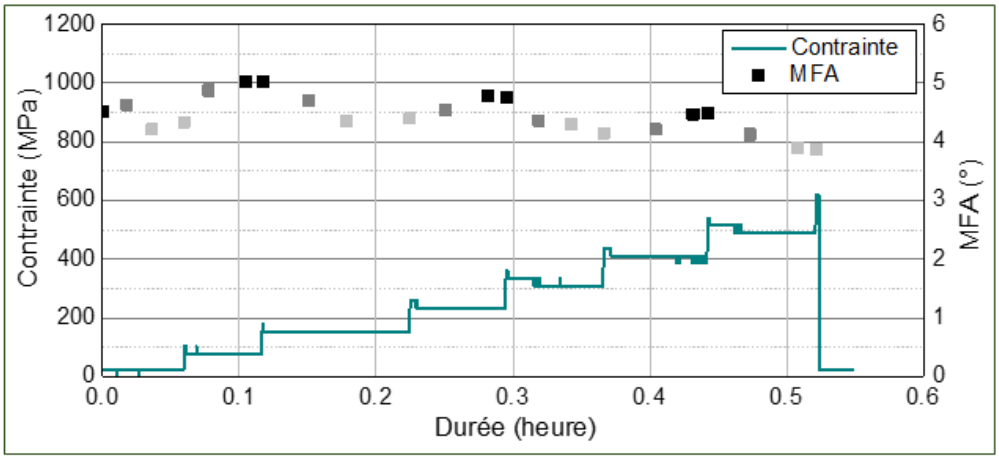


Figure 5. 4. *Évolution au cours du temps de la contrainte appliquée et de l'angle microfibrillaire d'une fibre unitaire à 25 % d'humidité relative. La valeur de MFA est donnée pour plusieurs emplacements le long de la fibre en différents niveaux de gris.*

La **Figure 5. 4** met en lumière une certaine variabilité dans l'angle microfibrillaire selon la zone de la fibre analysée et la variabilité des mesures est estimée de l'ordre de 1°. Ces essais mécaniques provoquent une phase de fluage (visible sur la **Figure 5. 4** malgré le manque de précision du capteur de force du banc micromécanique) qu'il a été souhaité de limiter au temps nécessaire à l'acquisition aux trois zones d'analyse pour chaque fibre. Le **Tableau 5. 2** présente l'évolution moyenne du MFA en trois emplacements le long des fibres, testées dans quatre conditions hygroscopiques. Une modification de l'HR n'a pas d'impact significatif sur le comportement des microfibrilles de cellulose entre 25 et 76 % d'HR, où le MFA décroit

entre -10.5 et -12.3 % à rupture. En revanche, une humidité relative élevée (92 %) présente un réalignement plus important de -14.7 % avec l'axe de la fibre unitaire, ce qui montre une tendance à la facilitation de cette réorganisation interne, ce qui est similaire aux essais de traction continue (section 1.2) réalisés précédemment.

Tableau 5. 2. *Évolution de l'angle microfibrillaire de fibres unitaires de lin lors d'essais de traction par paliers pour les différentes conditions hygroscopiques étudiées.*

HR *(%)*	**Diamètre** *(µm)*	**Contrainte à rupture** *(MPa)*	**Déformation à rupture** *(%)*	**MFA initial moyen** *(°)*	**MFA final moyen** *(°)*	**Évolution relative** *(%)*
25	**22.25**	720.2	0.37	4.4	4.2	-12.3
46	**18.97**	849.2	1.53	5.2	4.7	-10.7
76	**17.31**	934.8	1.86	4.6	4.1	-10.5
92	**16.42**	802.3	2.20	5.9	5.0	-14.7

Les résultats du **Tableau 5. 2** mettent également en avant l'évolution de la déformation à rupture et de la contrainte à rupture suite aux essais réalisés. Une augmentation de la déformation à rupture est observée. Son évolution, ainsi que celle de la contrainte à rupture sont en accord avec le comportement mesuré par Thuault *et al*. [152] dans différentes conditions hygroscopiques, bien qu'il s'agisse ici d'un nombre réduit d'échantillon. Cela montre que les conditions expérimentales utilisées et plus particulièrement le flux de photons transmis aux échantillons lors des mesures de DRX n'endommage pas de manière significative les parois des fibres, qui y sont toutefois sensibles [295].

1.4. Effets d'un pré-traitement de séchage sous tension sur la réorganisation des microfibrilles de cellulose dans une fibre unitaire de lin

Cette partie se consacre à la caractérisation du comportement de la cellulose cristalline au sein des fibres unitaires de lin au cours d'essais de traction monotone à 1 mm/min. Ces fibres ont préalablement subi un prétraitement d'immersion puis de séchage sous tension, inspiré d'études anciennes notamment de Treolar [350][351], au cours duquel leur rotation est empêchée. Ceci a pour objectif de comprendre l'effet d'un séchage sous chargement sur l'organisation interne des fibres unitaires comparativement à des fibres testées dans des conditions environnementales standard.

La **Figure 5. 5** présente l'évolution de l'angle microfibrillaire moyen lors d'un essai de traction pour deux fibres unitaires suite au prétraitement de séchage sous tension décrit dans la partie 4.1.b. du chapitre 2.

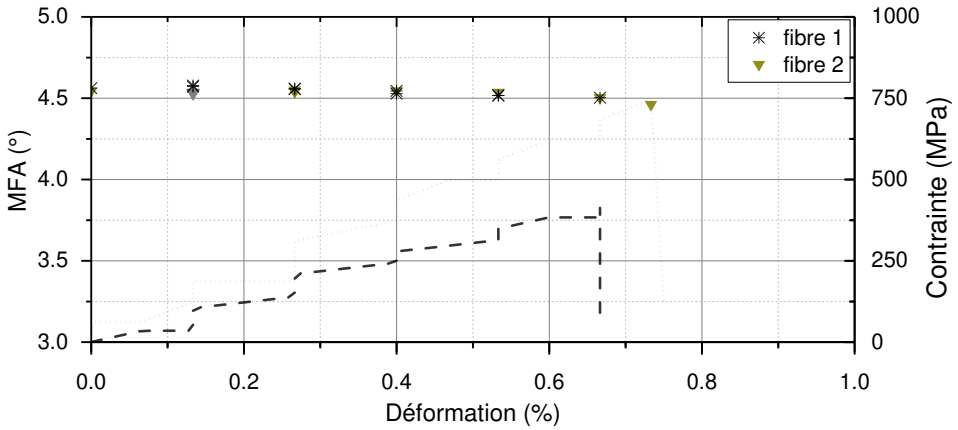


***Figure 5. 5**. Évolution de l'angle microfibrillaire en fonction de la déformation pour deux fibres unitaires ayant subi un pré-traitement de séchage sous tension.*

De manière intéressante, le prétraitement impacte le réalignement des microfibrilles de cellulose au sein des parois végétales. En effet, le MFA initial de 4.56° présente une évolution non-significative avec la déformation appliquée lors de l'essai pour atteindre un angle de 4.5° au moment de la rupture de la fibre. Ceci représente un écart relatif entre le MFA initial et à rupture compris entre 1 et 2 % selon les échantillons analysés. Cette diminution est négligeable pour les fibres prétraitées, qui présentent également une déformation à rupture très faible comparé à celle des fibres unitaires de référence testées dans des conditions environnementales analogues (24.7 ± 0.5 °C et 44 ± 1 % d'HR), dont un comparatif des propriétés mesurées est donné dans le **Tableau 5. 3**. Le comportement des microfibrilles de cellulose lors d'essais de traction suite au prétraitement est par ailleurs reproductible pour les fibres testées (**Figure 5. 5**) ce qui traduit un phénomène de réorganisation interne comparable en réponse au séchage sous tension. Les fibres de référence montrent une certaine dispersion dans leurs propriétés mécaniques, ce qui est cohérent pour des fibres végétales mais aussi compte tenu de la faible précision du banc micromécanique. Toutefois, les microfibrilles de cellulose se réorientent de manière plus importante lors de leur sollicitation en traction, avec un réalignement à rupture stable d'environ -15 % du MFA initial, indépendamment de la déformation appliquée ou de la contrainte à rupture.

***Tableau 5. 3.** Évolution de l'angle microfibrillaire lors d'essai de traction continue à 44 % d'HR pour quelques fibres unitaires ayant subi un prétraitement de séchage sous tension comparativement à des fibres de référence.*

		Fibres de référence			**Fibres pré-traitées**	
Diamètre	*(µm)*	14.08	23.42	18.98	19.12	14.31
Contrainte à rupture	*(MPa)*	385.4	255.4	954.3	417.9	870.5
Déformation à rupture	*(%)*	1.00	1.73	2.00	0.67	0.73
MFA initial moyen	*(°)*	4.33	4.71	4.9	4.56	4.54
MFA final moyen	*(°)*	3.67	4.03	4.13	4.50	4.46
Évolution relative	*(%)*	**-15**	**-14**	**-15**	**-1**	**-2**

Après immersion, il est possible que les microfibrilles de cellulose se réorientent durant le séchage de plusieurs heures sous l'action combinée de la contrainte non-négligeable soutenue par les fibres unitaires (entre 179 et 293 MPa selon la fibre considérée) et du ramollissement des polysaccharides matriciels. Ces derniers permettraient un écoulement visqueux résultant des efforts de cisaillement d'autant plus importants que la force appliquée l'est aussi. Durant cet écoulement, une réorganisation des liaisons hydrogène entre les constituants pariétaux pourrait avoir lieu. Lorsque la tension est relâchée, ces liaisons crées restent en place selon la nouvelle position des microfibrilles de cellulose, de manière analogue à ce qui a été suggéré pour des cellules de bois [352]. Au cours de ce pré-traitement de séchage sous tension, les conditions limites sont par ailleurs imposées de manière similaire aux conditions d'un essai de traction. Comme de nombreuses fibres végétales, les fibres unitaires de lin ont un comportement viscoélastique [94][353][106]. Différentes analyses de la rotation libre de fibres ou faisceaux de fibres végétales au cours d'une évolution des conditions hygroscopiques s'expliquent par une modification de leur structure interne [144][143]. Par ailleurs, Zabler *et al*. [348] ont mesuré par diffraction aux rayons X sur des fibres de bois un processus de relaxation lente lorsque l'échantillon est tenu sous tension en conditions hygroscopiques stables. Il est possible que le pré-traitement de séchage sous tension réalisé ici provoque un déplacement relatif des microfibrilles de cellulose entre elles, créant ainsi davantage de contraintes de cisaillement au sein des parois cellulaires. De plus, une réorganisation des liaisons hydrogène entre les microfibrilles de cellulose et les constituants matriciels peut avoir lieu lors du séchage de la fibre [106][128]. Lorsque les fibres ont retrouvé leur teneur en eau à l'équilibre dans l'environnement hygroscopique initial, cette réorganisation irréversible est à l'origine d'un comportement mécanique fragile.

Astley et Donald ont montré, par le biais de mesures de DRX au synchrotron, une chute de l'angle microfibrillaire de 36 % lors du séchage d'une fibre unitaire de lin initialement mouillée [98] (passant de 15° à 11°) sans sollicitation mécanique, ce qui correspondrait au phénomène ayant lieu lors du séchage des fibres de cette étude. Des acquisitions supplémentaires effectuées sur chaque fibre à l'état initial auraient permis de connaitre la variation du MFA en conséquence au prétraitement. Ceci n'a pas pu être réalisé compte tenu de la précision nécessaire à la manipulation des fibres unitaires, d'autant plus fragiles lorsque humidifiées, mais également de la contrainte de temps lors des essais réalisés au synchrotron Soleil. En outre, le MFA initial des fibres unitaires de lin provenant du même lot varie autour d'une moyenne de 4.97°, ce qui représente un écart relatif faible avec les fibres prétraitées de 8.5 %.

Des essais de caractérisation mécanique suite à un séchage thermique de fibres unitaires ont montré une chute de -23 % de leur contrainte à rupture, qui n'était pas complétement réversible suite au reconditionnement en conditions hygroscopique standard [153]. Cela traduit un effet irréversible sur les composants amorphes des parois végétales.

1.5. Couplage hygro-mécanique et organisation interne à l'échelle des faisceaux de fibres

Des analyses concernant le réalignement des microfibrilles de cellulose ont également été effectuées à l'échelle des faisceaux de fibres lors de sollicitations mécaniques par un pilotage de la traverse avec un pas d'incrémentation successive de 30 µm, dont un exemple est présenté dans la **Figure 5. 6**. Chaque faisceau de fibres a été scanné verticalement tous les 10 µm en différentes positions au travers de la section transversale.

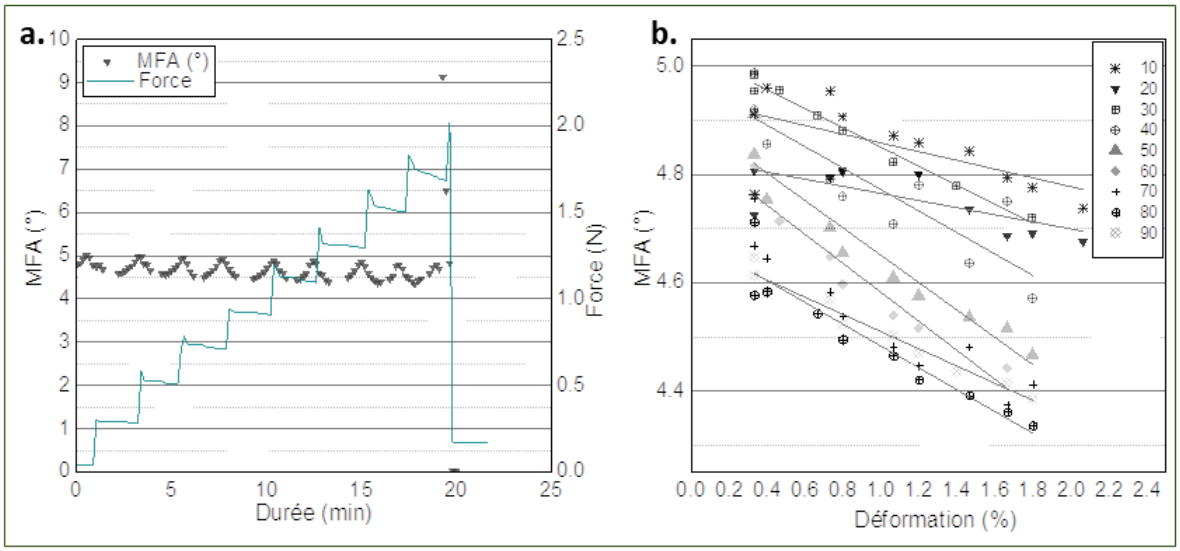


***Figure 5. 6**. a. Évolution au cours du temps de la force appliquée au faisceau de fibres et de l'angle microfibrillaire à travers sa section à 50% d'HR, b. Évolution de l'angle microfibrillaire à travers la section d'un faisceau de fibres lors d'un essai de traction par paliers en fonction de la déformation appliquée.*

Le comportement des microfibrilles de cellulose dans un faisceau de fibres lors d'un essai mécanique est comparable à celui des fibres unitaires, avec un MFA initial moyen de 4.81 ± 0.12° selon la position considérée dans le faisceau présenté dans la **Figure 5. 6**a. Par ailleurs, la **Figure 5. 6**b montre, pour une humidité relative de 50 %, l'évolution de l'angle microfibrillaire pour différentes positions au travers les faisceaux de fibres en fonction de la déformation appliquée. Pour chaque position analysée, le comportement est globalement linéaire jusqu'à la rupture partielle du faisceau. Cet évènement se traduit par une chute de la contrainte appliquée et peut être due à la décohésion d'une fibre au sein du faisceau ou par sa rupture [109][110]. Au moment de la rupture partielle du faisceau de fibres, comme le montre la **Figure 5. 6**a, le MFA mesuré augmente rapidement pour être doublé puis devient nul. Ce phénomène a déjà été observé en DRX pour des fibres de bois [354] et peut s'expliquer par un désalignement des fibres du faisceau suite à leur fracture par rapport au faisceau de RX. Ceci montre une grande sensibilité de la méthode de mesure quant aux phénomènes d'endommagement des faisceaux de fibres. Lors d'essais en traction continue l'évolution du MFA avec la contrainte appliquée au faisceau montre les chutes brutales du MFA concordant avec les évènements de rupture ou de décohésion des fibres unitaires. Ceci peut

s'expliquer par une modification non négligeable du volume de diffraction analysé, et donc un changement global de la valeur du MFA mesurée.

Le réalignement des microfibrilles de cellulose est partiel, et le MFA diminue d'environ -5 % par rapport à sa valeur initiale durant l'essai de traction par paliers sur faisceaux. Contrairement à l'échelle des fibres unitaires, les lamelles mitoyennes jouent un rôle important sur le comportement mécanique des faisceaux de fibres. La longueur de jauge des essais de traction est également primordiale, puisqu'elle va déterminer quel élément du faisceau de fibres est sollicité entre les fibres unitaires ou les lamelles mitoyennes. Il a été montré à de nombreuses reprises que la contrainte à rupture des faisceaux de fibres diminue lorsque la longueur de jauge augmente [109][113]. En effet, les fibres unitaires sont de longueur finie entre 10 et 70 mm, ainsi lorsque la longueur de jauge augmente la probabilité d'avoir des extrémités de fibres dans le volume considéré augmente également, et ce sont davantage les lamelles mitoyennes qui sont sollicitées pour assurer le transfert de charges. Lors de l'essai de traction ce sont surtout les lamelles mitoyennes, principalement constituées de pectines, qui sont sollicitées par des contraintes de cisaillement [355], et ainsi la réorganisation des microfibrilles de cellulose est relativement inhibée.

Par ailleurs, il est important de garder à l'esprit que les valeurs de MFA obtenues correspondent à une moyenne sur le volume de diffraction, soit d'environ 20 x 500 x 150 μm^3 (largeur x hauteur du faisceau RX x diamètre des faisceaux de fibres). Ce volume de diffraction évolue selon le positionnement du faisceau RX au travers de la section du faisceau de fibres en fonction de l'épaisseur locale du faisceau de fibres. Le nombre de fibres unitaires analysées évolue, donc, leur orientation locale par rapport à l'axe du faisceau aussi. Ainsi, une certaine distribution du MFA peut être observée, en particulier si l'ensemble des fibres n'est pas directement mis sous tension.

2. Discussion sur l'organisation interne hiérarchique des fibres de lin

Les fibres végétales ont une organisation particulièrement hiérarchisée, ce qui leur apporte à la fois rigidité et ténacité, et ce, à chaque échelle considérée. La **Figure 5. 7** établi schématiquement l'évolution de ces différentes échelles de caractérisation, depuis la microfibrille de cellulose jusqu'à la fibre unitaire. À chaque échelle de caractérisation, la rigidité des structures composites diminue, depuis celle de la cellulose, mesurée à approximativement à 134 Gpa selon les méthodes d'analyse [356], jusqu'à celle des fibres unitaires de lin à 52 ± 8.6 Gpa (moyenne de 50 lots étudiés) [14].

