



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des faisceaux de fibres de lin : analyse des relations morphologie-comportement mécanique-ultrastructure

Komlavi Gogoli

► **To cite this version:**

Komlavi Gogoli. Contribution à l'étude des faisceaux de fibres de lin : analyse des relations morphologie-comportement mécanique-ultrastructure. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMC217 . tel-03789637

**HAL Id: tel-03789637**

**<https://theses.hal.science/tel-03789637>**

Submitted on 27 Sep 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **MECANIQUE DES SOLIDES, GENIE MECANIQUE, PRODUCTIQUE,  
TRANSPORT ET GENIE CIVIL**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Contribution à l'étude des faisceaux de fibres de lin : analyse des relations morphologie-comportement mécanique-ultrastructure**

Présentée et soutenue par  
**KOMLAVI GOGOLI**

**Thèse soutenue le 10/06/2022  
devant le jury composé de**

MME KARINE CHARLET	Maître de conférences HDR, UNIVERSITE CLERMONT FERRAND 1 AUVERGNE	Rapporteur du jury
M. VINCENT PLACET	Ingénieur de recherche, Université de Franche-Comté	Rapporteur du jury
MME MARIE-ANGE BUENO	Professeur des universités, Université de Haute-Alsace	Membre du jury
M. LUCA LUTTEROTTI	Professeur, TRENTO UNIVERSITA DEGLI STUDI	Membre du jury
M. YOSHIHARU NISHIYAMA	Directeur de recherche, Université Grenoble Alpes	Membre du jury
MME NOËLLE BILLON	Professeur des universités, ECOLE DES MINES DE PARIS	Président du jury
M. CHRISTOPHE POILANE	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
MME MAGALI MORALES	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par CHRISTOPHE POILANE (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)) et MAGALI MORALES (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen))**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE









# Remerciements

Pour ne pas faire de cet exercice de remerciement un manuscrit avant l'heure, j'essaierai d'être le plus succinct et sincère possible.

D'abord, mes remerciements iront, d'une part, aux rapporteurs de mon manuscrit, Madame Karine CHARLET et Monsieur Vincent PLACET, et, d'autre part, à Mesdames Noëlle BILLON et Marie-Ange BUENO, aux Messieurs LUCA LUTTEROTTI et Yoshiharu NISHIYAMA, pour avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements à Christophe POILANE et Magali MORALES, mes directeurs de thèse, et à Florian GEHRING, mon encadrant, pour leur soutien scientifique et humain durant ces années de travail.

Que ce soit à Alençon ou à Caen, merci à tous les membres de l'équipe PM2E du laboratoire CIMAP que j'ai côtoyés au quotidien, pour leur disponibilité et leurs différentes suggestions.

Sur un aspect plus technique, pour être franc, il est impossible pour moi de ne pas remercier Messieurs Daniel CHATEIGNER et Olivier PEREZ du laboratoire CRISMAT (CNRS UMR 6508, Université de Caen) et Monsieur Grégory STOCLET du laboratoire UMET (CNRS UMR 8207, Université de Lille), tant leurs différentes expertises et interventions techniques m'ont été d'une aide précieuse à des moments critiques.

D'une manière générale, que tous les humains qui ont contribué de près ou de loin (espace et temps confondus) à la réussite de cette thèse trouvent ici ma profonde gratitude.



Celui qui veut s'aventurer sur le chemin de la sagesse doit connaître la vérité primordiale :  
« *Contrairement au ventre, lorsque le cerveau est vide, il n'envoie pas de signal. Pire, plus il est vide, plus il te donnera l'impression d'être plein.* ».

*Datamanciens* (Roman de science-fiction à paraître au second semestre 2022)





# Sommaire

<b>Notations</b>	<b>11</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>1 Étude Bibliographique</b>	<b>17</b>
1.1 Généralités sur les fibres naturelles . . . . .	17
1.1.1 Classification des fibres naturelles . . . . .	17
1.1.2 Intérêt de l'utilisation des fibres végétales . . . . .	18
1.1.3 Historique, production et domaine d'application des fibres naturelles . . . . .	20
1.2 Architecture des fibres de lin . . . . .	21
1.2.1 Structure multi-échelle de la fibre de lin . . . . .	21
1.2.2 Structure des fibres unitaires de lin . . . . .	24
1.2.3 Composition biochimique de la fibre unitaire de lin . . . . .	27
1.2.4 Interaction et rôle des constituants de la fibre . . . . .	33
1.3 Dimensions et morphologie des faisceaux de fibres de lin . . . . .	34
1.3.1 Morphologie des faisceaux de fibres et arrangement des fibres unitaires . . . . .	34
1.3.2 Mesure des dimensions de la section transversale des faisceaux de fibres . . . . .	37
1.4 Comportement et propriétés mécaniques des fibres de lin . . . . .	42
1.4.1 Comportement mécanique des faisceaux de fibres et des fibres unitaires . . . . .	42
1.4.2 Propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin . . . . .	47
1.4.3 Comportement mécanique et dimensions de la lamelle mitoyenne . . . . .	49
1.5 Caractérisation de l'ultrastructure des fibres par DRX . . . . .	50
1.5.1 Mesure de l'angle d'inclinaison des microfibrilles par diffraction des rayons X . . . . .	51
1.5.2 Obtention des autres propriétés de la cellulose par diffraction des rayons X . . . . .	56
1.6 Conclusion . . . . .	58
<b>2 Analyse morphologique des faisceaux de fibres</b>	<b>59</b>
2.1 Introduction . . . . .	59
2.2 Matériau et méthode . . . . .	60
2.2.1 Matériau . . . . .	60
2.2.2 Méthode . . . . .	60
2.3 Résultat de l'analyse morphologique . . . . .	66
2.3.1 Axes des faisceaux de fibres de lin . . . . .	66
2.3.2 Section transversale des faisceaux de fibres de lin . . . . .	71
2.3.3 Ellipticité de la section transversale des faisceaux de fibres . . . . .	74

2.3.4	Corrélation entre la dimension des axes et la section elliptique moyenne . . . . .	76
2.3.5	Comparaison entre la section elliptique moyenne et la section circulaire moyenne	78
2.3.6	Rotation de la section transversale le long du faisceau de fibres . . . . .	79
2.3.7	Reconstruction 3D du contour extérieur des faisceaux de fibres . . . . .	83
2.3.8	Calcul de la section équivalente des faisceaux de fibres de lin . . . . .	86
2.4	Conclusion . . . . .	89
<b>3</b>	<b>Comportement mécanique des faisceaux de fibres</b>	<b>91</b>
3.1	Introduction . . . . .	91
3.2	Comportement statique en traction . . . . .	92
3.2.1	Méthode et matériel . . . . .	92
3.2.2	Types de comportement observés . . . . .	95
3.2.3	Comportement <i>in situ</i> des faisceaux de fibres de lin du début de l'essai jusqu'à rupture . . . . .	98
3.2.4	Propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin . . . . .	112
3.2.5	Analyse de la rupture des faisceaux de fibres par le formalisme de Weibull . . . .	119
3.3	Comportement viscoélastique en relaxation . . . . .	123
3.3.1	Méthode et matériel . . . . .	124
3.3.2	Évolution de la contrainte de relaxation en fonction du temps . . . . .	125
3.3.3	Calcul du taux de relaxation et du temps de stabilisation de l'ultrastructure . . .	127
3.3.4	Vérification d'une contrainte limite de stabilisation à l'infini . . . . .	130
3.3.5	Modélisation de la relaxation des faisceaux de fibres de lin . . . . .	131
3.4	Conclusion . . . . .	137
<b>4</b>	<b>Analyse de l'ultrastructure des fibres par DRX</b>	<b>139</b>
4.1	Introduction . . . . .	139
4.2	Matériel et méthodes . . . . .	140
4.2.1	Principe de la diffraction des rayons X . . . . .	140
4.2.2	Matériel utilisé . . . . .	142
4.2.3	Analyse combinée texture/structure/microstructure . . . . .	147
4.2.4	Méthode de Rietveld . . . . .	159
4.2.5	Calibration de l'instrument de mesure . . . . .	163
4.3	Résultats des mesures . . . . .	165
4.3.1	Résultats des mesures de diffraction de la Série 1 . . . . .	165
4.3.2	Conversion des images de diffraction en diffractogramme ( $2\theta, I(2\theta)$ ) . . . . .	165
4.3.3	Présence d'un anneau de Debye sur les images de diffraction de la Série 1 . . . .	169
4.3.4	Résultats des mesures de diffraction de la Série 2 . . . . .	173

4.4	Ultrastructure des échantillons non déformés . . . . .	175
4.4.1	Diffractogrammes expérimentaux et simulés . . . . .	175
4.4.2	Structure, microstructure et texture des échantillons non déformés . . . . .	176
4.4.3	Angle d'inclinaison des microfibrilles de cellulose . . . . .	192
4.5	Ultrastructure des échantillons sous traction . . . . .	198
4.5.1	Évolution de la texture des faisceaux de fibres de lin . . . . .	199
4.5.2	Évolution de la microstructure des faisceaux de fibres de lin . . . . .	204
4.5.3	Évolution de la cristallinité des faisceaux de fibres de lin . . . . .	206
4.6	Conclusion . . . . .	207
<b>5</b>	<b>Réflexions sur le comportement non-linéaire</b>	<b>209</b>
5.1	Introduction . . . . .	209
5.2	Principaux résultats sur l'évolution de l'ultrastructure . . . . .	209
5.3	Proposition d'un scénario pour expliquer le comportement . . . . .	209
5.4	Conclusion . . . . .	214
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>217</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>221</b>
	<b>Annexe</b>	<b>242</b>
<b>A</b>	<b>Histogrammes de répartition de l'AMF</b>	<b>243</b>



# Notations

$hkl$	: Indices de Miller, entiers premiers entre eux
$(hkl)$	: Plan cristallographique d'indices $hkl$
$\{hkl\}$	: Famille de plans cristallographiques $hkl$
$[hkl]$	: Direction cristallographique d'indices $hkl$
$[hkl]^*$	: Direction cristallographique $hkl$ réciproque
$\langle hkl \rangle$	: Ensemble de toutes les directions équivalentes à $[hkl]$ par symétrie
$\langle hkl \rangle^*$	: Ensemble de toutes les directions équivalentes à $[hkl]^*$ par symétrie
$K_A$	: Repère lié à l'échantillon
$K_B$	: Repère lié aux cristallites
$\alpha_c, \beta_c, \gamma_c$	: Angles d'Euler
$\chi$	: Angle polaire dans l'espace du diffractomètre
$\varphi$	: Angle azimutal dans l'espace du diffractomètre
$\vartheta_y$	: Angle polaire dans l'espace des figures de pôles
$\varphi_y$	: Angle azimutal dans l'espace des figures de pôles
$\theta$	: Angle de Bragg
$f(g)$	: Fonction de Distribution des Orientations Cristallines ( <i>FDOC</i> )
$P_{hkl}(\eta, \phi)$	: Distribution de densité d'orientation
AMF	: Angle Micro-Fibrillaire



# Introduction générale

Face aux défis écologiques de notre époque, on assiste à un accroissement de l'utilisation de matières premières d'origines végétales dans différents secteurs industriels. Cette utilisation s'inscrit dans une stratégie globale de réduction des impacts environnementaux causés par l'avènement et le renforcement de l'ère industrielle. En effet, comme elles sont biodégradables, renouvelables et naturellement abondantes, ces ressources végétales offrent de véritables alternatives aux fibres d'origines pétrochimiques dont l'empreinte écologique est assez conséquente. De plus, les fibres végétales telles que le lin, le chanvre, ou le sisal, pour ne citer que celles-là, présentent de remarquables propriétés mécaniques spécifiques les rendant très compétitives vis-à-vis de certains matériaux synthétiques comme les fibres de verre. Dans ce contexte général de réduction du coût écologique des processus industriels, les fibres végétales sont donc appelées, dans les années à venir, à devenir des matières premières de premier plan pour la conception de matériaux composites biosourcés. Pour l'instant, les secteurs les plus touchés par l'utilisation de ces fibres sont l'automobile, les transports, le bâtiment, les sports et le loisir.

Cependant, une grande variabilité des propriétés des fibres végétales a été constatée. Ceci limite, pour l'instant, leur utilisation massive pour la conception de pièces industrielles. Aussi, contrairement aux fibres de verre, les fibres végétales telles que le lin et le chanvre présentent un comportement mécanique non-linéaire. Pour expliquer cette variabilité des propriétés et ce comportement mécanique complexe, la morphologie, la composition biochimique et l'organisation ultrastructurale des fibres unitaires ou des faisceaux de fibres, sont régulièrement évoquées. Par conséquent, une compréhension poussée de chacun de ces paramètres est nécessaire pour expliquer le comportement mécanique macroscopique des fibres végétales telles que le lin. La nécessité d'élucider les problématiques liées à l'utilisation des fibres végétales ouvre ainsi de nouveaux axes de recherche pour le monde académique.

Le plus souvent, les renforts en fibre végétale utilisés pour concevoir les matériaux composites sont des faisceaux de fibres (fibre technique) parce qu'une individualisation parfaite des fibres est difficile à obtenir. Cependant dans la littérature, les faisceaux de fibres sont moins



étudiés que les fibres unitaires. Il s'avère donc nécessaire d'approfondir les recherches sur les faisceaux de fibres afin d'avoir une meilleure connaissance de leur morphologie et de leur comportement mécanique. Une telle démarche vise à augmenter le degré de connaissance du faisceau de fibres et *in fine* aidera à mieux maîtriser la conception des composites biosourcés. Dans cette optique, l'objectif de cette thèse est de contribuer à une meilleure connaissance des relations pouvant exister d'une part entre la morphologie des faisceaux de fibres de lin et leur comportement mécanique et, d'autre part, entre l'ultrastructure du lin et le comportement mécanique. Ainsi, dans une première partie, il s'agira d'étudier la morphologie et le comportement mécanique des faisceaux de fibres, afin de déterminer l'influence que pourrait avoir la morphologie sur le comportement mécanique. Dans une seconde partie, l'ultrastructure du lin a été caractérisée par diffraction des rayons X pour obtenir des informations permettant d'expliquer le comportement mécanique non-linéaire des fibres de lin. Pour atteindre ce second objectif, nous avons utilisé – pour la première fois sur des fibres de lin – la technique d'analyse combinée, permettant d'accéder simultanément à la texture/structure/microstructure de ces fibres par diffraction des rayons X en transmission. Ces travaux de thèse se sont déroulés sur les deux sites du laboratoire CIMAP situés à Alençon et Caen.

Les travaux ainsi réalisés dans cette thèse et synthétisés dans ce manuscrit s'articulent autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique. Il décrit l'organisation générale des fibres végétales, la morphologie des faisceaux de fibre de lin et met un accent particulier sur l'ultrastructure des fibres unitaires du lin. Il propose un panorama des différentes techniques utilisées pour caractériser la morphologie des faisceaux de fibres de lin et résume aussi les différentes hypothèses avancées pour expliquer le comportement mécanique non-linéaire des fibres végétales. Enfin, nous y avons présenté les propriétés mécaniques des faisceaux de fibres et les différents résultats provenant de la caractérisation des fibres végétales, en particulier le lin, par diffraction des rayons X.

Dans le deuxième chapitre, consacré à l'analyse morphologique des faisceaux de fibres de lin, nous exposons d'abord la méthode utilisée pour étudier la morphologie. Puis, nous montrons que les caractéristiques géométriques des faisceaux de fibres, telles que l'aire et la forme de la section transversale, sont très dispersées d'un échantillon à l'autre, même le long des échantillons. Cette dispersion sera notamment caractérisée par des lois statistiques. Concernant particulièrement la forme géométrique de la section transversale, la non-circularité de la section transversale des faisceaux de fibres sera discutée. Enfin, des reconstructions 3D de la morphologie extérieure des faisceaux de fibres sont réalisées pour mettre en évidence l'hétérogénéité longitudinale de la section transversale.

Le troisième chapitre traite du comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin. Après avoir décrit le matériel et les méthodes de caractérisation des échantillons, les résultats des essais de traction seront explicités et les types de comportement observés seront détaillés. Des essais de traction filmés ont permis d'analyser et de corrélérer les images du comportement *in situ* des faisceaux de fibres avec les allures des courbes de traction. Une analyse statistique des propriétés mécaniques obtenues sera aussi présentée et suivie par la présentation des corrélations entre les propriétés mécaniques et les paramètres morphologiques. Nous terminerons ce chapitre par les essais de relaxation mécaniques effectués sur les faisceaux de fibres et qui serviront, d'une part à anticiper les mesures de diffraction aux rayons X et, d'autre part, à étudier le comportement à long terme des faisceaux de fibres.

Dans le quatrième chapitre, il sera question de la caractérisation de l'ultrastructure du lin par diffraction des rayons X. Les moyens techniques utilisés à cet effet seront décrits et les principes de l'analyse combinée utilisée pour exploiter les mesures de diffraction seront expliqués. Ensuite, les résultats des caractérisations de la texture, de l'AMF, de la taille et de la forme des cristallites de cellulose seront présentés et discutés. Par la suite, les mesures de diffraction seront combinées à des essais de traction pour observer l'évolution sous chargement mécanique de ces paramètres. Ceci permettra de caractériser les réarrangements qui s'opèrent dans l'ultrastructure d'une fibre de lin sous traction et qui pourront être reliés au comportement mécanique macroscopique.

Dans le cinquième chapitre, sur la base des résultats de la caractérisation de l'ultrastructure par diffraction des rayons X et de quelques travaux de la littérature, nous proposons un scénario pour expliquer le comportement mécanique non-linéaire des fibres de lin.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion présentant les principaux résultats de nos travaux de thèse. Ensuite, des perspectives qui en découlent seront explicitées afin d'orienter les futures recherches sur le sujet.



# Chapitre 1

## Étude Bibliographique

Ce chapitre consacré à l'étude bibliographique commencera par une présentation générale des fibres végétales, et plus particulièrement la fibre de lin. Ensuite, il sera proposé successivement l'état de l'art sur l'organisation morphologique des faisceaux de fibres de lin, leur comportement mécanique et la caractérisation de l'ultrastructure des fibres végétales, spécialement le lin, par diffraction des rayons X. Enfin, ce travail bibliographique permettra de clarifier le positionnement de notre sujet de recherche par rapport à l'état de l'art.

### 1.1 Généralités sur les fibres naturelles

#### 1.1.1 Classification des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont généralement classées en trois grandes catégories : les fibres animales, les fibres végétales et les fibres minérales (Figure 1.1). Les fibres végétales sont extraites de diverses parties des plantes (Figure 1.1). Elles étaient déjà abondamment utilisées dans bien des domaines, notamment le textile, avant l'augmentation de la demande en matériaux biosourcés. Les fibres animales quant à elles proviennent soit de la laine ou du poil de certains animaux, soit des sécrétions des arthropodes ou des vers à soie. Même si elles sont biodégradables et possèdent d'excellentes propriétés à rupture, il est difficile d'en assurer une production suffisante pour satisfaire les besoins d'un marché mondial en plein essor. Enfin, les fibres minérales sont considérées naturelles lorsqu'elles sont directement issues des roches (amiante). Les fibres minérales synthétiques produites à partir de minéraux, comme la fibre de verre, ne peuvent pas être considérées comme naturelles. Dans les années 1980-1990, l'amiante a été beaucoup utilisée, mais depuis cette période son utilisation est fortement interdite dans de nombreux pays à cause

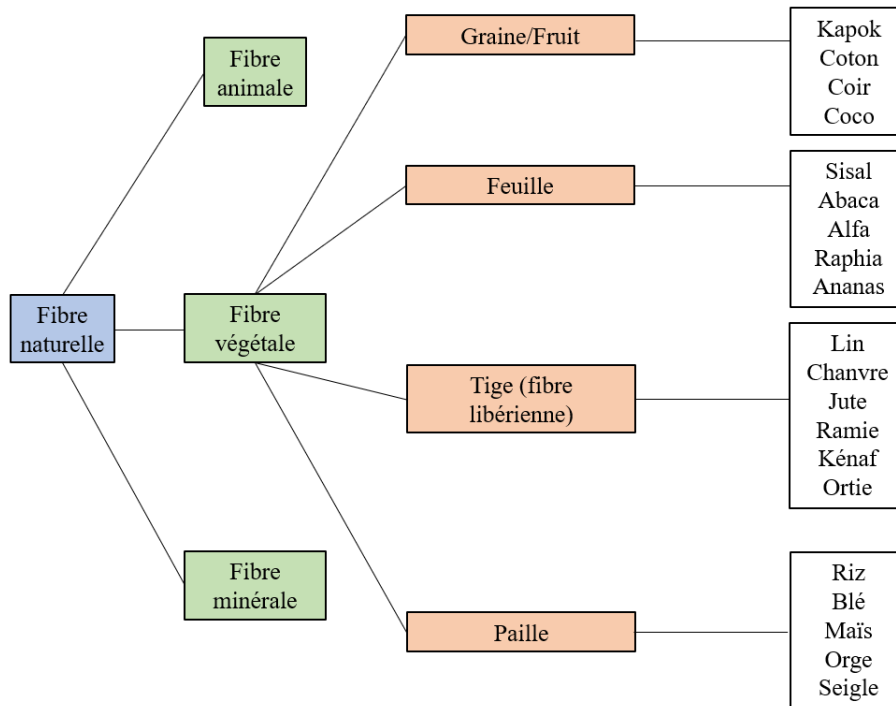


FIG. 1.1 – Classification simplifiée des fibres végétales, adapté de [21].

de ses effets cancérigènes.

### 1.1.2 Intérêt de l'utilisation des fibres végétales

Ces dernières années, les enjeux climatiques ont conduit les gouvernements à adopter des résolutions pour orienter l'économie mondiale vers une économie plus écologique. Des moyens de production plus respectueux de la nature et allant dans le sens d'un développement durable sont fortement recommandés par divers protocoles (Kyoto, 1997) et accords internationaux (Paris, 2015). En effet, actuellement, les fibres synthétiques occupent la majeure partie des fibres utilisées dans l'industrie. Par exemple, 87 % des composites mis sur le marché sont renforcés par des fibres de verre [224, 187]. Or, la production de ces fibres est hautement énergivore et demande l'utilisation de produits polluants (solvants et autres produits chimiques). La fabrication des fibres synthétiques à partir de ressources non renouvelables, et souvent pétrochimiques, est également responsable de la génération de déchets et de la pollution de l'air et de l'atmosphère.

Toutes ces raisons militent en faveur de l'utilisation de matériaux biosourcés afin de diminuer l'impact environnemental des processus industriels dans la fabrication des composites. Les

fibres végétales se révèlent alors être une alternative sérieuse aux fibres synthétiques. En effet, les fibres végétales sont biodégradables, renouvelables et possèdent une plus faible densité. De plus, elles possèdent des rigidités spécifiques au moins équivalentes à celles des fibres de verre [145]. À cela, il faut ajouter que comme leur culture dépend essentiellement du climat, ces fibres végétales sont naturellement abondantes et peuvent être produites localement si possible. C'est le contraire pour les fibres synthétiques, dont la chaîne de production implique le transport des matières premières et des produits finis sur de longues distances. Par ailleurs, par rapport aux fibres synthétiques, l'utilisation des fibres végétales peut occasionner un gain économique conséquent, puisque leur production nécessite une faible consommation d'énergie. À titre de comparaison, il a été révélé que les fibres de verre (densité de 2,6) coûtent environ 2,0 \$ par kilogramme alors que les fibres de lin plus légères (densité de 1,5) coûtent entre 0,5 et 1,5 \$ par kilogramme [175].

Ainsi, la compatibilité écologique, le faible coût de production et des propriétés spécifiques compétitives font des fibres naturelles une alternative crédible à l'utilisation des fibres d'origine synthétique pour certaines applications. Toutefois, ces fibres ne possèdent pas que des avantages. Elles présentent aussi des inconvénients qui limitent pour l'instant leur utilisation massive dans les domaines autres que le textile. La principale difficulté rencontrée est la grande variabilité de leurs propriétés mécaniques par rapport aux fibres synthétiques. En effet, la croissance de ces plantes implique une grande variabilité de leurs propriétés mécaniques selon les conditions météorologiques et la qualité des sols, alors que les fibres synthétiques possèdent des propriétés qui peuvent être maîtrisées par leur production industrielle. Outre les influences phénotypiques, les propriétés mécaniques des fibres végétales dépendent aussi bien sûr de leur composition biochimique, de leur morphologie ou de leur organisation ultrastructurale. En plus de cette variabilité des propriétés mécaniques, d'autres inconvénients peuvent être cités :

- par rapport aux fibres de verre, la durée de vie des fibres végétales est impactée par la vulnérabilité due à leur biodégradabilité,
- l'apparition d'endommagements éventuels lors des récoltes et traitements mécanisés post-récoltes,
- les propriétés mécaniques des fibres végétales sont dépendantes de l'hygrométrie.

Parmi les fibres végétales, celles extraites des tiges, notamment le lin, présentent les meilleures propriétés mécaniques. D'un point de vue évolutif, ceci est dû au fait que ces fibres jouent un rôle de soutien de la plante lors de sa croissance et adaptent leur morphologie afin de mieux résister aux agressions extérieures [44]. Elles acquièrent ainsi une rigidité élevée. Le compor-

tement mécanique de ces fibres suscite donc un intérêt particulier de la part des scientifiques et des industriels du domaine.

### 1.1.3 Historique, production et domaine d'application des fibres naturelles

Historiquement, la production et l'utilisation des fibres naturelles ne datent pas d'aujourd'hui. Elles sont utilisées depuis l'Antiquité. C'est notamment le cas de la paille que les Anciens Égyptiens utilisaient pour renforcer les constructions argileuses [1, 201]. Le lin, comme d'autres fibres végétales, a toujours servi à fabriquer des objets usuels comme les vêtements ou des objets plus techniques comme les cordes et les cordages [170]. Il a même été retrouvé du lin vieux de 30 000 ans [141]. C'est avec l'avènement de l'ère industrielle que les fibres synthétiques ont progressivement remplacé les fibres naturelles. Dans le textile, surtout aux lendemains de la guerre de 1939-1945, les polymères comme le nylon se sont progressivement substitués aux fibres naturelles pour la production des vêtements. Aussi, on a assisté à partir de 1940 à une utilisation grandissante des composites polymères renforcés par des fibres de verre ou par des fibres de carbone dans le secteur automobile [35, 253]. Cependant, dans les années 1990, l'utilisation des fibres naturelles dans les processus industriels a pris un nouvel essor. Depuis, les fibres végétales bénéficient d'une émulation des communautés scientifiques et industrielles pour des applications techniques.

À l'échelle mondiale, la production mondiale de fibres végétales hors coton (produit essentiellement pour l'industrie du textile) et bois (produit essentiellement pour l'industrie du papier et du carton) est dominée par la production de fibres de jute (Figure 1.2). Les fibres de bambou et de coco suivent respectivement. Géographiquement, l'Europe cultive essentiellement le lin et le chanvre, l'Afrique et l'Amérique le sisal et l'Asie cultive le jute, le bambou et la fibre de coco.

Concernant le lin en particulier, la France en est le premier producteur mondial (Figure 1.3). Les domaines les plus avancés dans l'utilisation de ces fibres sont l'automobile, le transport [247], les sports et le loisir. Dans le transport et le bâtiment, la faible densité des fibres végétales est un avantage pour la construction de structures légères. Elles y sont aussi très prisées pour leur excellente capacité de résistance thermique et d'absorption phonique. Dans d'autres secteurs comme l'emballage, c'est plutôt leur biodégradabilité qui suscite l'intérêt.

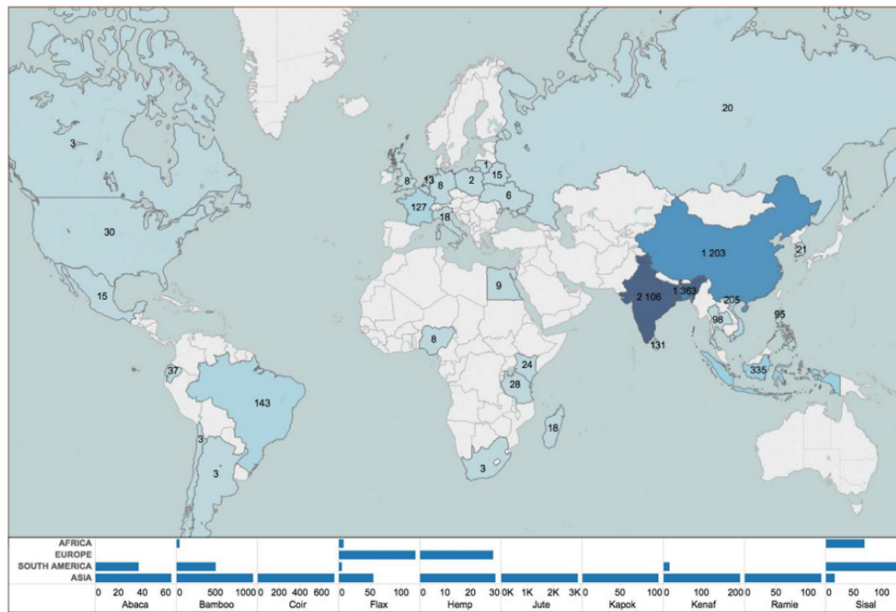


FIG. 1.2 – Production des fibres végétales hors coton et bois (FAO, 2012, 2015 ; SANECO, 2014).

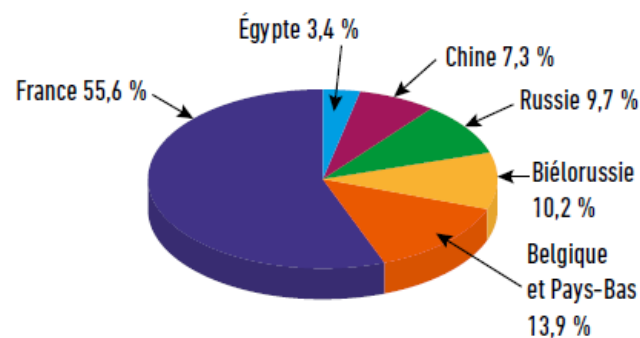


FIG. 1.3 – Pays producteurs de lin textile (répartition en %, année 2018) [246].

## 1.2 Architecture des fibres de lin

### 1.2.1 Structure multi-échelle de la fibre de lin

À l'échelle de la tige comme à celle de la fibre unitaire, le lin possède une structure multi-échelle (Figure 1.4). Quatre niveaux peuvent aisément être identifiés. En fonction de l'information susceptible d'être relevée, ces niveaux peuvent être nommés : échelle macroscopique,



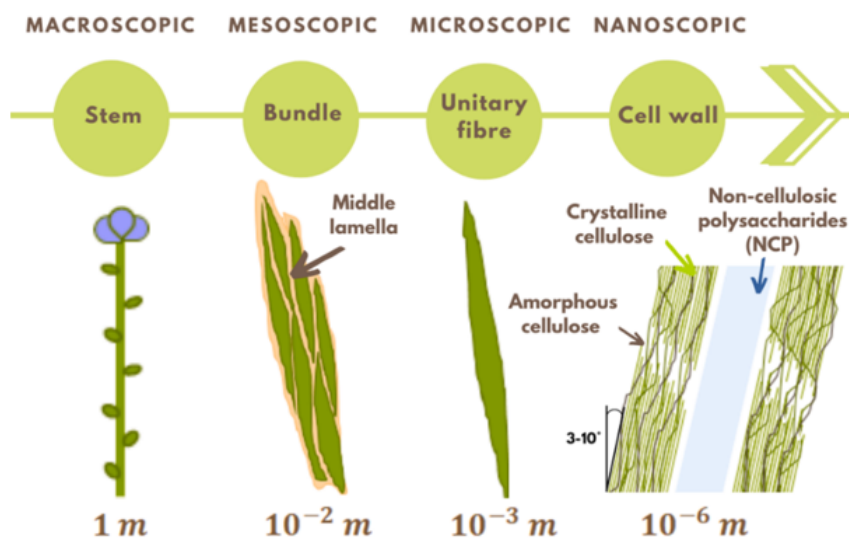


FIG. 1.4 – Schéma de la structure multi-échelle de la fibre de lin [204]. Notons que sur ce schéma (échelle nanoscopique), l'angle d'hélice des microfibrilles du lin est inversé.

échelle mésoscopique, échelle microscopique, échelle nanoscopique.

- **L'échelle macroscopique** : Il s'agit de la tige de la plante. En fin de croissance, elle mesure entre 80 et 120 cm de haut pour un diamètre d'environ 2 mm. Elle est organisée en une succession de couches concentriques (Figure 1.5).

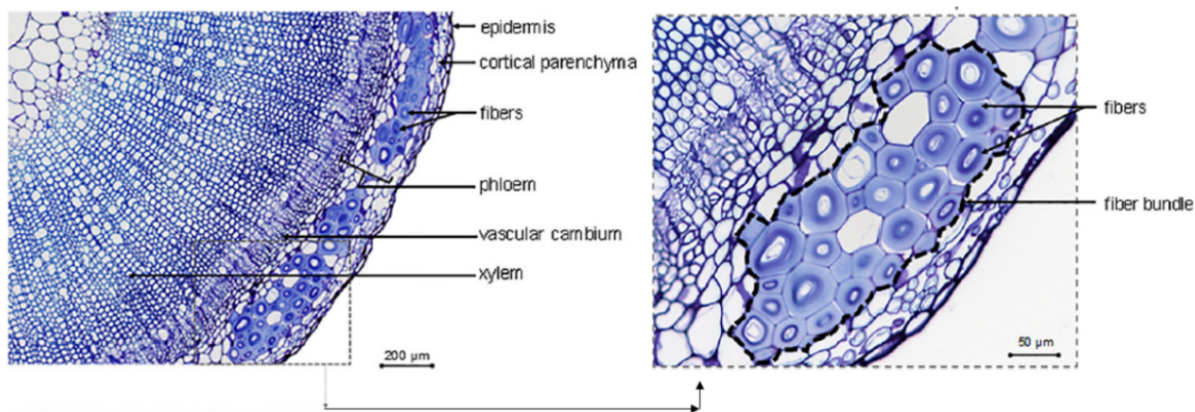


FIG. 1.5 – Description des tissus et cellules identifiables sur la coupe transversale de la partie inférieure d'une tige de lin en croissance, colorée au bleu de toluidine [115].

- **L'échelle mésoscopique** : Les faisceaux de fibres. Longs de plusieurs dizaines de centimètre et situés dans le phloème, en périphérie de la tige, les faisceaux de fibres sont des regroupements de 10 à 40 fibres unitaires [59]. Le nombre de faisceaux de fibres dans une section transversale de tige varie selon la variété et le stade de maturité de la plante au moment de la récolte [20].
- **L'échelle microscopique** : Les fibres unitaires ou élémentaires. Pour former les faisceaux de fibres, elles sont liées ensemble par un ciment de polymères amorphes [169, 115], appelé lamelle mitoyenne. Biologiquement parlant, les fibres unitaires sont des cellules. Elles possèdent une section transversale polygonale. Cette forme serait adoptée par les fibres afin de maximiser le nombre de fibres unitaires dans le volume de la tige [39]. En effet, par analogie avec les nids d'abeilles, il y a une meilleure organisation des fibres unitaires si les sections transversales sont polygonales que si elles sont circulaires.
- **L'échelle nanoscopique** : Il s'agit de l'échelle de la paroi de la fibre unitaire organisée en plusieurs couches. Selon les couches, on y trouve des microfibrilles de cellulose enroulées en hélice autour de l'axe longitudinal dans une matrice de polymères amorphes : les hémicelluloses, les pectines et les lignines (Figure 1.6).

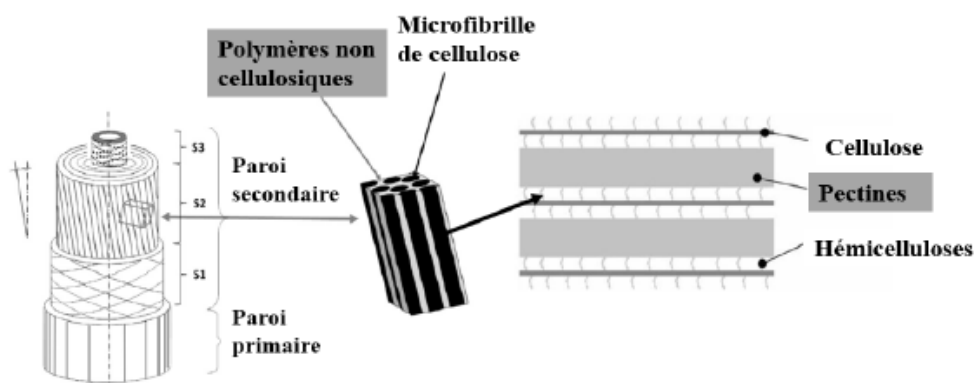


FIG. 1.6 – Structure des parois de la fibre unitaire de lin, adapté de [158].

La caractérisation mécanique et l'analyse morphologique proposées dans cette thèse se feront à l'échelle mésoscopique des faisceaux de fibres de lin ; et la diffraction aux rayons X aura pour objectif la caractérisation à l'échelle nanoscopique mais sera appliquée sur des faisceaux de fibres de lin. Or, le faisceau de fibres étant une agglomération de fibres unitaires, nous ne pouvons présenter le faisceau de fibres sans au préalable décrire les fibres unitaires. Pour cette

raison, l'ultrastructure – l'échelle nanoscopique donc – de la fibre unitaire seront successivement présentées avant l'état de l'art sur les faisceaux de fibres.

## 1.2.2 Structure des fibres unitaires de lin

### 1.2.2.1 Description générale

Matériau multicouches, la fibre unitaire de lin possède une forme tubulaire polygonale (Figure 1.7a) de 5 à 7 côtés [124, 103, 58]. Elle mesure entre 6 et 80 mm de longueur avec un diamètre

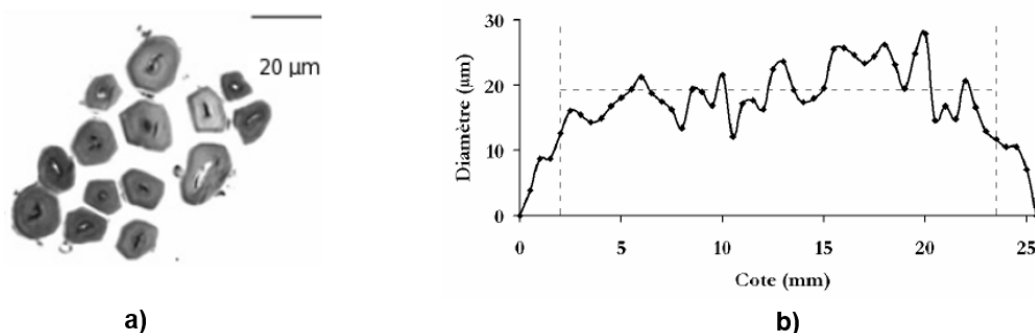


FIG. 1.7 – a) Sections de fibres unitaires de lin [58]; b) Évolution longitudinale du diamètre d'une fibre unitaire [58].

apparent généralement compris entre 12 et 26 µm [58, 43]. Ces données font de la fibre de lin l'une des fibres végétales les plus longues et les plus fines à la fois, elle bénéficie ainsi de l'un des facteurs de forme les plus favorables pour le secteur des composites. La fibre unitaire est aussi marquée par une forte hétérogénéité du diamètre apparent sur sa longueur (Figure 1.7b).

La section transversale de la fibre de lin est munie d'un canal circulaire ou elliptique (Figure 1.8), appelé lumen, dont la section représente en moyenne 0,5 à 10,3 % de la section totale [61, 62, 14, 205]. Il contient, pendant la phase de croissance, le cytoplasme et le noyau cellulaire qui disparaissent lorsque la fibre arrive à maturité. Il permet également la circulation de l'eau pendant la croissance de la fibre. Sa taille révélerait la qualité et le degré de maturité de la fibre [142, 48].

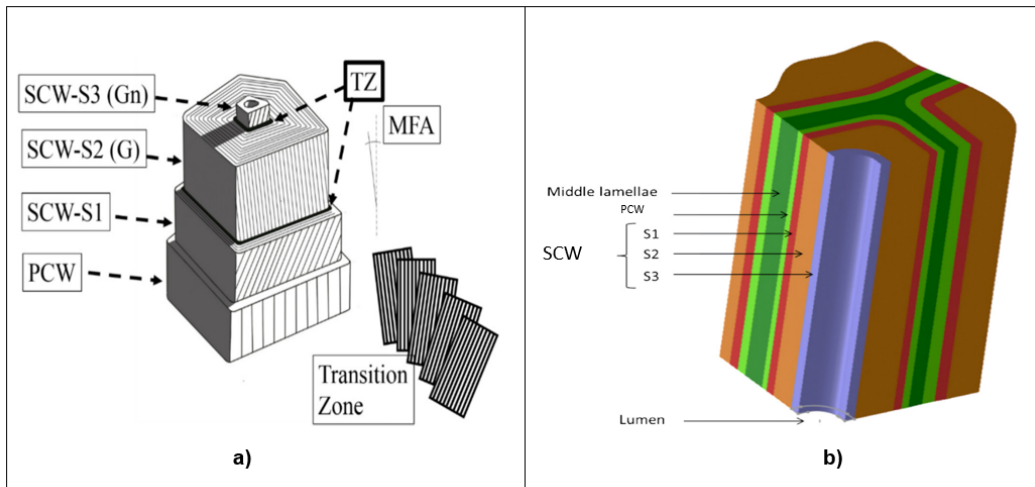


FIG. 1.8 – a) Dessin schématique d'une fibre unitaire de lin, PCW = paroi primaire, SCW = paroi secondaire à trois couches  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , TZ = zone de transition entre  $S_1 - S_2$  et  $S_2 - S_3$  [23]; b) Dessin schématique de la structure multicouche du lin à l'intersection de 3 fibres unitaires de lin, adapté de [147].

### 1.2.2.2 Les parois de la fibre unitaire de lin

Généralement, la fibre de lin est considérée comme un assemblage de deux parois concentriques. De l'extérieur vers l'intérieur, il s'agit de la paroi primaire et de la paroi secondaire.

- **La paroi primaire** est la paroi externe. Possédant une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$  [25, 208, 66, 112, 167], elle est élastique et possède de nombreuses porosités. Ces deux caractéristiques ont pour rôle de lui permettre d'accompagner l'augmentation de taille des fibres lors de l'élongation des cellules durant la croissance [19]. Elle est principalement constituée de pectines [49] liées d'une part entre elles par des liaisons ioniques et d'autre part avec les hémicelluloses par des liaisons covalentes [68]. En plus des pectines et des hémicelluloses, quelques microfibrilles de cellulose y sont disposées sans orientation privilégiée formant ainsi un réseau [179] qui permet à la fibre de résister à sa propre pression interne [55, 6]. Lorsque les fibres unitaires sont réunies en faisceaux de fibres, c'est cette paroi qui est en contact directe avec la lamelle mitoyenne.
- **La paroi secondaire** est la paroi interne. Elle possède une épaisseur d'environ 8 à 10  $\mu\text{m}$  et est constituée de trois couches concentriques. De l'extérieur vers l'intérieur, on distingue : la couche  $S_1$  d'épaisseur comprise entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$ , la couche  $S_2$  – nommée dans certaines études  $G$  – d'épaisseur comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  et la couche  $S_3$  – nommée dans certaines études  $G_n$  – d'épaisseur comprise entre 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  [208, 66, 112, 167].

La couche  $S_2$  dont l'épaisseur représente de 70 à 80 % de la fibre unitaire est considérée comme responsable en grande partie du comportement mécanique de la fibre. Dans cette couche  $S_2$ , les microfibrilles sont orientées en S-twist alors qu'elles sont orientées en Z-twist dans la couche  $S_1$  [209]. Entre ces couches, il existe des zones de transition (entre  $S_1$  et  $S_2$  et entre  $S_2$  et  $S_3$ ) où les microfibrilles restent dans des plans parallèles et changent progressivement d'orientation [211] (Figure 1.8).

D'un point de vue mécanique, en adoptant un modèle très simpliste, la paroi  $S_2$  peut être considérée comme un micro-composite dans lequel la matrice (pectines) est renforcée par des microfibrilles de cellulose, l'interface étant assurée par les hémicelluloses. Ces microfibrilles de cellulose sont disposées en hélice autour de l'axe de la fibre suivant un angle appelé Angle Micro-Fibrillaire (AMF) compris entre 3 et 10° [172, 46, 243]. Cet AMF est beaucoup plus élevé et plus dispersé dans les couches  $S_1$  et  $S_3$  (entre 30 et 70°) [211].

Concernant le nombre de couches de la fibre unitaire, d'autres études suggèrent que la disposition pariétale n'est pas si simple. En effet, la couche  $S_3$  posséderait une organisation plus complexe que ne le montre le schéma classique de la Figure 1.6 [231]. La couche  $S_3$  comporterait un nombre de sous-couches (3 à 4) plus important comme schématisé à la Figure 1.9a.

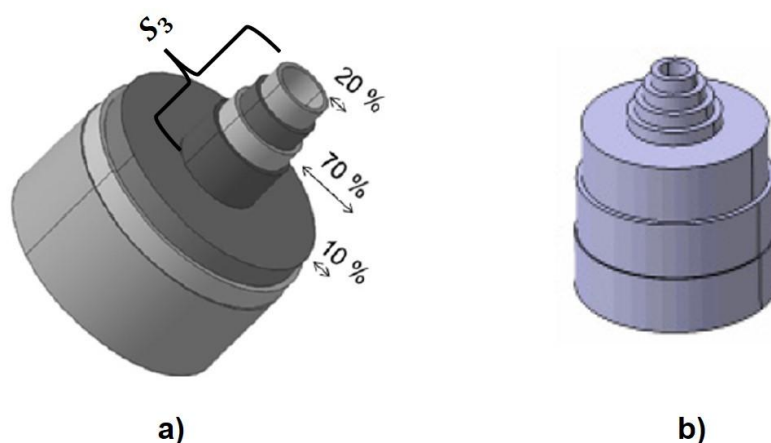


FIG. 1.9 – a) Organisation de la paroi secondaire proposée après des observations au MET [231]. Mise en évidence des couches  $S_1$ ,  $S_2$ , et  $S_3$  et des sous-couches de la couche  $S_3$ ; b) Organisation de la paroi secondaire d'une fibre de lin proposée après des observations au FIB [58].

Déjà, Charlet [58], après des observations au FIB (Focused Ion Beam : microscope à faisceau d'ions focalisés), avait proposé un modèle d'organisation plus complexe de la fibre unitaire.

Selon son étude, une fibre de lin est constituée avant tout d'une couche extérieure d'épaisseur approximative 0,6  $\mu\text{m}$ . Ensuite, de l'extérieur vers l'intérieur, on rencontre une couche intermédiaire uniforme et après, une couche interne de 3 à 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette dernière serait ensuite composée de 4 sous-couches concentriques dont les épaisseurs sont égales et séparées par des interfaces bien marquées.

Toutefois, la revue bibliographique de l'ultrastructure des fibres de lin effectuée par Richely *et al.* [204] montre que les résultats des récents travaux [208, 66, 112, 167] convergent vers le modèle classique à deux parois concentriques (4 couches). Ce modèle est donc considéré à l'heure actuelle comme étant le mieux adapté pour décrire l'organisation pariétale des fibres unitaires de lin.

### 1.2.3 Composition biochimique de la fibre unitaire de lin

La paroi cellulaire du lin contient une grande quantité de cellulose et des polymères non-cellulosiques : les hémicelluloses, les pectines et les lignines. Alors que la cellulose est semi-cristalline, les polymères non-cellulosiques sont amorphes et présentent un faible degré de ramification [114]. La composition biochimique du lin a fait l'objet de plusieurs études. En étudiant divers travaux qui se sont penchés sur la détermination des proportions des différents composants du lin par diverses méthodes, Richely *et al.* [204] ont établi des valeurs moyennes de la composition biochimique des différentes parois de la fibre unitaire du lin (Tableau 1.1). Le Tableau 1.1 donne aussi les valeurs moyennes des tailles des différentes parois.

TAB. 1.1 – Composition biochimique moyenne et taille moyenne des parois de la fibre unitaire de lin [204].

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Épaisseur relative (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose et pectines (%)	Lignine (%)	Autres*
Lamelle mitoyenne	0,4	5	0	58	38	4
Paroi primaire	0,2	2,5	10	50	35	5
Paroi secondaire	7,4	92,5	78	12	1	9
Total	8	100	72,4	15,3	3,7	8,7

\*Autres = cire, protéines, minéraux, composés phénoliques

Plusieurs raisons peuvent expliquer la différence de composition entre les diverses études. Entre autres, on peut citer : la difficulté à isoler les constituants en quantité suffisante pour des analyses fiables, le biais introduit par la différence entre les méthodes utilisées, et enfin les caractéristiques du lin étudié (variété, conditions de croissance, niveau de maturité, qualité du rouissage), etc.

### 1.2.3.1 La cellulose

La cellulose est le principal constituant des structures végétales et représente 60 à 80 % de la masse d'une fibre de lin (Tableau 1.1). L'essentiel de la cellulose se trouve dans la paroi secondaire (Tableau 1.1) et le reste dans la paroi primaire. C'est un homopolymère linéaire non ramifié composé d'unités de D-anhydroglucopyranose dont le monomère a pour formule  $C_6H_{10}O_5$  (cellobiose) (Figure 1.10). Ces monomères sont reliés entre eux par des liaisons  $\beta - 1,4$  gluco-

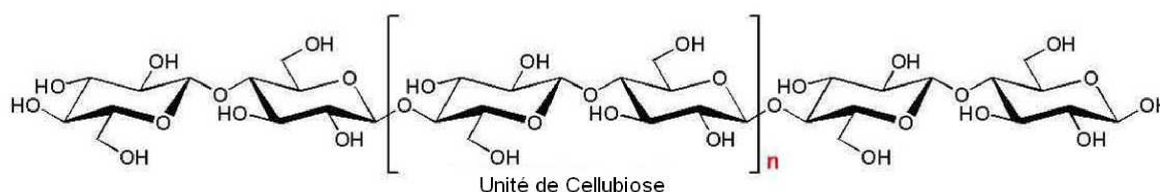


FIG. 1.10 – Structure moléculaire de la cellulose.

sidiques qui sont des liaisons chimiques covalentes entre un groupe réducteur (hydroxyle) et un groupement acide (hydrogène libre). Chaque unité de cellulose contient trois groupes fonctionnels hydroxyles : un hydroxyle primaire et deux hydroxyles secondaires. Son degré de polymérisation est d'environ 8000 [236, 110].