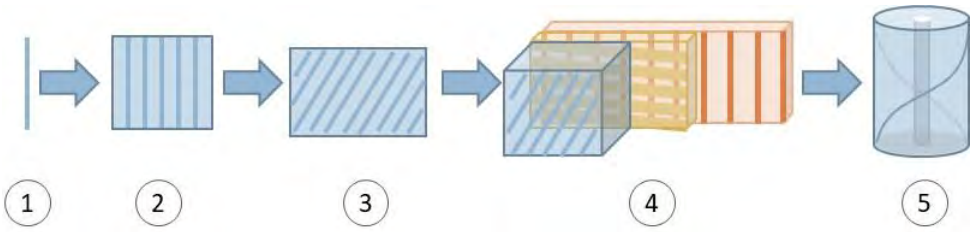


Figure 5. 7. *Schéma de la hiérarchie d'une fibre unitaire de lin depuis la microfibrille de cellulose.*

Différents modèles ont été établis pour estimer les propriétés mécaniques des fibres unitaires de lin. Parmi les paramètres à prendre en compte lors de la modélisation, il y a la plasticité des composants, leur organisation spatiale mais également leurs interactions fortes à l'échelle moléculaire, l'évolution des comportements mécaniques des différentes couches des parois, la structure microfibrillaire du renfort, la géométrie d'une fibre unitaire et la présence du lumen ; mais également les conditions limites lors d'une sollicitation en traction (rotation empêchée et déplacement d'un seul mors par exemple) [295].

Une méthode simplifiée consiste à assimiler les fibres à des matériaux composites où les microfibrilles de cellulose sont assimilables à un renfort unidirectionnel et le polymère correspond aux polysaccharides matriciels. Ces derniers sont principalement constitués d'hémicelluloses dans la paroi secondaire S2-G par exemple. L'orientation du renfort ainsi que sa fraction volumique et la composition en polysaccharides varient selon la couche de la paroi cellulaire considérée, et les propriétés mécaniques de l'empilement des couches, qui constitue les parois des fibres unitaires, peuvent être estimées selon la théorie des stratifiées ou d'après la méthode décrite par Salmén et Ruvo pour des trachéides de bois [94][357]. La théorie des stratifiés permet également de modéliser l'évolution de la rigidité d'une fibre végétale selon l'évolution de son angle microfibrillaire. Pour du bois, le module chute de manière importante avec le MFA entre 10 et 45° [356]. Un comportement similaire peut être attendu pour une fibre unitaire de lin en tenant compte de l'absence de lignines dans la paroi S2-G et les teneurs variables en pectines selon les parois considérées.

Or les mesures effectuées dans la présente étude montrent un MFA très faible à environ 5.5°, dont la réorientation relative avec l'axe de la fibre est de l'ordre de 10-15 % par rapport au MFA initial. En estimant la rigidité initiale de la cellulose à 135 GPa [356] et en considérant une paroi constituée de 80 % de cellulose et de 20 % d'hémicelluloses, dont le module longitudinal est estimé à 2 GPa (**Tableau 5. 4**), alors le module du composite chute à approximativement 108 GPa selon la loi des mélanges.

Tableau 5. 4. *Propriétés mécaniques des principaux constituants des parois cellulaires des fibres de lin employées pour les calculs micromécaniques* [356].

	E_x *(GPa)*	E_y *(GPa)*	G *(GPa)*	*N*	L/D
Cellulose	134	27.2	4.4	0.1	50000
Hémicelluloses	2.0	0.8	1.0	0.2	-
Lignines	2.0	1.0	0.6	0.3	-

Ensuite, en considérant la théorie des stratifiés pour une unique couche aux mêmes caractéristiques que ci-dessus et orientée selon l'angle microfibrillaire, soit à 5.5°, alors le module du composite peut être calculé selon l'équation 5.1 :

$$E_x = \frac{1}{\frac{C^4}{E_L}+\frac{S^4}{E_T}+2C^2S^2\left(\frac{1}{2G_{LT}}-\frac{\nu_{LT}}{E_L}\right)} \qquad \textit{Eq. 5. 1}$$

Où E_x correspond au module du composite dans la direction x, C = cos(μ) et S = sin(μ) avec μ l'angle microfibrillaire au sein de la paroi S2 égal à 5.5° ; G_{LT}, E_L et E_T correspondent respectivement au module de cisaillement et au module longitudinal et transversal du composite, et enfin ν_{LT} est le coefficient de Poisson du composite. Le module obtenu est d'environ 81 GPa et augmente à 87 GPa en considérant une réorientation relative des microfibrilles de cellulose avec l'axe longitudinal de la fibre de -14 %.

Cette approche prend en compte uniquement la paroi S2 au sein d'une fibre unitaire, mais montre qu'une réorganisation des microfibrilles de cellulose permet d'expliquer une légère hausse de la rigidité des fibres lors d'une sollicitation en traction. Par une approximation supplémentaire selon laquelle les propriétés longitudinales de la paroi primaire mais aussi des parois S1 et S3-Gn seraient négligeables devant celles de la paroi S2-G, et compte tenu que celle-ci représente environ 80 % du volume d'une fibre, alors la rigidité du matériau composite évolue à 65 GPa pour un MFA de 5.5°. Bien qu'il s'agisse d'une estimation simplifiée, ce résultat se rapproche davantage à l'ordre de grandeur des propriétés mécaniques mesurées sur des fibres unitaires de lin. D'autres paramètres, tel que les contraintes de cisaillement au sein des fibres et la qualité de l'interface entre les différentes parois cellulaires, seraient à prendre en considération, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques des constituants des parois et en particulier des hémicelluloses selon les différentes conditions hygroscopiques.

3. Conclusion

Des essais de diffraction de rayons X, à l'aide d'une source synchrotron, ont permis de suivre une modification de l'orientation des microfibrilles de cellulose de fibres unitaires de lin. Dans un premier temps, il a été montré qu'un changement des conditions hygroscopiques, induisant la sorption d'eau une fibre unitaire de lin, ne permet pas à lui seul de modifier l'orientation des microfibrilles de cellulose au sein des parois de manière significative.

Dans un second temps, des essais de traction *in situ* ont montré que le changement d'angle microfibrillaire est dû à une sollicitation mécanique. Ce réalignement n'est pas linéaire avec la déformation appliquée, ce qui traduit différents mécanismes de réorganisation, incluant une réorientation relative dans l'axe de la fibre, mais également un glissement relatif entre les microfibrilles de cellulose. Les contraintes de

cisaillement résultantes expliquent une chute du MFA de l'ordre de 10 à 14 % de sa valeur initiale à rupture des fibres, indépendamment de la déformation à rupture pour une humidité relative donnée.

L'augmentation de la teneur en eau au sein des fibres unitaires induit une augmentation de la déformation à rupture causée par la plastification des polysaccharides amorphes des parois végétales. Or l'effet d'un couplage hygro-mécanique sur l'évolution du MFA est limité, avec la tendance à un réalignement plus important des microfibrilles lorsque l'humidité relative augmente. Davantage d'essais de caractérisation, à la fois du comportement mécanique des fibres et de l'organisation microstructurale de la cellulose cristalline, seraient à effectuer dans l'idéal, mais demandent des temps d'essais très importants et couteux. La combinaison des techniques de caractérisation telle que la diffraction de rayons X, des essais mécaniques à haute précision, et des analyses en microscopie à génération de seconde harmonique, serait un véritable atout pour la compréhension des phénomènes multi-échelle complexes prenant place au sein des différentes parois des fibres unitaires de lin.

CHAPITRE 6 : LES CONSÉQUENCES DE LA MALADIE VERTICILLIOSE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES DE LIN

Les pratiques culturales du lin évoluent en prévision des conséquences météorologiques du réchauffement climatique. Ceci se traduit par exemple par le développement de la culture de lin d'hiver, qui, semé dès fin septembre ou début octobre, permet d'éviter le stress hydrique usuel de juin. Une étude menée par Arvalis sur trois indicateurs de la culture de lin et basée sur deux scénarios de réchauffement climatique illustre cette préoccupation [36]. Selon la sévérité des scénarios et le futur proche ou moins proche considéré, la disponibilité en eau dans les zones continentales est l'indicateur le plus affecté suivi par les risques thermiques. Bien que de plus en plus de lin soit cultivé sur des territoires géographiques plus continentaux dû à un forte demande ces dernières décennies, ces prévisions à long terme montrent un impact plus important sur ces zones continentales et inciteraient donc à cultiver le lin davantage sur la zone côtière historique. La durée du cycle du lin (généralement entre 90 et 120 jours) reste quant à elle favorable, avec une tendance au semis d'hiver plus importante dans la zone géographique côtière.

Les conditions météorologiques affectent directement la croissance du lin, en particulier lors du remplissage des cellules des fibres périphloémiennes, puis par la transformation de la couche Gn en couche G [47]. Un manque d'eau peut provoquer des cellules au lumen très important, ce qui se répercute sur les propriétés mécaniques des fibres [47]. Un effet supplémentaire de ce stress hydrique concerne la longueur des tiges de lin qui est réduite suite à une période de sécheresse, ce qui se reflète naturellement sur les rendements de fibres par hectare. L'augmentation des températures favorise également le développement de microorganismes potentiellement pathogènes pour le lin. Un des champignons faisant des ravages croissants dans la culture du lin est le *Verticillium dahliae* (Vd) à l'origine de la maladie nommée couramment verticilliose et dont les symptômes se détectent avec certitude tardivement dans le cycle de croissance du lin.

Le Vd se trouve en dormance dans les sols sous forme de microsclérotes (soit d'amas très compactes de mycélium) et peut survivre plus de 14 ans ainsi [358]. Il est stimulé par une augmentation de la température et de l'humidité du sol, en particulier par l'exsudat racinaire des plantes [359][360]. Il est également extrêmement polyphage avec plus de 200 espèces hôtes potentielles, telles que la pomme de terre, la salade ou la betterave à sucre, en outre du lin [361]. Ce champignon vasculaire pénètre par les racines du lin à un stade de croissance précoce où les tiges ont une hauteur d'environ 10 cm, soit lors de la phase de croissance lente durant l'état végétatif de la plante [28]. Il progresse ensuite de manière acropétale au sein des vaisseaux conducteurs du xylème avec la circulation de la sève brute. Le xylème et la sèvre brute sont un environnement relativement pauvre en ressources monosaccharides ou minérales au sein de la plante

[362]. Toutefois, l'évolution de Vd dans ce milieu lui permet d'éviter d'être en concurrence avec les microorganismes présents dans d'autres tissus dans la plante [363].

Des essais d'inoculation de Vd lors de la culture hydroponique du lin ont été réalisés par trempage des tiges dans une solution contenant les conidies (spores produites par le champignon Vd) par Blum *et al.* [360], permettant de suivre le développement dans le temps du champignon au sein de la plante. Dès une semaine post-inoculation (spi), la zone de différenciation cellulaire était complètement colonisée par le champignon et la plupart des hyphes étaient orientés parallèles à l'axe longitudinale des racines. Ces derniers, situés à la jonction intercellulaire, ont développé plusieurs structures enflées similaires à des appressoria qui permettent aux champignons de pénétrer dans une cellule hôte par adhérence et germination de spores. La colonisation des racines a été observée à 2 spi mais la colonisation du xylème était encore incomplète à ce moment. L'entrée du Vd dans le xylème actionne une série de réactions de la part de la plante, notamment par la création de tyloses, de gels ou de gomme de pectines, de composés phénoliques ou de souffre inorganique [360]. Le flétrissement des feuilles est apparu 3 à 4 spi (semaines post-inoculation), et à 8 spi les faisceaux de fibres n'étaient pas encore atteint par Vd. Les tiges infectées présentaient par ailleurs moins de capsules que les plantes non-infectées ainsi que de multiples taches noires en leur surface. Suite à des observations par microscopie optique, la paille rouie exposait de nombreux microsclérotes, également présents entres les faisceaux de fibres. La présence de filament dans les cellules du tissu superficiel primaire des racines de lin est également été noté dans l'étude de Marchal [364]. Les filaments forment des chalydospores qui sont « disposés en chainettes ou réunies en grappes pour constituer des microsclérotes », permettant une conservation du champignon dans le temps.

Le développement systémique du Vd provoque un flétrissement de la plante dû à une perturbation de l'écoulement de la sève brute dans le xylème. Or les premiers symptômes, qui incluent également un flétrissement des feuilles en partant de la base des tiges et une décoloration des tiges (ou chlorose) ne sont pas suffisants pour établir un diagnostic fiable à ce stade puisqu'ils ressemblent à ceux causé par un stress hydrique ou par d'autres maladies telles que la fusariose [360]. Ces symptômes sont davantage caractéristiques au moment de la floraison et surtout du rouissage, avec une coloration bleu métallique de la base des tiges, une séparation aisée des faisceaux du bois de la plante, une fragilisation des fibres, et une diminution de la résistance mécanique de la filasse observée lors du teillage par la production d'une quantité importante d'étoupes.

Le contrôle du développement du champignon est particulièrement difficile en raison de sa persistance importante dans les sols [358], et surtout de la polyphagie du Vd [361]. Il n'existe actuellement que peu d'espèces de culture résistantes, et pas encore de variétés de lin endurantes. La rotation culturale est donc primordiale, avec l'introduction de cultures non-hôte ou d'espèces résistantes entre les cultures à risque.

Les fongicides de synthèse ou de biocontrôle de semences, de végétation ou du sol n'existent pas. D'autres conseils incluent la gestion des résidus de culture, notamment d'exporter les pailles des champs (ce qui est le cas du lin) et de nettoyer le matériel de récolte afin d'éviter la contamination des parcelles voisines [359]. De nouvelles méthodes de détection de Vd, notamment basées sur l'analyse d'ADN par réaction de polymérisation en chaine (PCR) en temps réel, permettent de quantifier et d'établir une cartographie des zones infectées au sein d'un champ. Connaitre la densité de Vd dans un champ avant semis peut également être un moyen intéressant pour la protection des cultures [358].

Les conséquences de ce champignon sur les rendements sont considérables, mais son impact à l'échelle de la fibre unitaire est encore méconnu. Des essais de caractérisation mécanique des propriétés des fibres unitaires issues d'un lot malade (suite au développement de Vd sur les faisceaux de fibres) mais aussi d'un lot de référence de la même variété ont été effectués au cours de cette étude. Ces essais ont été appuyés par des mesures de rigidité locale des parois cellulaires des fibres par microscopie à force atomique (AFM) en mode mécanique. Cette étude est également soutenue par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) des deux lots considérés, afin de mieux comprendre les effets de Vd sur les propriétés mécaniques des parois à l'échelle des fibres unitaires de lin.

1. Observations longitudinales des faisceaux de fibres

Des observations au MEB des deux lots étudiés sont présentées dans la **Figure 6. 1**, où les fibres de référence sont comparées à des fibres malades touchées par le *Verticillium dahliae* (Vd). Il est possible de remarquer des faisceaux de fibres relativement propres présentant peu de résidus organiques en leur surface pour le lot de référence. Ces faisceaux sont individualisés et les fibres unitaires sont raisonnablement accessibles, comme le montrent les **Figure 6. 1**a et c. Par opposition, le lot de fibres malades présente de nombreux microsclérotes à la surface des faisceaux de fibres (**Figure 6. 1**b et d). Sont également visibles des filaments qui correspondent à Vd [364]. Ces microsclérotes sont accrochés aux parois végétales et paraissent coloniser les faisceaux de fibres de manière continue dans leur longueur. Les échantillons observés ici proviennent du milieu de la tige de lin.

Vd est un champignon vasculaire qui pénètre la plante de lin par ses racines lors de sa croissance. Ce dernier se développe ensuite à partir du xylème du lin et progresse avec la montée de la sève vers le haut de la plante. Des études d'incubation ont montré que cette progression s'effectue sur plusieurs semaines, et que 8 semaines suite à l'incubation le Vd n'a pas encore atteint les fibres situées en périphérie des tiges [360]. Le champignon atteindrait les fibres lorsque la plante est incapable de se défendre davantage, c'est-à-dire lorsque l'infection est suffisamment importante. La croissance du lin s'effectuant en 12 à 16 semaines, il

est possible que l'infection ait lieu avant maturité des fibres, mais également suite à l'arrachage et durant l'étape de rouissage des tiges [360]. À partir des images de **Figure 6. 1** il est difficile de savoir à quel moment Vd a colonisé les faisceaux de fibres, mais les microsclérotes sont extrêmement présents suite au rouissage et au stockage de l'échantillon.

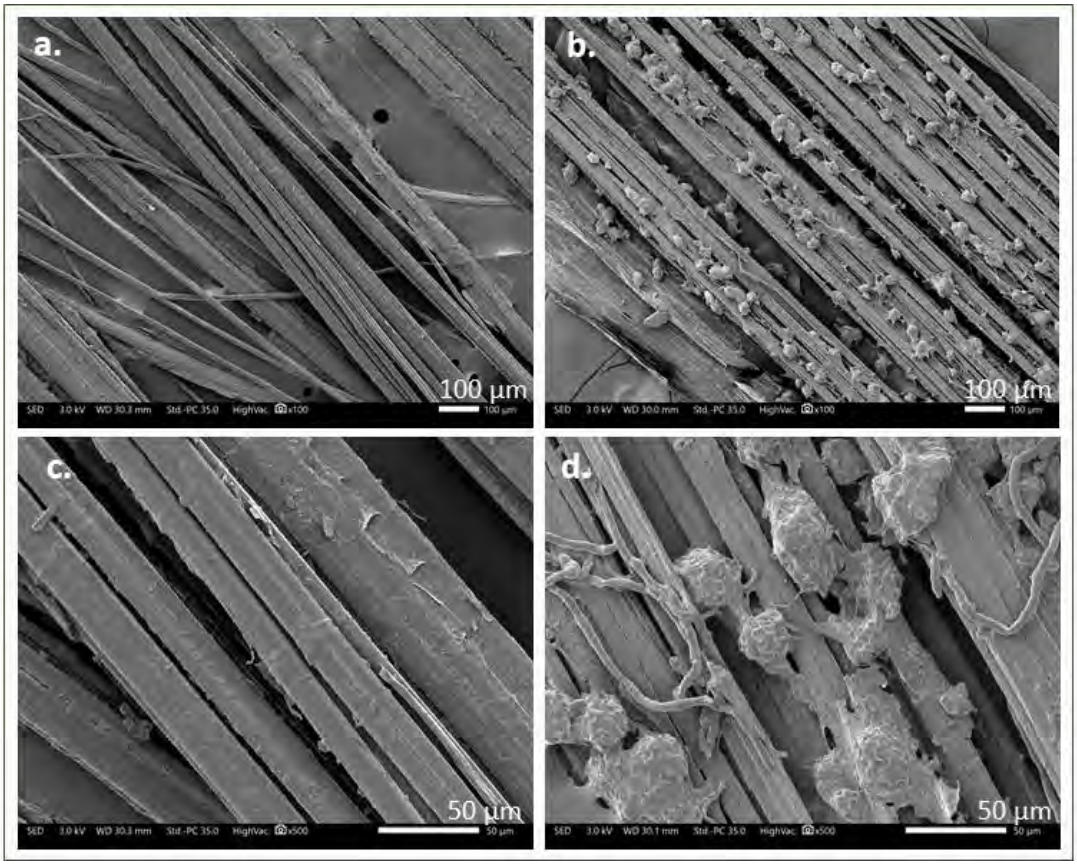


Figure 6. 1. *Observations longitudinales au MEB des échantillons de fibres de lin ; a. et c. Lin de référence, b. et d. Lin malade. Les image a. et b. sont observées au grossissement x100 et les images c. et d. à x500.*

2. Propriétés mécaniques des parois de lin

Des analyses par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées afin de quantifier l'évolution des propriétés mécaniques des parois végétales grâce à une sollicitation longitudinale dans la section transversale. La **Figure 6. 2**a présente une cartographie du module d'indentation des parois de lin obtenues avec le mode d'imagerie « Peak-Force Nanomechanical Mapping ». La **Figure 6. 2**b présente la distribution du module d'indentation des fibres de référence en comparaison avec les fibres malades depuis les zones d'observation analysées. La distribution présente un mode principal à environ 21.7 GPa avec une moyenne de 20.49 GPa sur les huit fibres analysées, contre une moyenne du 15.82 GPa pour le lot malade, ce qui représente une baisse relative de -23 % comparativement au module d'indentation du lot de référence.