Il existe quatre formes allomorphes pour la cellulose : les celluloses I, II, III et IV qui possèdent chacune des mailles cristallographiques différentes. La forme native, la cellulose I est présente dans les fibres végétales telles que le lin. Elle est composée de deux formes cristallines distinctes, la cellulose  $I_\alpha$  et la cellulose  $I_\beta$ . D'après [17] et [129], la cellulose  $I_\beta$  représente 75 % de la cellulose des fibres végétales et la cellulose  $I_\alpha$  en représente 25 %. La cellulose  $I_\alpha$  et la cellulose  $I_\beta$  possèdent respectivement une structure triclinique (Figure 1.11a) à une chaîne et monoclinique à deux chaînes (Figure 1.11b) [180, 181]. Les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau 1.2.

TAB. 1.2 – Paramètres de maille des celluloses  $I_\alpha$  et  $I_\beta$  [180, 181].

Types	Dimensions (Å)			Angles (°)		
	a	b	c	a	b	c
Cellulose $I_\alpha$	10,40	6,717	5,962	80,37	118,08	114,80
Cellulose $I_\beta$	7,784	8,201	10,38	90	90	96,5

La cellulose du lin est semi-cristalline avec un taux de cristallinité d'environ 60 à 65 % [149, 95]. Comme toutes les autres caractéristiques des fibres végétales, le taux de cristallinité

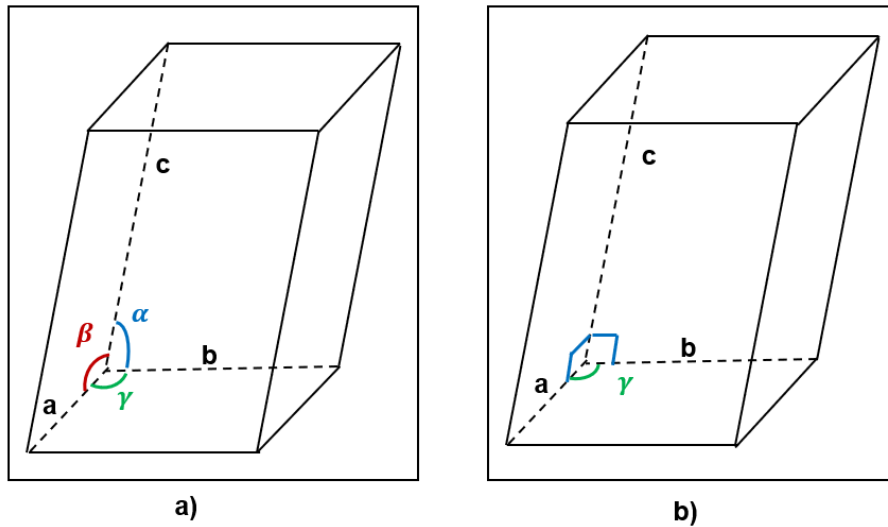


FIG. 1.11 – a) Maille triclinique ; b) Maille monoclinique.

est fonction au moins de la variété étudiée et des conditions de croissance de la plante. Sa valeur théorique dépend en plus de la méthode de détermination. Cette forte cristallinité de la cellulose associée à la disposition hélicoïdale, surtout dans la couche  $S_2$  de la paroi secondaire, font du lin l'une des fibres végétales les plus rigides.

Dans les parois, grâce à des liaisons intermoléculaires de type hydrogène, des chaînes voisines de cellulose s'agglomèrent entre elles pour former des microfibrilles de cellulose. La cohésion entre les microfibrilles est alors obtenue d'une part par des interactions hydrogène entre la cellulose et les polymères non-cellulosiques [199, 87, 98], et d'autre part grâce aux liaisons entre les hémicelluloses et les pectines matricielles [111]. Au niveau des microfibrilles, la semi-cristallinité se traduit par une alternance entre les zones amorphes moins ordonnées et moins denses [73, 220] et les zones cristallines plus ordonnées (Figure 1.12). Ces zones amorphes sont

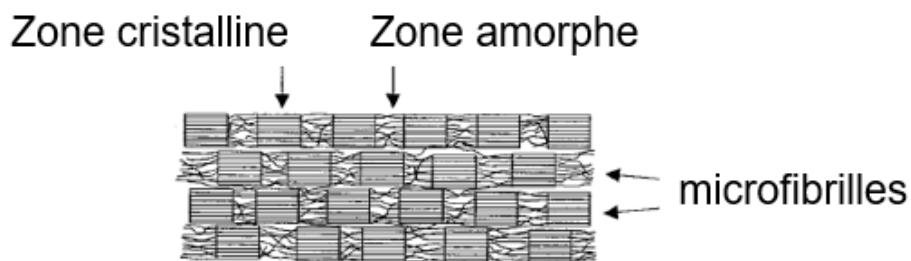


FIG. 1.12 – Succession des zones amorphes et des zones cristallines de la cellulose [90].



très hydrophiles à cause de la présence de liaisons hydrogènes entre les chaînes qui peuvent créer des liaisons avec les molécules d'eau. Ainsi, la teneur en eau de la fibre peut avoir une influence significative sur les propriétés mécaniques de la fibre unitaire [116].

Longitudinalement, les microfibrilles s'enroulent en hélice autour de l'axe longitudinal suivant un angle qui dépend de la paroi (Figure 1.6). Ces microfibrilles ont une dimension latérale de quelques nanomètres. La synthèse bibliographique du Tableau 1.3 montre la variabilité de cette dimension selon diverses études. Ces différences proviennent de la définition qu'en donnent les auteurs et des techniques de caractérisation utilisées.

TAB. 1.3 – Synthèse bibliographique du diamètre des microfibrilles.

Taille des microfibrilles (nm)	Référence
1-4	[176]
3-4	[100, 58]
10-15	[94]
10-30	[90]

Cependant, des études récentes [254, 47] ont mis en évidence l'existence d'une troisième forme de cellulose intermédiaire, entre la phase cristalline et la phase amorphe. Il s'agit de la cellulose paracristalline, qui présente un degré d'ordre intermédiaire entre celui de la phase amorphe et celui de la phase cristalline. L'existence de cette couche paracristalline à la surface des cristallites de cellulose pourrait expliquer pourquoi par diffraction des rayons X les microfibrilles apparaissent moins larges que lorsqu'elles sont observées par microscopie [199]. La résonance magnétique nucléaire utilisée pour étudier l'évolution de l'ultrastructure des fibres de lin durant le rouissage a permis de proposer une représentation schématique des microfibrilles du lin organisée en agrégats de 16 microfibrilles (Figure 1.13) [47].

Des simulations numériques [139] permettent aussi d'illustrer le degré d'ordre de ces différentes phases de la cellulose (Figure 1.14).

Enfin, les travaux de Duchemin *et al.* [87] basés sur la diffraction des rayons X et la résonance magnétique nucléaire ont révélé que l'interface où les composants non-cellulosiques adhèrent aux surfaces des cristallites de cellulose présente un degré d'ordre élevé puisqu'elle contient des chaînes de cellulose de surface paracristallines plus orientées que la cellulose complètement amorphe [87]. Cette couche paracristalline expliquerait la forte adhérence entre les cristallites de cellulose, les hémicelluloses et les pectines dans les fibres de lin.

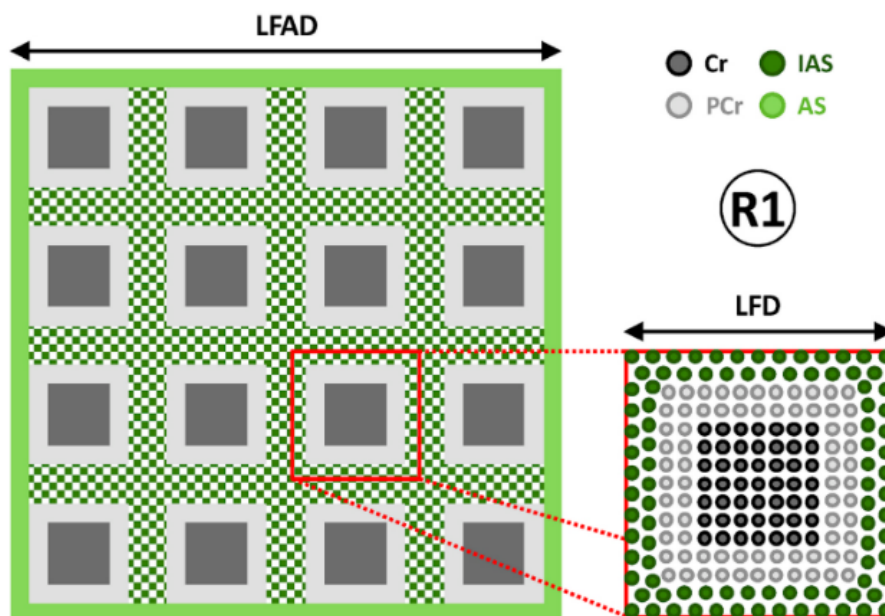


FIG. 1.13 – Représentation schématique de la structure des microfibrilles élémentaires de la cellulose du lin. Cr: cellulose cristalline, PCr: cellulose paracristalline, IAS: surface inaccessible, AS: surface accessible, LFD: dimension latérale des fibrilles et LFAD: dimension latérale des agrégats de fibrilles [47].

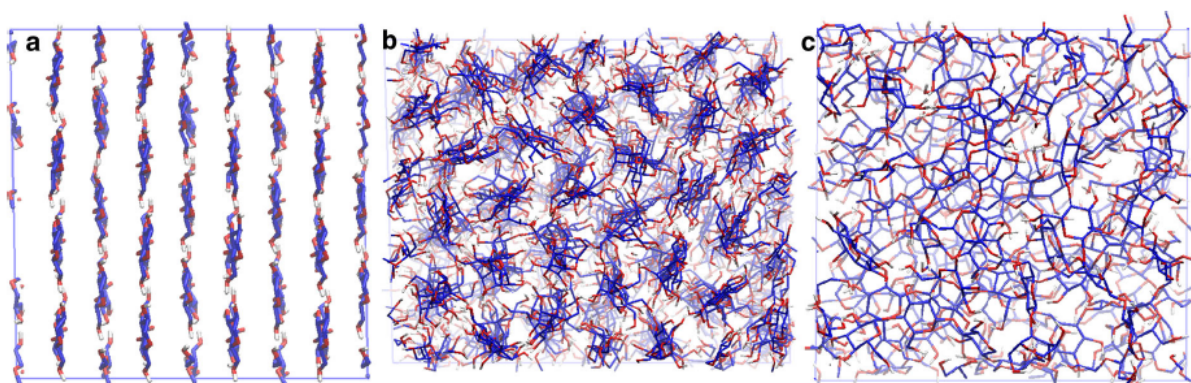


FIG. 1.14 – Structure atomistique et boîte de simulation de la cellulose : a) Cristalline; b) Paracristalline et c) Amorphe [139].

### 1.2.3.2 Les hémicelluloses

Constituant le plus important après la cellulose, les hémicelluloses sont des polymères non linéaires amorphes à chaînes principales courtes et ramifiées. Plus précisément, ce sont des polymères de la famille des glucides constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons osidiques appelées polysaccharides. Les principaux oses des hémicelluloses de la fibre de lin

sont le xylane (majoritaire dans la paroi secondaire), le xyloglucane et le glucomannane (majoritaires dans la paroi primaire) [169]. Elles possèdent un degré de polymérisation compris entre 100 et 800 [37].

Les hémicelluloses sont très hydrophiles [53] et sont les principales responsables de la sorption d'eau dans les fibres [184, 186]. Elles se lient fortement aux chaînes de cellulose par des liaisons hydrogènes [9], jouant ainsi le rôle d'interface entre la pectine amorphe et les microfibrilles de cellulose. Étant très hydrophile, la rigidité des hémicelluloses dépend de la teneur en eau de la fibre. En conséquence leur module d'élasticité d'environ 8 GPa peut chuter rapidement lorsque la teneur en eau de la fibre augmente [69, 71, 218].

### 1.2.3.3 Les pectines

Les pectines sont constituées de divers polysaccharides tels que les rhamnogalacturonanes, les homogalacturonanes, majoritaires dans la lamelle mitoyenne et la paroi primaire, et les galactanes, présents dans la paroi secondaire [169, 25, 107]. Elles sont composées d'une chaîne principale sur laquelle viennent se brancher des chaînes secondaires latérales [30, 53]. Dans les lamelles mitoyennes, elles forment des complexes avec les ions calcium et jouent un rôle important dans la cohésion du faisceau de fibres. Aux seins des parois, elles jouent un rôle de ciment entre les différentes phases notamment les microfibrilles de cellulose et les hémicelluloses [8, 169].

### 1.2.3.4 Les lignines

Polymère amorphe, la lignine possède une structure tridimensionnelle composée de groupement phényles. Présente en faible proportion dans le lin, elle apparaît surtout à la fin de la croissance des fibres. On la retrouve majoritairement dans la lamelle mitoyenne [113], la paroi primaire et en très faible proportion dans la paroi secondaire. Par ailleurs, le taux de lignine dépend du degré de maturité de la tige, une lignification de la tige et des fibres, en fin de croissance, a été démontrée [5, 72]. Elle contribuerait au caractère hydrophobe de la fibre de lin [184].

### 1.2.3.5 L'eau et les cires

Dans les conditions ambiantes (environ 50 % d'humidité relative), l'eau contenue dans une fibre de lin représente environ 8 à 10 % de sa masse [30, 133]. Ce pourcentage peut varier ensuite en fonction de l'évolution de la température et de l'hygrométrie et influencer les propriétés mécaniques de la fibre [229, 53]. L'eau absorbée par la fibre peut se lier aux groupes hydroxyles

des pectines [25]. Par conséquent, on la retrouve aussi bien à la surface de la fibre à cause des pectines de la lamelle mitoyenne, qu'à l'intérieur de la fibre, à cause de la matrice pectique des parois. Notons aussi qu'il existe une faible proportion de cires dans la fibre unitaire qui se présente sous forme d'agrégats d'acides gras saturés, d'esters aliphatiques et de cétones [78].

### 1.2.4 Interaction et rôle des constituants de la fibre

Pour le modèle classique utilisé, la plupart des études considèrent que dans la couche  $S_2$ , les pectines jouent le rôle de matrice tandis que les hémicelluloses servent d'interface entre la matrice et les microfibrilles de cellulose. Mais à la lumière de récentes études, dans la couche  $S_2$ , les rôles de l'hémicellulose et des pectines ne sont pas aussi différenciés. D'après Lefeuvre *et al.* [147], une partie de la pectine joue aussi le rôle d'interface. Par conséquent, en désignant l'ensemble (pectines + hémicelluloses) par le terme « polysaccharides non-cellulosique », on distingue dans la fibre de lin les polysaccharides structurants (hémicellulose + pectines jouant le rôle d'interface) et les polysaccharides matriciels (pectines jouant le rôle de matrice) (Figure 1.15). Selon les auteurs, les pectines de la matrice contribuent davantage à la résistance à la

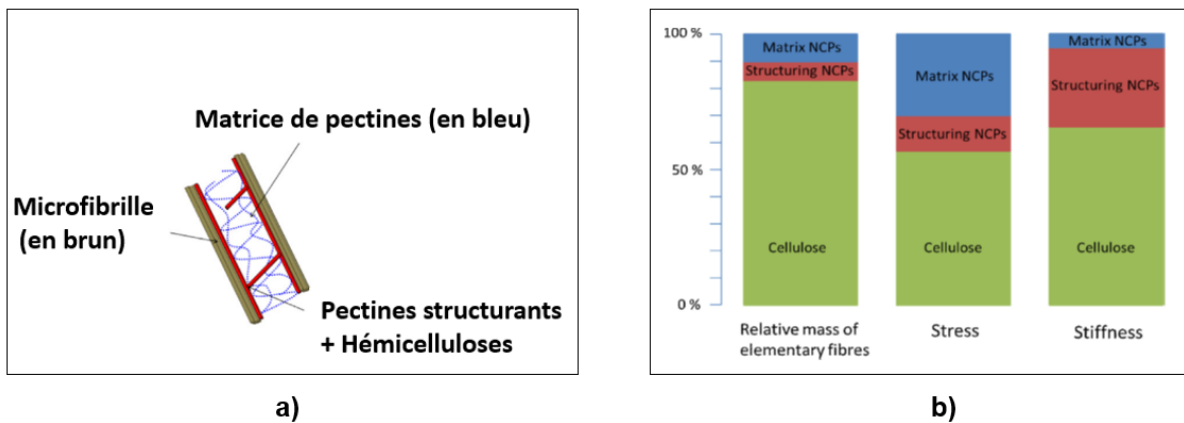


FIG. 1.15 – a) Arrangement et rôle des polymères dans la fibre de lin; b) Distribution et contribution de chaque polymère au comportement mécanique de la fibre unitaire de lin, adapté de [147].

traction et les polysaccharides structurants contribuent plus à la rigidité.

### 1.3 Dimensions et morphologie des faisceaux de fibres de lin

Durant la croissance de la tige, les fibres unitaires s'agglomèrent entre elles pour former des faisceaux de fibres dans le phloème, en périphérie de la tige. Dans cette partie, nous présenterons donc l'état de l'art sur l'échelle mésoscopique du lin, celle des faisceaux de fibres.

#### 1.3.1 Morphologie des faisceaux de fibres et arrangement des fibres unitaires

Long d'une centaine de millimètres, un faisceau de fibres de lin est une agglomération de fibres unitaires de longueurs différentes et réparties de manières discontinues. Maintenus ensemble par un groupe de tissus qui forment l'écorce, ils permettent à la tige d'être rigide et de résister aux agressions de l'environnement (vents, orages etc.).

Durant la croissance de la plante, le développement de feuilles le long de la tige provoque la présence de discontinuités sur les faisceaux de fibres correspondant aux points d'implantations des feuilles. Ces discontinuités sont les renflements que l'on observe sur certains faisceaux de fibres. On les appelle zone d'abscission (point L sur la Figure 1.16). Elles naissent après la

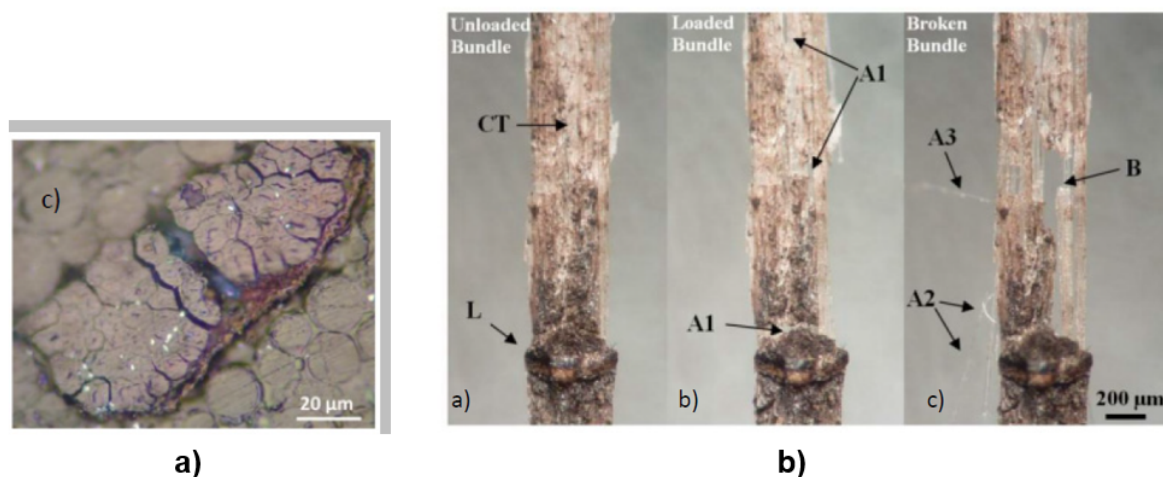


FIG. 1.16 – a) Section de faisceaux de fibres, mise en évidence de l'écorce [214]; b) Mode de rupture d'un groupe de faisceaux de fibres de lin prélevé à proximité du point d'implantation d'une feuille : CT : écorce et L : renflement [28].

chute des feuilles suite à laquelle la plante sécrète une forte dose de subérine pour cicatriser la

blessure. Ce sont ces points de sécrétion qui deviennent des discontinuités où s'amorcent des fissures lorsque le faisceau de fibres est sollicité en tension [28] (Figure 1.16).

L'emplacement des feuilles sur la tige détermine en partie la longueur des faisceaux de fibres. En effet, les débuts et fins de faisceaux de fibres correspondent généralement aux implantations des feuilles qui sont réparties de manière quasi régulière sur la tige. La position des feuilles est déterminée par le rapport entre le nombre  $x$  de tours autour de la tige et le nombre  $y$  de feuilles qu'il faut remonter pour retrouver une feuille à la verticale de la première. Nommé fraction phyllotaxique, ce rapport est de  $3/8$  pour les tiges de lin. Cette configuration donne un angle de divergence entre feuilles successives de  $135^\circ$ , une valeur très proche de l'angle d'or qui est d'environ  $137^\circ$  (Figure 1.17). Théoriquement, cette disposition des feuilles implique

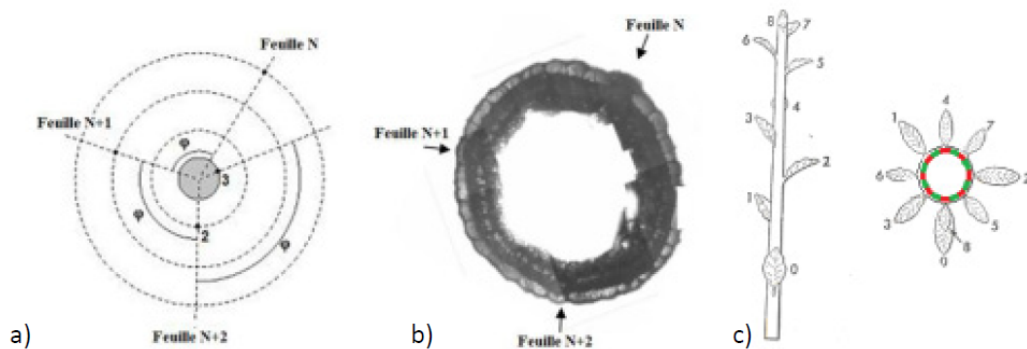


FIG. 1.17 – a) Angle d'or; b) Angle des feuilles sur la tige de lin et c) Phyllotaxie d'une tige de lin, mise en évidence de deux populations de faisceaux de fibres dont les longueurs sont différentes: faisceaux de fibres courts (rouge) et faisceaux de fibres théoriquement continus (vert) [26].

l'existence des faisceaux de fibres courts (en rouge) et des faisceaux de fibres continus sur toute la longueur de la tige (en vert) (Figure 1.17c).

Dans une section transversale de faisceau de fibres, on compte dix à quarante fibres unitaires reliées entre elles par la lamelle mitoyenne (Figure 1.18). Ce nombre est fonction de la maturité atteinte par la plante lors de sa récolte ou de la variété [137]. L'étude de trois variétés de lin a abouti à un nombre moyen de  $29 \pm 5$  faisceaux de fibres par section transversale de tige [58]. Longitudinalement, les fibres unitaires d'un faisceau de fibres ne sont pas parfaitement parallèles et se chevauchent entre elles afin d'optimiser la cohésion du faisceau de fibres. Ce chevauchement des fibres unitaires et l'inégalité de leurs longueurs a comme conséquence une irrégularité de la forme et de la taille de la section transversale du faisceau de fibres résultant, d'autant plus que les fibres unitaires, elles-mêmes, possèdent une morphologie hétérogène (Figure 1.19).

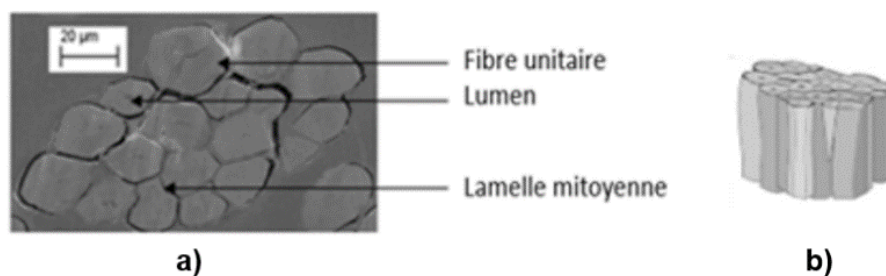


FIG. 1.18 – a) Section transversale de faisceau de fibres vue au microscope optique [230]; b) Schématisation d'un faisceau de fibres sur une courte longueur où toutes les fibres unitaires sont continues [28].

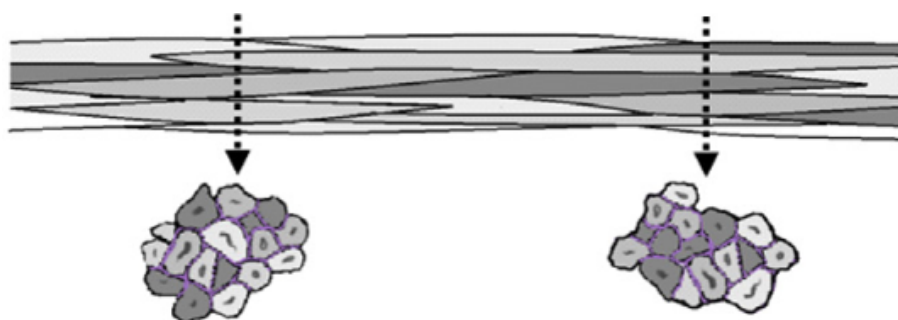


FIG. 1.19 – Disposition des fibres de fibres dans deux sections transversales d'un faisceau de fibres de lin [28].

Du fait de cette discontinuité des fibres unitaires sur la longueur du faisceau de fibres, des fibres unitaires peuvent disparaître d'une section transversale à l'autre. Par exemple, sur les micrographies optiques de deux sections de faisceaux de fibres distantes de 500 µm, la disparition de deux fibres unitaires (indiquées par les flèches blanches) est identifiable (Figure 1.20a) [58]. Selon le plan d'observation, le même faisceau de fibres peut donc présenter une section différente avec des disparitions (Figure 1.20a) ou des détachements de fibres unitaires (Figure 1.20b).

Lors de la préparation du lin, les faisceaux de fibres sont séparés par la décomposition partielle de la paroi cellulaire, induite par des bactéries (rouissage) et des processus mécaniques (peignage, teillage) jusqu'à obtenir éventuellement les fibres unitaires.

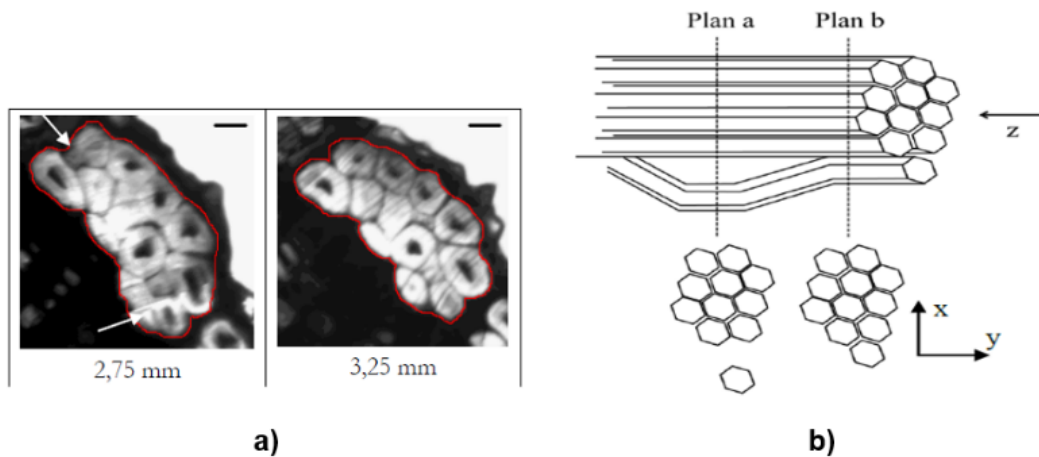


FIG. 1.20 – a) Micrographies optiques deux sections de faisceaux de fibres distantes de  $500\ \mu\text{m}$ ; les fibres qui disparaissent dans la section suivante sont indiquées par les flèches blanches (la barre représente  $20\ \mu\text{m}$ ) [58]; b) Illustration de l'irrégularité de la section transversale du faisceau de fibres à cause d'un détachement de fibre unitaire [158].

### 1.3.2 Mesure des dimensions de la section transversale des faisceaux de fibres

Pour la mesure des dimensions de la section transversale ou l'étude de la morphologie des fibres végétales, il n'existe pas de technique standardisée. Différentes techniques ou méthodes sont utilisées par les auteurs : la microscopie optique [58, 128, 251], la microscopie électronique à balayage ou à transmission [233, 58], le balayage laser automatisé [121, 102], la diffraction de Fraunhofer [212], la tomographie à rayons X [74], ou la modélisation mathématique combinée à des données expérimentales [119]. Toutes ces techniques ont été utilisées pour l'étude de la morphologie des fibres unitaires ou des faisceaux de fibres. Les études décrites ci-après ont été réalisées sur des faisceaux de fibres.

#### 1.3.2.1 Reconstruction numérique après observation au microscope optique à transmission

La reconstruction numérique après observation au microscope optique à transmission a été utilisée pour étudier la taille de la section transversale de treize faisceaux de fibres de lin réparties en deux groupes [58]. Les coupes ont été réalisées sur des tiges de lin et des photographies du phloème sont prises sur toute la périphérie de la tige. Il en résulte une section comprise entre  $(6262 \pm 1285)\ \mu\text{m}^2$  et  $(18\ 306 \pm 2347)\ \mu\text{m}^2$  et le nombre de fibres unitaires par échantillon varie



de  $11 \pm 2$  à  $62 \pm 8$ . La surface moyenne des faisceaux de fibres diminue légèrement en se rapprochant du sommet de la tige (Figure 1.21b). L'évolution de la section de cinq faisceaux sur

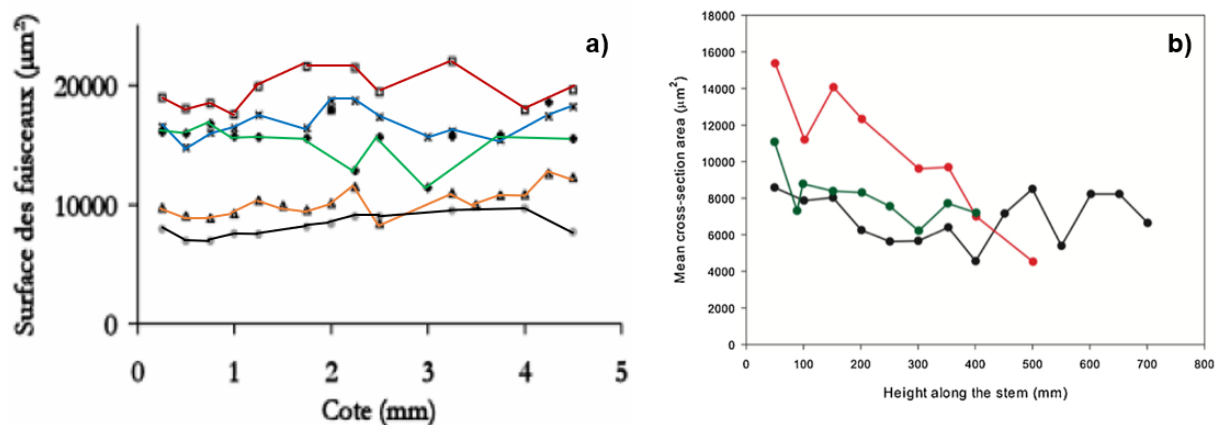


FIG. 1.21 – a) Évolution de la section de cinq faisceaux de fibres de lin obtenue sur une longueur de 4,25 mm, adapté de [58]; b) Évolution de la section des faisceaux de fibres le long de la tige de lin [58].

une longueur de 4,25 mm est observable sur la Figure 1.21a. Cette étude révèle les évolutions non négligeables de la taille de la section sur de faibles distances.

### 1.3.2.2 Observation au microscope électronique à balayage après polissage de la surface

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) après polissage de la section transversale a été utilisée pour étudier la morphologie des faisceaux de fibres de lin et de sisal [228]. Elle consiste à enrober l'échantillon de fibre végétale verticalement dans un bloc de résine, puis à effectuer un polissage de la section transversale à observer sous microscope. Cette méthode a ensuite été comparée à la section circulaire calculée par les diamètres apparents obtenus par photographie du profil des échantillons au microscope. Les résultats montrent que l'utilisation d'un modèle circulaire tend à surestimer l'aire de la section transversale et à sous-estimer les propriétés mécaniques, comme la contrainte à rupture et le module, d'un facteur deux ou plus (Figure 1.22). Cette étude a aussi mis en évidence la grande variabilité de la section des faisceaux de fibres de lin et de sisal [228].

### 1.3.2.3 Balayage laser automatisé

En utilisant la technique du balayage laser automatisé nommée *Fibre Dimensional Analysis System* (FDAS) et des mesures au microscope optique, Garat *et al.* [102] ont aussi étudié la mor-

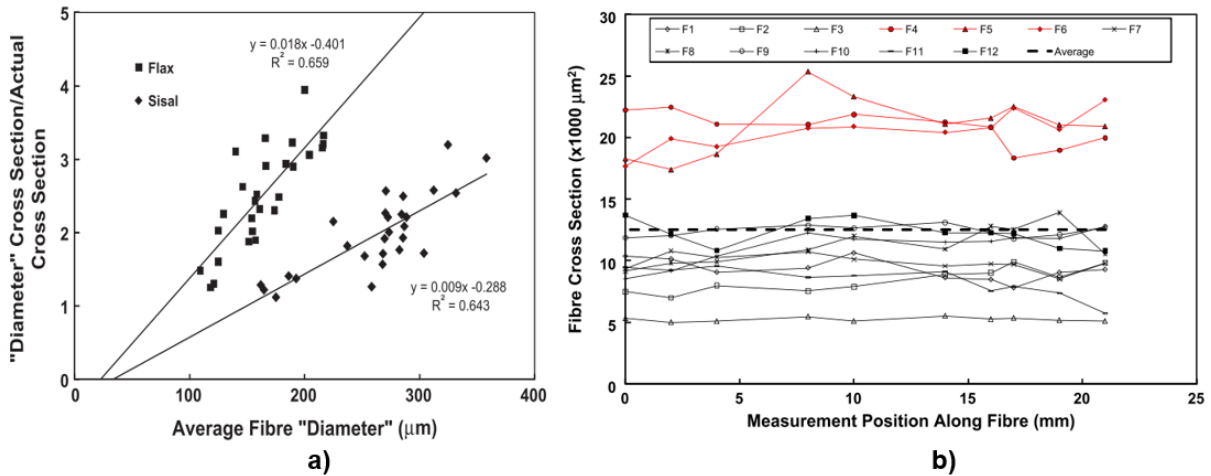


FIG. 1.22 – a) Graphique de corrélation entre l'aire réelle et l'aire estimée à partir d'une hypothèse de forme circulaire; b) Variation longitudinale de la section transversale d'un faisceau de fibres de lin d'après la technique de polissage.

phologie des faisceaux de fibres de lin. Le dispositif FDAS permet la mise en translation et en rotation de l'échantillon devant un faisceau laser. Par section transversale, il est ainsi possible de déterminer un diamètre apparent moyen à partir des valeurs collectées à différents pas de rotation. En choisissant ensuite un pas de translation adéquat, on peut calculer un diamètre apparent moyen ou une section moyenne pour l'échantillon. L'étude au laser automatisé a permis de déterminer 45000 valeurs de diamètre apparent sur des faisceaux de 3 mm de longueur. Le diamètre apparent médian trouvé est de  $91 \mu\text{m}$  (min = 49 et max = 140) (Figure 1.23). De plus, la caractérisation de 120 sections transversales à raison de 10 sections par faisceau de fibres au microscope optique a donné une section médiane de  $6148 \mu\text{m}^2$  (min = 1929 et max = 11030). Ces travaux [102] ont aussi révélé que pour les faisceaux de fibres de lin, de chanvre, et d'ortie, adopter un modèle elliptique pour le calcul de la section conduit à des résultats plus précis que le modèle circulaire, qui a tendance à surestimer l'aire de la section transversale.

Grâce au FDAS, Haag et Müssig [121] ont aussi caractérisé la section transversale des faisceaux de fibres de lin en la comparant à diverses techniques de mesure comme la microscopie électronique à balayage (MEB) et le scanner à haute résolution. L'influence du modèle géométrique adopté pour le calcul de la section a été aussi étudiée par les auteurs. Pour la méthode par scanner à haute résolution et le microscope électronique, les modèles circulaires et elliptiques ont été appliqués alors que pour le balayage laser, le modèle circulaire a été utilisé. Les conclusions de l'étude montrent que le modèle géométrique utilisé influence de manière importante les

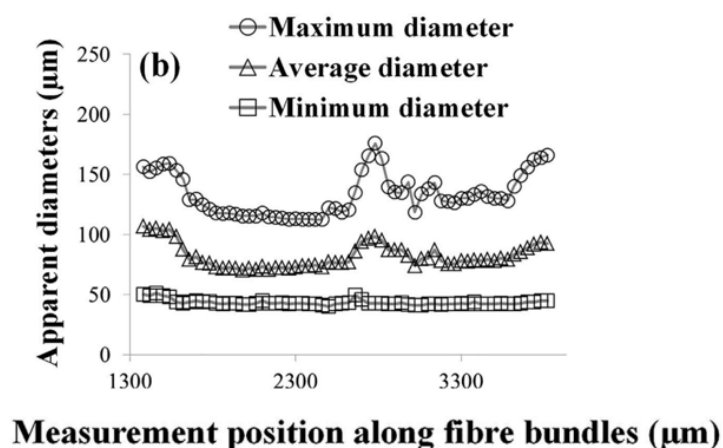


FIG. 1.23 – Évolution du diamètre apparent d'un faisceau de fibres de lin obtenue par scan laser automatisé [102].

contraintes à rupture des échantillons. Pour un même lot d'échantillons, la contrainte à rupture passe de  $(470 \pm 147)$  MPa (section mesurée au MEB) à  $(1465 \pm 638)$  MPa (section mesurée par scanner à haute résolution), soit un écart total de 300 %. L'utilisation du laser automatisé qui autorise la rotation de l'échantillon permet de mieux prendre en compte les hétérogénéités de la section et donne un diamètre médian d'environ 100 μm. Le choix du modèle géométrique utilisé pour le calcul de la section influence peu la dispersion des valeurs des diamètres (Figure 1.24b).

#### 1.3.2.4 Diffraction de Fraunhofer

Cette technique est apparentée à la technique du balayage laser automatisé. Elle consiste à focaliser un faisceau de laser de longueur d'onde  $\lambda$  sur la section transversale que l'utilisateur veut caractériser. Ensuite, une figure de diffraction composée de plusieurs taches est recueillie sur un écran dont le plan est perpendiculaire à la direction du faisceau de laser et placé à une distance  $D$  donnée de l'échantillon. Le diamètre apparent de la section transversale est inversement proportionnel à la largeur mesurée de la tache centrale de la figure de diffraction.

Cette technique a été utilisée sur les fibres unitaires de chanvre et comparée à la caractérisation par microscopie optique [212]. Selon les auteurs, elle serait peu adaptée aux fibres végétales car la figure de diffraction est susceptible d'être légèrement modifiée par la présence des défauts à la surface des échantillons. Cette réserve serait applicable aux dispositifs utilisant le balayage laser automatisé.

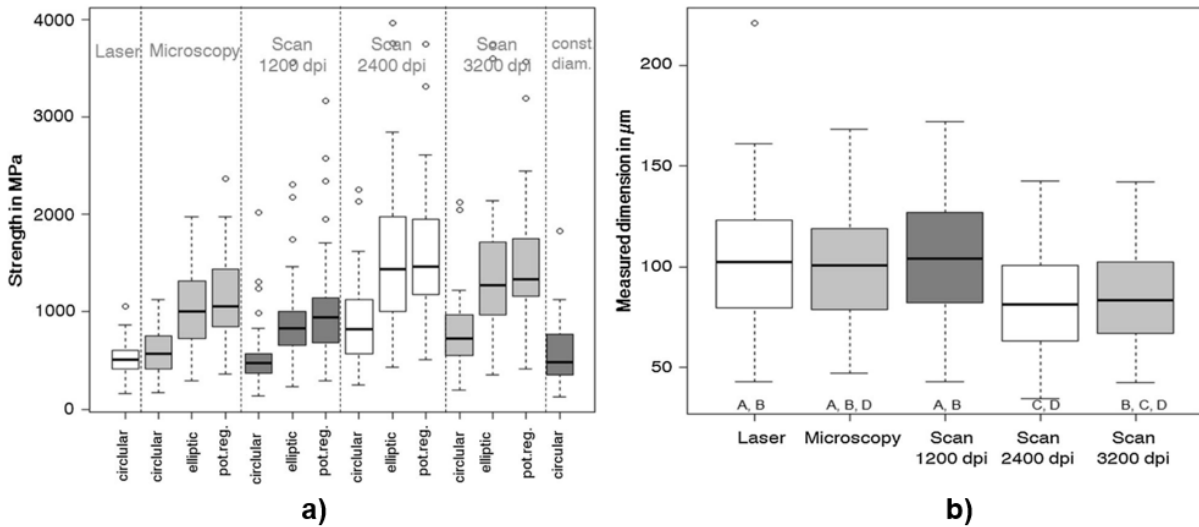


FIG. 1.24 – a) Influence du modèle géométrique de la section transversale sur le calcul de la contrainte à rupture des faisceaux de fibres de lin ; b) Effet de la technique appliquée pour mesurer les dimensions transversales [121].

En résumé, il est utile de retenir que les différentes techniques utilisées possèdent chacune des particularités qui introduisent des biais dans les mesures des dimensions de la section transversale. Haag et Müssig [121] ont montré que, pour un même lot de fibres, la différence de technique peut induire une erreur de 175 % sur le calcul de la contrainte de traction ; et que la méthode de calcul (cercle, ellipse, polygone) induit jusqu'à une erreur de 180 % sur le calcul de la contrainte de traction. Le modèle elliptique semble le mieux adapté pour le calcul de l'aire de la section transversale des faisceaux de fibres de lin ou de chanvre. En plus, ces techniques négligent généralement la proportion surfacique des lumens des fibres unitaires qui constituent le faisceau de fibres (Figure 1.25).

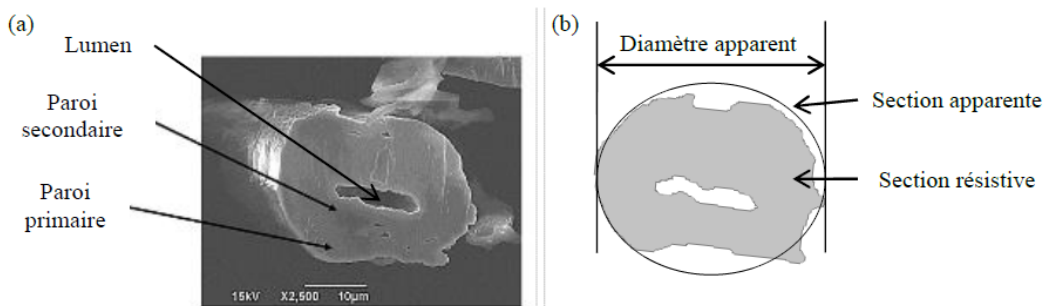


FIG. 1.25 – a) Coupe transversale d'une fibre de lin observée au MEB ; b) Représentation schématique de la section apparente et résistive [7].

## 1.4 Comportement et propriétés mécaniques des fibres de lin

### 1.4.1 Comportement mécanique des faisceaux de fibres et des fibres unitaires

Comparées aux études du comportement en traction des fibres végétales unitaires, les études sur le comportement en traction des faisceaux de fibres sont peu abondantes.

Pour les fibres unitaires du lin, diverses études ont révélé que, statistiquement, on rencontre trois types de comportement en traction différenciés par l'allure de la courbe contrainte-déformation (Figure 1.26) [117, 147]. Le type  $T_1$  montrant une allure linéaire du début jusqu'à la fin du chargement, le type  $T_2$  caractérisé par un seul changement de pente de la courbe contrainte-déformation, et le type  $T_3$ , le plus fréquent, marqué par deux changements de pente avec une zone linéaire finale (Figure 1.26b). Les mêmes comportements sont observés sur la

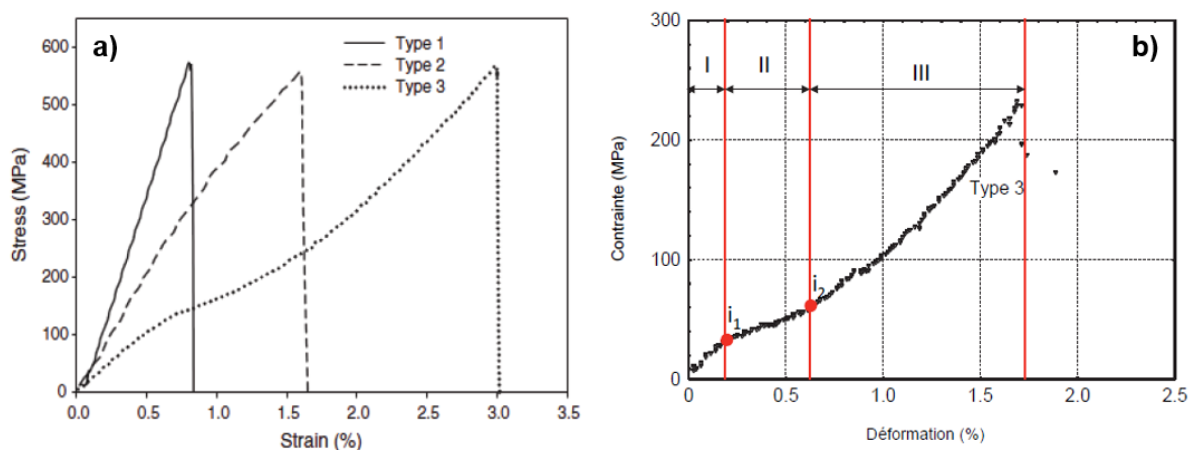


FIG. 1.26 – a) Différents types de comportements mécaniques observés à l'échelle des fibres unitaires végétales [88, 65]; b) La courbe de type  $T_3$  divisée en trois zones distinctes [191].

fibres unitaires de chanvre dont la structure est similaire à celle du lin [88, 65].

L'allure de la courbe contrainte-déformation des faisceaux de fibres fait apparaître les mêmes non-linéarités que celles observées sur les courbes contrainte-déformation des fibres unitaires. Des essais de traction ont été réalisés sur des faisceaux de fibres, même si les auteurs [60, 3] n'en font pas directement mention dans leurs travaux, les non-linéarités observées à l'échelle des fibres unitaires sont en effet également présentes sur leurs courbes force-déplacement (Figure 1.27).

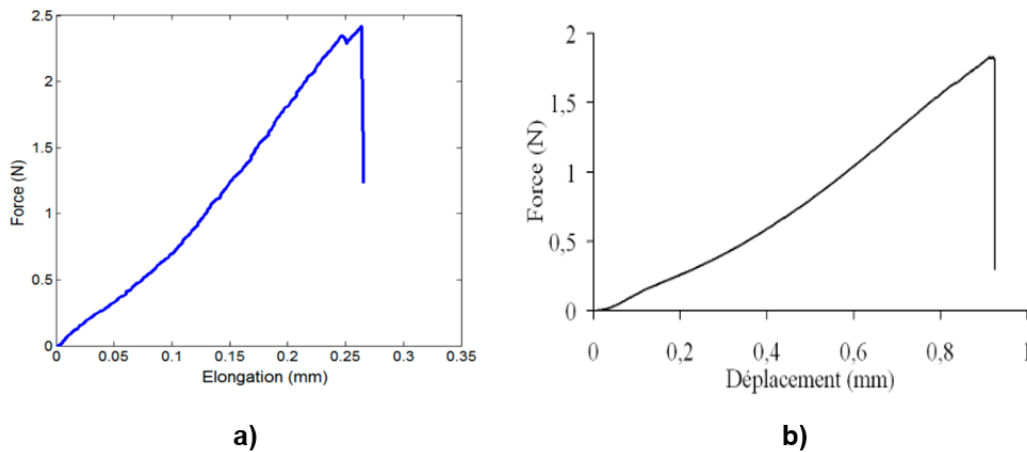


FIG. 1.27 – Exemples de courbes force-déplacement de faisceaux de fibres : a) Longueur de jauge = 30 mm [3]; b) Longueur de jauge = 60 mm [60].

Il est possible d'observer que toutes les courbes force-déplacement présentées dans les deux travaux sont de type  $T_3$  (Figure 1.27).

L'origine de ces trois types de comportement n'est pas clairement identifiée, ni à l'échelle des fibres unitaires ni à l'échelle des faisceaux de fibres. Cependant, historiquement, plusieurs hypothèses basées sur des résultats expérimentaux ou des modèles numériques ont été avancées pour expliquer le comportement non-linéaire des fibres unitaires végétales.

Dès les années 1940, Bossuyt [40] propose que l'allure de la courbe de traction serait due à la réorientation des microfibrilles sur l'axe de l'échantillon en traction et accompagnée d'un glissement des microfibrilles.

De son côté, Hearle [124] a évoqué une autre hypothèse. Lors d'un test de traction sur fibre végétale, il y a d'abord une élongation des microfibrilles et des régions amorphes ; ensuite, l'hélicoïde formée par les microfibrilles se déroule entraînant ainsi une réduction du volume de la fibre et la flexion-torsion des microfibrilles (Figure 1.28a). D'après l'auteur, ceci serait possible, car, contrairement à ce qui est observé lors d'un essai de traction sur une éprouvette métallique, la déformation d'un polymère n'est pas isochore ; par conséquent, le vide existant entre les chaînes permet à la fibre de se comprimer, ce qui provoquerait une réorganisation par cisaillement des régions amorphes.