Le module d'indentation obtenu par AFM des fibres de référence est cohérent avec les valeurs obtenues dans la littérature entre 18 et 24 GPa [47][81], [87], [89]. Bien que leur comparaison dépende en particulier de la rigidité de la résine d'inclusion et de la géométrie de la pointe utilisée pour les mesures, les modules mesurés ici sont cohérents avec les données de la littérature pour des fibres matures de lin sain.

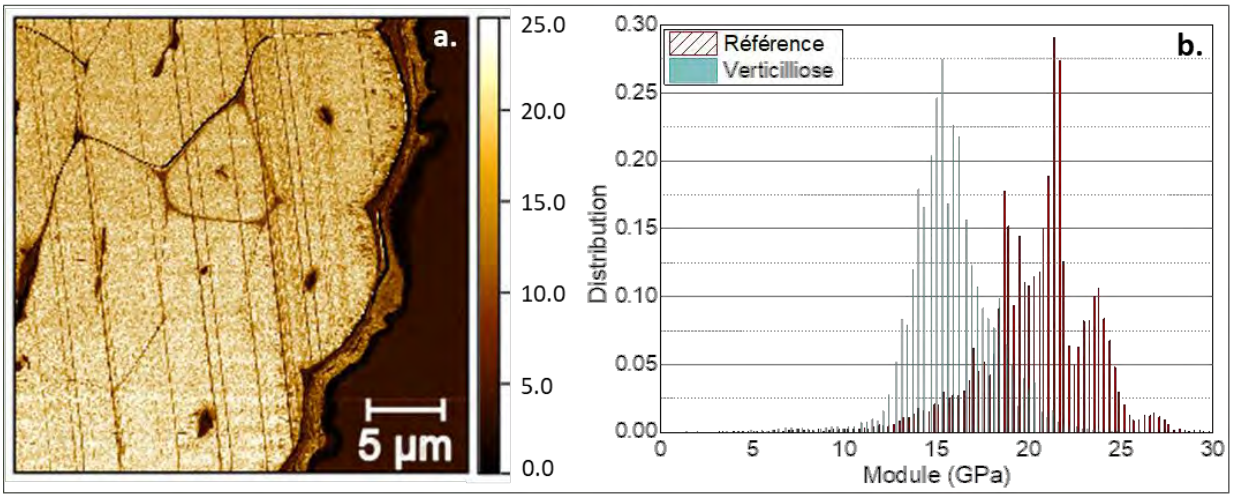


***Figure 6. 2**. a. Mesures AFM des fibres du lin de référence. L'échelle de couleur indique le module associé en GPa, b. Distribution du module d'indentation pour le lin de référence et le lin malade.*

La **Figure 6. 3**a représente le module d'indentation obtenu pour les fibres touchées par la verticilliose. Contrairement au lot de référence, les parois végétales visibles ont une section irrégulière, avec des contours de cellule parfois découpés et des parois végétales dégradées. Ces irrégularités se trouvent à la périphérie des fibres mais interviennent jusqu'en leur lumen, comme le montre la vue détaillée de la **Figure 6. 3**b. Ces porosités internes naturellement présentent dans des fibres unitaires semblent être des zones privilégiées pour Vd. Le profil de distribution (**Figure 6. 3**c) montre une rigidité relativement constante autour de 15 GPa au travers de la paroi végétale analysée, avec une diminution de la rigidité en périphérie extérieure de la fibre. Ce profil met également en lumière la présence de plusieurs porosités internes au sein de la fibre, notamment au niveau de son lumen visibles par une importante chute du module à une distance d'environ 3.8 µm le long du profil, mais aussi proche de la périphérie extérieure de la fibre à 2 µm. Il est possible que ces porosités soient des artéfacts de préparation, mais aussi qu'elles soient présentes initialement dans les fibres, comme cela a été montré par nanotomographie par Richely *et al*. [365]. Il n'est toutefois pas possible de savoir si, dans le cas particulier de cette fibre, ces dernières soient apparues avant ou après colonisation par *V. dahliae.* Le module d'indentation de la résine est par ailleurs constant à 5 GPa dans le cas des mesures du lin malade et de référence ce qui permet une comparaison fiable des résultats obtenus pour ces deux lots.

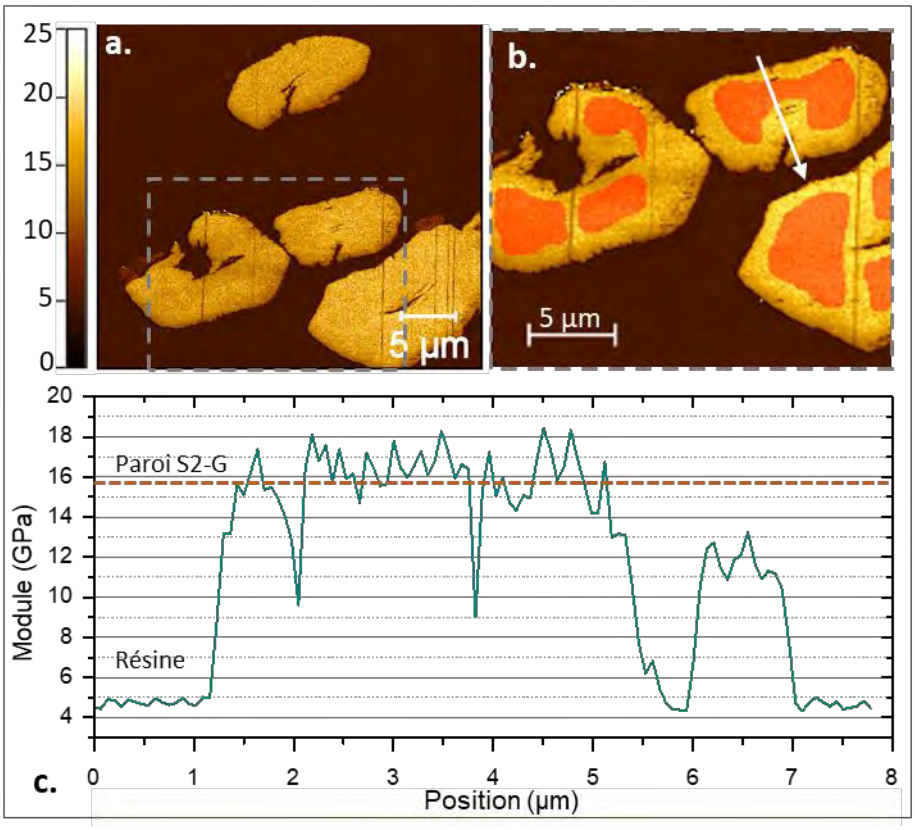


Figure 6. 3. *Mesures AFM du lin malade, a. Vue d'ensemble en section transversale. L'échelle de couleur indique le module associé en GPa ; b. vue détaillée des parois végétales, les parties en orange sont un exemple des zones de paroi cellulaire utilisées pour calculer le module moyen de l'échantillon de 15.85 GPa, c. Valeur du module obtenu selon le profil visible par la flèche blanche dans l'image b.*

Vd sécrète de nombreux enzymes au cours de l'infection vasculaire d'une plante, en particulier des cellulases et une multitude d'enzymes de dégradation de pectines qui jouent un rôle important à chaque phase de l'infection. Ces enzymes sont particulièrement adaptées à l'environnement dans lequel survit Vd, notamment dans le fluide du xylème où les teneurs en glucides, acides aminé ou ions inorganiques sont faibles [362]. Le génome de Vd possède un nombre important de lyases de polysaccharides d'une grande diversité permettant de fendre de nombreuses formes de pectines, incluent en particulier des pectates lyases et des rhamnogalacturonane lyases [362]. Cette diversité d'enzymes illustre la capacité de Vd à dégrader les parois cellulaires et permet la progression de Vd au sein des vaisseaux du xylème. L'aspect dégradé en périphérie des fibres unitaires est la conséquence de l'action des enzymes sécrétées par Vd suite à la colonisation des faisceaux de fibres. En particulier, les pectinases et les cellulases sécrétées peuvent être à l'origine de la baisse importante de la rigidité longitudinale des parois cellulaires mesurée par AFM. Cette dernière est en effet dépendante de la teneur en cellulose et de la composition des parois [92][93]. Le rôle des pectines dans le comportement mécanique de fibres unitaires de lin a été analysé par Lefeuvre *et al*. [366]. L'extraction de polysaccharides contenus dans la matrice amorphe des parois végétales, notamment de pectines matricielles, conduit à une chute de -30 % de la contrainte à rupture des

fibres unitaires. Une chute de -29 % du module de fibres unitaires a par ailleurs été montré suite à l'extraction de polysaccharides structuraux (pectines et hémicelluloses structurales).

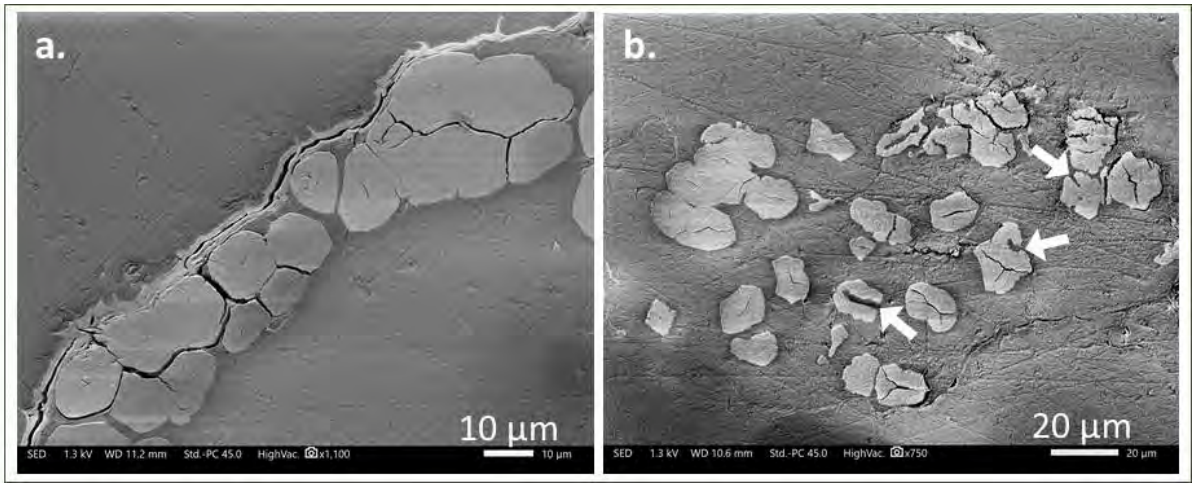


Figure 6. 4. *Observations au MEB de coupes transversales de fibres unitaires, a. de l'échantillon de référence, b. du lin malade.*

La dégradation des parois végétales pour le lot malade est également confirmée par des observations au MEB (**Figure 6. 4**). En supplément d'une dégradation périphérique, il est possible d'observer des zones de dégradation plus intenses qui sont orientées de manière systématique de l'extérieur vers le centre du lumen. Les faisceaux du lin de référence présentent par ailleurs des fibres bien remplies à la section polygonale attendue avec un lumen très petit.

3. Propriétés mécaniques des fibres élémentaires de lin

Des essais de traction de fibres unitaires ont été effectués selon la norme NF T 25-501-3 et dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 1**. Il est possible d'observer une nette diminution des propriétés mécaniques du lin en traction suite à la verticilliose. Le module tangent des fibres malades montre une baisse de -20 % comparativement aux fibres de référence, dont le module est mesuré à 43.61 ± 17.03 GPa. Bien qu'il se situe dans l'écart-type inférieur d'une valeur moyenne de 52.5 GPa obtenu à partir de 50 lots de fibres [14], ce module tangent reste en accord avec le module moyen mesuré pour des fibres de lin dans la littérature. Il en est de même concernant la contrainte à rupture du lot de référence, mesurée à 773 ± 374 MPa, contre 522 ± 322 MPa pour le lot touché par la verticilliose, ce qui représente un écart relatif de -32 %. Enfin, l'allongement à rupture des deux lots est également affecté, avec une baisse de -15 % mesurée pour le lot malade comparativement au lot de référence, dont la déformation à rupture est de 2.09 ± 0.59 %. Par ailleurs, le diamètre des fibres unitaires deux lots est comparable à respectivement 15.23 ± 3.13 µm et 16.21 ± 3.39 µm pour le lot de référence et malade.

Tableau 1. *Propriétés mécaniques suite aux essais de traction de fibres unitaires du lin malade et de référence.*

Échantillon	Nombre d'échantillons	Diamètre	Module tangent	Contrainte à rupture	Déformation à rupture
		µm	*GPa*	*MPa*	*%*
Référence	55	15.23	43.61	773.17	2.09
		3.13	*17.03*	*374.45*	*0.59*
Vérticilliose	52	16.21	34.99	522.62	1.78
		3.39	*16.01*	*322.35*	*0.69*

Les endommagements de la section des fibres suite à l'attaque de Vd, comme le montrent les images transversales obtenues au MEB (**Figure 6. 4**), expliquent en partie la baisse enregistrée de la contrainte à rupture. Ces irrégularités de surface induisent également des zones localisées de concentration de déformations lors d'un essai de traction. La contrainte à rupture est en effet très dépendante de la présence de défauts microscopiques selon la théorie de Griffith [127]. Ces endommagements provoquent également une surestimation de la section réelle des fibres, et donc une sous-estimation de la contrainte et du module tangent. Or compte tenu de l'aspect transversal des fibres et de l'équivalence des diamètres des deux lots, cette surestimation semble minime, permettant la comparaison de l'ensemble des propriétés mécaniques obtenues pour les deux lots de fibres.

La **Figure 6. 5** permet de comparer la distribution cumulée de la contrainte à rupture du lot de fibres unitaires malades au lot de référence. La figure met en évidence que 80 % des fibres touchées par Vd ont une contrainte à rupture de 650 MPa, alors que cette contrainte relativement faible ne correspond qu'à 50 % du lot de référence. Le premier et le troisième quartile du lot Vd sont effectivement à environ 200 et 600 MPa, contre 366 et 968 pour le lin de référence. La **Figure 6. 5** met également en évidence une étendue plus importante pour le lin malade, à 1.5 contre 1.2 pour le lin de référence, l'étendue étant calculée comme le ratio de la différence entre le dernier et le premier décile avec la médiane de la distribution.

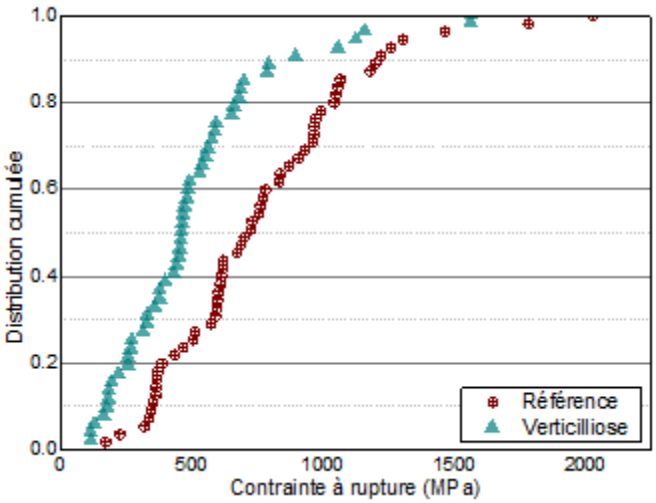


Figure 6. 5. *Probabilité cumulée de la contrainte à rupture pour les lots de fibres unitaires de référence et malade.*

Les essais mécaniques présentés dans le **Tableau 1** mettent aussi en évidence une diminution du module tangent, mesuré en fin de courbe de traction des fibres unitaires. Une modification de la teneur en cellulose et en pectines au sein des parois végétales peut expliquer ce phénomène, ainsi que la différence de contrainte à rupture mesurée pour les deux lots de fibres de l'étude (**Figure 6. 5**). La cellulose cristalline est en effet le polysaccharide majoritairement responsable des propriétés mécaniques des fibres végétales. Elle est présente sous forme de microfibrilles dans la paroi secondaire G (ou S2), organisée en spirales avec un angle variable vis-à-vis de l'axe de la fibre. L'action des cellulases sécrétées par Vd, mais aussi celle des pectinases, peut modifier la microstructure des parois cellulaires, et hypothétiquement modifier le comportement des microfibrilles de cellulose lors d'un essai de traction. Une teneur moins importante de pectines, combinée avec une modification de l'organisation interne notamment avec l'apparition de défauts importants, peut également diminuer la capacité de transfert de charges entres les microfibrilles de cellulose. Par une approche simplifiée il a été estimé qu'une baisse de la teneur en polysaccharides non structuraux conduisait à une réduction d'un facteur 2 de la contrainte de cisaillement nécessaire pour initier la réorientation des microfibrilles de cellulose des parois cellulaires [366].

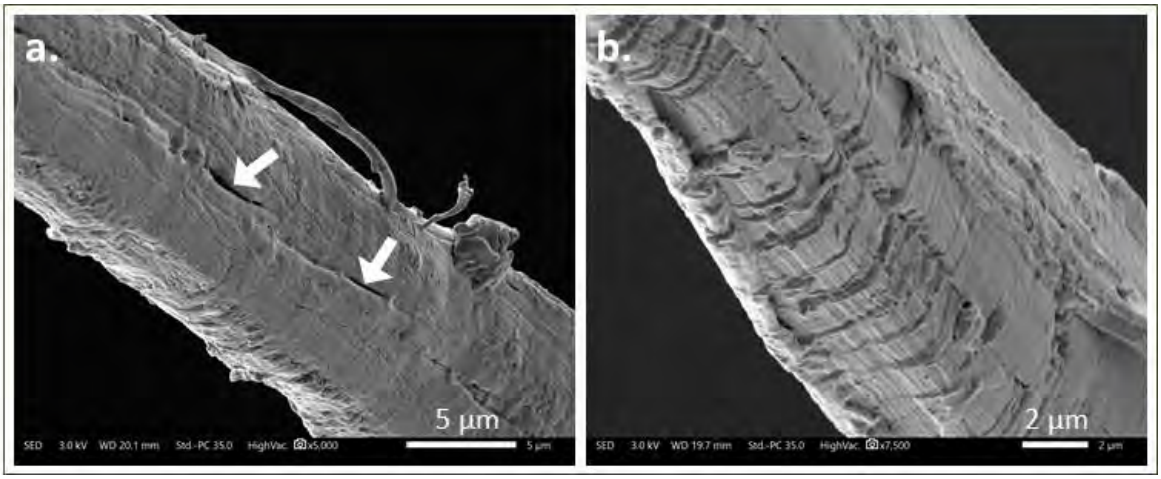


Figure 6. 6. *a. Observations au MEB de fissurations au sein d'une fibre unitaire malade (Vd) mises en évidence par des flèches ; b. Vue détaillée de la surface d'une paroi cellulaire malade (Vd).*

Des mesures de teneur en eau des deux lots de fibres en conditions environnemental standard ont été effectuées et calculées à partir de la masse sèche des faisceaux de fibres suite à un séchage durant 15 h à 105°. Il n'a pas été noté de différence significative entre les deux lots, avec une teneur en eau de 15.2 % pour les fibres de lin malades, contre 14.6 % pour les fibres de référence à 50 % d'humidité relative. Ainsi, malgré une possible modification de la composition en polysaccharides amorphes constituants les parois cellulaires suite à Vd, celle-ci n'a pas de conséquences remarquables sur le comportement hygroscopique du lin.

Néanmoins, les défauts engendrés par Vd, tels que mis en lumière par les observations MEB de la **Figure 6. 6**, causent des concentrations locales de déformation lors d'un essai de traction, pouvant éventuellement engendrer un endommagement local amenant à l'initiation de la rupture d'une fibre (**Tableau 1**). Il est également possible que les zones de défauts tels que des kink-bands soient des localisations particulièrement sensibles à l'action des enzymes, diminuant également la contrainte à rupture d'une fibre unitaire lors d'un essai de traction.