Pour Page *et al.* [188], les contraintes de cisaillements induites dans la fibre lorsqu'elle est sollicitée en traction, provoqueraient la torsion des parois (Figure 1.28b) et la non-linéarité de la courbe ne serait que la conséquence de cette torsion. Selon les travaux de [179], des mouvements

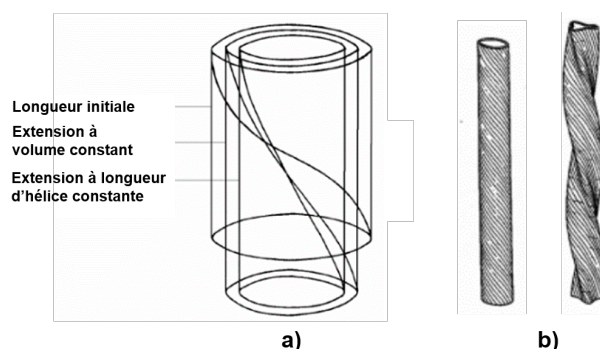


FIG. 1.28 – a) Hypothèse de déformation d’une fibre de lin : extension et déroulement des microfibrilles de cellulose, adapté de [124]; b) Torsion des parois cellulaires, adapté de [188].

de dislocations, créés par la torsion de la fibre lors de sa croissance seraient à l’origine de la non-linéarité du comportement mécanique en traction.

Selon [18], la déformation de la fibre débuterait par l’augmentation de la longueur des fibrilles et des zones amorphes. Ensuite, il y aurait une extension-rotation de l’hélice formée par les fibrilles, causant la flexion et la torsion des fibrilles. Cette phase serait suivie d’une réduction du volume des fibrilles et des espaces vides présents. Enfin, la fibre adopte une nouvelle organisation interne à laquelle se conforme les zones non cristallines.

Plus récemment, Placet *et al.* [191] ont poussé le raisonnement plus loin en proposant aussi une explication basée sur la réorientation des microfibrilles associée à un phénomène de *stick-slip* (Figure 1.29). D’après cette théorie, la première zone linéaire correspond à la mise en charge globale de la fibre et serait caractérisée par la déformation élastique de tous les composants de la fibre. La seconde phase – marquée par une baisse de rigidité – est associée à un scénario de *stick-slip* dans la paroi cellulaire. Elle est enclenchée lorsque la contrainte de cisaillement dans les parois atteint un certain seuil qui implique la rupture du réseau matriciel de polymères amorphes. Il en découle la rupture des liaisons hydrogènes à cause du glissement progressif des microfibrilles, puis la reformation en cours de traction de ces liaisons. Ce phénomène de *stick-slip* s’apparente à une sorte de plasticité de type Velcro. Pour terminer, la zone linéaire finale marquée par une augmentation de la rigidité est associée à une cristallisation de la cellulose paracristalline facilitée par le cisaillement à l’interface microfibrille/polysaccharides matriciels et à une réorientation suffisante des microfibrilles sur l’axe de la fibre. Selon ce modèle, certes la réorientation des microfibrilles est enclenchée dès le début de la mise en tension, mais elle ne devient vraiment significative qu’à partir du début de la zone linéaire finale. La réorientation des microfibrilles pour expliquer la non-linéarité du comportement mécanique du lin a été évoquée

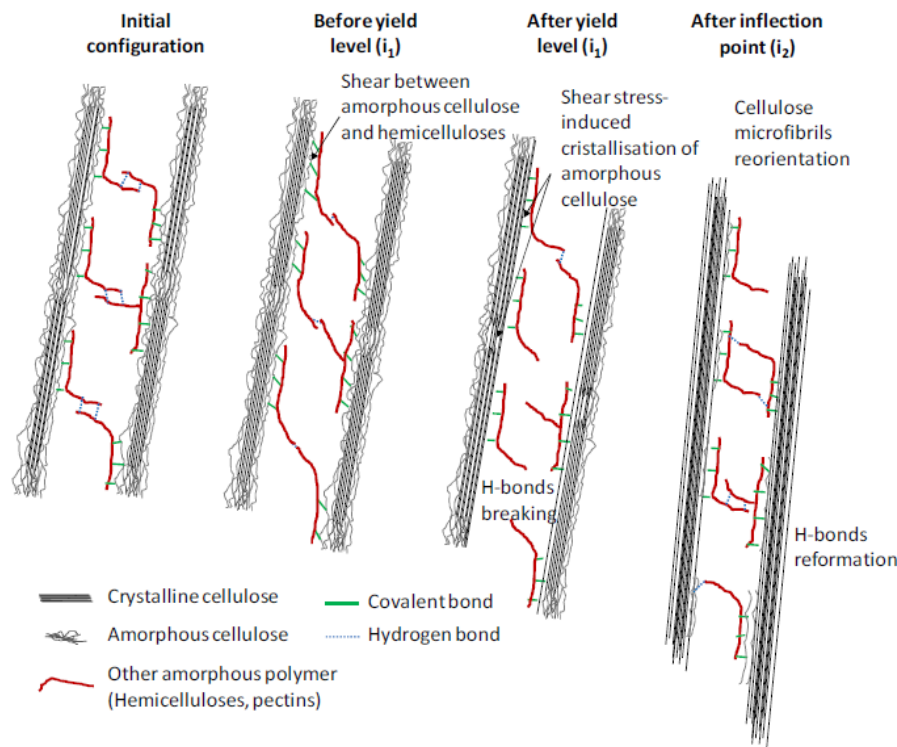


FIG. 1.29 – Scénario de *stick-slip* pour expliquer le comportement non-linéaire de la fibre de chanvre [191].

par d'autres auteurs [135].

Par ailleurs, des essais ont montré qu'après quelques cycles de charge-décharge [18], le comportement mécanique non-linéaire de la fibre de lin a tendance à s'effacer. Cela confirme l'hypothèse d'une réorganisation interne de l'ultrastructure [19]. Il a été montré aussi qu'après quelques cycles, le module d'élasticité de la fibre augmente. Ce phénomène de rigidification est expliqué par l'alignement progressif des microfibrilles de cellulose sur l'axe de la fibre [19].

Mais depuis les travaux sur la déformation *in situ* respectivement des fibres de lin [230] et de chanvre [189], il a été prouvé que la réorientation des microfibrilles n'est pas totale, c'est-à-dire que lors d'un test de traction, certes l'AMF diminue progressivement mais il n'atteint pas  $0^\circ$ . En effet, le suivi *in situ* par rayons X des réarrangements ultrastructuraux sous traction des fibres de lin [230] a révélé qu'entre 0 et 1 % de déformation, l'AMF moyen a diminué seulement de 27 % environ. Le même suivi réalisé sur la fibre de chanvre [189] révèle une diminution de l'AMF moyen de  $10,75^\circ$  à  $8,3^\circ$  entre 0 et 1,67 % de déformation. Dans ce dernier cas, il a été constaté aussi que l'allure de l'évolution de l'AMF correspond aux trois différentes zones observées sur



la courbe contrainte-déformation d'une courbe de type  $T_3$ .

Concernant la cristallisation sous contrainte de la cellulose amorphe évoquée par Placet *et al.* [191] et qui s'ajouterait à la réorientation des microfibrilles dans la zone linéaire finale, des données contradictoires existent dans la littérature. D'abord, par diffraction aux rayons X, lors d'un essai de traction *in situ* sur des fibres de lin, la cristallisation sous-contrainte de la cellulose amorphe a été constatée en vertu, notamment d'une augmentation de l'intensité du pic (200) lorsque la déformation longitudinale en traction augmente [16]. Mais ces résultats ont été contredits par Kölln *et al.* [135] qui en réanalysant leurs images de diffraction ont conclu que la cristallisation de la cellulose amorphe n'était pas évidente. Toutefois, l'apparition de la cellulose cristalline en cours de traction est très plausible au vu des récentes découvertes sur l'effet de l'eau sur la transition vitreuse de la cellulose. En effet, les travaux [210] sur l'hydratation des polymères pariétaux des fibres végétales montrent que la température de transition vitreuse de la cellulose amorphe diminue fortement lorsque l'hydratation augmente. Ce phénomène est connu sous le nom de plastification de la transition vitreuse (Figure 1.30).

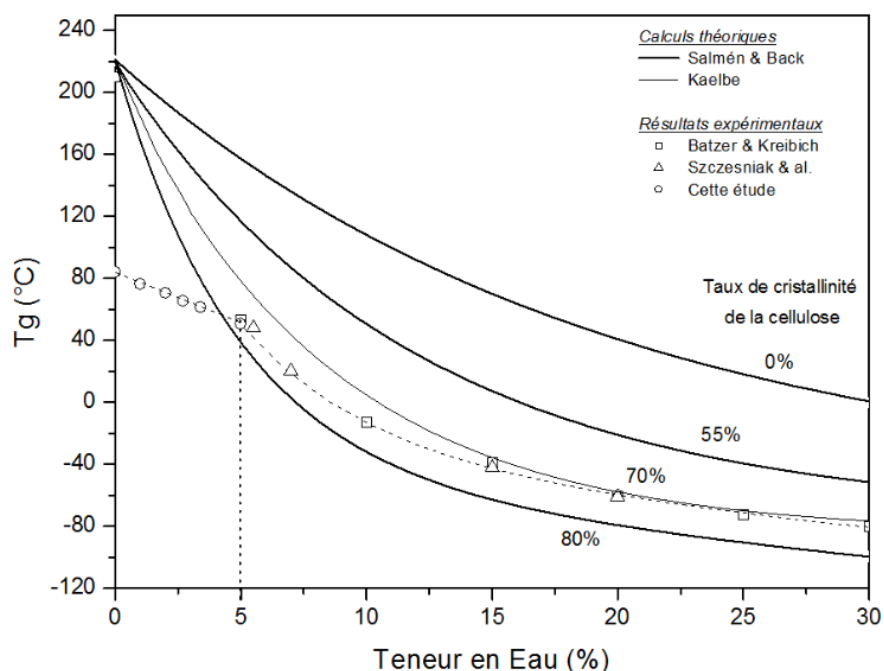


FIG. 1.30 – Température de transition vitreuse de la cellulose à 0%, 55%, 70% et 80% cristalline en fonction du taux d'hydratation. Les courbes en traits pleins représentent les calculs théoriques et les points les données expérimentales [219, 31, 226].

Les résultats numériques et expérimentaux (Figure 1.30) montrent que pour un taux de cris-

tallinité de la cellulose proche de 70 % (environ le taux de cristallinité du lin), lorsque la teneur en eau augmente, la température de transition vitreuse de la phase amorphe peut chuter de 220 à 20 °C (température ambiante). En fonction des conditions hygrométriques, il est donc plausible que la cristallisation de la cellulose amorphe soit possible lors d'un essai de traction sur fibre végétale. D'ailleurs, plusieurs auteurs ont mis en évidence le rôle de la teneur en eau dans l'apparition du comportement de type  $T_3$ . Il a été observé qu'un lot de lin étuvé à 105 °C pendant 14 h présentait plus de comportements de type  $T_3$  qu'un lot de lin non étuvé [24]. Ceci s'expliquerait par une baisse des propriétés mécaniques en cisaillement des polymères amorphes provoquée par le traitement thermique, facilitant ainsi le mouvement de réorientation des microfibrilles. Vraisemblablement, la rigidité de l'interface cellulose-polymères structurants joue un rôle important dans le comportement mécanique des fibres végétales [230]. Le comportement de type  $T_3$  serait donc lié aux propriétés hygro-mécaniques de la fibre. Enfin, après l'extraction de la matrice et des polysaccharides structurants de la paroi cellulaire des fibres de lin, il a été observé que le comportement du type  $T_3$  a été préservé [147]. Ainsi, pour les auteurs, les principaux phénomènes responsables de la forme particulière du comportement de type  $T_3$  n'étaient pas liés à ces polysaccharides non-cellulosiques mais principalement à la réorientation des microfibrilles de cellulose.

### 1.4.2 Propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin

Les propriétés mécaniques des faisceaux de fibres sont souvent obtenues par essai de traction. Le faisceau de fibres étant une agglomération de fibres unitaires, lors d'un essai de traction, non seulement, il y a l'élongation des fibres mais aussi des phénomènes de frottement et d'adhérence entre les fibres unitaires [60]. Ainsi, la qualité de l'interface fibre-fibre dans un faisceau de fibres soumis à la traction uniaxiale à des répercussions sur son comportement mécanique [67, 26].

Les données du Tableau 1.5 et les Figure 1.31 et Figure 1.32, montrent que les propriétés mécaniques du faisceau de fibres diminuent quand la longueur de jauge augmente [38, 60, 26, 3].

Cette diminution est très souvent expliquée par deux raisons principales. D'abord la théorie du maillon faible, selon laquelle plus un faisceau de fibres est long, plus il est susceptible de contenir un défaut critique et donc de rompre pour de plus faibles contraintes. Il a été notamment montré que ce n'est pas le nombre de défauts qui entraîne une rupture prématurée d'une fibre végétale mais la taille du plus gros défaut [25]. Ensuite, pour un faisceau de fibres de longueur élevée, la probabilité de cisaillement aux interfaces entre fibres unitaires est plus grande,

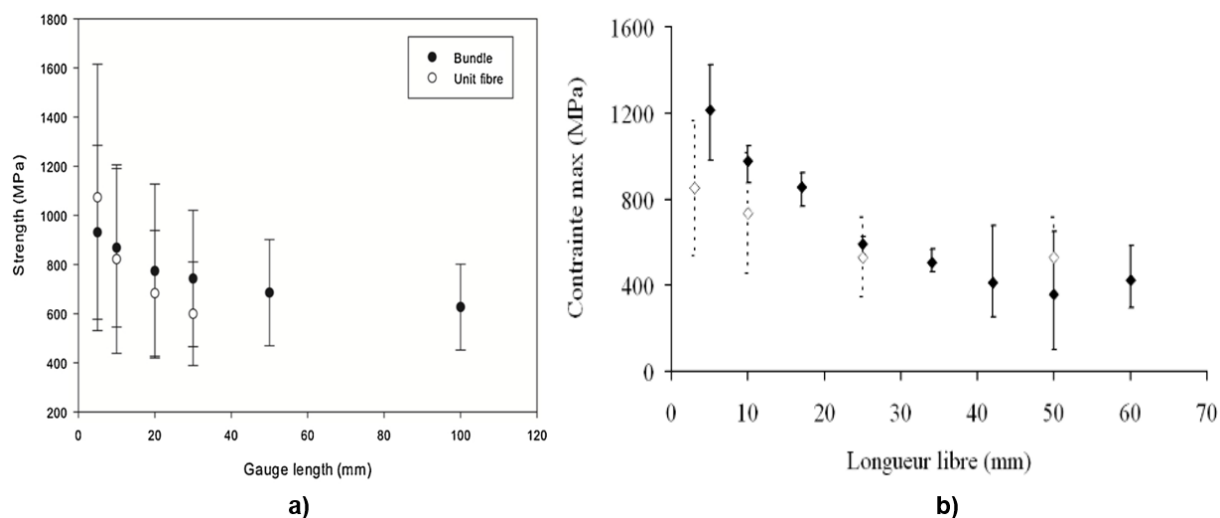


FIG. 1.31 – Évolution de la contrainte à rupture des faisceaux de fibres de lin en fonction de la longueur de jauge, a) [22]; b) Points noirs [60], Points blancs [38].

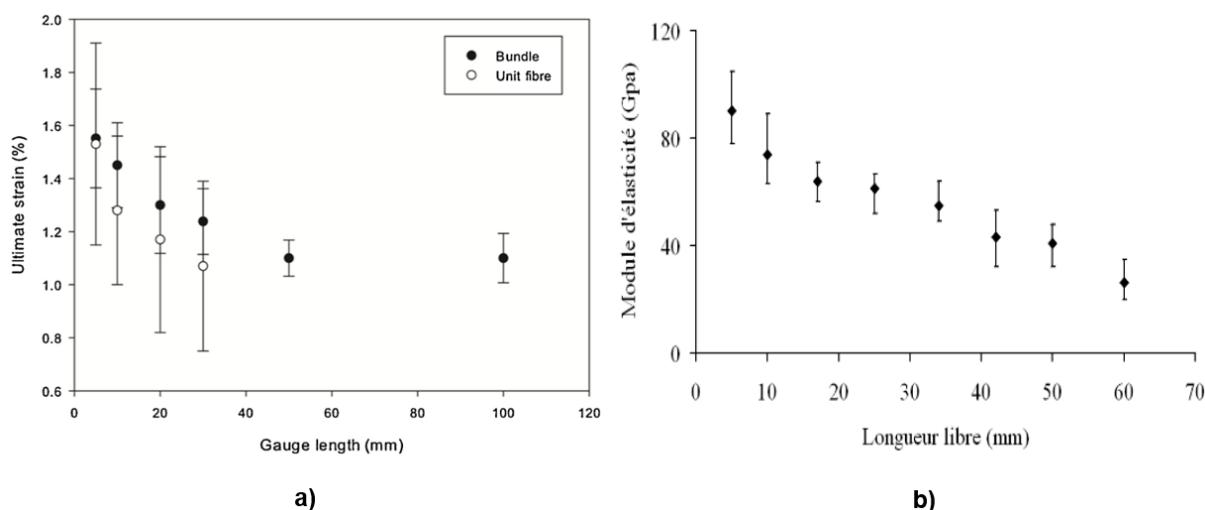


FIG. 1.32 – a) Évolution du module et de la déformation à rupture des faisceaux de fibres de lin en fonction de la longueur de jauge : a) [22]; b) [60].

abaissant ainsi les propriétés du faisceau de fibres [60].

Ahmed et Ulven [3] ont étudié le comportement mécanique des faisceaux de fibres à des vitesses de déplacement respectives de  $0,25 \text{ mm min}^{-1}$ ,  $0,75 \text{ mm min}^{-1}$  et  $1,6 \text{ mm min}^{-1}$ . Dans cet intervalle, aucune corrélation n'a été trouvée entre la vitesse de déplacement et les propriétés mécaniques. Les propriétés moyennes de leurs études sont représentées dans le Tableau 1.4.

Selon [90] et [38], les propriétés mécaniques des faisceaux de fibres sont plus faibles que celles des fibres unitaires (Tableau 1.5). L'amorçage de la rupture aux interfaces entre fibres expliquerait la contrainte à rupture plus faible des faisceaux de fibres par rapport à celle des fibres unitaires [90].

TAB. 1.4 – Propriétés mécaniques de faisceaux de fibres de lin à différentes longueurs de jauge.

Contrainte à rupture (MPa)	Module (GPa)	Déformation à rupture (%)	Longueur de jauge (mm)	Référence
389 ± 203	37 ± 20	1,055 ± 0,24	20	[3]
637 ± 414	60 ± 31	0,93 ± 0,29	20	[3]
364 ± 244	38 ± 20	1,02 ± 0,31	20	[3]
827 ± 473	43,0 ± 16,7	—	25	[225]
665 ± 290	51,0 ± 17,8	—	10	[225]

TAB. 1.5 – Contraintes à rupture moyenne de fibres unitaires et faisceaux de fibres de lin pour différentes longueurs.

Longueur de jauge	Fibre unitaire	Faisceau de fibres (fibre technique)	Références
3 mm	1491 MPa	851 MPa	[38]
8 mm	766 MPa	157 MPa	[90]

### 1.4.3 Comportement mécanique et dimensions de la lamelle mitoyenne

Le rôle de la lamelle mitoyenne est de contrôler l'adhésion des fibres unitaires et d'assurer le transfert de charge entre elles au sein du faisceau de fibres [204]. La connaissance de ces propriétés, notamment en cisaillement, est indispensable pour comprendre le comportement mécanique des faisceaux de fibres et surtout leurs modes de rupture. Cependant, déterminer les propriétés mécaniques de la lamelle mitoyenne est un exercice délicat. Les études se heurtent souvent à la difficulté d'accéder à la couche de polymères amorphes – notamment les pectines – de quelques dixièmes de micron d'épaisseur qui la constitue.

Grâce à des observations au microscope (Figure 1.33a) combinées à des corrélations statistiques, la longueur de la lamelle mitoyenne commune à deux fibres unitaires a été évaluée [60]. Les valeurs déterminées sont comprises entre 5 et 15  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne l'épaisseur de la lamelle mitoyenne, elle a été estimée en moyenne à 0,5  $\mu\text{m}$ . Cette estimation a été corroborée par Thuault *et al.* [231] qui ont notamment évalué l'épaisseur de la lamelle mitoyenne entre 0,15 et 0,6  $\mu\text{m}$  en effectuant des observations au microscope électronique à transmission.

Les propriétés mécaniques de la lamelle mitoyenne de différentes fibres végétales ont été étudiées par microscopie à force atomique [165] (Figure 1.33b). Un module d'indentation moyen

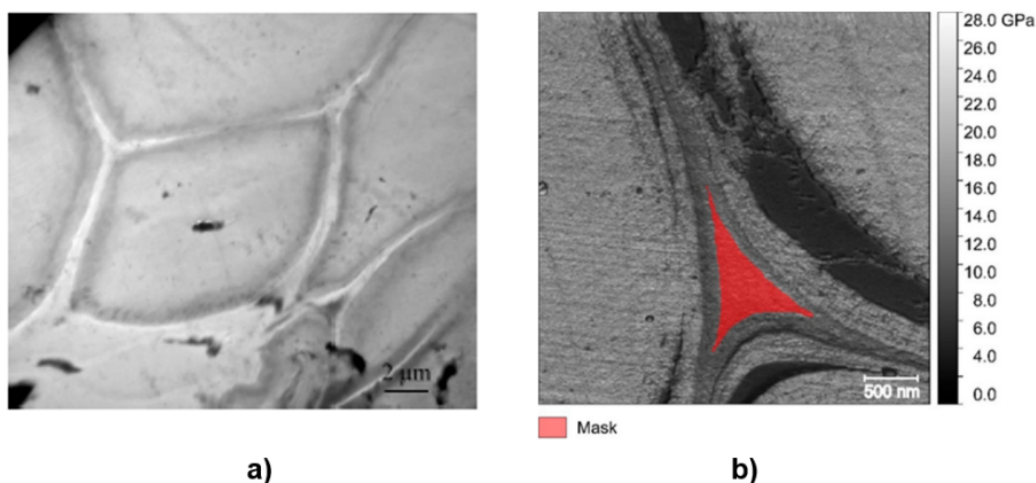


FIG. 1.33 – a) Micrographie obtenue au microscope électronique en transmission de sections transversales de faisceaux de fibres de lin enrobés [60]; b) Lamelle mitoyenne du lin avec zone masquée sélectionnée pour calculer la valeur moyenne du module d'indentation [165].

allant de  $(6,7 \pm 0,9)$  GPa pour la lamelle mitoyenne du palmier dattier à  $(10,2 \pm 1,2)$  GPa et  $(16,1 \pm 1,4)$  GPa pour le lin et le chanvre respectivement a été mesuré.

Le module de cisaillement quant à lui a été évalué à 19 kPa selon [60]. Cette valeur est élevée par rapport au module de la pectine calculé par des études rhéologiques qui est de l'ordre de 1 kPa [91, 54]. Cette différence est due au fait que la pectine ne soit pas le seul composant de la lamelle mitoyenne (qui contient des éléments rigidifiant comme la lignine). Aussi, selon [204], les interactions entre les fibres et la lamelle mitoyenne pourraient être plus fortes qu'un simple contact.

En définitive, abstraction faite des techniques de mesures, les propriétés mécaniques d'un faisceau de fibres dépendent des propriétés des fibres unitaires qui la composent, de sa longueur, des dimensions et propriétés mécaniques des lamelles mitoyennes entre fibres unitaires.

## 1.5 Caractérisation de l'ultrastructure des fibres végétales par diffraction des rayons X

Afin de mieux saisir les détails de l'organisation ultrastructurale des fibres végétales, il est nécessaire d'étudier les caractéristiques de leurs composants à l'échelle nanométrique. La compréhension fine des phénomènes se déroulant à cette échelle est une étape indispensable pour *in*

*fine* comprendre le comportement mécanique macroscopique des fibres végétales.

Pour ce faire, diverses méthodes sont utilisées : la diffraction des rayons X (DRX) [135, 190, 189, 46, 243], la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) [254, 87, 47], la spectroscopie Raman [2, 106], et divers types de microscopies (microscopie électronique à balayage (MEB) [243, 205], microscopie à force atomique (AFM) [23, 165, 166, 205], microscope à lumière polarisée (PLM) [82, 234], microscopie électronique à transmission [244, 82], microscopie en fluorescence [160, 153].).

Parmi toutes ces méthodes, la diffraction des rayons X, étant une méthode non-destructive, est souvent utilisée pour la caractérisation des fibres végétales. De plus, contrairement à de nombreuses méthodes, comme la microscopie à lumière polarisée ou à la microscopie à transmission, la diffraction des rayons X fournit des résultats plus précis, à faible coût, avec une préparation minimale et des temps d'observation raisonnables [43].

Avec cette technique, on peut notamment en fonction de divers outils, méthodes ou logiciels de traitement accéder aux propriétés de la cellulose cristalline : indice de cristallinité, taille des cristallites, orientation des microfibrilles de cellulose, paramètres de maille, pourcentage des différentes phases  $I_\alpha$  et  $I_\beta$ , taille des domaines cellulosiques amorphes. Mais l'inconvénient de la diffraction aux rayons X, c'est que seule l'ultrastructure de la cellulose semi-cristalline peut être étudiée en profondeur, les autres polymères du lin étant amorphes.