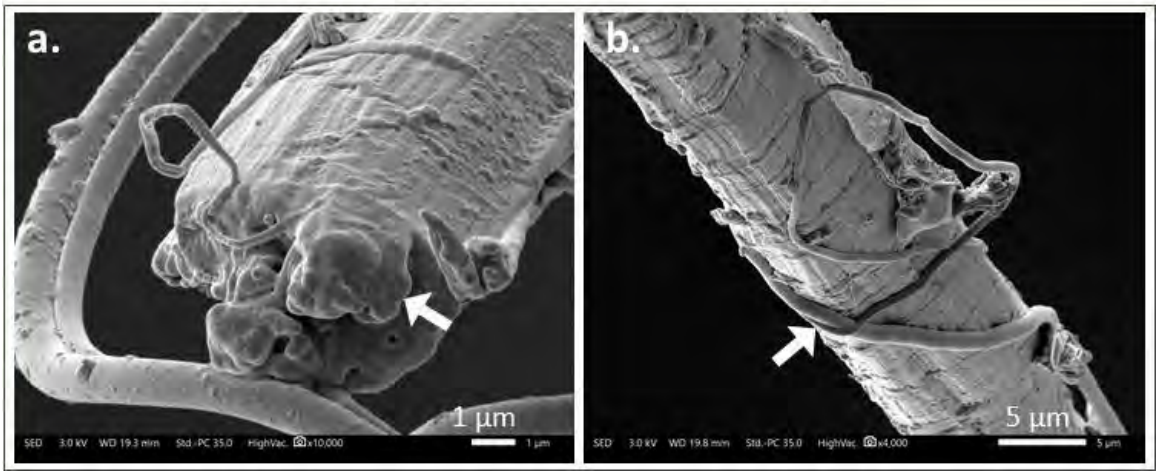


Figure 6. 7. *a. Observations au MEB du faciès de rupture des fibres du lot malade, la flèche montre la zone de fracture de la fibre ; b. Observation longitudinale d'une fibre malade. La flèche montre la présente d'un filament de Vd.*

Sont effectivement visibles sur la **Figure 6. 6**a des fissurations longitudinales telles qu'observées à partir des images MEB de la **Figure 6. 4**b, ainsi qu'à partir des images obtenues par AFM. La **Figure 6. 6**b, quant à elle, met en avant une dégradation importante de la surface des fibres touchées par Vd. En supplément, le faciès de rupture d'une fibre malade (**Figure 6. 7**a) présente des macrofibrilles qui semblent être endommagées ou recouvertes d'une substance similaire à celle présente sur la surface des fibres, contrairement aux faciès de rupture classiques observables sur les **Figure 6. 8**a et b. Cette substance peut être apparue suite à l'essai de traction, laissant penser qu'il serait possible à Vd d'agir rapidement dans des conditions ambiantes de température et d'humidité relative, puisque les observations MEB ont été réalisées moins d'une semaine après les essais de traction. Cela poserait donc la question de l'effet de Vd sur le lin dans le temps, avec une évolution possible des propriétés mécaniques des parois végétales selon les conditions et la durée de stockage sans traitement préalable.

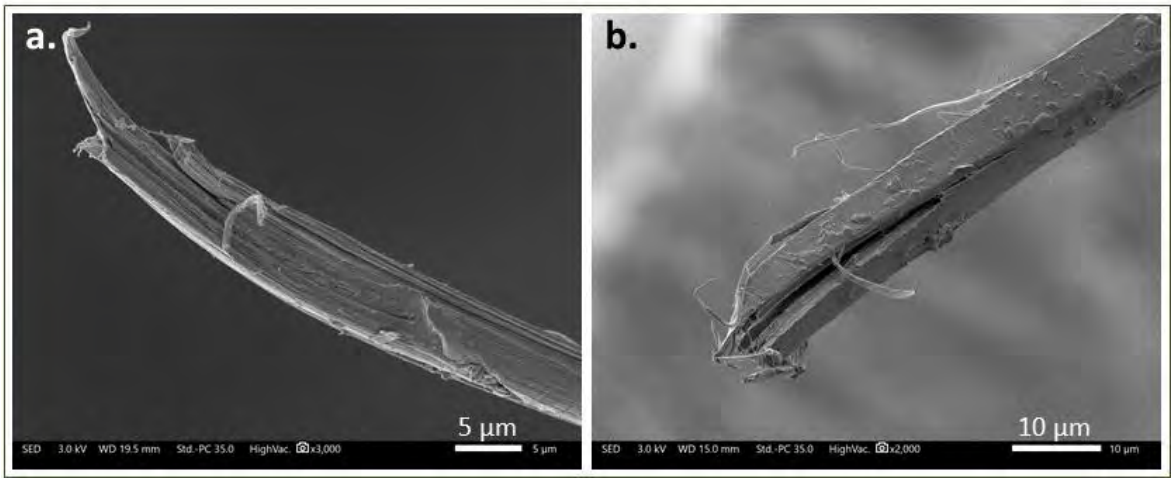


Figure 6. 8. *Observations au MEB du faciès de rupture classique des fibres unitaires du lot de référence.*

4. Conclusion

Le lin est sensible à de nombreuses maladies durant sa culture, notamment au champignon *Verticillium dahliae* (Vd) qui se développe au sein des vaisseaux du xylème durant la croissance de la plante. Bien qu'il s'agisse d'un parasite vasculaire, Vd peut atteindre les faisceaux de fibres, notamment suite à l'arrachage des tiges de lin, et provoquer d'importants dégâts sur les rendements en filasse lors du teillage. Ses conséquences sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires sont également significatives, avec une perte de -20 % de la rigidité des fibres et de -30 % de leur résistance. Ceci s'explique par une dégradation locale des cellules de lin par le biais d'enzymes sécrétées par Vd. Or ces dernières affectent également le volume des parois végétales, avec une baisse de -25 % du module d'indentation mesuré par AFM pour les fibres unitaires de lin malade comparativement aux fibres d'un lin sain. Les nombreuses pectinases mais également les cellulases sécrétées seraient à l'origine de la modification des propriétés mécaniques des parois cellulaires des fibres infectées par Vd.

Sans solution de prévention autre que de respecter la rotation des cultures en champs, les conséquences de cette maladie, dont les symptômes tardifs la rendent difficilement détectable lors de la croissance du lin, sont considérables. Cette chute alarmante se répercute sur les rendements des différents procédés de transformation et impacte les propriétés de renfort de ces fibres naturelles au sein de biocomposites.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Les travaux de recherche effectués durant de cette thèse sont multidisciplinaires et multi-échelles ; ils comportent deux objectifs majeurs. Le premier (décrit dans les chapitres 3 à 4) porte sur l'étude des anas de lin dans le but de valoriser ce co-produit du teillage en tant que renfort de matériaux composites. Un second objectif, se situant à l'échelle des fibres unitaires de lin, porte sur l'étude de leurs propriétés mécaniques et de leur microstructure (décrit dans les chapitres 5 et 6). Le **chapitre 1** présente les connaissances sur les différents éléments nécessaires à la compréhension de ces travaux de recherche.

Le **chapitre 3** se focalise dans un premier temps sur la caractérisation fine des anas de lin, en commençant par la microstructure du tissu du xylème primaire et secondaire au sein d'une tige de lin. Une étude des parois cellulaires réalisée par AFM a par ailleurs montré que les propriétés mécaniques du xylème secondaire sont comparables à celles des fibres unitaires de lin à cette échelle de caractérisation. La distribution de la surface des cellules diminue alors que l'épaisseur des cellules augmente en s'éloignant du centre de la tige, traduisant la fonction de soutien mécanique de ce tissu au sein de la tige de lin. Étant donné la nature poreuse du xylème, sa rigidité, qu'il est possible d'estimer par des essais de flexion 3 points, est largement sous-estimée. Toutefois, une comparaison de la rigidité apparente des différentes sections de tige montre qu'elle est du même ordre de grandeur à travers la totalité d'une tige de lin.

Dans un second temps, le chapitre 3 apporte une caractérisation précise des anas de lin obtenus suite à différentes méthodes de broyage. Les caractéristiques morphologiques des particules sont d'abord étudiées par analyse d'images dynamiques afin de comparer la distribution de taille et de rapport d'aspect des différents lots étudiés, ce rapport d'aspect étant plus faible pour les anas que pour les fibres de lin de référence. Un broyage ultra fin par micronisation a également été réalisé. L'analyse de la composition biochimique a révélé l'absence de modifications suite aux différents broyages. Par contre, une analyse par diffraction de rayons X a montré une diminution du taux de cristallinité de la cellulose avec la sévérité des méthodes de préparation employées. Des études supplémentaires par spectroscopie infrarouge et par résonnance magnétique nucléaire du solide ont permis d'affirmer qu'il n'y avait toutefois pas de changement d'allomorphe de la cellulose I présente dans les anas suite à leur micronisation. La dernière partie du chapitre 3 s'est focalisée sur l'étude de deux co-produits également issus du teillage du lin, *i.e*. les poussières de teillage et de cardage. Leur caractérisation morphologique mais également biochimique permet une plus vaste connaissance de ces co-produits méconnus du lin.

Pour aller plus loin, il serait intéressant de modéliser le comportement mécanique du xylème au sein des tiges de lin en prenant en compte la complexité des cellules le constituant. D'un point de vue botanique, il serait également enrichissant d'étudier le fonctionnement du xylème de lin, dont la structure et l'organisation particulière des vaisseaux et des trachéides semble lui être spécifique comparativement à

d'autres plantes angiospermes telles que le chanvre. Comprendre les origines de cette adaptation pourrait expliquer la structure incroyablement élancée des tiges de lin.

De plus, comprendre les mécanismes d'endommagement des tiges de lin au cours des différents modes de préparation (rouissage, teillage, broyage) serait une véritable piste d'exploration, permettant de faire un lien entre les propriétés mécaniques du xylème (tissu vasculaire dans la tige) et des anas (fragments de paille de lin obtenus après teillage). Compte tenu de la structure poreuse des anas, les mécanismes d'endommagement sont très différents de ceux des fibres et faisceaux de lin, moins méconnus.

Le **chapitre 4** est consacré à l'étude des matériaux composites réalisés par moulage par injection d'une matrice poly-(propylène) (PP) renforcée par les différentes fractions d'anas broyés, mais également de fibres de lin utilisées comme référence. Les étapes de mise en œuvre (extrusion, injection) sont à l'origine d'une importante réduction de la longueur et du rapport d'aspect des renforts employés. Malgré des caractéristiques morphologiques moindres, les anas de lin broyés ont un potentiel de renfort non négligeable, et atteignent jusqu'à 90% de la rigidité des composites renforcés par des fibres de lin. L'étude de l'influence de la fraction volumique des anas résulte en une fraction volumique optimale de 23 % contrairement à 33 % pour les fibres de lin. Ces différences montrent des mécanismes de renforcement spécifiques aux anas. Par une approche micromécanique simple, il a été estimé que si le transfert de charges a lieu par imprégnation de la matrice PP au cœur des lumen des anas, alors la longueur critique pour assurer un transfert de charges optimal dépend avant tout de l'épaisseur des parois des particules.

L'étude s'est ensuite élargie au comportement d'un panel de co-produits comme renforts de matériaux composites, montrant que leur potentiel dépendait à la fois de leur rapport d'aspect mais également de leur teneur en cellulose. Ainsi, les poussières de teillage et de cardage permettent un renfort comparable aux fines (particules de dimensions inférieures à 200 µm) mais celles de cardage apportent de meilleures propriétés mécaniques puisqu'elles contiennent moins de matières inorganiques.

Compte tenu de la structure hétérogène des cellules constituant le xylème de lin, mais aussi de la difficulté de mesurer les propriétés mécaniques des particules d'anas utilisées comme renfort, une estimation à partir de leurs propriétés au sein des composites a été effectuée. Un modèle micromécanique a ensuite été utilisé pour la confronter aux propriétés mécaniques des composites. Enfin, un panel de matrices partiellement biosourcées et biodégradables a été étudié pour la réalisation de matériaux composites. Les anas de lin pourraient permettre de réduire le coût de fabrication de tels matériaux tout en favorisant leur dégradabilité, ce qui peut être un véritable atout selon les applications recherchées, notamment dans le secteur agricole.

Ce chapitre offre de nombreuses perspectives, en particulier, pour un développement industriel il sera nécessaire de tester d'autres modes de broyage adaptés à de gros volumes et à faible coût. Cette thématique de recherche est stratégique pour l'entreprise et de nombreux verrous sont encore à lever, en

commençant par le changement d'échelle de mise en œuvre. D'autres méthodes de fabrication de composites seraient également à explorer, tel que par thermocompression ou par rotomoulage. L'utilisation de matrices biodégradables est aussi à approfondir, notamment en utilisant des compatibilisants adaptés aux matrices employées. Des essais de vieillissement (en compost, en immersion ou hygroscopique) seraient également bénéfique pour approfondir la connaissance de ces matériaux selon différents scénarios de vie et de fin de vie. Les propriétés obtenues à l'échelle du composite seront à analyser avec le comportement des particules d'anas de lin tel que leur comportement hygroscopique qui a été étudié au cours de ces travaux de recherche. À l'échelle des particules d'anas, une analyse des mécanismes d'endommagement pourrait être poussée jusqu'aux étapes de mise en œuvre, notamment par des mesures de rhéologie optique, ce qui pourrait apporter une meilleure compréhension du potentiel de renfort des anas décrits dans ce chapitre.

Concernant les thématiques liées aux fibres unitaires de lin, le **chapitre 5** se focalise sur le comportement des microfibrilles de cellulose cristalline lors de différents couplages hygro-mécaniques, grâce à des essais de traction in-situ conduits sous diffraction de rayons X avec un rayonnement Synchrotron. La sorption hygroscopique d'une fibre unitaire a permis de montrer que l'angle microfibrillaire (MFA) restait constant pour une humidité relative (HR) allant de 39 % à 92 %. Il a toutefois été établi que les microfibrilles de cellulose au sein des parois des fibres unitaires se réorientent partiellement avec l'axe de la fibre lors d'un essai de traction. Leur réorientation à rupture comparativement au MFA initial est indépendant des conditions hygroscopiques pour une humidité relative inférieure à 70 % ; avec une déformation à rupture plus importante pour les fibres testées dans des conditions d'HR plus élevées et une tendance à un réalignement plus élevé également. Ces premiers résultats ont pour objectif de comprendre les conséquences de l'eau sur le comportement des fibres unitaires, or davantage d'essais sont à effectuer pour confirmer les tendances observées.

Des essais de caractérisation mécanique sur fibres unitaires sont donc à réaliser dans différentes conditions hygroscopiques, mais peuvent aussi être réalisés dans des environnements plus sévères tel qu'en immersion. Le développement de techniques de caractérisation adaptées permet l'exploration de ce domaine de recherche, et pourrait permettre la compréhension des phénomènes mis en jeu. Une piste supplémentaire concerne l'évaluation du comportement des microfibrilles de cellulose en appliquant différents taux de déformation aux fibres unitaires lors d'essais de traction. En s'inspirant des travaux réalisés dans la communauté du bois, la combinaison de différentes techniques de caractérisation (DRX, microscopie SHG, spectroscopie Raman…) serait également avantageuse pour une analyse fine des phénomènes aux différentes échelles de la structure extrêmement hiérarchisée des fibres de lin. Enfin, une

caractérisation par DRX durant laquelle la fibre de lin puisse être tournée autour de son axe permettrait une meilleure appréhension de la dispersion du MFA mesuré selon les volumes de diffractions analysés.

Au cours du **chapitre 6** il a été montré que des fibres touchées par une maladie, la verticilliose, sont fortement impactées mécaniquement à plusieurs échelles. Des analyses MEB ont effectivement montré l'intense colonisation des faisceaux de fibres par des microsclérotes du champignon *Verticillium dahliae* (Vd) à l'origine de la maladie. L'état de surface des fibres unitaires est par conséquent très dégradé, avec d'importantes fissurations. Cela explique en partie la perte de propriétés mécaniques enregistrées suite à des essais de traction sur fibres unitaires. A l'échelle des parois cellulaires, une analyse par microscopie à force atomique montre également une dégradation du module d'indentation des fibres malades en comparaison à un lot sain. Cette seconde découverte explique aussi la perte de propriétés mécaniques des fibres. Il est supposé que cet endommagement des parois cellulaires soit une conséquence des enzymes sécrétées par Vd, permettant la dégradation des pectines et de la cellulose des parois cellulaires sur lesquelles Vd progresse. Une altération de la composition biochimique des parois explique effectivement la diminution des propriétés mécaniques obtenues.

Cette thématique soulève de nombreuses perspectives de problématiques de recherche. Une première consiste en la vérification de l'hypothèse d'une modification de la composition en polysaccharides pariétaux, notamment par un dosage biochimique et une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Par ailleurs, il serait intéressant d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques des fibres unitaires, depuis l'inoculation du Vd jusqu'à différentes conditions de stockage des pailles rouies. En effet, ces dernières sont généralement enroulées en septembre ou octobre et peuvent attendre plusieurs mois avant d'être teillées. Or les conditions de stockage évoluent avec l'hygrométrie, la température et l'emplacement des pailles au sein d'une même balle. Il est possible que le Vd, qui peut se conserver plusieurs dizaines d'années dans le sol des champs, évolue durant le stockage et dégrade davantage les fibres et faisceaux de fibres.

A l'échelle des matériaux composites, il serait opportun d'étudier le comportement mécanique de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin malades. En effet, bien que leurs propriétés mécaniques à l'échelle de la fibre unitaire soient plus faibles, il est possible que cet effet soit neutralisé par une meilleure dispersion des fibres unitaires au sein de la matrice, ou par une éventuelle meilleure accroche mécanique entre la matrice et les renforts. Ceci demande à être analysé et pourrait être étendu à d'autres maladies qui affectent la culture du lin.

Le lin est une plante particulièrement riche en produits et qui offre des échelles de caractérisation variées de par sa structure hiérarchisée. Sa compréhension est passionnante, d'autant plus que ses applications notamment dans les matériaux composites sont de plus en plus techniques et nécessitent par conséquent

des connaissances pointues à chaque étape de transformation. Une approche pluridisciplinaire semble donc indispensable pour l'étude approfondie de cette plante fascinante et des produits qu'elle propose.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] L. Pil, F. Bensadoun, J. Pariset, and I. Verpoest, "Why are designers fascinated by flax and hemp fibre composites?," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 193–205, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.11.004.

[2] G. Koronis, A. Silva, and M. Fontul, "Green composites: A review of adequate materials for automotive applications," *Compos. Part B Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 120–127, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.004.

[3] V. Gager *et al.*, "Oriented granulometry to quantify fibre orientation distributions in synthetic and plant fibre composite preforms," *Ind. Crops Prod.*, vol. 152, no. May, p. 112548, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112548.

[4] Arvalis, "Comité Technique Lin," 2020.

[5] F. AgriMer, "Lin textile - Fiche Filière," no. janvier, 2020.

[6] C. Goudenhooft, A. Bourmaud, and C. Baley, "Varietal selection of flax over time: Evolution of plant architecture related to influence on the mechanical properties of fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 97, pp. 56–64, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.062.

[7] CIPALIN, "Plan de Filière - Lin Fibre Le lin français, leader sur tous les marchés," *Plan filière - lin fibre*, 2017.

[8] A. Lefeuvre, A. Bourmaud, L. Lebrun, C. Morvan, and C. Baley, "A study of the yearly reproducibility of flax fiber tensile properties," *Ind. Crops Prod.*, vol. 50, pp. 400–407, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.07.035.