À ce titre, le lin semble être un bon candidat pour l'étude de l'organisation de l'ultrastructure des fibres végétales par diffraction des rayons X, car il possède une paroi cellulaire secondaire épaisse avec suffisamment de cellulose cristalline pour diffracter les rayons X. De plus, la fibre de lin est plus représentative des parois cellulaires végétales car elle contient une plus grande proportion de polymères non-cellulosiques que certaines fibres végétales telles que le coton ou la ramie qui sont presque 100 % cellulosiques [16]. Le plus souvent, la diffraction aux rayons X est utilisée pour mieux comprendre l'orientation des microfibrilles et pour obtenir des valeurs d'AMF.

### 1.5.1 Mesure de l'angle d'inclinaison des microfibrilles par diffraction des rayons X

Les résultats des essais de diffraction sur les fibres végétales permettent de mesurer l'angle d'inclinaison des microfibrilles par rapport à l'axe des fibres. Il est utile de préciser que selon cette méthode, on considère que toutes les microfibrilles sont cristallographiquement identiques et que l'ensemble de la paroi cellulaire est constitué d'une couche homogène élémentaire de

microfibrilles – la couche  $S_2$  étant la couche majoritaire de la paroi cellulaire – noyée dans une matrice de polymères amorphes.

Pour les observations aux rayons X, les échantillons sont souvent des faisceaux de fibres. Afin de mesurer l'AMF, le matériau n'est pas transformé en poudre, car l'ultrastructure de la paroi cellulaire doit être préservée. En une seule exposition aux rayons X, on recueille un diagramme de diffraction moyen de plusieurs fibres unitaires d'un même échantillon. Le résultat de la diffraction aux rayons X est généralement représenté sur un diagramme de diffraction qui peut être interprété en fonction des plans de symétrie de la fibre unitaire (Figure 1.34).

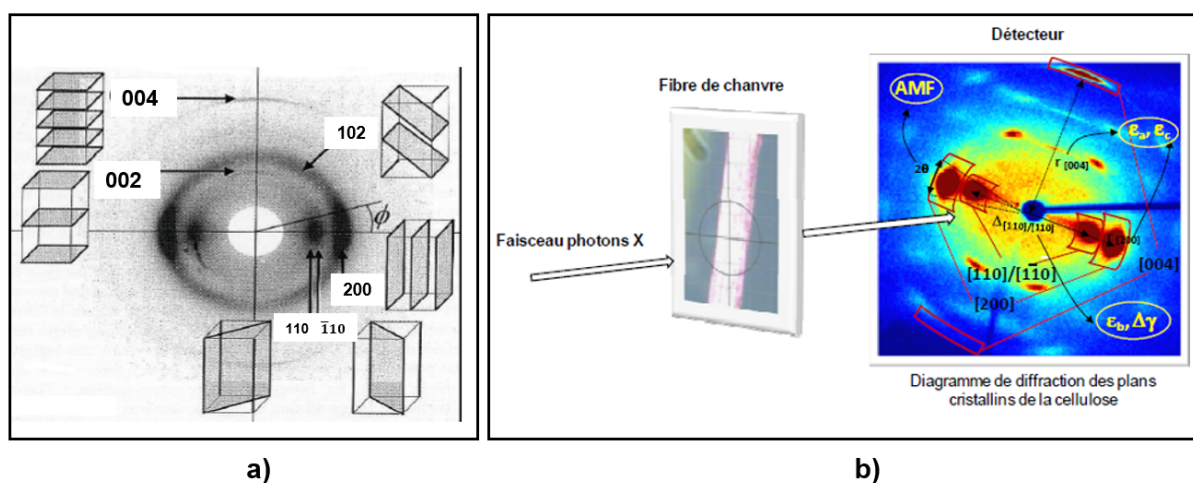


FIG. 1.34 – a) Principaux plans de diffraction du cristal de cellulose contribuant au diffractogramme du bois. L'axe de la fibre est vertical et  $\Phi$  est l'angle azimutal, adapté de [215]; b) Diagramme de diffraction des plans cristallins de la cellulose du chanvre [189].

Il faut noter que si l'échantillon n'est pas isotrope, certains plans donneront des pics avec des intensités moins élevées et d'autres avec des intensités plus élevées qu'une poudre totalement isotrope. Le vecteur  $\langle 004 \rangle$  normal au plan cristallin  $(004)$  est parallèle à l'axe des microfibrilles (Figure 1.35) ; par conséquent la largeur azimutale du pic de la diffraction issue de ce plan donne presque directement l'inclinaison des microfibrilles de la couche. Cela a notamment été montré sur le bois par les travaux pionniers de [57]. Mais l'intensité de diffraction du plan  $(004)$  est faible (Figure 1.34) et demande une durée d'acquisition importante. De plus, il y a une superposition d'autres pics de diffraction provenant d'autres familles de plans qui complexifie le traitement des résultats [57]. *A contrario*, la diffraction issue des autres plans est forte mais son interprétation est complexe à cause de la structure en spirale des microfibrilles dans la paroi. Néanmoins, vu l'intensité importante de la diffraction du plan cristallin  $(200)$ , celui-ci est très

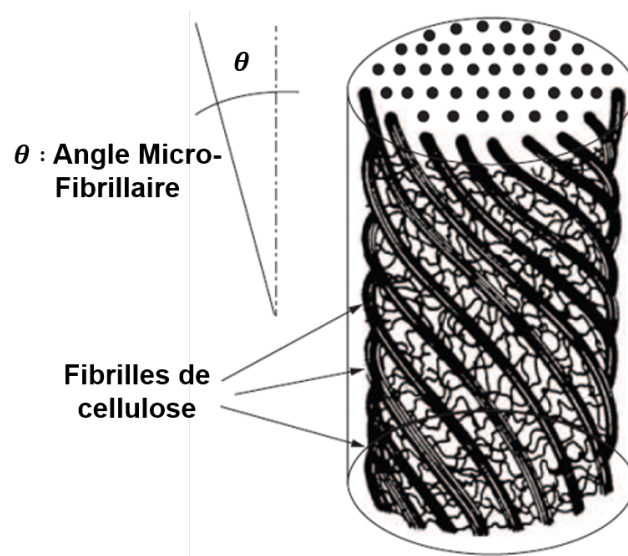


FIG. 1.35 – Angle des microfibrilles par rapport à l'axe de la fibre, adapté de [124].

souvent utilisé pour accéder indirectement à l'AMF des fibres végétales [190, 189, 46].

En représentant sur un graphique le cercle de diffraction du plan (200) comme l'intensité en fonction de l'angle azimutal  $\Phi$ , la courbe présente deux pics écartés de  $180^\circ$  (Figure 1.36). L'AMF moyen est relié à la demi-largeur  $T$  (Figure 1.36) des pics par la relation empirique (1.1) [168]:

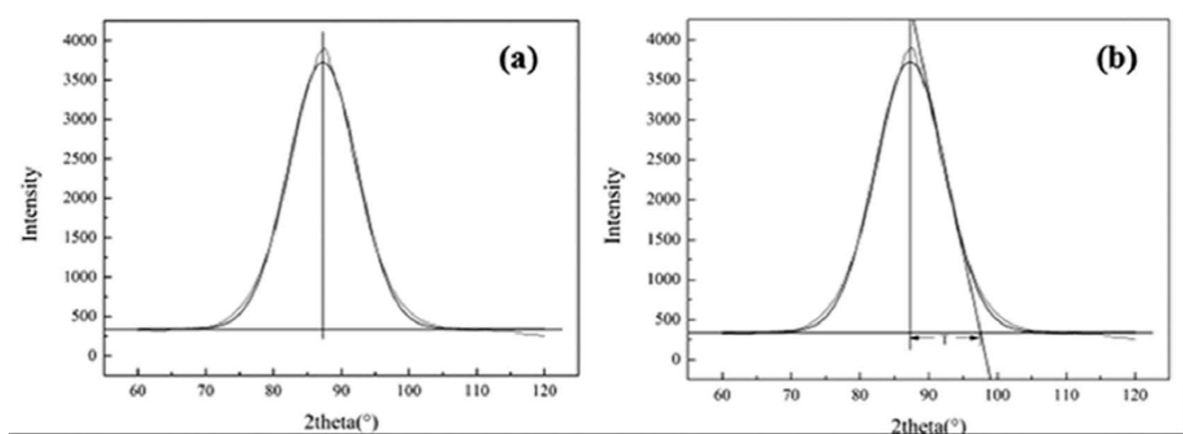


FIG. 1.36 – Évolution de l'angle azimutal de diffraction du plan (200), a) Ajustement de la courbe Gaussienne; b) Demi-largeur  $T$  déterminée à l'aide de la tangente tracée aux points d'inflexion [243].

$$AMF = 0,6 \cdot T \quad (1.1)$$



avec  $T$  : demi-largeur des pics de diffraction.

Ainsi, grâce à des essais de diffraction aux rayons X sur des faisceaux de fibres de lin, Bourmaud *et al.* [46] ont estimé l'AMF de différentes variétés de lin entre  $8,3$  et  $9,5^\circ$  avec des écart-types de  $1,1$  à  $4,3\%$ . Astley et Donald [15], en utilisant la diffraction des rayons X sur des faisceaux de fibres de lin, ont obtenu des AMF autour de  $15^\circ$  pour des échantillons de lin humides et  $11^\circ$  pour les mêmes échantillons, secs. Wang *et al.* [243] ont comparé la méthode de diffraction des rayons X et des observations au MEB pour évaluer la valeur de l'AMF des faisceaux de fibres de lin. Ils ont trouvé une bonne corrélation entre les deux méthodes ( $6,2$  à  $7,2^\circ$  par l'utilisation du profil azimutal du pic (200), et  $5,8$  à  $7^\circ$  par les observations MEB).

Müller *et al.* [172] ont aussi étudié l'ultrastructure des fibres de lin par diffraction des rayons X. Ils rapportent un AMF très bas, de l'ordre de  $3,5^\circ$ . Cependant, dans ce cas, les échantillons utilisés sont des fibres unitaires, alors que dans la plupart des cas, l'expérience a été menée à l'échelle du faisceau de fibres. Les essais de diffraction réalisés sur des fibres de chanvre donnent des AMF compris entre  $8$  et  $11,2^\circ$  [190].

Toutefois, il est important de rappeler que tous ces résultats sont des AMF moyens de la zone où est focalisé le faisceau de rayons X. Soulignons aussi que dans la plupart des études, les faisceaux de fibres étant utilisés, la lamelle mitoyenne a un impact potentiel sur les valeurs mesurées en raison de sa composition en polymères amorphes qui contribuent au signal non cristallin et peuvent induire une diminution de la cristallinité calculée. C'est surtout le cas pour les échantillons avec un faible niveau de rouissage [47]. Les valeurs d'AMF peuvent être aussi relativement biaisées par la superposition des couches  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  lorsque l'épaisseur relative de la couche  $S_2$  n'est pas assez conséquente. Pour les fibres de lin, la couche  $S_2$  représentant environ  $80\%$  de l'épaisseur, cette remarque est moins pertinente.

Plus récemment, la microscopie par génération de second harmonique sous lumière polarisée contrôlée [167] a révélé des AMF variables localement et le long de la fibre unitaire, majoritairement entre  $0$  et  $10^\circ$  pour les fibres de lin, avec une valeur moyenne autour de  $5^\circ$  (Figure 1.37 et Figure 1.38). Selon ces observations, il est difficile selon les auteurs d'établir un angle unique de microfibrilles pour une seule fibre unitaire et, par conséquent, pour une variété de fibre végétale, comme cela est souvent rapporté dans la littérature. Indiquer une plage de valeurs serait plus adéquate. Cette diversité dans l'organisation de la cellulose ne peut pas être révélée par la relation (1.1).

En couplant les essais de diffraction aux rayons X et de traction, il est possible de suivre les réarrangements de l'ultrastructure sous chargement mécanique. Le suivi *in situ* de l'AMF a été réalisé [189, 230], et montre une diminution de l'AMF durant la traction (Figure 1.39). Des

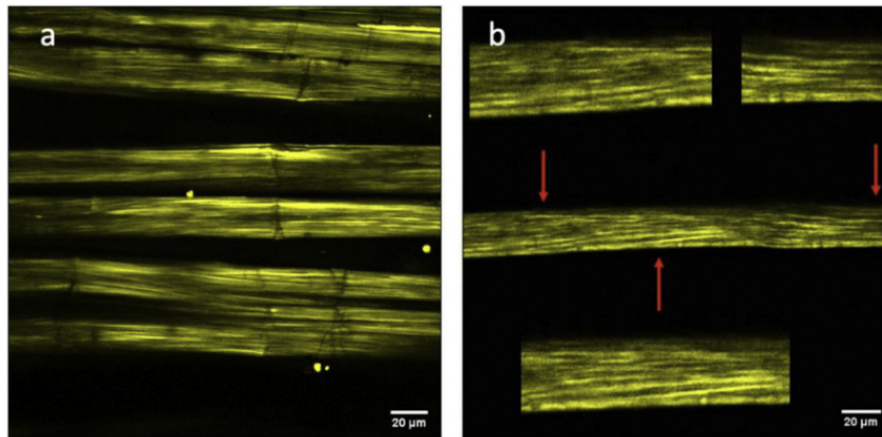


FIG. 1.37 – Observation au microscope par génération de second harmonique de a) plusieurs fibres de lin; b) différentes zones d'une seule fibre de lin [167].

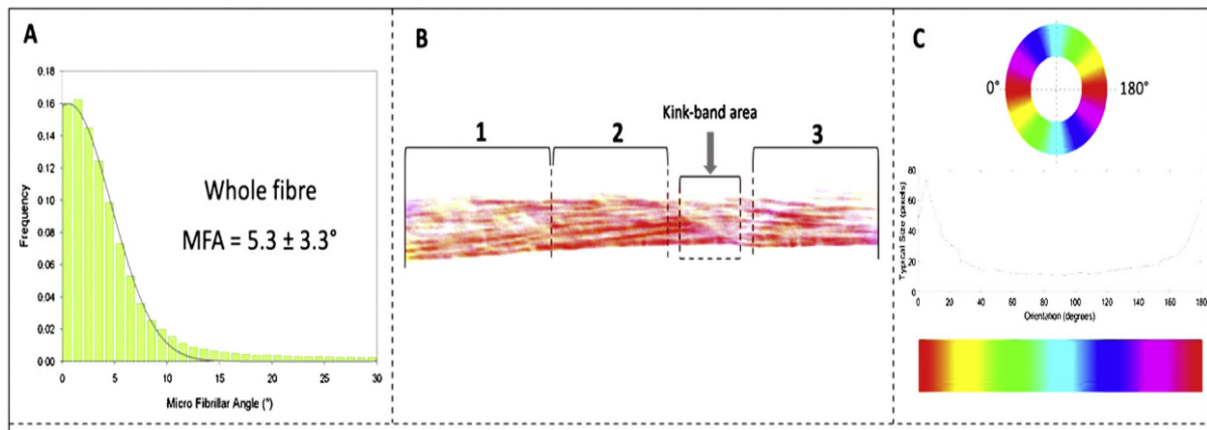


FIG. 1.38 – Histogramme de l'angle relatif des microfibrilles détectées d'une fibre unitaire de lin. L'histogramme (A) se rapporte à la fibre entière (B); la flèche grise indique la zone de dislocation (bande de plissement). L'échelle des couleurs selon l'orientation est montrée en (C) [167].

simulations numériques du comportement mécanique des fibres de chanvre [237] vont dans le même sens. Ces différents travaux mettent clairement en évidence l'influence de l'AMF sur leur comportement de la fibre végétale lors d'un essai de traction.

En outre, les résultats des mesures de diffraction sur les fibres végétales montrent que, pour la plupart de ces fibres, les axes  $\vec{c}$  des cristallites sont orientés suivant la direction des microfibrilles de cellulose. En d'autres termes, la désorientation de l'axe  $\vec{c}$  des cristallites par rapport à l'axe de la fibre donne directement l'AMF des fibres végétales (Figure 1.35).

Les études de diffraction aux rayons X sur les fibres végétales peuvent être réalisées en

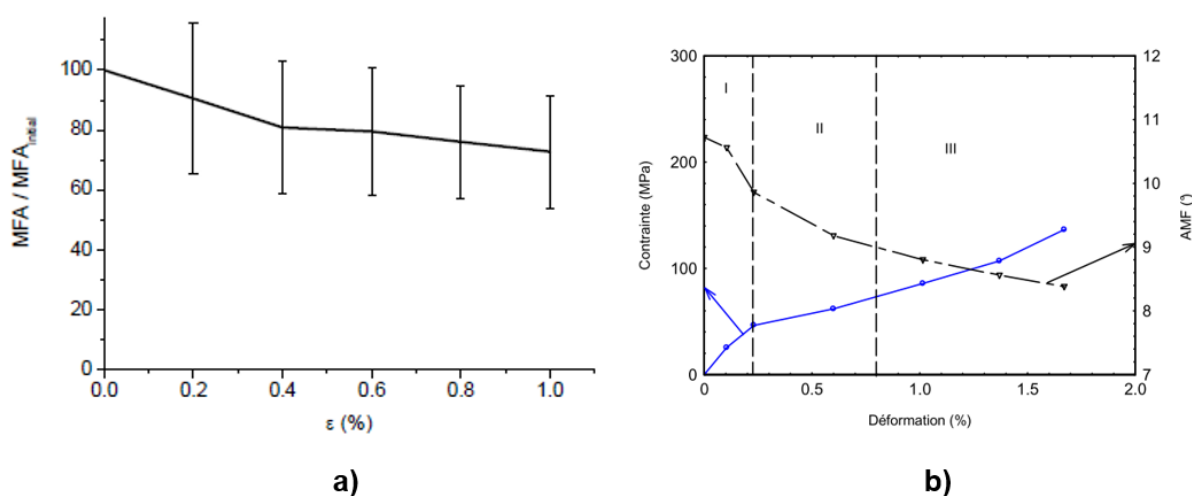


FIG. 1.39 – a) Évolution relative de l'AMF sur une fibre de lin en traction [230]; b) Évolution de l'AMF lors d'un essai de traction sur fibre de chanvre ( $T = 21\text{ °C}$ ,  $HR = 25\%$ ) [189].

utilisant la diffusion aux petits angles (SAXS). Selon, [203], les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats. Néanmoins, la diffraction aux rayons X a généralement une résolution plus élevée que la SAXS.

## 1.5.2 Obtention des autres propriétés de la cellulose par diffraction des rayons X

Lors d'un essai de diffraction aux rayons X, la taille des cristallites de l'échantillon testé est souvent calculée avec l'équation de Scherrer :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1.2)$$

avec  $k$  : facteur de correction qui vaut en général 0,89,

$\lambda$  : longueur d'onde de l'onde incidente,

$\theta$  : moitié de l'angle  $2\theta$  du pic de diffraction utilisé (Figure 1.40),

$B$ : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé (Figure 1.40).

Dans le Tableau 1.6, on peut trouver une bibliographie de la taille des cristallites de diverses plantes végétales obtenues par diffraction des rayons X (DRX) et la résonance magnétique nucléaire.

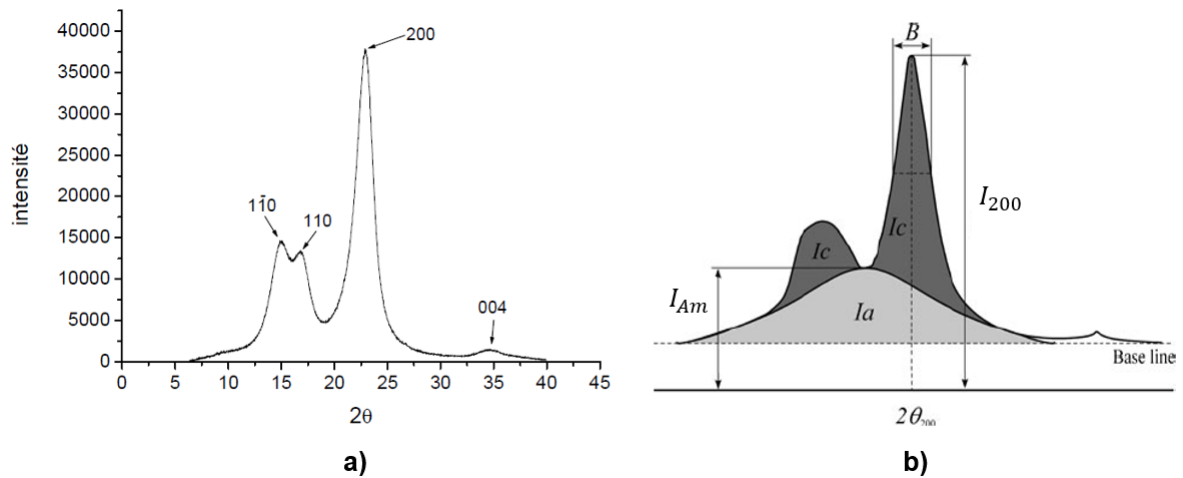


FIG. 1.40 – a) Diffractogramme aux rayons X obtenu sur une fibre de lin, adapté de [230]; b) Illustration de la méthode d'évaluation de la cristallinité par la hauteur des pics, adapté de [235].

TAB. 1.6 – Comparaison de la taille des cristallites de différentes fibres végétales [177].

Matériau	t (nm)		Références
	mesuré par DRX	mesuré par RMN	
Sisal	3,3	3,0	[177]
Jute	3,4	3,8	[177]
Lin textile	5,6	6,1	[177]
Coton textile	7,8	9,6	[177]
Bois d'eucalyptus	3,5	3,8	[177]
Lin	4,47	—	[87]

On peut aussi déterminer la fraction massique de toute la phase cristalline de la cellulose dans l'échantillon. Appelée degré de cristallinité ou tout simplement cristallinité, cette fraction peut être estimée grâce à l'indice de cristallinité (CrI) de Segal :

$$CrI(\%) = 100 \cdot \frac{I_{200} - I_{Am}}{I_{200}} \quad (1.3)$$

avec  $I_{200}$  : Intensité maximale du pic le plus intense, situé entre  $22,5$  et  $23^\circ$  pour la cellulose,

$I_{Am}$  : Intensité minimale, situé aux alentours de  $18^\circ$  pour la cellulose.

Par cette méthode, l'indice de cristallinité de sept variétés de lin a été évaluée entre 77,2 et 81 % [230]. Dans la littérature, une augmentation de la cristallinité des fibres de lin pendant le rouissage a été démontrée à partir des mesures de l'indice de cristallinité obtenues par diffraction des rayons X. Il a été ainsi rapporté une augmentation de l'indice de cristallinité de 64,55 % pour

le lin vert à 71,64 % pour le lin roui [252].

## 1.6 Conclusion

Dans cette étude bibliographique sur la fibre de lin, l'accent a été mis sur l'organisation de l'ultrastructure des fibres unitaires, sur le comportement mécanique et la morphologie des faisceaux de fibres.

La morphologie des faisceaux de fibres de lin est peu documentée par rapport à la morphologie des fibres unitaires. Nous allons donc dans la première partie étudier l'organisation morphologique des faisceaux de fibres de lin, notamment la forme et la taille de la section transversale. Il a été montré que le lin possède une structure multi-échelle qui influence grandement le comportement macroscopique des fibres unitaires et des faisceaux de fibres. Ainsi, ces deux types d'échantillons du lin présentent généralement un comportement mécanique macroscopique non-linéaire. Diverses hypothèses sont discutées pour expliquer ce comportement typique des fibres végétales comme le lin et le chanvre. La réorientation des microfibrilles de cellulose sous traction est souvent évoquée et a été démontrée sur des fibres de lin et de chanvre. Mais elle ne suffit pas à elle seule à expliquer la présence des non-linéarités et la rigidification observée en fin de courbe de traction. Des études poussées doivent donc être entreprises pour apporter davantage d'explications à la non-linéarité du comportement des fibres végétales.

Pour cela, nous étudierons d'abord le comportement mécanique macroscopique des faisceaux de fibres de lin. Ensuite, nous passerons notamment par la diffraction des rayons X pour caractériser l'ultrastructure des fibres de lin afin de la corrélérer au comportement mécanique. Ce travail permettra d'apporter des éléments de réponse supplémentaires à la problématique de la non-linéarité du comportement des fibres végétales, spécialement celle du lin.

## Chapitre 2

# Analyse morphologique des faisceaux de fibres

### 2.1 Introduction

À l'échelle des fibres unitaires comme à celle des faisceaux de fibres, il a été constaté une grande variabilité des propriétés mécaniques – principalement la contrainte à rupture et le module de Young – des fibres végétales [46, 128, 121, 225, 26]. Cette variabilité est intimement liée aux conditions de croissance des plantes, à la variété, à la morphologie des fibres, à leur constitution biochimique, à leur organisation ultrastructurale, aux traitements post-récoltes... Concernant la morphologie, en comparaison des fibres unitaires, peu d'investigations ont été menées sur la morphologie des faisceaux de fibres végétales. Or, puisque l'individualisation parfaite des fibres végétales n'est pas aisée, les renforts utilisés dans l'industrie pour concevoir les matériaux composites sont souvent composés de faisceaux de fibres. Il serait donc intéressant de mieux maîtriser les caractéristiques de la morphologie des fibres végétales à cette échelle.