[9] F. Bert, "Lin fibre: Culture et transformation," *Arvalis-Institut du Végétal Paris, Fr.*, 2013.

[10] C. Sultana, "The cultivation of fibre flax," *Outlook Agric.*, vol. 12, no. 3, pp. 104–110, Sep. 1983, doi: 10.1177/003072708301200301.

[11] T. Dawson, "Progress towards a greener textile industry," *Color. Technol.*, vol. 128, no. 1, pp. 1–8, Feb. 2012, doi: 10.1111/j.1478-4408.2011.00346.x.

[12] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 5, no. 1, pp. 153–165, 2011, doi: 10.1166/jbmb.2011.1116.

[13] S. González-García, A. Hospido, G. Feijoo, and M. T. Moreira, "Life cycle assessment of raw materials for non-wood pulp mills: Hemp and flax," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 11, pp. 923–930, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2010.01.011.

[14] C. Baley and A. Bourmaud, "Average tensile properties of French elementary flax fibers," *Mater. Lett.*, vol. 122, pp. 159–161, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.02.030.

[15] R. M. Jones, *Mechanics of composite materials*. Taylor & Francis, 1998.

[16] M. Tanguy, A. Bourmaud, J. Beaugrand, T. Gaudry, and C. Baley, "Polypropylene reinforcement with flax or jute fibre; Influence of microstructure and constituents properties on the performance of composite," *Compos. Part B Eng.*, vol. 139, no. November 2016, pp. 64–74, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.11.061.

[17] J. Merotte *et al.*, "Flax and hemp nonwoven composites : The contribution of interfacial bonding to improving tensile properties," *Polym. Test.*, vol. 66, pp. 303–311, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.01.019.

[18] G. Coroller *et al.*, "Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 51, pp. 62–70, 2013, doi: 10.1016/j.compositesa.2013.03.018.

[19] E. De Luycker, "Pierre Ouagne1, Damien Soulat2, Philippe Evon3, Sullivan Renouard4, Manuela Ferreira2, Laurent Labonne3, Ahmad Rashed Labanieh2, Eric Laine5," *Handb. Nat. Fibres Vol. 2 Process. Appl.*, vol. 2, p. 169, 2020.

[20] S. Maity, D. P. Gon, and P. Paul, "A Review of Flax Nonwovens: Manufacturing, Properties, and Applications," *J. Nat. Fibers*, vol. 11, no. 4, pp. 365–390, 2014, doi: 10.1080/15440478.2013.861781.

[21] V. Gager, A. Le Duigou, A. Bourmaud, F. Pierre, K. Behlouli, and C. Baley, "Understanding the effect of moisture variation on the hygromechanical properties of porosity-controlled nonwoven biocomposites," *Polym. Test.*, vol. 78, no. April, p. 105944, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.105944.

[22] D. Pantaloni, A. Bourmaud, C. Baley, M. J. Clifford, M. H. Ramage, and D. U. Shah, "A review of permeability and flow simulation for liquid composite moulding of plant fibre composites," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 21, pp. 1–23, 2020, doi: 10.3390/ma13214811.

[23] I. Gnaba *et al.*, "Mechanical behavior of flax/polypropylene commingled nonwoven at dry scale: Influence of process parameters," *Text. Res. J.*, vol. 89, no. 5, pp. 791–800, Mar. 2019, doi: 10.1177/0040517518755789.

[24] X. Li, S. Panigrahi, and L. G. Tabil, "A study of flax fiber-reinforced polyethylene biocompsites," *Appl. Eng. Agric.*, vol. 25, no. 4, pp. 525–532, 2009.

[25] K. Heller, P. Baraniecki, and M. Praczyk, *Fibre flax cultivation in sustainable agriculture*, no. 1987. Woodhead Publishing Limited, 2012.

[26] A. Bourmaud, M. Gibaud, and C. Baley, "Impact of the seeding rate on flax stem stability and the mechanical properties of elementary fibres," *Ind. Crops Prod.*, vol. 80, pp. 17–25, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.10.053.

[27] T. Gorshkova *et al.*, "Cell-Wall Polysaccharides of Developing Flax Plants," *Plant Physiol.*, no. 110, pp. 721–729, Jan. 1996, doi: 10.3390/fib6010006.

[28] C. Goudenhooft, A. Bourmaud, and C. Baley, "Flax (Linum usitatissimum L.) Fibers for Composite Reinforcement: Exploring the Link Between Plant Growth, Cell Walls Development, and Fiber Properties," *Front. Plant Sci.*, vol. 10, p. 411, Apr. 2019, doi: 10.3389/fpls.2019.00411.

[29] C. Goudenhooft, A. Bourmaud, and C. Baley, "Conventional or greenhouse cultivation of flax: What influence on the number and quality of flax fibers?," *Ind. Crops Prod.*, vol. 123, no. March, pp. 111–117, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.06.066.

[30] V. Mediavilla, M. Jonquera, I. Schmid-slembrouck, and A. Soldati, "Decimal code for growth stages of hemp (Cannabis sativa L.)," *J. Int. hemp Assoc.*, vol. 5, no. 2, pp. 68–74, 1998.

[31] J. C. Zadoks, T. T. Chang, and C. F. Konzak, "A decimal code for the growth stages of cereals," *Weed Res.*, vol. 14, pp. 415–421, 1974.

[32] P. D. Lancashire *et al.*, "A uniform decimal code for growth stages of crops and weeds," *Ann. Appl. Biol.*, vol. 119, pp. 561–601, 1991, doi: https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.1991.tb04895.x.

[33] I. C. Prentice, W. Cramer, S. P. Harrison, R. Leemans, R. A. Monserud, and A. M. Solomon, "Special Paper: A Global Biome Model Based on Plant Physiology and Dominance, Soil Properties and Climate," *J. Biogeogr.*, vol. 19, no. 2, p. 117, Mar. 1992, doi: 10.2307/2845499.

[34] N. Martin, "Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin : Corrélation avec les propriétés de matériaux composites," 2015.

[35] A. Bourmaud, M. Gibaud, A. Lefeuvre, C. Morvan, and C. Baley, "Influence of the morphology characters of the stem on the lodging resistance of Marylin flax," *Ind. Crops Prod.*, vol. 66, no. 1, pp. 27–37, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.11.047.

[36] Arvalis - Institut du Végétal, "Culture du lin fibre : La production s'adaptera au changement climatique," *Perspect. Agric.*, 2019.

[37] K. Esau, "Vascular Differentiation in the Vegetative Shoot of Linum. I. The Procambium," *Am. J. Bot.*, vol. 29, no. 9, p. 738, Nov. 1942, doi: 10.2307/2437727.

[38] K. Esau, "Vascular Differentiation in the Vegetative Shoot of Linum. II. The First Phloem and Xylem," *Am. J. Bot.*, vol. 30, no. 3, p. 248, Mar. 1943, doi: 10.2307/2437246.

[39] K. Esau, "Vascular Differentiation in the Vegetative Shoot of Linum. III. The Origin of the Bast Fibers," *Am. J. Bot.*, vol. 30, no. 8, p. 579, Oct. 1943, doi: 10.2307/2437468.

[40] H. E. Hayward, "The structure of economic plants," vol. 48, no. 4, 1939.

[41] N. Tiver and R. Williams, "Studies of the Flax Plant: the Effect of Artifical Drought on Growth and Oil Production in a Linseed Variety," *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 201–209, 1943, doi: 10.1038/icb.1943.28.

[42] S. J. Eichhorn, J. W. S. Hearle, M. Jaffe, and T. Kikutani, Eds., *Handbook of textile fibre structure, Volume 2: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres*. Woodhead Publishing Limited, 2009.

[43] J. A. Romberger, Z. Hejnowicz, and J. F. Hill, *Plant Structure: Function and Development*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993.

[44] M. Vétillart, *Études sur les fibres végétales textiles employées dans l'industrie*. 1876.

[45] K. Charlet, C. Baley, C. Morvan, J. P. Jernot, M. Gomina, and J. Bréard, "Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 8, pp. 1912–1921, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2007.03.006.

[46] K. Charlet, J. P. Jernot, M. Gomina, J. Bréard, C. Morvan, and C. Baley, "Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties," *Spec. Issue 12th Eur. Conf. Compos. Mater. ECCM 2006*, vol. 69, no. 9, pp. 1399–1403, 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.09.002.

[47] C. Goudenhooft *et al.*, "Investigation of the mechanical properties of flax cell walls during plant development: The relation between performance and cell wall structure," *Fibers*, vol. 6, no. 1, 2018, doi: 10.3390/fib6010006.
[48] J.-P. André, *Organisation vasculaire des angiospermes: une vision nouvelle*. Editions Quae, 2002.
[49] D. J. Cosgrove and M. C. Jarvis, "Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls," *Front. Plant Sci.*, vol. 3, no. AUG, pp. 1–6, 2012, doi: 10.3389/fpls.2012.00204.
[50] C. Morvan, C. Andème-Onzighi, R. Girault, D. S. Himmelsbach, A. Driouich, and D. E. Akin, "Building flax fibres: more than one brick in the walls," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 41, no. 11–12, pp. 935–944, Nov. 2003, doi: 10.1016/j.plaphy.2003.07.001.
[51] A. Bourmaud, C. Morvan, A. Bouali, V. Placet, P. Perré, and C. Baley, "Relationships between micro-fibrillar angle , mechanical properties and biochemical composition of flax fibers," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 44, pp. 343–351, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.11.031.
[52] P. Mikshina, T. Chernova, S. Chemikosova, N. Ibragimova, N. Mokshina, and T. Gorshkova, "Cellulosic Fibers: Role of Matrix Polysaccharides in Structure and Function," in *Cellulose - Fundamental Aspects*, InTech, 2013, pp. 91–112.
[53] E. J. Mellerowicz and T. Gorshkova, "Tensional stress generation in gelatinous fibres: A review and possible mechanism based on cell-wall structure and composition," *J. Exp. Bot.*, vol. 63, no. 2, pp. 551–565, 2012, doi: 10.1093/jxb/err339.
[54] T. Gorshkova *et al.*, "Plant Fiber Formation: State of the Art, Recent and Expected Progress, and Open Questions," *CRC. Crit. Rev. Plant Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 201–228, May 2012, doi: 10.1080/07352689.2011.616096.
[55] H. Lichtenegger, A. Reiterer, S. E. Stanzl-Tschegg, and P. Fratzl, "Variation of Cellulose Microfibril Angles in Softwoods and Hardwoods—A Possible Strategy of Mechanical Optimization," *J. Struct. Biol.*, vol. 128, no. 3, pp. 257–269, Dec. 1999, doi: 10.1006/jsbi.1999.4194.
[56] R. Coste, M. Pernes, L. Tetard, M. Molinari, and B. Chabbert, "Effect of the Interplay of Composition and Environmental Humidity on the Nanomechanical Properties of Hemp Fibers," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 16, pp. 6381–6390, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00566.
[57] A. Day *et al.*, "Lignification in the flax stem: Evidence for an unusual lignin in bast fibers," *Planta*, vol. 222, no. 2, pp. 234–245, 2005, doi: 10.1007/s00425-005-1537-1.
[58] A. Gutiérrez, I. M. Rodriguez, and J. C. Del Rio, "Chemical Characterization of Lignin and Lipid Fractions in Industrial Hemp Bast Fibers Used for Manufacturing High-Quality Paper Pulps," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, pp. 2138–2144, 2006.
[59] M. Kostic, B. Pejic, and P. Skundric, "Quality of chemically modied hemp fibers," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 94–99, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.050.
[60] A. Gutiérrez, I. M. Rodriguez, and J. C. Del Rio, "Chemical Characterization of Lignin and Lipid Fractions in Kenaf Bast Fibers Used for Manufacturing High-Quality Papers," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, pp. 2138–2144, 2006.
[61] C. Mayer-Laigle, N. Blanc, R. Rajaonarivony, and X. Rouau, "Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass, a Review: Part I. From Fundamental Mechanisms to Milling Behaviour," *Bioengineering*, vol. 5, no. 2, p. 41, 2018, doi: 10.3390/bioengineering5020041.
[62] A. U. Buranov, K. A. Ross, and G. Mazza, "Isolation and characterization of lignins extracted from flax shives using pressurized aqueous ethanol," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 19, pp. 7446–7455, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.04.086.
[63] M. Sain and D. Fortier, "Flax shives refining, chemical modification and hydrophobisation for paper production," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 15, pp. 1–13, 2002.
[64] K. Ross and G. Mazza, "Characteristics of Lignin from Flax Shives as Affected by Extraction Conditions," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 4035–4050, Oct. 2010, doi: 10.3390/ijms11104035.
[65] J. C. Del Río, J. Rencoret, A. Gutiérrez, L. Nieto, J. Jiménez-Barbero, and Á. T. Martínez, "Structural characterization of guaiacyl-rich lignins in flax (Linum usitatissimum) fibers and shives," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 20, pp. 11088–11099, 2011, doi: 10.1021/jf201222r.
[66] S. Pérez, "Structure et Morphologie de la Cellulose," 2000, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
[67] R. Willsttitter and L. Zechmeister, "Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose I," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 46, no. 2, pp. 2401–2412, 1913.
[68] M. Koyama, W. Helbert, T. Imai, J. Sugiyama, and B. Henrissat, "Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 94, no. 17, pp. 9091–9095, Aug. 1997, doi: 10.1073/pnas.94.17.9091.
[69] I. M. SAXENA and R. M. BROWN, "Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts," *Ann.*

Bot., vol. 96, no. 1, pp. 9–21, Jul. 2005, doi: 10.1093/aob/mci155.

[70] O. Lerouxel, D. M. Cavalier, A. H. Liepman, and K. Keegstra, "Biosynthesis of plant cell wall polysaccharides — a complex process," *Curr. Opin. Plant Biol.*, vol. 9, no. 6, pp. 621–630, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.pbi.2006.09.009.

[71] B. Duchemin, A. Thuault, A. Vicente, B. Rigaud, C. Fernandez, and S. Eve, "Ultrastructure of cellulose crystallites in flax textile fibres," *Cellulose*, vol. 19, no. 6, pp. 1837–1854, Dec. 2012, doi: 10.1007/s10570-012-9786-1.

[72] I. Sakurada, Y. Nukushina, and T. Ito, "Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers," *J. Polym. Sci.*, vol. 57, no. 165, pp. 651–660, Mar. 1962, doi: 10.1002/pol.1962.1205716551.

[73] P. P. Gillis, "Effect of hydrogen bonds on the axial stiffnes of crystalline native cellulose," *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, vol. 7, no. 5, pp. 783–794, May 1969, doi: 10.1002/pol.1969.160070504.

[74] W. J. Cousins, "Elastic Modulus o f Lignin as Related to Moisture Content Materials," *Wood Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 9–17, 1976.

[75] S. K. Batra, "Chapter 8. Other Long Vegetable Fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn, and Coir," in *Handbook of Fiber Chemistry*, Third., M. Lewin, Ed. 2007, pp. 453–520.

[76] G. Tilly, "Pectines," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, 2010.

[77] M. D. H. H. Beg, "The Improvement of Interfacial Bonding , Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites," 2007.

[78] A. Rakotovelo, F. Peruch, and S. Grelier, "Lignine : structure, production et valorisation chimique," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, 2019, [Online]. Available: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/applications-du-bois-42654210/lignine-structure-production-et-valorisation-chimique-in235/.

[79] AFNOR, "ISO 2370 Textile - Détermination de la finesse des fibres de lin - Méthodes perméamétriques," 2019.

[80] D. E. Akin, J. A. Foulk, R. B. Dodd, and D. D. McAlister, "Enzyme-retting of flax and characterization of processed fibers," *J. Biotechnol.*, vol. 89, no. 2–3, pp. 193–203, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0168-1656(01)00298-X.

[81] A. Bourmaud *et al.*, "Evolution of flax cell wall ultrastructure and mechanical properties during the retting step," *Carbohydr. Polym.*, vol. 206, no. May 2018, pp. 48–56, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.10.065.

[82] N. Martin, N. Mouret, P. Davies, and C. Baley, "Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites," *Ind. Crops Prod.*, vol. 49, pp. 755–767, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.06.012.

[83] C. Djemiel, S. Grec, and S. Hawkins, "Characterization of Bacterial and Fungal Community Dynamics by High-Throughput Sequencing (HTS) Metabarcoding during Flax Dew-Retting," *Front. Microbiol.*, vol. 8, pp. 1–16, 2017, doi: 10.3389/fmicb.2017.02052.

[84] V. Placet, A. Day, and J. Beaugrand, "The influence of unintended field retting on the physicochemical and mechanical properties of industrial hemp bast fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 5759–5777, May 2017, doi: 10.1007/s10853-017-0811-5.

[85] N. Martin, P. Davies, and C. Baley, "Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement," *Ind. Crops Prod.*, vol. 61, pp. 284–292, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.07.015.

[86] C.-E. Jullien, *Nouveau manuel complet du filateur: ou description des méthodes anciennes et nouvelles employées pour la conversion en fils des cinq matières organiques, filamenteuses et textiles, savoir: le conton, le lin, la chanvre, la laine et la soie*. a la Librairie Encyclopédique de Roret, 1843.

[87] O. Arnould, D. Siniscalco, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "Better insight into the nano-mechanical properties of flax fibre cell walls," *Ind. Crops Prod.*, vol. 97, pp. 224–228, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.12.020.

[88] A. Bourmaud and C. Baley, "Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 7, pp. 2861–2866, 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.050.

[89] A. Melelli, O. Arnould, J. Beaugrand, and A. Bourmaud, "The Middle Lamella of Plant Fibers Used as Composite Reinforcement: Investigation by Atomic Force Microscopy," *Molecules*, vol. 25, no. 3, p. 632, Feb. 2020, doi: 10.3390/molecules25030632.

[90] A. le Duigou, A. Bourmaud, E. Balnois, P. Davies, and C. Baley, "Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle," *Ind. Crops Prod.*, vol. 39, no. 1, pp. 31–39, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.02.001.

[91] H. L. Bos, J. Müssig, and M. J. A. van den Oever, "Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 10, pp. 1591–1604, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.10.011.

[92] W. Gindl, H. S. Gupta, T. Schöberl, H. C. Lichtenegger, and P. Fratzl, "Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation," *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 8, pp. 2069–2073, Dec. 2004, doi: 10.1007/s00339-004-2864-y.

[93] W. Gindl, H. S. Gupta, and C. Grünwald, "Lignification of spruce tracheid secondary cell walls related to longitudinal hardness and modulus of elasticity using nano-indentation," vol. 1033, no. 1986, pp. 1029–1033, 2002, doi: 10.1139/B02-091.

[94] C. Baley, "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 7, pp. 939–948, 2002, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00040-4.

[95] A. Lefeuvre, A. Bourmaud, C. Morvan, and C. Baley, "Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition," *Ind. Crops Prod.*, vol. 52, pp. 762–769, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.11.043.

[96] A. Bourmaud, J. Beaugrand, D. U. Shah, V. Placet, and C. Baley, "Towards the design of high-performance plant fibre composites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 97, pp. 347–408, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.05.005.

[97] C. Goudenhooft, A. Bourmaud, and C. Baley, "Study of plant gravitropic response: Exploring the influence of lodging and recovery on the mechanical performances of flax fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 128, no. November 2018, pp. 235–238, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.024.

[98] O. M. Astley and A. M. Donald, "A small-angle X-ray scattering study of the effect of hydration on the microstructure of flax fibers," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 3, pp. 672–680, 2001, doi: 10.1021/bm005643l.

[99] K. Leppänen, S. Andersson, M. Torkkeli, M. Knaapila, N. Kotelnikova, and R. Serimaa, "Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species , cotton and flax studied by X-ray scattering," *Cellulose*, vol. 16, pp. 999–1015, 2009, doi: 10.1007/s10570-009-9298-9.