En tant que regroupement de fibres unitaires discontinues qui peuvent, en plus, se chevaucher, la géométrie des faisceaux de fibres est encore plus complexe que celle des fibres unitaires. Dans ce chapitre, l'objectif est de caractériser les variations morphologiques des faisceaux de fibres de lin. Cette caractérisation se concentrera en particulier sur les paramètres morphologiques tels que la taille et la forme de la section transversale. L'évolution longitudinale de ces paramètres sera particulièrement étudiée. Pour ce faire, en l'absence d'une méthode de caractérisation qui prendrait en compte le volume en 3D, la diffraction de Fraunhofer a été utilisée pour analyser les sections transversales d'une centaine de faisceaux de fibres de lin. Cette mé-

thode, bien que fastidieuse, présente l'avantage d'être non destructive permettant ainsi de caractériser la morphologie d'un échantillon et de pouvoir ensuite faire des tests mécaniques sur le même échantillon. Des analyses statistiques ont ensuite été mises en place afin de décrire la distribution des paramètres morphologiques. Finalement, grâce aux conclusions de l'analyse morphologique, une reconstruction 3D du contour extérieur des faisceaux de fibres de lin est proposée afin d'illustrer l'hétérogénéité de la taille et de la forme de leurs sections transversales. Par ailleurs, l'analyse morphologique effectuée dans ce chapitre servira à mettre en évidence l'influence que pourrait avoir la morphologie des faisceaux de fibres sur leur comportement mécanique étudié dans le Chapitre 3. Ce travail a fait l'objet d'une présentation orale à l'EU-ROMAGH International Webinar Conference « Sustainability and Biobased Materials on the road of Bioeconomy » en Octobre 2020 [108] et d'une publication dans *Industrial Crops and Products* [109].

## 2.2 Matériau et méthode

### 2.2.1 Matériau

Les faisceaux de fibres de lin utilisés lors de cette étude nous ont été fournis par la société Natup et proviennent de plusieurs variétés différentes de lin. Ces faisceaux de fibres ont subi les étapes usuelles de traitement des fibres végétales : rouissage, teillage, puis peignage. Ils ont la particularité d'avoir été traités avec de l'eau pulvérisée afin d'assouplir et de fonctionnaliser les pectines naturelles comme une colle entre les myriades de fibres unitaires constituant les faisceaux de fibres ; ceci afin de les organiser en voile unidirectionnel (Figure 2.1). Pour les besoins de l'étude, les échantillons sont extraits aléatoirement et manuellement du rouleau, puis découpés selon la longueur de jauge qui nous intéresse. L'extraction a été effectuée avec précaution pour éviter d'endommager les échantillons. Au total, nous avons étudié la morphologie de cent faisceaux de fibres.

### 2.2.2 Méthode

#### 2.2.2.1 Présentation de la diffraction de Fraunhofer

Pour déterminer les dimensions des sections transversales, la diffraction de Fraunhofer, illustrée à la Figure 2.2, a été utilisée. Cette technique consiste à focaliser un faisceau de laser de longueur d'onde  $\lambda$  sur la section transversale à caractériser et à recueillir la figure de diffraction



FIG. 2.1 – Rouleau de faisceau de fibres de lin d'où sont extraits les échantillons de faisceaux de fibres.

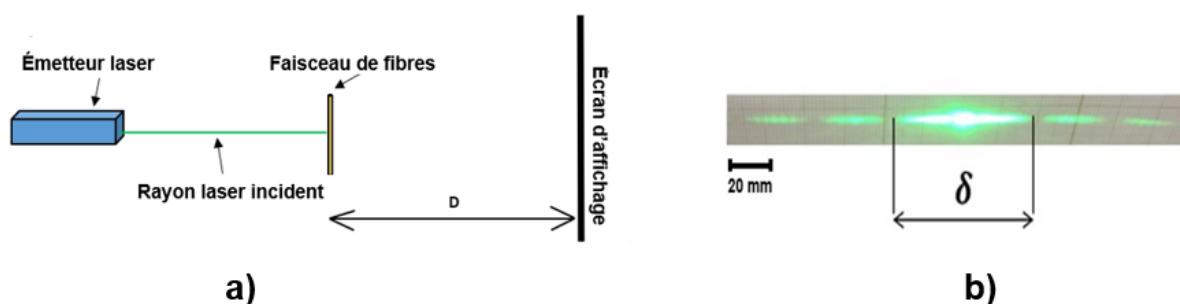


FIG. 2.2 – a) Schéma de principe de la diffraction de Fraunhofer; b) Figure de diffraction recueillie sur l'écran d'affichage.

(Figure 2.2b) composée de plusieurs taches sur un écran placé à une distance  $D$  de l'échantillon. Un laser visible vert de classe 3B, de longueur d'onde 532 nm, et de puissance maximale 100 mW a été utilisé pour les tests. Un capteur CCD linéaire permettrait d'automatiser cette méthode, cela n'a pas été fait ici faute de temps et de moyen.

### 2.2.2.2 Préparation des échantillons et modèle géométrique utilisé pour le calcul de l'aire de la section transversale

Chaque faisceau de fibres à caractériser est collé sur un cadre en papier avec une longueur libre entre les bords de 100 mm (Figure 2.3). Nous avons choisi un nombre de mesures par échantillon qui offre à la fois un temps de mesure raisonnable et une valeur suffisamment re-



présentative de la section moyenne du faisceau de fibres. Ce nombre de mesures par échantillon permet d'optimiser le temps d'expérience car le nombre d'échantillons à tester est élevé. En se basant donc sur cette hypothèse, le long de la longueur libre de chaque échantillon long de 100 mm, les dimensions de la section transversales sont mesurées en six points équidistants de 15 mm (15 mm, 30 mm, 45 mm, 60 mm, 75 mm, et 90 mm).

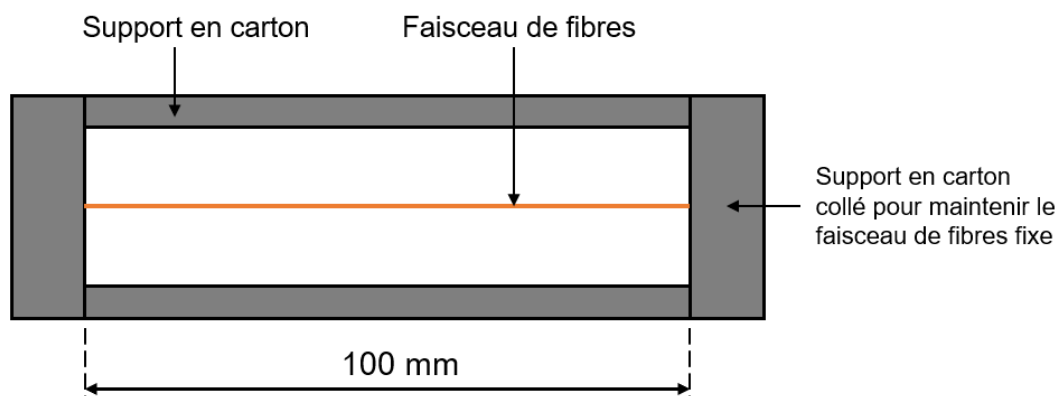



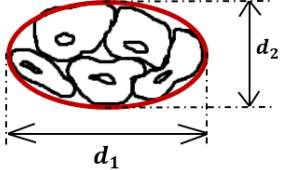

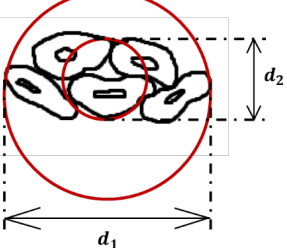
FIG. 2.3 – Assemblage d'un faisceau de fibres de lin sur le cadre en carton.

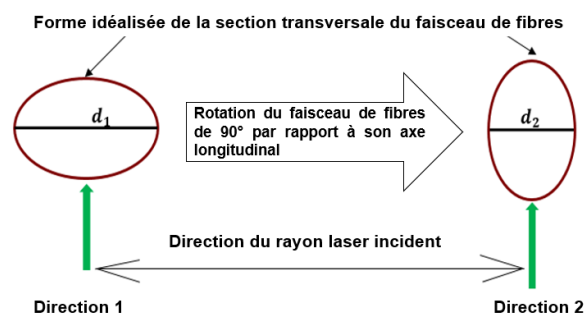
Dans les études expérimentales sur les fibres végétales, plusieurs auteurs ont considéré la section transversale des faisceaux de fibres et des fibres unitaires comme étant circulaire [212, 58, 230, 65]. Cependant, des travaux récents ont montré que la forme de la section transversale des faisceaux de fibres lin et du chanvre est mieux modélisée par une ellipse que par un cercle [121, 102]. Pour cette raison, dans notre analyse morphologique, les sections transversales des faisceaux de fibres de lin ont été considérées comme des ellipses. Ainsi, pour assurer un calcul fiable de l'aire des sections conforme à la définition géométrique d'une ellipse, les axes  $d_1$  et  $d_2$  (petit-axe et grand-axe) de l'ellipse doivent être déterminés selon deux directions orthogonales (Tableau 2.1).

Pour cela, grâce à un dispositif développé au laboratoire, dans un premier temps, le faisceau laser est focalisé sur un point de l'échantillon, et la largeur  $\delta_1$  de la tache centrale de diffraction sur l'écran d'affichage est mesurée (Figure 2.4). Puis en gardant toujours le faisceau focalisé sur le même point, on fait subir à l'échantillon une rotation de  $90^\circ$  par rapport à son axe longitudinal. La largeur  $\delta_2$  de la tache centrale de la nouvelle figure de diffraction est alors mesurée.

Cette opération est répétée pour chacune des six sections transversales caractérisées le long de l'échantillon. On obtient ainsi au total douze mesures d'axes par échantillon. Les deux directions orthogonales, nommées « Direction 1 » et « Direction 2 », sont fixées à l'avance et sont

TAB. 2.1 – *Modèle géométrique et méthodes de calcul de l'aire de la section transversale.*

Section transversale réelle	Modèle géométrique idéal	Formule de calcul de l'aire
	Modèle elliptique 	$S \approx \pi \frac{d_1}{2} \frac{d_2}{2} \quad (2.1)$
	Modèle circulaire 	$S \approx \pi \frac{d_i^2}{4}; i = 1; 2 \quad (2.2)$

FIG. 2.4 – *Illustration de la mesure des deux axes d'une section transversale.*

donc identiques pour tous les échantillons. Les dimensions  $d_1$  et  $d_2$  des axes de l'ellipse sont inversement proportionnelles respectivement aux largeurs des taches centrales de diffractions  $\delta_1$  et  $\delta_2$ , selon l'équation 2.3 :

$$d = \frac{2D\lambda}{\delta} \quad (2.3)$$

avec  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau laser,

$D$  : distance entre l'échantillon et l'écran d'affichage,

$\delta$  : largeur de la tache centrale de la figure de diffraction (Figure 2.2).

Ensuite, l'aire de la section transversale est déterminée à l'aide de l'équation 2.1.

Pour comparaison, les sections circulaires ont été aussi calculées. Concrètement, à chaque

section transversale, deux sections circulaires sont calculées à l'aide de l'équation 2.2 en considérant la section transversale circulaire de diamètre  $d_1$  et  $d_2$ , respectivement.

### 2.2.2.3 Précisions sur les hypothèses utilisées pour l'analyse morphologique de la section transversale des faisceaux de fibres de lin

Il est primordial ici de rappeler quelques hypothèses fortes faites sur la caractérisation des sections transversales telle que réalisée dans ce travail de thèse.

- Étant donné que les directions de caractérisation Direction 1 et Direction 2 sont choisies au hasard, il est peu probable que les deux dimensions orthogonales mesurées correspondent aux axes (petit-axe et grand-axe) réels de l'ellipse qui correspondrait au mieux à la section transversale réelle (modèle idéal elliptique du Tableau 2.1). Il est important de garder en tête que la section transversale du faisceau de fibres telle que nous la caractérisons est une projection suivant deux directions orthogonales aléatoirement choisies de la section transversale réelle. Les axes mesurés seront nommés « petit-axe apparent » et « grand-axe apparent ».
- En utilisant la diffraction de Fraunhofer, nous ne réglons pas une difficulté classique rencontrée dans la mesure de la section des faisceaux de fibres végétales. Nous négligeons la proportion surfacique des lumens des fibres unitaires qui constituent le faisceau de fibres. Or puisque dans une section transversale de faisceaux de fibres de lin on peut compter jusqu'à quarante fibres unitaires [163], il ressort que l'aire de la section transversale calculée en négligeant le lumen sera légèrement supérieure à l'aire de la section transversale réelle du faisceau de fibres. Nous proposons donc ici une rapide estimation de l'erreur commise en négligeant les lumens.

Supposons qu'en un point donné, un faisceau de fibres soit composé de  $n$  fibres unitaires. La section  $S$  calculée en ce point, en négligeant les lumens, serait donné par l'équation 2.4 :

$$S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (2.4)$$

avec  $S_i$  : la section de la fibre unitaire de rang  $i$  mesurée en négligeant la proportion surfacique du vide de son lumen.

La section réelle du faisceau de fibres si on enlève la surface totale occupée par les lumens

des  $n$  fibres unitaires devient :

$$S' = \sum_{i=1}^n (1 - p_i) \cdot S_i \quad (2.5)$$

avec  $p_i$  : la proportion surfacique du lumen de la fibre unitaire de rang  $i$ .

Comme, il nous est impossible de connaître la proportion surfacique du lumen pour chaque fibre unitaire dans une section transversale donnée d'un faisceau de fibres, il est possible d'estimer la surestimation causée par la non prise en compte des lumens avec une valeur moyenne de proportion surfacique issue de la littérature sur les fibres unitaires de lin. Attribuons donc cette moyenne à l'ensemble des fibres ; dans ce cas :  $p_i = p$  :

$$S' = S - \sum_{i=1}^n p \cdot S_i \quad (2.6)$$

$$S' = S - p \sum_{i=1}^n S_i \quad (2.7)$$

$$S' = S - p \cdot S \quad (2.8)$$

$$S' = (1 - p) \cdot S \quad (2.9)$$

En croisant différentes études [61, 62, 14, 205], il apparaît qu'en moyenne la surface du lumen est comprise entre 0,5 et 10,3 % de la section de la fibre unitaire. Dans ce cas, la section du faisceau de fibres calculée en négligeant uniquement les lumens de ses fibres unitaires serait en moyenne surestimée de 0,5 à 10,3 % par rapport à la section réelle (calculée en prenant en compte la lamelle mitoyenne entre les fibres unitaires). Ceci donne une idée de la surestimation de l'aire de la section transversale des faisceaux de fibres due à la non prise en compte de celle des lumens.

#### 2.2.2.4 Calcul de la section moyenne des faisceaux de fibres

Pour chacun des échantillons, six sections ont été calculées (Tableau 2.2), puis la moyenne des six sections est prise comme section moyenne représentative du faisceau de fibres :

$$S_{EM} = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 S_k \quad (2.10)$$

Pour rappel, cent faisceaux de fibres ont été caractérisés. Pour sept de ces échantillons, les

TAB. 2.2 – Résumé de la méthode de calcul des sections le long d'un faisceau de fibres.

Position	1	2	3	4	5	6	Moyenne
Abscisse	15 mm	30 mm	45 mm	60 mm	75 mm	90 mm	—
Axe 1	$d_1$	$d_1$	$d_1$	$d_1$	$d_1$	$d_1$	$d_{1m}$
Axe 2	$d_2$	$d_2$	$d_2$	$d_2$	$d_2$	$d_2$	$d_{2m}$
Section	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_{EM}$

mesures ont toutefois été effectuées en cinq points à cause de détachements de fibres unitaires le long du faisceau de fibres. Il en résulte 593 mesures de section.

## 2.3 Résultat de l'analyse morphologique

### 2.3.1 Axes des faisceaux de fibres de lin

#### 2.3.1.1 Variabilité de la dimension des axes

Comme nous avons étudié 593 sections transversales caractérisées chacune par deux axes  $d_1$  et  $d_2$ , il a été effectué au total 1186 mesures d'axes. L'analyse des résultats révèle une grande dispersion des axes avec respectivement une valeur moyenne de  $(104 \pm 38) \mu\text{m}$  pour le petit-axe apparent et  $(158 \pm 54) \mu\text{m}$  pour le grand-axe apparent. On remarquera que les deux grandeurs ont des coefficients de variation CV (rapport de l'écart-type à la moyenne) très proches, comme résumé dans le Tableau 2.3.

TAB. 2.3 – Paramètres de distribution du petit-axe apparent et du grand-axe apparent de la section transversale des faisceaux de fibres.

	Axe				
	Nombre	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Min ( $\mu\text{m}$ )	Max ( $\mu\text{m}$ )	CV (%)
Petit-axe apparent	593	$104 \pm 38$	27,8	261	36
Grand-axe apparent	593	$158 \pm 54$	32,2	383	34

Même si les deux axes d'une ellipse peuvent être corrélés par l'excentricité et ne devraient pas d'un point de vue mathématique être mélangés dans une même série statistique, nous avons jugé pertinent d'estimer la dimension moyenne de l'axe des faisceaux de fibres. Sur le plan expérimental, cela revient à considérer qu'à chaque section transversale le diamètre apparent est mesuré selon deux directions orthogonales en considérant la section transversale comme étant circulaire. Procéder ainsi, rend possible la comparaison avec les valeurs de « diamètre apparent » issus d'autres études sur la morphologie des faisceaux de fibres de lin. Ainsi donc, en regroupant les axes  $d_1$  et  $d_2$  en une seule série statistique de 1186 valeurs, l'axe moyen (diamètre apparent

moyen) des faisceaux de fibres de lin serait alors de  $(131 \pm 54) \mu\text{m}$ . Les paramètres de distribution des axes sont consignés dans le Tableau 2.4.

TAB. 2.4 – Paramètres de distribution du diamètre apparent de la section transversale des faisceaux de fibres.

Diamètre apparent				
Nombre	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Min ( $\mu\text{m}$ )	Max ( $\mu\text{m}$ )	CV (%)
1186	$131 \pm 54$	27,8	283	41

La distribution des petits-axes apparents et grand-axes apparents a été caractérisée en testant différentes lois de distribution statistique à l'aide du test d'Anderson-Darling implémenté dans le logiciel Matlab. Il s'agit d'un test d'hypothèse. La démarche consiste à considérer que les valeurs expérimentales sont distribuées selon une loi statistique donnée (Loi normale, Loi Log-normale, Loi Gamma, Loi de Weibull. . .). Cette hypothèse est appelée « hypothèse nulle ». Le test d'hypothèse permet de déterminer si on peut rejeter l'hypothèse nulle en fonction de la valeur de probabilité (*p-value*). Parmi les lois statistiques testées, seule la distribution log-normale (Équation 2.11) ne peut pas être rejetée. La distribution des axes semble pouvoir être décrite par une loi log-normale (\*\* $p \geq 0,1$ ), où  $p$  est la probabilité, pour un modèle statistique donné, d'obtenir la même distribution que celle de l'expérience.):

$$\ln(\mu, \sigma) : f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (2.11)$$

Représenter ainsi la distribution des paramètres morphologiques par des lois statistiques permet de représenter toute l'étendue de mesures parfois masquée par le calcul de la moyenne et de l'écart-type (Figure 2.5).

La grande variabilité des axes mise en évidence par nos résultats est caractéristique des fibres végétales car elles croissent dans des conditions naturelles qui impliquent une hétérogénéité de la morphologie, contrairement aux fibres synthétiques dont les dimensions peuvent être standardisées durant leurs productions industrielles.

En comparaison à d'autres études sur le « diamètre apparent » des faisceaux de fibres, la valeur médiane de  $122 \mu\text{m}$  (Figure 2.6b) est supérieure aux valeurs médianes obtenues par [121] et [102] en utilisant des mesures au laser. En effet, ces auteurs ont respectivement déterminé des « diamètres apparents » médians de  $91$  et  $100 \mu\text{m}$  environ.

En dehors des causes naturelles intrinsèques aux fibres végétales, la longueur nettement supérieure des échantillons testés dans notre cas et le nombre de sections transversales analysées par échantillon peuvent être à l'origine de cet écart. Cette différence peut aussi provenir des

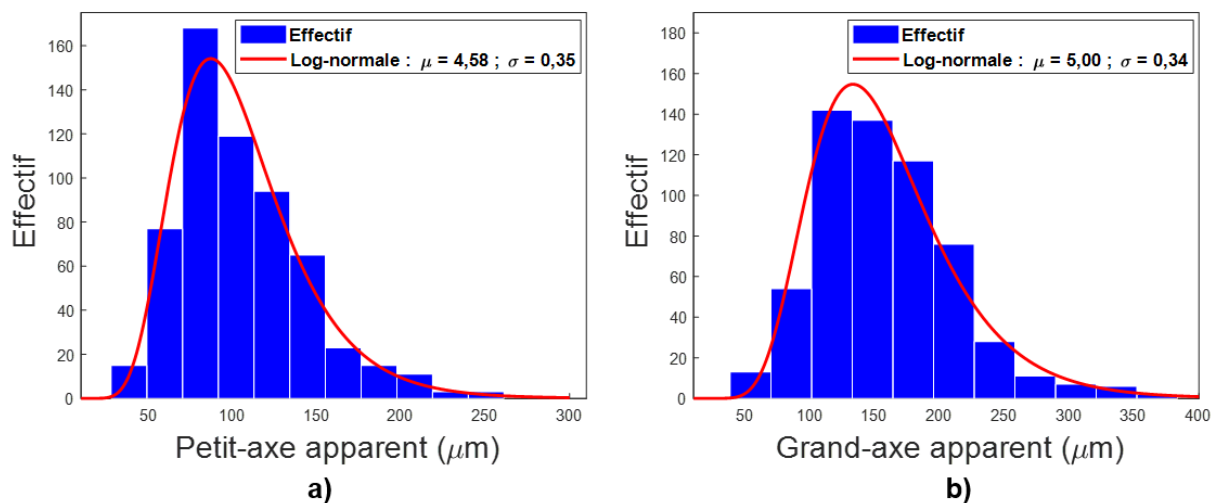


FIG. 2.5 – Distribution du petit-axe apparent et du grand-axe apparent.

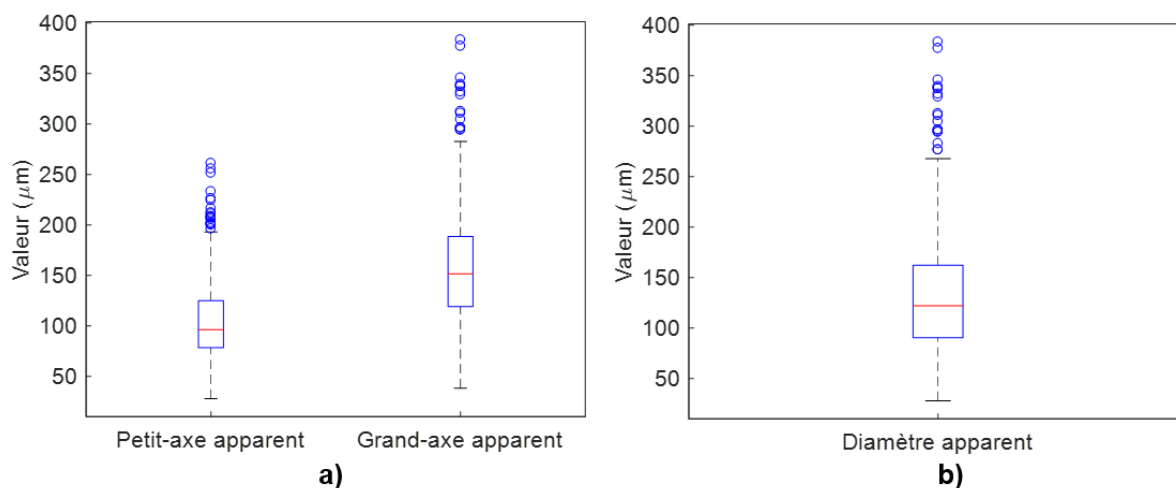


FIG. 2.6 – a) Boxplot du petit-axe apparent et du grand-axe apparent ; b) Boxplot du diamètre apparent.

traitements post-récoltes subis par les faisceaux de fibres utilisés dans les différentes études. Le rouissage et le peignage sont notamment des étapes jouant un rôle important dans le degré d'individualisation (séparation en fibre unitaires) des faisceaux de fibres végétales [238, 45, 67]. En effet, plus les faisceaux de fibres subissent des opérations d'individualisation – en fonction de l'utilisation qui en sera faite – plus le nombre de fibres unitaires par faisceau de fibres diminue, abaissant ainsi les dimensions de l'échantillon résultant. On sait par exemple que l'individualisation des faisceaux de fibres conduit à de meilleures propriétés mécaniques à l'échelle des

composites biosourcés, en raison de surfaces plus propres favorisant l'adhésion avec la matrice [159], et que les composites biosourcés possèdent une bonne stabilisation de leur rapport d'aspect tout au long des cycles de recyclages grâce à une individualisation progressive de leurs faisceaux de fibres [42, 41].