[100] S. Ahmed and C. A. Ulven, "Dynamic in-situ observation on the failure mechanism of flax fiber through scanning electron microscopy," *Fibers*, vol. 6, no. 1, p. 17, Mar. 2018, doi: 10.3390/FIB6010017.

[101] N. E. Zafeiropoulos, C. A. Baillie, and F. L. Matthews, "Study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 525–543, 2001, doi: 10.1016/S1359-835X(00)00058-0.

[102] Y. Cao, "Characterization of Flax Fibres Modified By Alkaline, Enzyme, and Steam-Heat Treatments," *BioResources*, vol. 7, no. 3, pp. 4109–4121, 2012.

[103] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 1, p. 10, 2010, doi: 10.1186/1754-6834-3-10.

[104] U. P. Agarwal, R. S. Reiner, and S. A. Ralph, "Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: Univariate and multivariate methods," *Cellulose*, vol. 17, no. 4, pp. 721–733, 2010, doi: 10.1007/s10570-010-9420-z.

[105] N. E. Zafeiropoulos, G. G. Dijon, and C. A. Baillie, "A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part I. Application of Gaussian statistics," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 2, pp. 621–628, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.02.004.

[106] V. Placet, O. Cissé, and M. Lamine Boubakar, "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 56, pp. 319–327, 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.11.019.

[107] K. Kölln *et al.*, "Mechanical properties of cellulose fibres and wood . Orientational aspects in situ investigated with synchrotron radiation," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, pp. 739–744, 2005, doi: 10.1107/S0909049505011714.

[108] O. M. Astley and A. M. Donald, "The tensile deformation of flax fibres as studied by X-ray scattering," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, pp. 165–171, 2003.

[109] C. . Romhany, J. . Karger-Kocsis, and T. . Czigany, "Tensile Fracture and Failure Behavior of Technical Flax Fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, pp. 3638–3645, 2003.

[110] A. Barbulée, J. P. Jernot, J. Bréard, and M. Gomina, "Damage to flax fibre slivers under monotonic uniaxial tensile loading," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 107–114, 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.04.024.

[111] M. Aslan, G. Chinga-Carrasco, B. F. Sørensen, and B. Madsen, "Strength variability of single flax fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 19, pp. 6344–6354, Oct. 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5581-x.

[112] L. G. Thygesen, "The effects of growth conditions and of processing into yarn on dislocations in hemp fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 7, pp. 2135–2139, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5049-4.

[113] H. L. Bos, M. J. A. Van den Oever, and O. C. J. J. Peters, "Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 1683–1692, 2002.

[114] L. G. Thygesen, "Quantification of dislocations in hemp fibers using acid hydrolysis and fiber segment length distributions," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 4, pp. 1311–1317, Feb. 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2284-4.

[115] A. Melelli *et al.*, "Extensive investigation of the ultrastructure of kink-bands in flax fibres," *Ind. Crops Prod.*, vol. 164, no. February, 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113368.

[116] G. C. Davies and D. M. Bruce, "Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers," *Text. Res. J.*, vol. 68, no. 9, pp. 623–629, Sep. 1998, doi: 10.1177/004051759806800901.

[117] C. Baley, "Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 331–334, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000007768.63055.ae.

[118] J. Andersons, E. Porike, and E. Sparnins, "The effect of mechanical defects on the strength distribution of elementary flax fibres," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, pp. 2152–2157, 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.05.010.

[119] L. G. Thygesen and N. Gierlinger, "The molecular structure within dislocations in Cannabis sativa fibres studied by polarised Raman microspectroscopy," *J. Struct. Biol.*, vol. 182, no. 3, pp. 219–225, 2013, doi: 10.1016/j.jsb.2013.03.010.

[120] L. G. Thygesen, M. Eder, and I. Burgert, "Dislocations in single hemp fibres-investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 558–564, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1113-5.

[121] T. Nilsson and P. J. Gustafsson, "Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 7, pp. 1722–1728, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2007.01.018.

[122] S. Alix, E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan, and S. Marais, "Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 20, pp. 4742–4749, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.04.067.

[123] L. Marrot, A. Lefeuvre, B. Pontoire, A. Bourmaud, and C. Baley, "Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17)," *Ind. Crops Prod.*, vol. 51, pp. 317–327, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.09.026.

[124] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98–112, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.

[125] A. Lefeuvre, A. Bourmaud, and C. Baley, "Optimization of the mechanical performance of UD flax/epoxy composites by selection of fibres along the stem," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 77, pp. 204–208, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.07.009.

[126] C. Baley, M. Gomina, J. Breard, A. Bourmaud, and P. Davies, "Variability of mechanical properties of flax fibres for composite reinforcement. A review," *Ind. Crops Prod.*, vol. 145, no. September, p. 111984, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111984.

[127] A. A. Griffith, "VI. The phenomena of rupture and flow in solids," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 221, no. 582–593, pp. 163–198, Jan. 1921, doi: 10.1098/rsta.1921.0006.

[128] V. Keryvin, M. Lan, A. Bourmaud, T. Parenteau, L. Charleux, and C. Baley, "Analysis of flax fibres viscoelastic behaviour at micro and nano scales," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 68, pp. 219–225, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.10.006.

[129] B. Abbey, S. Eve, A. Thuault, K. Charlet, and A. Korsunsky, "Synchrotron X-Ray Tomographic Investigation of Internal Structure of Individual Flax Fibres," *Int. Fed. Med. Biol. Eng. Proc.*, vol. 31, pp. 1151–1154, 2010.

[130] A. Stamboulis and C. A. Baillie, "Environmental Durability of Flax Fibres and their Composites based on Polypropylene Matrix," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 7, pp. 273–294, 2000.

[131] A. Lefeuvre, "Contribution à l'étude des propriétés des fibres de lin (Linum Usitatissimum, variétés Marylin et Andréa) en fonction des pratiques culturales sur le plateau de Neubourg. Fibres destinées au renforcement de matériaux composites.," 2014.

[132] A. Barbulée, "Compréhension des effets du défibrage sur la morphologie , les propriétés et le comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin . Etude d ' un composite dérivé lin -époxyde," no. 14, 2015.

[133] W. Garat, S. Corn, N. Le Moigne, J. Beaugrand, and A. Bergeret, "Analysis of the morphometric variations in natural fibres by automated laser scanning: Towards an efficient and reliable assessment of the cross-sectional area," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 108, no. 2018, pp. 114–123, May 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.02.018.

[134] K. Haag and J. Müssig, "Scatter in tensile properties of flax fibre bundles : influence of determination and calculation of the cross- sectional area," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 7907–7917, 2016, doi: 10.1007/s10853-016-0052-z.

[135] H. L. Bos, *The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials*. 2004.

[136] S. A. Grishanov, R. J. Harwood, and I. Booth, "A method of estimating the single flax fibre fineness using data from the LaserScan system," *Ind. Crops Prod.*, vol. 23, pp. 273–287, 2006, doi: 10.1016/j.indcrop.2005.08.003.

[137] N. E. Zafeiropoulos and C. A. Baillie, "A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres : Part II . Application of Weibull statistics," vol. 38, pp. 629–638, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.02.005.

[138] A. Barbulée and M. Gomina, "Variability of the mechanical properties among flax fiber bundles and strands," *Procedia Eng.*, vol. 200, pp. 487–493, 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.07.068.

[139] S. Alix *et al.*, "Pectinase treatments on technical fibres of flax: Effects on water sorption and mechanical properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 177–185, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.035.

[140] AFNOR NF T 25-501-2, *Reinforcement fibres- Flax fibres for plastics composites. Part 2. Determination of tensile properties of elementary flax fibres (in French)*. AFNOR Edition, 2015.

[141] C. A. S. Hill, A. Norton, and G. Newman, "The water vapor sorption behavior of natural fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 3, pp. 1524–1537, May 2009, doi: 10.1002/app.29725.

[142] M. Chen, B. Coasne, R. Guyer, D. Derome, and J. Carmeliet, "Role of hydrogen bonding in hysteresis observed in sorption-induced swelling of soft nanoporous polymers," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05897-9.

[143] K. M. Mannan and Z. Robbany, "Rotation of a natural cellulosic fibre about its fibre axis due to absorption of moisture," *Polymer (Guildf).*, vol. 37, no. 20, pp. 4639–4641, 1996.

[144] V. Placet, O. Cisse, and M. L. Boubakar, "Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 3435–3446, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-6191-3.

[145] C. Bergfjord and B. Holst, "A procedure for identifying textile bast fibres using microscopy: Flax, nettle/ramie, hemp and jute," *Ultramicroscopy*, vol. 110, no. 9, pp. 1192–1197, 2010, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.04.014.

[146] T. Joffre *et al.*, "A Method to Measure Moisture Induced Swelling Properties of a Single Wood Cell," *Exp. Mech.*, vol. 56, no. 5, pp. 723–733, 2016, doi: 10.1007/s11340-015-0119-9.

[147] W. Garat, N. Le Moigne, S. Corn, J. Beaugrand, and A. Bergeret, "Swelling of natural fibre bundles under hygro- and hydrothermal conditions: Determination of hydric expansion coefficients by automated laser scanning," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 131, no. September 2019, p. 105803, 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.105803.

[148] A. le Duigou, J. Merotte, A. Bourmaud, P. Davies, K. Belhouli, and C. Baley, "Hygroscopic expansion: A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 151, pp. 228–233, 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.08.028.

[149] K. Toba, H. Yamamoto, and M. Yoshida, "Crystallization of cellulose microfibrils in wood cell wall by repeated dry-and-wet treatment, using X-ray diffraction technique," *Cellulose*, vol. 20, no. 2, pp. 633–643, 2013, doi: 10.1007/s10570-012-9853-7.

[150] K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, "Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry," *Text. Res. J.*, vol. 51, no. 9, pp. 607–613, 1981, doi: 10.1177/004051758105100909.

[151] A. Roudier *et al.*, "Caractérisation des propriétés biochimiques et hygroscopiques d'une fibre de lin," *Matériaux Tech.*, vol. 100, no. 5, pp. 525–535, 2012, doi: 10.1051/mattech/2012044.

[152] A. Thuault, S. Eve, D. Blond, J. Bréard, and M. Gomina, "Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres," *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 14, pp. 1699–1707, Jun. 2014, doi: 10.1177/0021998313490217.

[153] C. Baley, C. Morvan, and Y. Grohens, "Influence of the absorbed water on the tensile strength of flax fibers," *Macromol. Symp.*, vol. 222, pp. 195–201, 2005, doi: 10.1002/masy.200550425.
[154] B. Vergnes and S. Puissant, "Extrusion - Extrusion monovis (partie 1)," *Tech. l'Ingénieur*, 2019.
[155] B. Vergnes and M. Chapet, "Extrusion - Procédés d'extrusion bivis," *Tech. l'Ingénieur*, 2019.
[156] T. Munch, "Presses à injecter - Fonctions et solutions constructives," *Tech. l'ingénieur*, 2009.
[157] J. Observer, "Overview of the global composites market 2019-2024," *JEC Group, Paris, Fr.*, 2020.
[158] A. Bourmaud, D. U. Shah, J. Beaugrand, and H. N. Dhakal, "Property changes in plant fibres during the processing of bio-based composites," *Ind. Crops Prod.*, vol. 154, no. January, p. 112705, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112705.
[159] A. Bourmaud, A. Le Duigou, C. Gourier, and C. Baley, "Influence of processing temperature on mechanical performance of unidirectional polyamide 11-flax fibre composites," *Ind. Crops Prod.*, vol. 84, pp. 151–165, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.02.007.
[160] M. F. Ashby, "The CES EduPack Database of Natural and Man-Made Materials," *Cambridge Univ.*, vol. 1, pp. 1–26, 2008, [Online]. Available: Cambridge.
[161] S. Chaudemanche, A. Perrot, S. Pimbert, T. Lecompte, and F. Faure, "Properties of an industrial extruded HDPE-WPC: The effect of the size distribution of wood flour particles," *Constr. Build. Mater.*, vol. 162, pp. 543–552, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.061.
[162] A. R. Dickson and D. Sandquist, "Mode of wood fibre breakage during thermoplastic melt processing," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, no. July, pp. 496–503, 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.07.004.
[163] W. Hu, M. Zhang, M.-T. Ton-That, and T. Ngo, "A comparison of flax shive and extracted flax shive reinforced PP composites," *Fibers Polym.*, vol. 15, no. 8, pp. 1722–1728, Aug. 2014, doi: 10.1007/s12221-014-1722-6.
[164] A. G. Adeniyi, D. V. Onifade, J. O. Ighalo, and A. S. Adeoye, "A review of coir fiber reinforced polymer composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, no. August, p. 107305, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107305.
[165] A. Bourmaud and S. Pimbert, "Investigations on mechanical properties of poly(propylene) and poly(lactic acid) reinforced by miscanthus fibers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 9, pp. 1444–1454, 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.05.023.
[166] F. Z. Arrakhiz, M. Malha, R. Bouhfid, K. Benmoussa, and A. Qaiss, "Tensile, flexural and torsional properties of chemically treated alfa, coir and bagasse reinforced polypropylene," *Compos. Part B Eng.*, vol. 47, pp. 35–41, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.10.046.
[167] M. Frounchi, S. Dadbin, J. Jahanbakhsh, and M. Janat-Alipour, "Composites of rice husk/wheat straw with pMDI resin and polypropylene," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 15, no. 8, pp. 619–626, 2007, doi: 10.1177/096739110701500804.
[168] A. O. Ogah and J. N. Afiukwa, "Characterization and comparison of mechanical behavior of agro fiber-filled high-density polyethylene bio-composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 33, no. 1, pp. 37–46, Jan. 2014, doi: 10.1177/0731684413509425.
[169] V. Gager, "Contribution à l'étude des propriétés thermo-hygro-mécaniques de composites non-tissés lin/poly-(propylène) à taux de porosités contrôlés pour applications automobile," Université Bretagne Sud, 2020.
[170] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, "Flax fibre and its composites – A review," *Compos. Part B*, vol. 56, pp. 296–317, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.014.
[171] F. E. El-Abbassi, M. Assarar, R. Ayad, and N. Lamdouar, "Effect of alkali treatment on Alfa fibre as reinforcement for polypropylene based eco-composites: Mechanical behaviour and water ageing," *Compos. Struct.*, vol. 133, pp. 451–457, 2015, doi: 10.1016/j.compstruct.2015.07.112.
[172] G. Huang, "Nettle (Urtica cannabina L) fibre, properties and spinning practice," *J. Text. Inst.*, vol. 96, no. 1, pp. 11–15, 2005, doi: 10.1533/joti.2004.0023.
[173] S. Shinoj, R. Visvanathan, S. Panigrahi, and M. Kochubabu, "Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review," *Ind. Crops Prod.*, vol. 33, no. 1, pp. 7–22, 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.09.009.
[174] S. Jain, R. Kumar, and U. C. Jindal, "Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 17, pp. 4598–4604, 1992, doi: 10.1007/BF01165993.
[175] A. S. Doumbia *et al.*, "Flax/polypropylene composites for lightened structures: Multiscale analysis of process and fibre parameters," *Mater. Des.*, vol. 87, pp. 331–341, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.07.139.
[176] J. Beaugrand and F. Berzin, "Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 2, pp. 1227–

1238, Apr. 2013, doi: 10.1002/app.38468.
[177] M. Tanguy, “Contribution à l’étude de matériaux composites à matrice polypropylène et renforcés par des fibres végétales - de la fibre à la pièce automobile extrudée.,” Université de Bretagne Sud, 2016.
[178] G. Ausias, A. Bourmaud, G. Coroller, and C. Baley, “Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 6, pp. 1216–1224, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.006.
[179] P. J. Hine, N. Davidson, R. A. Duckett, A. R. Clarke, and I. M. Ward, “Hydrostatically extruded glass-fiber-reinforced polyoxymethylene. I: The development of fiber and matrix orientation,” *Polym. Compos.*, vol. 17, no. 5, pp. 720–729, Oct. 1996, doi: 10.1002/pc.10664.
[180] J. L. Thomason, “The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 12, pp. 1641–1652, 2002, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00179-3.
[181] R. Castellani *et al.*, “Lignocellulosic fiber breakage in a molten polymer. Part 1. Qualitative analysis using rheo-optical observations,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 91, pp. 229–237, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.10.015.
[182] S. Patcharaphun and G. Mennig, “Prediction of Tensile Strength for Sandwich Injection Molded Short-Glass-Fiber Reinforced Thermoplastics,” *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 17, no. 2, pp. 9–16, 2007.
[183] C. Gourier, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, “Influence of PA11 and PP thermoplastic polymers on recycling stability of unidirectional flax fibre reinforced biocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 136, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.003.
[184] A. Bourmaud, C. Mayer-Laigle, C. Baley, and J. Beaugrand, “About the frontier between filling and reinforcement by fine flax particles in plant fibre composites,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 141, no. September, p. 111774, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111774.
[185] A. Bourmaud, D. Åkesson, J. Beaugrand, A. Le Duigou, M. Skrifvars, and C. Baley, “Recycling of L-Poly-(lactide)-Poly-(butylene-succinate)-flax biocomposite,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, pp. 77–88, 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.018.
[186] N. Le Moigne, M. Van Den Oever, and T. Budtova, “A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres,” *Compos. Part A*, vol. 42, no. 10, pp. 1542–1550, 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.07.012.
[187] B. Madsen, A. Thygesen, and H. Lilholt, “Plant fibre composites – porosity and stiffness,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7–8, pp. 1057–1069, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.01.016.
[188] C. Gourier, A. Le Duigou, A. Bourmaud, and C. Baley, “Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 159–166, 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.05.006.
[189] M. Ho *et al.*, “Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 8, pp. 3549–3562, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.10.001.
[190] D. Pantaloni, A. L. Rudolph, D. U. Shah, C. Baley, and A. Bourmaud, “Interfacial and mechanical characterisation of biodegradable polymer-flax fibre composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 201, p. 108529, 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108529.
[191] S. K. Samal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Polypropylene—Bamboo/Glass Fiber Hybrid Composites: Fabrication and Analysis of Mechanical, Morphological, Thermal, and Dynamic Mechanical Behavior,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, no. 22, pp. 2729–2747, Nov. 2009, doi: 10.1177/0731684408093451.
[192] S. M. Luz, A. R. Gonçalves, and A. P. Del’Arco, “Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 6, pp. 1455–1461, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2007.01.014.
[193] J. Flandez, I. González, J. Bayer R., N.-E. El Mansouri, F. Vilaseca, and P. Mutjé, “Management of Corn Stalk Waste As Reinforcement,” vol. 7, pp. 1836–1849, 2012.
[194] M. A. Hidalgo-Salazar and E. Salinas, “Mechanical, thermal, viscoelastic performance and product application of PP- rice husk Colombian biocomposites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, no. October 2018, p. 107135, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107135.
[195] G. Coroller, “Contribution à l’étude des matériaux composites renforcés par des fibres végétales: cas des composites extrudés à matrice polypropylène,” Lorient, 2013.
[196] A. Kelly and W. R. Tyson, “Tensile Properties of Fibre-Reinforced Metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, pp. 329–350, 1965.
[197] F. Bensadoun *et al.*, “Impregnated fibre bundle test for natural fibres used in composites,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 36, no. 13, pp. 942–957, 2017, doi: 10.1177/0731684417695461.
[198] A. Le Duigou, A. Bourmaud, C. Gourier, and C. Baley, “Multi-scale shear properties of flax fibre reinforced

polyamide 11 biocomposites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 85, pp. 123–129, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.03.014.

[199] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 10, pp. 1582–1592, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.01.008.

[200] L. Soccalingame, A. Bourmaud, D. Perrin, J.-C. Bénézet, and A. Bergeret, "Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 113, pp. 72–85, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.020.

[201] N. Graupner, H. Fischer, G. Ziegmann, and J. Müssig, "Improvement and analysis of fibre/matrix adhesion of regenerated cellulose fibre reinforced PP-, MAPP- and PLA-composites by the use of Eucalyptus globulus lignin," *Compos. Part B Eng.*, vol. 66, pp. 117–125, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.05.002.

[202] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 7. Elsevier, pp. 806–819, Jul. 01, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005.

[203] D. U. Shah, "Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: A critical review," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 18, pp. 6083–6107, 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7458-7.

[204] J. Summerscales, N. P. J. Dissanayake, A. S. Virk, and W. Hall, "A review of bast fibres and their composites. Part 1 - Fibres as reinforcements," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1329–1335, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.06.001.

[205] D. B. Dittenber and H. V. S. Gangarao, "Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1419–1429, 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.11.019.

[206] M. Ramesh, "Flax (Linum usitatissimum L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 102, no. December 2017, pp. 109–166, 2019, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.12.004.

[207] Q. T. H. Shubhra, A. K. M. M. Alam, and M. A. Quaiyyum, "Mechanical properties of polypropylene composites: A review," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 362–391, 2013, doi: 10.1177/0892705711428659.

[208] Observatoire de la Plasturgie, "Repères dans la Plasturgie 2016-," 2016.

[209] P. Mcmullen, "Fibre/resin composites for aircraft primary structures: a short history , 1936-1984," *Composites*, vol. 15, no. 3, pp. 222–230, 1984.

[210] J. Müssig, *Industrial Applications of Natural Fibres*. John Wiley and Sons, Ltd., 2010.

[211] J. Summerscales, N. Dissanayake, A. Virk, and W. Hall, "A review of bast fibres and their composites. Part 2 - Composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1336–1344, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.05.020.

[212] H. S. S. Sharma, G. Faughey, and G. Lyons, "Comparison of physical, chemical, and thermal characteristics of water-, dew-, and enzyme-retted flax fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 1, pp. 139–143, 2002, doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19991003)74:1<139::aid-app17>3.3.co;2-5.

[213] D. Pantaloni, D. Shah, C. Baley, and A. Bourmaud, "Monitoring of mechanical performances of flax non-woven biocomposites during a home compost degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 177, p. 109166, 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109166.

[214] M. Seggiani *et al.*, "New Bio-Composites Based on Polyhydroxyalkanoates and Posidonia oceanica Fibres for Applications in a Marine Environment," *Materials (Basel).*, vol. 10, no. 4, p. 326, Mar. 2017, doi: 10.3390/ma10040326.

[215] M. H. B. Snijder and H. L. Bos, "Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: Optimisation of the coupling agent efficiency," *Compos. Interfaces*, vol. 7, no. 2, pp. 69–75, 2000, doi: 10.1163/156855400300184235.

[216] D. U. Shah, T. P. S. Reynolds, and M. H. Ramage, "The strength of plants: Theory and experimental methods to measure the mechanical properties of stems," *J. Exp. Bot.*, vol. 68, no. 16, pp. 4497–4516, 2017, doi: 10.1093/jxb/erx245.

[217] S. Réquilé, C. Goudenhooft, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "Exploring the link between flexural behaviour of hemp and flax stems and fibre stiffness," *Ind. Crops Prod.*, vol. 113, no. January, pp. 179–186, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.01.035.

[218] M. Le Gall, P. Davies, N. Martin, and C. Baley, "Recommended flax fibre density values for composite property predictions," *Ind. Crops Prod.*, vol. 114, no. February, pp. 52–58, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.01.065.

[219] J. F. Thibault, "Automatisation du dosage des substances pectiques par la methode au meta-hydroxydiphenyl," *Lebensmittel - Wissenschaft + Technologie. Food science + technology*, vol. v. 12. 1979.

[220] A. B. Blakeney, P. J. Harris, R. J. Henry, and B. A. Stone, "A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis," *Carbohydr. Res.*, vol. 113, no. 2, pp. 291–299, Mar. 1983, doi: 10.1016/0008-6215(83)88244-5.

[221] R. Hatfield and R. S. Fukushima, "Can lignin be accurately measured?," *Crop Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 832–839, 2005, doi: 10.2135/cropsci2004.0238.

[222] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, Oct. 1959, doi: 10.1177/004051755902901003.

[223] K. Desjardins, M. Pomorski, T. Bizien, A. Thureau, C. Menneglier, and J. Pérez, "An active x-ray beamstop based on single crystal CVD diamond at beamline SWING," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 92, no. 4, p. 043104, Apr. 2021, doi: 10.1063/5.0048326.

[224] M. Müller, C. Czihak, M. Burghammer, and C. Riekel, "Combined X-ray microbeam small-angle scattering and fibre diffraction experiments on single native cellulose fibres," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, no. 3 I, pp. 817–819, 2000, doi: 10.1107/S0021889800099751.

[225] P. Evon *et al.*, "Production of fiberboards from shives collected after continuous fiber mechanical extraction from oleaginous flax," *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–17, Jan. 2018, doi: 10.1080/15440478.2017.1423264.

[226] W. E. Marshall, L. H. Wartelle, and D. E. Akin, "Flax shive as a source of activated carbon for metals remediation," *BioResources*, vol. 2, pp. 82–90, 2007.

[227] V. Dubois, A. Leblanc, O. Carpentier, G. Alhaik, and E. Wirquin, "Performances of flax shive-based lightweight composites with rapid hardening," *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, pp. 17–27, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.239.

[228] S. González-García, L. Luo, M. T. Moreira, G. Feijoo, and G. Huppes, "Life cycle assessment of flax shives derived second generation ethanol fueled automobiles in Spain," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 8, pp. 1922–1933, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.02.003.

[229] A. U. Buranov and G. Mazza, "Extraction and characterization of hemicelluloses from flax shives by different methods," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 1, pp. 17–25, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.06.014.

[230] N. Graupner, J. Rößler, G. Ziegmann, and J. Müssig, "Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 63, pp. 133–148, 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.04.011.

[231] J. Andersons, E. Sparnins, E. Joffe, and L. Wallström, "Strength distribution of elementary flax fibres," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 693–702, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.10.001.

[232] M. Eder, S. Stanzl-tschegg, and I. Burgert, "The fracture behaviour of single wood fibres is governed by geometrical constraints : in situ ESEM studies on three fibre types," *Wood Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 679–689, 2008, doi: 10.1007/s00226-008-0214-5.

[233] P. C. Kersavage, "A system for automatically recording the load-elongation characteristics of single wood fibers under controlled relative humidity conditions.," 1973.

[234] T. Gurunathan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 77, pp. 1–25, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.06.007.

[235] W. Gindl and T. Schöberl, "The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 11, pp. 1345–1349, 2004, doi: 10.1016/j.compositesa.2004.04.002.

[236] W. Gindl *et al.*, "Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation," *Polymer (Guildf).*, vol. 49, no. 3, pp. 792–799, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2007.12.016.

[237] C. Baley, Y. Perrot, F. Busnel, H. Guezenoc, and P. Davies, "Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 24, pp. 2984–2987, 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.028.

[238] C. M. Popescu, G. Singurel, M. C. Popescu, C. Vasile, D. S. Argyropoulos, and S. Willför, "Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and

softwood," *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 4, pp. 851–857, 2009, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.03.011.
[239] E. L. Taylor, T. N. Taylor, and M. Krings, "Introduction to Vascular Plant Morphology and Anatomy," in *Paleobotany: the biology and evolution of fossil plants*, Academic Press, 2009, pp. 201–222.
[240] P. Barlow, *From Cambium to Early Cell Differentiation Within the*. Elsevier Inc., 2005.
[241] K. Nieminen, T. Blomster, Y. Helariutta, and A. P. Mähönen, "Vascular Cambium Development," *Arab. B.*, vol. 13, p. e0177, 2015, doi: 10.1199/tab.0177.
[242] C. Lion *et al.*, "BLISS: A Bioorthogonal Dual-Labeling Strategy to Unravel Lignification Dynamics in Plants," *Cell Chem. Biol.*, vol. 24, no. 3, pp. 326–338, 2017, doi: 10.1016/j.chembiol.2017.02.009.
[243] A. Day *et al.*, "Caffeoyl coenzyme A O-methyltransferase down-regulation is associated with modifications in lignin and cell-wall architecture in flax secondary xylem," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 47, no. 1, pp. 9–19, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.plaphy.2008.09.011.
[244] E. Fernandez-Tendero, A. Day, S. Legros, A. Habrant, S. Hawkins, and B. Chabbert, "Changes in hemp secondary fiber production related to technical fiber variability revealed by light microscopy and attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy," *PLoS One*, vol. 12, no. 6, pp. 1–14, 2017, doi: 10.1371/journal.pone.0179794.
[245] F. Sterky *et al.*, "Gene discovery in the wood-forming tissues of poplar: Analysis of 5,692 expressed sequence tags," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 95, no. 22, pp. 13330–13335, 1998, doi: 10.1073/pnas.95.22.13330.
[246] A. M. Patten, D. G. Vassão, M. P. Wolcott, L. B. Davin, and N. G. Lewis, "Trees: A remarkable biochemical bounty," *Compr. Nat. Prod. II Chem. Biol.*, vol. 3, pp. 1173–1296, 2010, doi: 10.1016/b978-008045382-8.00083-6.
[247] S. Carlquist and E. L. Schneider, "The tracheid-vessel element transition in angiosperms involves multiple independent features: Cladistic consequences," *Am. J. Bot.*, vol. 89, no. 2, pp. 185–195, 2002, doi: 10.3732/ajb.89.2.185.
[248] J. S. Sperry, "Evolution of water transport and xylem structure," *Int. J. Plant Sci.*, vol. 164, no. SUPPL. 3, 2003, doi: 10.1086/368398.
[249] N. Tiver, "Studies of the flax plant Part 1 Physiology of growth, stem anatomy and fibre development in fibre flax," *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, vol. 20, no. 3, pp. 149–160, Sep. 1942, doi: 10.1038/icb.1942.26.
[250] J. Beaugrand, M. Nottez, J. Konnerth, and A. Bourmaud, "Multi-scale analysis of the structure and mechanical performance of woody hemp core and the dependence on the sampling location," *Ind. Crops Prod.*, vol. 60, pp. 193–204, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.06.019.
[251] L. Nuez *et al.*, "The potential of flax shives as reinforcements for injection moulded polypropylene composites," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 148, no. March, p. 112324, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112324.
[252] A. Jäger, T. Bader, K. Hofstetter, and J. Eberhardsteiner, "The relation between indentation modulus , microfibril angle , and elastic properties of wood cell walls," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, pp. 677–685, 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.02.007.
[253] M. Eder, O. Arnould, J. W. C. Dunlop, J. Hornatowska, and L. Salmen, "Experimental micromechanical characterisation of wood cell walls," *Wood Sci. Technol.*, 2012.
[254] K. De Borst, T. K. Bader, and C. Wikete, "Microstructure – stiffness relationships of ten European and tropical hardwood species," *J. Struct. Biol.*, vol. 177, no. 2, pp. 532–542, 2012, doi: 10.1016/j.jsb.2011.10.010.
[255] W. T. Y. Tze, S. Wang, T. G. Rials, G. M. Pharr, and S. S. Kelley, "Nanoindentation of wood cell walls: Continuous stiffness and hardness measurements," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 945–953, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.06.018.
[256] K. Schulgasser and A. Witztum, "On the strength, stiffness and stability of tubular plant stems and leaves," *J. Theor. Biol.*, vol. 155, no. 4, pp. 497–515, 1992, doi: 10.1016/S0022-5193(05)80632-0.
[257] P. Perre, A. T. Dinh, C. Assor, X. Frank, and G. Pilate, "Stiffness of normal, opposite, and tension poplar wood determined using micro-samples in the three material directions," *Wood Sci. Technol.*, vol. 47, no. 3, pp. 481–498, May 2013, doi: 10.1007/s00226-012-0511-x.
[258] G. Değer *et al.*, "Strength of Wheat and Barley Stems and Design of New Beam/Columns," *Math. Comput. Appl.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–13, Apr. 2010, doi: 10.3390/mca15010001.
[259] N. Wang, W. Liu, J. Huang, and K. Ma, "The structure-mechanical relationship of palm vascular tissue," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 36, pp. 1–11, 2014, doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.04.001.
[260] A. Le Duigou, J. M. Deux, P. Davies, and C. Baley, "PLLA/flax mat/balsa bio-sandwich-environmental impact and simplified life cycle analysis," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 363–378, 2012, doi: 10.1007/s10443-011-9201-3.
[261] M. Pervaiz and M. M. Sain, "Carbon storage potential in natural fiber composites," *Resour. Conserv.*

Recycl., vol. 39, no. 4, pp. 325–340, 2003, doi: 10.1016/S0921-3449(02)00173-8.

[262] C. Mayer-Laigle, A. Bourmaud, D. U. Shah, N. Follain, and J. Beaugrand, "Unravelling the consequences of ultra-fine milling on physical and chemical characteristics of flax fibres," *Powder Technol.*, vol. 360, pp. 129–140, 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2019.10.024.

[263] H. J. Gusovius, P. Ay, H. G. Schmid, and J. Müssig, "New quantitative image analysis method for the characterization of mineral and fibrous materials," *IMPC 2006 - Proc. 23rd Int. Miner. Process. Congr.*, pp. 229–236, 2006.

[264] J. Müssig and H. G. Schmid, "Quality Control of Fibers Along the Value Added Chain by Using Scanning Technique - from Fibers to the Final Product," *Microsc. Microanal.*, vol. 10, no. S02, pp. 1332–1333, Aug. 2004, doi: 10.1017/S1431927604884320.

[265] J. Müssig and S. Amaducci, "Scanner based image analysis to characterise the influence of agronomic factors on hemp (Cannabis sativa L.) fibre width," *Ind. Crops Prod.*, vol. 113, no. December 2017, pp. 28–37, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.12.059.

[266] L. Teuber, H. Militz, and A. Krause, "Dynamic particle analysis for the evaluation of particle degradation during compounding of wood plastic composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 84, pp. 464–471, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.02.028.

[267] F. Berzin, J. Beaugrand, S. Dobosz, T. Budtova, and B. Vergnes, "Lignocellulosic fiber breakage in a molten polymer. Part 3. Modeling of the dimensional change of the fibers during compounding by twin screw extrusion," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 101, pp. 422–431, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.07.009.

[268] S. E. Hamdi, C. Delisée, J. Malvestio, N. Da Silva, A. Le Duc, and J. Beaugrand, "X-ray computed microtomography and 2D image analysis for morphological characterization of short lignocellulosic fibers raw materials: A benchmark survey," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 76, pp. 1–9, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.04.019.

[269] F. Berzin, B. Vergnes, and J. Beaugrand, "Evolution of lignocellulosic fibre lengths along the screw profile during twin screw compounding with polycaprolactone," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 59, pp. 30–36, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2013.12.008.

[270] M. Graça Carvalho, P. J. Ferreira, A. A. Martins, and M. Margarida Figueiredo, "A comparative study of two automated techniques for measuring fiber length," *Tappi J.*, vol. 80, no. 2, pp. 137–142, 1997, doi: 10.1201/9781420038064.ch4.

[271] D. Guay *et al.*, "Comparison of fiber length analyzers," *2005 TAPPI Pract. Papermak. Conf.*, pp. 413–442, 2005.

[272] J. Meyers and H. Nanko, "Effects of fines on the fiber length and coarseness values measured by the Fiber Quality Analyzer (FQA)," *2005 TAPPI Pract. Papermak. Conf.*, pp. 383–397, 2005.

[273] N. Chevanan, A. R. Womac, V. S. Bitra, and S. Sokhansanj, "Effect of Particle Size Distribution on Loose-filled and Tapped Densities of Selected Biomass after Knife Mill Size Reduction," *Appl. Eng. Agric.*, vol. 27, no. 4, pp. 631–644, 2011, doi: 10.13031/2013.38194.

[274] C. Mayer-Laigle, R. Rajaonarivony, N. Blanc, and X. Rouau, "Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass: Part II. Technologies, Improvement of Milling Performances, and Security Issues," *Bioengineering*, vol. 5, no. 3, pp. 1–17, Jun. 2018, doi: 10.3390/bioengineering5030050.

[275] E. Di Giuseppe *et al.*, "Reliability evaluation of automated analysis, 2D scanner, and micro-tomography methods for measuring fiber dimensions in polymer-lignocellulosic fiber composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 320–329, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.07.020.

[276] P. Trivelato, C. Mayer, A. Barakat, H. Fulcrand, and C. Aouf, "Douglas bark dry fractionation for polyphenols isolation : From forestry waste to added value products," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 86, pp. 12–15, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.03.014.

[277] T. Gorshkova *et al.*, "Specific type of secondary cell wall formed by plant fibers," *Russ. J. Plant Physiol.*, vol. 57, no. 3, pp. 328–341, May 2010, doi: 10.1134/S1021443710030040.

[278] G. Cantero, A. Arbelaiz, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1247–1254, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00094-0.

[279] M. Viel, F. Collet, and C. Lanos, "Chemical and multi-physical characterization of agro-resources' by-product as a possible raw building material," *Ind. Crops Prod.*, vol. 120, no. December 2017, pp. 214–237, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.04.025.

[280] X. Colom, F. Carrillo, F. Nogués, and P. Garriga, "Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 3, pp. 543–549, 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00051-X.

[281] A. S. Khan *et al.*, "Impact of Ball-Milling Pretreatment on Pyrolysis Behavior and Kinetics of Crystalline Cellulose," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 7, no. 3, pp. 571–581, 2015, doi: 10.1007/s12649-015-9460-6.

[282] M. L. Nelson and R. T. O'Connor, "Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part II. A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Celluloses I and II*," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, pp. 1325–1341, 1964.

[283] M. L. Nelson and R. T. O'Connor, "Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, II, III and of Amorphous Cellulose *," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, pp. 1311–1324, 1964.

[284] A. D. French, "Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs," *Cellulose*, vol. 21, no. 2, pp. 885–896, 2014, doi: 10.1007/s10570-013-0030-4.

[285] C. M. Lee *et al.*, "Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: identification of exocyclic CH2OH conformation and chain orientation," *Cellulose*, vol. 20, no. 3, pp. 991–1000, Jun. 2013, doi: 10.1007/s10570-013-9917-3.

[286] Z. Tang *et al.*, "TEMPO-Oxidized cellulose with high degree of oxidation," *Polymers (Basel).*, vol. 9, no. 9, pp. 3–4, 2017, doi: 10.3390/polym9090421.

[287] C. C. Piras, S. Fernández-Prieto, and W. M. De Borggraeve, "Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives," *Nanoscale Adv.*, pp. 937–947, 2019, doi: 10.1039/c8na00238j.

[288] L. Y. Yatsu, T. A. Calamari, and R. R. Benerito, "Conversion of Cellulose I to Stable Cellulose III," *Text. Res. J.*, vol. 56, no. 7, pp. 419–424, 1986, doi: 10.1177/004051758605600704.

[289] J. A. Howsmon and R. H. Marchessault, "The ball-milling of cellulose fibers and recrystallization effects," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 313–322, May 1959, doi: 10.1002/app.1959.070010308.

[290] M. Ago, T. Endo, and T. Hirotsu, "Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose II polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water," *Cellulose*, vol. 11, no. 2, pp. 163–167, Jun. 2004, doi: 10.1023/B:CELL.0000025423.32330.fa.

[291] V. Kocherbitov, S. Ulvenlund, M. Kober, K. Jarring, and T. Arnebran, "Hydration of microcrystalline cellulose and milled cellulose studied by sorption calorimetry," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 12, pp. 3728–3734, 2008, doi: 10.1021/jp711554c.

[292] S. T. Su, J. Xiong, and J. Ye, "Effect of Ball Milling on Structure of Microcrystalline Cellulose," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 394, pp. 201–204, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.394.201.

[293] X. H. Liang, L. Z. Gu, and E. Y. Ding, "Recrystallization behavior of cellulose and lignocellulose from Pinus massoniana," *Wood Sci. Technol.*, vol. 27, no. 6, pp. 461–467, 1993, doi: 10.1007/BF00193869.

[294] R. H. Newman and T. C. Davidson, "Molecular conformations at the cellulose-water interface," *Cellulose*, vol. 11, no. 1, pp. 23–32, 2004, doi: 10.1023/B:CELL.0000014778.49291.c6.

[295] A. Thuault, "Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin," 2011.

[296] A. Tomljenović and M. Erceg, "Characterisation of textile and oleaginous flax fibrous and shives material as potential reinforcement for polymer composites," *Tekstilec*, vol. 59, no. 4, pp. 350–366, 2016, doi: 10.14502/Tekstilec2016.59.350-366.

[297] R. Avolio, I. Bonadies, D. Capitani, M. E. Errico, G. Gentile, and M. Avella, "A multitechnique approach to assess the effect of ball milling on cellulose," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 265–273, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.047.

[298] K. Albrecht, T. Osswald, E. Baur, T. Meier, S. Wartzack, and J. Müssig, "Fibre Length Reduction in Natural Fibre-Reinforced Polymers during Compounding and Injection Moulding—Experiments Versus Numerical Prediction of Fibre Breakage," *J. Compos. Sci.*, vol. 2, no. 2, p. 20, Mar. 2018, doi: 10.3390/jcs2020020.

[299] A. Le Duc, B. Vergnes, and T. Budtova, "Polypropylene/natural fibres composites: Analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 11, pp. 1727–1737, 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.07.027.

[300] T. Allen, *Powder Sampling and Particle Size Determination*. Elsevier B.V., 2003.

[301] R. C. Pettersen, "The chemical composition of wood," in *The chemistry of solid wood*, CRC Press, 1985, pp. 57–126.

[302] Valbiom, "Les hémicelluloses," 2011.

[303] N. Graupner, G. Ziegmann, F. Wilde, F. Beckmann, and J. Müssig, "Procedural influences on compression and injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites: Influence of fibre loading, fibre length, fibre orientation and voids," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 81, pp. 158–171, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.10.040.

[304] A. Bourmaud, G. Ausias, G. Lebrun, M. Tachon, and C. Baley, "Observation of the structure of a composite polypropylene / flax and damage mechanisms under stress," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 43, pp. 225–236, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.07.030.

[305] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, and O. Faruk, "Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 11, pp. 755–762, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.104.

[306] A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "Mechanical performance of flax-based biocomposites," in *Biocomposites*, Fourteenth., Elsevier Ltd., 2015, pp. 365–399.

[307] N. M. Stark and R. E. Rowlands, "Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites," *Wood fiber Sci. Vol. 35, no. 2 Pages 167-174*, 2003.

[308] D. M. Bigg, D. F. Hiscock, J. R. Preston, and E. J. Bradbury, "Thermoplastic matrix sheet composites," *Polym. Compos.*, vol. 9, no. 3, pp. 222–228, Jun. 1988, doi: 10.1002/pc.750090309.

[309] R. F. Gibson, *Principles of Composite Material Mechanics*. 1994.

[310] X. Zeng, S. J. Mooney, and C. J. Sturrock, "Assessing the effect of fibre extraction processes on the strength of flax fibre reinforcement," *Compos. Part A*, vol. 70, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.12.004.

[311] I. D. Cave, "The longitudinal Young's modulus of Pinus radiata," *Wood Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 40–48, 1969, doi: 10.1007/BF00349983.

[312] A. Nourbakhsh, A. Karegarfard, A. Ashori, and A. Nourbakhsh, "Effects of particle size and coupling agent concentration on mechanical properties of particulate-filled polymer composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 169–174, 2010, doi: 10.1177/0892705709340962.

[313] D. Siniscalco, O. Arnould, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "Monitoring temperature effects on flax cell-wall mechanical properties within a composite material using AFM," *Polym. Test.*, vol. 69, no. April, pp. 91–99, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.009.

[314] D. Gay, *Matériaux composites*, 4th ed. Hermès, Paris, 1997.

[315] Ö. P. Çetinkol *et al.*, "Structural and Chemical Characterization of Hardwood from Tree Species with Applications as Bioenergy Feedstocks," *PLoS One*, vol. 7, no. 12, p. e52820, Dec. 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0052820.

[316] A. Amiri, Z. Triplett, A. Moreira, N. Brezinka, M. Alcock, and C. A. Ulven, "Standard density measurement method development for flax fiber," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 96, pp. 196–202, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.060.

[317] L. J. Gibson, "The hierarchical structure and mechanics of plant materials," *J. R. Soc. Interface*, vol. 9, no. 76, pp. 2749–2766, Nov. 2012, doi: 10.1098/rsif.2012.0341.

[318] M.-C. Trouy-Triboulot and P. Triboulot, "Matériau bois Structure et caractéristiques," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 0–26, 2001.

[319] C. Baley, A. Kervoëlen, A. Le Duigou, C. Goudenhooft, and A. Bourmaud, "Is the low shear modulus of flax fibres an advantage for polymer reinforcement?," *Mater. Lett.*, vol. 185, pp. 534–536, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.09.067.

[320] D. D. Scida, A. Bourmaud, and C. Baley, "Influence of the scattering of flax fibres properties on flax/epoxy woven ply stiffness," *Mater. Des.*, vol. 122, pp. 136–145, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.094.

[321] Forest Products Laboratory, "Wood Handbook-Wood as an Engineering Material," 2010. [Online]. Available: papers2://publication/uuid/3258D7CF-6851-4BF4-BBCB-CD58D90BEAE1.

[322] J. C. Halpin and J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai Equations: A Review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 16, no. 5, pp. 344–352, 1976.

[323] N. Petchwattana, J. Sanetuntikul, P. Sriromreun, and B. Narupai, "Wood Plastic Composites Prepared from Biodegradable Poly(butylene succinate) and Burma Padauk Sawdust (Pterocarpus macrocarpus): Water Absorption Kinetics and Sunlight Exposure Investigations," *J. Bionic Eng.*, vol. 14, no. 4, pp. 781–790, Dec. 2017, doi: 10.1016/S1672-6529(16)60443-2.

[324] M. C. Righetti, P. Cinelli, N. Mallegni, A. Stäbler, and A. Lazzeri, "Thermal and Mechanical Properties of Biocomposites Made of Poly (3-hydroxybutyrate- co -3- hydroxyvalerate) and Potato Pulp Powder," 2019, doi: 10.3390/polym11020308.

[325] M. Deroiné *et al.*, "Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water," *Polym. Test.*, vol. 39, pp. 70–78, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.07.018.

[326] G. David, N. Gontard, and H. Angellier-Coussy, "Mitigating the Impact of Cellulose Particles on the Performance of Biopolyester-Based Composites by Gas-Phase Esterification," *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 2, p. 200, Jan. 2019, doi: 10.3390/polym11020200.

[327] M. Deroiné, "Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin," Université de Bretagne Sud, 2015.

[328] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. Alvarez, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging," *Express Polym. Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 791–808, 2014, doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.82.

[329] H. Peltola, E. Laatikainen, and P. Jetsu, "Effects of physical treatment of wood fibres on fibre morphology and biocomposite properties," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 40, no. 2, pp. 86–92, 2011, doi: 10.1179/174328911X12988622801016.

[330] M. C. Picard, A. Rodriguez-Uribe, M. Thimmanagari, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Sustainable Biocomposites from Poly(butylene succinate) and Apple Pomace: A Study on Compatibilization Performance," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 7, pp. 3775–3787, 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00591-3.

[331] R. Muthuraj, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Injection Molded Sustainable Biocomposites from Poly(butylene succinate) Bioplastic and Perennial Grass," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 11, pp. 2767–2776, 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00646.

[332] H. S. Kim, B. H. Lee, S. Lee, H. J. Kim, and J. R. Dorgan, "Enhanced interfacial adhesion, mechanical, and thermal properties of natural flour-filled biodegradable polymer bio-composites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 104, no. 1, pp. 331–338, 2011, doi: 10.1007/s10973-010-1098-9.

[333] P. Cinelli, M. Seggiani, N. Mallegni, V. Gigante, and A. Lazzeri, "Processability and Degradability of PHA-Based Composites in Terrestrial Environments," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 2, p. 284, Jan. 2019, doi: 10.3390/ijms20020284.

[334] A. Célino, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, "The hygroscopic behavior of plant fibers: a review," *Front. Chem.*, vol. 1, no. January, pp. 1–12, 2014, doi: 10.3389/fchem.2013.00043.

[335] S. H. Kim, C. M. Lee, and K. Kafle, "Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 12, pp. 2127–2141, 2013, doi: 10.1007/s11814-013-0162-0.

[336] Y. Nishiyama, P. Langan, and H. Chanzy, "Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose Iβ from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 31, pp. 9074–9082, Aug. 2002, doi: 10.1021/ja0257319.

[337] C. Wang, N. Wang, S. Liu, L. P. Choo-Simth, H. Zhang, and Z. Zhi, "Investigation of Microfibril Angle of Flax Fibers Using X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy," *J. Nat. Fibers*, vol. 17, no. 7, pp. 1001–1010, 2020, doi: 10.1080/15440478.2018.1546639.

[338] M. Müller, C. Czihak, G. Vogl, P. Fratzl, H. Schober, and C. Riekel, "Direct observation of microfibril arrangement in a single native cellulose fiber by microbeam small-angle X-ray scattering," *Macromolecules*, vol. 31, no. 12, pp. 3953–3957, 1998, doi: 10.1021/ma980004c.

[339] J. SENFT and B. BENDTSEN, "Measuring microfibrillar angles using light microscopy," *Wood Fiber Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 564–567, 1985.

[340] C.-L. Huang, "REVEALING FIBRIL ANGLE IN WOOD SECTIONS," 1994.

[341] L. Donaldson, "Microfibril Angle: Measurement, Variation and Relationships – A Review," *IAWA J.*, vol. 29, no. 4, pp. 345–386, 2008, doi: 10.1163/22941932-90000192.

[342] A. Melelli, F. Jamme, D. Legland, J. Beaugrand, and A. Bourmaud, "Microfibril angle of elementary flax fibres investigated with polarised second harmonic generation microscopy," *Ind. Crops Prod.*, vol. 156, no. July, p. 112847, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112847.

[343] S. Andersson, R. Serimaa, M. Torkkeli, T. Paakkari, P. Saranpää, and E. Pesonen, "Microfibril angle of Norway spruce [Picea abies (L.) Karst.] compression wood: Comparison of measuring techniques," *J. Wood Sci.*, vol. 46, no. 5, pp. 343–349, 2000, doi: 10.1007/BF00776394.

[344] H. Lichtenegger, M. Müller, O. Paris, C. Riekel, and P. Fratzl, "Imaging of the helical arrangement of cellulose fibrils in wood by synchrotron X-ray microdiffraction," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 6, pp. 1127–1133, 1999, doi: 10.1107/S0021889899010961.

[345] J. J. Hermans P. H. Hermans D. Vermaas A. Weidinger, "Cellulose Fibres From The X-Ray Pibre Diagram," *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas banner*, vol. 65, no. 6, pp. 427–447, 1946.

[346] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A. B. Thomsen, and K. Ståhl, "On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres," *Cellulose*, vol. 12, no. 6, pp. 563–576, 2005, doi: 10.1007/s10570-005-9001-8.

[347] T. Hatakeyama, M. Tanaka, A. Kishi, and H. Hatakeyama, "Comparison of measurement techniques for the identification of bound water restrained by polymers," *Thermochim. Acta*, vol. 532, pp. 159–163, 2012, doi: 10.1016/j.tca.2011.01.027.

[348] S. Zabler, O. Paris, I. Burgert, and P. Fratzl, "Moisture changes in the plant cell wall force cellulose crystallites to deform," *J. Struct. Biol.*, vol. 171, no. 2, pp. 133–141, 2010, doi: 10.1016/j.jsb.2010.04.013.

[349] V. Placet, A. Bouali, C. Garcin, J. Cote, and P. Perre, "Suivi par DRX des réarrangements microstructuraux induits par sollicitations mécaniques dans les fibres végétales tirées du chanvre," *20ème Congrès Français de Mécanique*, pp. 1–6, 2011.

[350] K. H. Meyer and W. Lotmar, "Sur l'élasticité de la cellulose. (Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose IV)," *Helv. Chim. Acta*, vol. 19, no. 1, pp. 68–86, 1936, doi: 10.1002/hlca.19360190110.

[351] L. R. G. Treloar, "The absorption of water by cellulose, and its dependence on applied stress," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 49, pp. 816–823, 1953.

[352] J. Keckes *et al.*, "Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. December, pp. 810–814, 2003, doi: 10.1038/nmat1019.

[353] V. Guicheret-Retel, O. Cisse, V. Placet, J. Beaugrand, M. Pernes, and M. L. Boubakar, "Creep behaviour of single hemp fibres. Part II: Influence of loading level, moisture content and moisture variation," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 2061–2072, 2015, doi: 10.1007/s10853-014-8768-0.

[354] I. Burgert, "Exploring the micromechanical design of plant cell walls," *Am. J. Bot.*, vol. 93, no. 10, pp. 1391–1401, 2006, doi: 10.3732/ajb.93.10.1391.

[355] K. Charlet and A. Béakou, "Mechanical characterization and modeling of interfacial lamella within a flax bundle," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 906–911, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.149.

[356] L. Salmén, "Micromechanical understanding of the cell-wall structure," *C. R. Biol.*, vol. 327, no. 9–10, pp. 873–880, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.crvi.2004.03.010.

[357] L. SALMEN and A. DE RUVO, "A model for the prediction of fiber elasticity," *Wood Fiber Sci.*, vol. 17, no. 3, pp. 336–350, 1985.

[358] M. Bressan, A. Blum, L. Castel, I. Trinsoutrot-Gattin, K. Laval, and C. Gangneux, "Assessment of Verticillium flax inoculum in agroecosystem soils using real-time PCR assay," *Appl. Soil Ecol.*, vol. 108, pp. 176–186, 2016, doi: 10.1016/j.apsoil.2016.07.010.

[359] ARVALIS - Institut du végétal, "La Verticilliose du lin Acquis et nouvelles perspectives pour une protection intégrée : La Verticilliose du lin causée par Verticillium dahliae," 2019.

[360] A. Blum, M. Bressan, A. Zahid, I. Trinsoutrot-Gattin, A. Driouich, and K. Laval, "Verticillium Wilt on Fiber Flax: Symptoms and Pathogen Development In Planta," *Plant Dis.*, vol. 102, no. 12, pp. 2421–2429, 2018, doi: 10.1094/PDIS-01-18-0139-RE.

[361] L. Mol, "Formation of microsclerotia of Verticillium dahliae on various crops," *Netherlands J. Agric. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 205–215, Jun. 1995, doi: 10.18174/njas.v43i2.577.

[362] S. J. Klosterman *et al.*, "Comparative genomics yields insights into niche adaptation of plant vascular wilt pathogens," *PLoS Pathog.*, vol. 7, no. 7, 2011, doi: 10.1371/journal.ppat.1002137.

[363] K. A. Yadeta and B. P. H. J. Thomma, "The xylem as battleground for plant hosts and vascular wilt pathogens," *Front. Plant Sci.*, vol. 4, no. APR, pp. 1–12, 2013, doi: 10.3389/fpls.2013.00097.

[364] M. E. Marchal, "Observations et Recherches effectuées à la Station de Phytopathologie de l'État pendant l'année 1939.pdf." pp. 1–15, 1940.

[365] E. Richely *et al.*, "Novel Insight into the Intricate Shape of Flax Fibre Lumen," pp. 1–17, 2021.

[366] A. Lefeuvre, A. Le Duigou, A. Bourmaud, A. Kervoelen, C. Morvan, and C. Baley, "Analysis of the role of the main constitutive polysaccharides in the flax fibre mechanical behaviour," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 76, pp. 1039–1048, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.07.062.

DOCTORAT BRETAGNE LOIRE SCIENCES POUR L'INGENIEUR

Université Bretagne Sud

Titre : Contribution à l'étude multi-échelle des fibres élémentaires de lin et du xylème pour un usage comme renfort de matériaux composites

Mots clés : Biocomposites, anas de lin, fibres de lin, caractérisation multi-échelle, propriétés mécaniques

Résumé : Issu d'une agriculture française, le lin a de véritables atouts pour une utilisation comme renfort de matériaux composites, tel que les excellentes propriétés mécaniques spécifiques de ses fibres (tissu de soutien) et de nombreux co-produits dont les anas (tissu de conduction). Les anas représentent plus de 50 % de la biomasse produite suite au teillage dont la diversification de ses utilisations est une réelle problématique pour les teilleurs. L'approfondissement des connaissances sur les anas de lin est l'objet d'une première partie du manuscrit, depuis leur origine comme tissu du xylème au sein des tiges de lin et jusqu'au renforcement de matériaux composites. Une étude microstructurale et des propriétés mécaniques des cellules du xylème de lin est menée, accompagnée de la caractérisation (granulométrique, biochimique, etc.) des anas suite à différents modes de broyage et comparativement à des poussières issues du teillage.

Les propriétés mécaniques des composites injectés subséquemment réalisés sont ensuite analysées. Les conséquences des étapes de mise en œuvre sur la granulométrie des anas, la nature des co-produits ou encore des matrices thermoplastiques sont étudiées dans l'objectif de comprendre les mécanismes de renforcement des anas de lin.

En deuxième partie, deux verrous sont analysés à l'échelle de la fibre unitaire : l'impact des conditions hygroscopiques sur l'organisation interne des microfibrilles de cellulose lors d'essais de traction, évalué par des mesures de diffraction de rayons X (synchrotron Soleil) ; puis les conséquences d'une maladie vasculaire, la verticilliose, sont étudiées sur les propriétés mécaniques des fibres et des parois végétales de lin.

Title: Contribution to the multi-scale study of elementary flax fibres and xylem for composite material reinforcement

Keywords: Biocomposite, flax shives, flax fibres, multi-scale characterisation, mechanical properties

Abstract: Coming from a local production in France, flax has genuine attributes for its use in composite materials, in particular due to the excellent specific mechanical properties of its fibres and to the numerous co-products resulting from its culture. Flax shives make up more than 50% of the produced biomass following flax scutching, and the diversification in its uses is an important issue for scutching companies. A better understanding of flax shives from its origin as the stem's xylem tissue to its use as composite reinforcement is the topic of this research.

A microstructural and mechanical property analysis of the xylem cell walls is carried out, followed by the characterization of flax shives after different fragmentation methods in comparison with other co-products of the flax scutching process, dusts.

The mechanical properties of the injection moulded composites reinforced with the various considered materials are then studied. The consequences of the processing steps on the flax shives granulometry are investigated, as well as the nature of the co-products or of the thermoplastic matrix used. The main goal is a better understanding of the reinforcing mechanisms of flax shives in injection moulded composites.

At the scale of elementary fibres, two important bottlenecks are tackled. The consequences of various hygroscopic conditions on the internal organisation of cellulose microfibrils during tensile test are studied by X-ray diffraction from Soleil synchrotron. Finally, the effects of a vascular disease caused by the ***Verticillium dahliae*** fungi is investigated on the mechanical properties of both cell walls and flax elementary fibres.