D'après les valeurs qui figurent en dehors des moustaches de la Figure 2.6, au-delà d'environ 250  $\mu\text{m}$ , il est bien possible que l'axe mesuré corresponde à une zone de défaut du faisceau de fibres (nœuds, renflements), à une zone où la présence d'impuretés provenant des traitements post-récoltes augmente le diamètre apparent [212], ou bien aussi aux détachements de fibres unitaires provoqués par les techniques d'affinage du lin (Figure 1.20). Cela expliquerait pourquoi l'effectif des dimensions supérieures à 250  $\mu\text{m}$  sont les plus faibles sur les histogrammes de la Figure 2.5.

Soulignons enfin que d'autres facteurs comme la précision de la technique de mesure peuvent aussi influencer la mesure des dimensions de la section transversale des fibres végétales. En effet, pour une même population de faisceaux de fibres de lin, la différence de technique peut induire des erreurs de calcul à cause des biais introduits par chaque technique [228, 121].

### 2.3.1.2 Évolution longitudinale des axes apparents le long du faisceau

Le tracé de l'évolution longitudinale simultanée des axes met en évidence la non circularité de la section transversale des faisceaux de fibres. Dans l'éventualité où la section transversale serait considérée comme circulaire, il y aurait une section circulaire moyenne selon la Direction 1 et une autre selon la Direction 2. La Figure 2.7 montre clairement que dans ce cas, la valeur du diamètre apparent moyen de l'échantillon dépendrait de la direction de mesure choisie par l'expérimentateur.

Il est donc possible de conclure que la section elliptique apparente vue sous deux angles, à défaut d'être la section réelle, permet une meilleure prise en compte de l'excentricité de la section transversale des faisceaux de fibres de lin. Cela confirme que le modèle circulaire n'est pas adapté aux fibres végétales dont la section transversale présente une ellipticité importante comme le lin et le chanvre mais conviendrait mieux aux faisceaux de fibres de sisal, de palme et d'ortie dont les sections transversales sont plutôt circulaires [102].

La variation des dimensions des axes le long du faisceau de fibres est explicable dans un premier temps par la discontinuité et le chevauchement des fibres unitaires, sachant de plus que même le diamètre apparent des fibres unitaires de lin n'est pas constant [58, 146, 230].

Afin d'estimer l'influence de la direction de mesure sur le diamètre apparent moyen du fais-



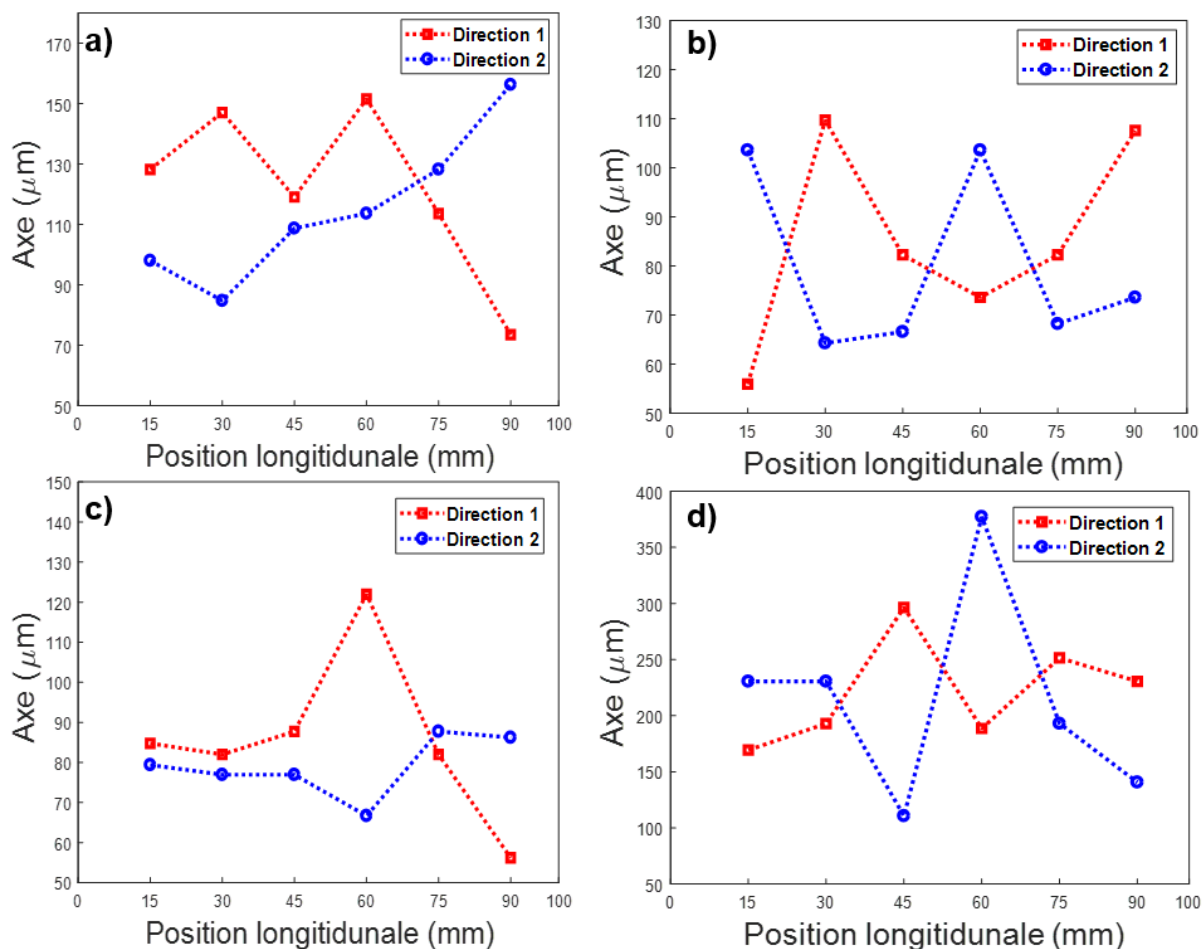


FIG. 2.7 – Évolution longitudinale et simultanée de l'axe des sections transversales de quatre faisceaux de fibres.

ceau de fibres, au cas où un modèle circulaire serait adopté pour le calcul de la section moyenne, nous avons calculé pour chacun des cent échantillons la différence relative entre les deux diamètres apparents moyens calculés respectivement selon la Direction 1 et la Direction 2. Il est de l'ordre de  $(20 \pm 17)\%$ . Cela implique que les propriétés mécaniques du faisceau de fibres qui seront obtenues après un essai de traction en utilisant chacun des diamètres apparents moyens seront impactées par cette différence. L'angle aléatoire de caractérisation choisi par l'expérimentateur lorsque la mesure dépend de l'orientation de l'échantillon est donc de fait une source de variabilité rapportée par de nombreuses études [14, 228, 46], tant dans le calcul des dimensions de la section transversale que dans les propriétés mécaniques qui seront attribuées à la fibre végétale (fibre unitaire ou faisceau de fibres). En effet, la contrainte à rupture et le module de Young dépendent directement de la section moyenne de l'échantillon.

## 2.3.2 Section transversale des faisceaux de fibres de lin

### 2.3.2.1 Répartition de l'aire des sections transversales

Les 593 sections calculées grâce aux mesures d'axes ont été analysées et révèlent, là encore, une grande variabilité inhérente aux fibres végétales (Tableau 2.5). Cette hétérogénéité de la

TAB. 2.5 – Paramètres de distribution de l'aire de la section transversale des faisceaux de fibres de lin.

Nombre	Section			
	Moyenne ( $\mu\text{m}^2$ )	Min ( $\mu\text{m}^2$ )	Max ( $\mu\text{m}^2$ )	CV (%)
593	$13\,947 \pm 9331$	836	69\,565	67

section n'est que la conséquence logique de l'hétérogénéité des dimensions des axes. En terme de distribution (Figure 2.8), la répartition des sections suit aussi une loi Log normale ( $*p \geq 0,1$ ).

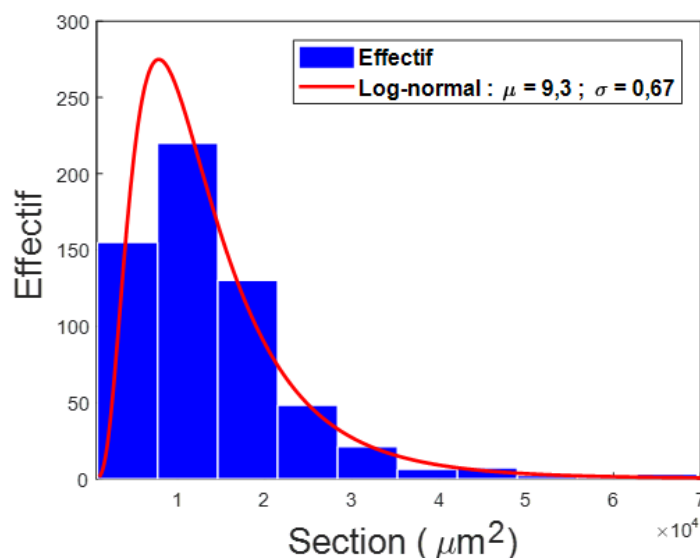


FIG. 2.8 – Distribution de l'aire de la section transversale des faisceaux de fibres de lin.

Nos résultats sont assez proches de ceux de [58] et [228]. En effet, en analysant les travaux de [58] réalisés par analyse d'image, sur deux différents lots de faisceaux de fibres, il en ressort des sections moyennes de  $(14\,107 \pm 4555) \mu\text{m}^2$  et  $(13\,881 \pm 4499) \mu\text{m}^2$ . Pour [228], la section moyenne relevée par analyse d'image pour douze faisceaux de fibres de lin est de  $(12\,540 \pm 7500) \mu\text{m}^2$ . En revanche, comparée à la valeur médiane de  $6148 \mu\text{m}^2$  (min = 1929 ; max = 11 030) obtenue par [102] en utilisant la microscopie optique, notre section médiane de  $11\,596 \mu\text{m}^2$  vaut pratiquement le double.

Pour expliquer l'importante différence avec les résultats de [102], on peut mentionner à nouveau l'origine des échantillons et les processus d'individualisation qu'ils ont subis avant d'être caractérisés. En fait, il est vraiment difficile de conclure sur ce point car peu d'indications précises sont données sur cette information dans les différentes publications. La variété de lin utilisée dans les études peut également être à l'origine de cette forte différence. Mais il est peu probable en l'état actuel de nos connaissances que la différence de variété puisse justifier un écart aussi important.

L'écart-type élevé dans la présente étude peut s'expliquer par la longueur élevée de nos échantillons. En effet, sur de longues distances, la variation de section le long du faisceau de fibres est susceptible d'être plus grande. Avec des faisceaux de fibres plus longs, il y a plus de fibres unitaires discontinues et donc plus de risque de rencontrer des variations de section importantes.

Enfin, quelle que soit la direction de mesure considérée (Direction 1 ou Direction 2), la moyenne des sections circulaires apparentes est environ  $15\,800\ \mu\text{m}^2$ , avec une grande variabilité ( $\text{CV} \approx 80\%$ ), soit une surestimation de la section moyenne de 1,13 fois. On retrouvera cette valeur lors de l'étude des effets du modèle géométrique sur le calcul de la section moyenne du faisceau de fibres. On notera aussi que le modèle circulaire augmente la variabilité des sections calculées.

### 2.3.2.2 Évolution longitudinale de la section des faisceaux de fibres de lin

L'hétérogénéité intra-faisceau de la section transversale a été analysée. La caractérisation de cette hétérogénéité est cruciale afin de pouvoir remonter à la morphologie 3D des faisceaux de fibres. Deux niveaux d'études sont envisagés : d'une part l'évolution de la taille de la section transversale ; et d'autre part, l'évolution de la forme. Le premier niveau de l'étude est abordé dans cette partie.

Pour un échantillon dont les sections transversales ont été caractérisées par diffraction de Fraunhofer, le rapport d'hétérogénéité de la section,  $r_s$ , qui représente le facteur maximal de multiplication de l'aire de la section transversale sur 75 mm (15 à 90 mm), est calculé par l'équation suivante :

$$r_s = \frac{\max(S_k)}{\min(S_k)} \quad \text{avec} \quad k = 1, 2 \dots, 6, \quad (2.12)$$

En moyenne, l'aire de la section transversale est multipliée par  $3,4 \pm 2,2$ . Le rapport  $r_s$  entre la section maximale et la section minimale peut atteindre des valeurs de l'ordre de dix. Cependant, il faut noter que 90 % des valeurs sont inférieures à six. Malgré le faible nombre de sections

transversales caractérisées par rapport à la longueur de nos échantillons, ce résultat montre bien que l'aire des sections transversales peut varier fortement le long d'un faisceau de fibres (Figure 2.9 et Figure 2.10). Cette importante variation de section peut provoquer des concentrations de

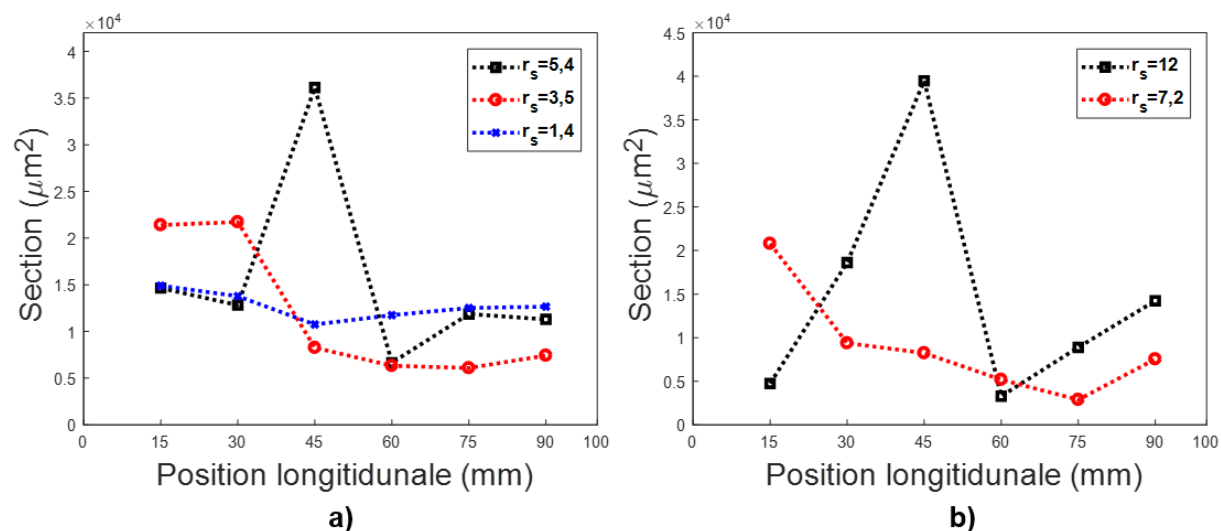


FIG. 2.9 – a) et b) Variation longitudinale de la section transversale pour des faisceaux de fibres ayant des rapports d'hétérogénéité différents.

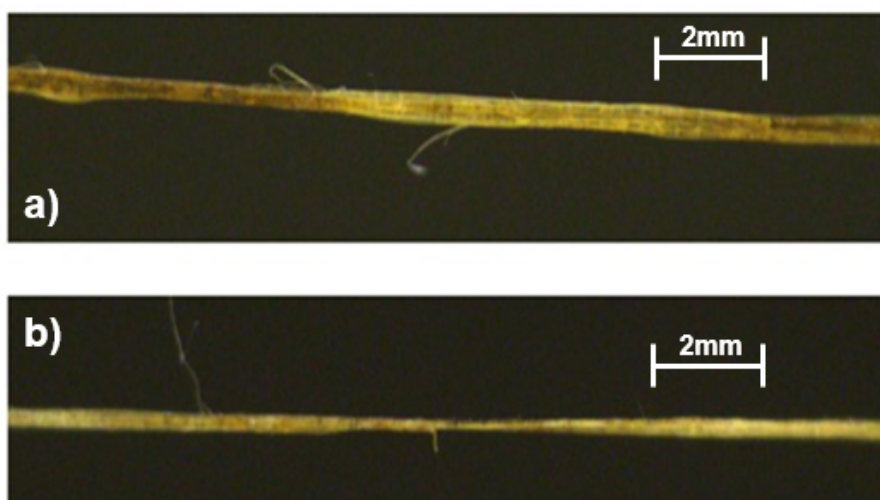


FIG. 2.10 – Tronçon de faisceau de fibres de lin vu de profil.

contrainte qui s'ajouteraient aux frottements inter-fibres unitaires qui se produisent lors d'un essai de traction sur un faisceau de fibres de lin. Encore une fois, la dispersion de la section est

une des raisons qui pourrait expliquer la dispersion des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres puisque chaque échantillon possède une morphologie unique qui influence ses propriétés mécaniques quelle que soit la longueur de l'échantillon, notamment par le calcul de la section moyenne.

Les raisons de cette forte hétérogénéité peuvent être multiples. Puisque les fibres unitaires ne sont pas continues et, vue la longueur des faisceaux de fibres testés, la variabilité du nombre de fibres unitaires par section transversale est plus élevée. Il en résulterait donc d'importantes variations dans l'aire des sections transversales. Dans l'éventualité même où entre deux points de mesure très rapprochés le nombre de fibres unitaires serait identique, la constance de la section transversale n'est pas du tout garantie. Il faut se rappeler ici que même les fibres unitaires du lin ne possèdent pas une section constante [58, 230]. Dans une moindre mesure, l'erreur de mesure de la section par diffraction de Fraunhofer discutée à la section 2.2.2 peut elle-même générer une variabilité longitudinale de section.

À l'aide d'une caméra munie d'objectifs pouvant permettre de voir des détails à l'échelle micrométrique, des images des faisceaux de fibres ont été prises pour mettre en évidence ces fortes variations longitudinales de l'aire de la section transversale (Figure 2.10).

### 2.3.3 Ellipticité de la section transversale des faisceaux de fibres

Pour affiner l'étude, on peut s'intéresser au degré d'ellipticité des sections transversales. Pour chacune des 593 sections transversales d'axes  $d_1$  et  $d_2$ , l'ellipticité  $e$  a été calculée :

$$e = 1 - \frac{\min(d_1, d_2)}{\max(d_1, d_2)} = 1 - \frac{\text{petit-axe apparent}}{\text{grand-axe apparent}} \quad (2.13)$$

D'un point de vue mathématique, cette définition permet de mettre en évidence le degré d'aplatissement d'une courbe elliptique. Plus la section transversale caractérisée est circulaire, plus  $e$  tend vers 0 puisque dans ce cas  $d_1$  et  $d_2$  sont assez proches. *A contrario*, plus l'ellipse correspondant à la section transversale est aplatie, plus  $e$  tend vers 1. La valeur moyenne de  $0,32 \pm 0,19$  trouvée pour notre lot d'échantillons confirme la pertinence du modèle elliptique pour caractériser la section transversale des faisceaux de fibres de lin, comme déjà révélé, par l'évolution longitudinale des axes (section 2.3.1). Avec une gamme de valeurs allant de 0 à 0,77, la distribution de l'ellipticité est plus aléatoire que celle de la dimension des axes (Tableau 2.6).

Afin de pouvoir comparer nos résultats sur la forme de la section transversale des faisceaux de fibres avec des travaux similaires réalisés sur des faisceaux de fibres, il faut plutôt calculer

TAB. 2.6 – Paramètres de distribution de l'ellipticité de la section transversale des faisceaux de fibres de lin.

Ellipticité				
Nombre	Moyenne	Min	Max	CV (%)
593	$0,32 \pm 0,19$	0	0,77	59

pour chaque section transversale le facteur de forme  $f$  défini comme le ratio entre le grand-axe apparent et le petit-axe apparent de l'ellipse [102, 121]:

$$f = \frac{\max(d_1, d_2)}{\min(d_1, d_2)}. \quad (2.14)$$

Il a été trouvé, pour les 593 sections transversales,  $f_{moy} = 1,6 \pm 0,5$ . Notre résultat est similaire à celui de [121] pour qui la  $f_{moy}$  est de 1,76, mais par rapport à la valeur médiane de 2,58 trouvée par [102], le facteur moyen médian de 1,47 trouvé ici semble très faible. Rappelons que, comme dans notre travail les sections transversales sont vues sous deux directions orthogonales choisies aléatoirement, il est très peu probable que les échantillons soient à chaque fois orientés dans la configuration qui permettrait de mesurer les axes de l'ellipse qui approximent au mieux la section transversale réelle. Néanmoins, nous aboutissons à la même conclusion que [121, 102]: la section transversale des faisceaux de fibres de lin est mieux décrite par un modèle elliptique. Cette ellipticité est marquée par une grande variabilité.

Par rapport à l'ellipticité des fibres unitaires végétales, les valeurs caractéristiques de l'ellipticité des faisceaux de fibres étudiés dans cette thèse sont plutôt proches de celles trouvées par [75],  $e_{moy} = 0,3$ ,  $e_{min} = 0,001$  et  $e_{max} = 0,7$ , qui ont analysé trente contours de sections de fibres unitaires de chanvre en utilisant un logiciel de reconnaissance numérique de forme. Le facteur de forme moyen est légèrement supérieur à la valeur moyenne de  $1,42 \pm 0,26$  des fibres unitaires de lin étudiés par [14]. Les calculs d'ellipticité et de facteur de forme sont résumés dans le Tableau 2.6 et le Tableau 2.7.

TAB. 2.7 – Paramètres de distribution du facteur de forme de la section transversale des faisceaux de fibres de lin.

Facteur de forme				
Nombre	Moyenne	Min	Max	CV (%)
593	$1,6 \pm 0,5$	1	4,3	31

L'ellipse correspondant au facteur de forme moyen  $f_{moy}$  de la présente étude est dessinée sur la Figure 2.11, en comparaison avec un cercle dont le diamètre serait le grand-axe de l'ellipse. Le degré d'aplatissement de l'ellipse illustre la non-circularité de la section transversale des faisceaux de fibres de lin.

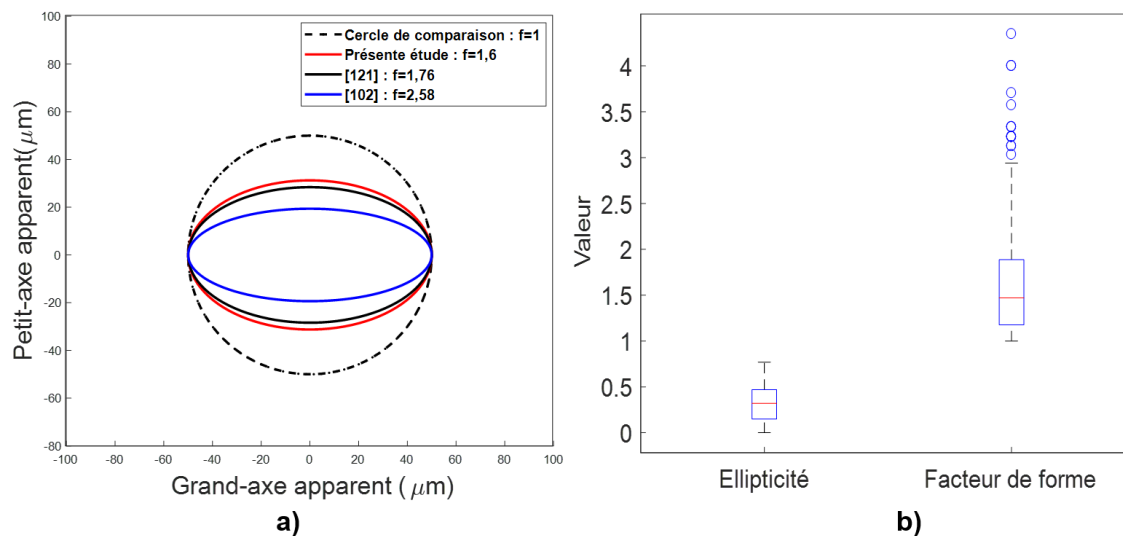


FIG. 2.11 – a) Illustration de l'ellipticité de la section transversale des faisceaux de fibres de lin. Courbes tracées avec : grand-axe de l'ellipse = diamètre du cercle de comparaison = 100 μm; b) Ellipticité et facteur de forme de la section des faisceaux de fibres de lin.

L'analyse de l'hétérogénéité intra-faisceau montre que le facteur de forme double en moyenne sur 75 mm à l'échelle d'un faisceau de fibres de lin. Ainsi, non seulement l'aire de la section transversale peut être multipliée par 3,4 sur 75 mm, mais le facteur de forme peut être multiplié par deux en moyenne. Ces résultats illustrent bien l'importante irrégularité exhibée par la morphologie des faisceaux de fibres de lin en particulier, et des fibres végétales en général.

### 2.3.4 Corrélation entre la dimension des axes et la section elliptique moyenne

Pour un échantillon, appelons  $d_{1m}$  et  $d_{2m}$  les diamètres apparents moyens respectivement dans la Direction 1 et la Direction 2 orthogonales (Tableau 2.2), une loi puissance a été développée pour corrélérer le diamètre moyen maximal  $d_m = \max(d_{1m}, d_{2m})$  à la section moyenne elliptique  $S_{EM}$  de chaque échantillon :

$$S_{EM} = k \cdot d_m^n. \quad (2.15)$$

Lorsque le diamètre moyen maximal est inférieur à 100 μm, la section moyenne donnée par la loi puissance est très proche des résultats expérimentaux (Figure 2.12). Sur les échantillons qui présentent un diamètre apparent élevé, il y a probablement plus de variabilité sur la section,

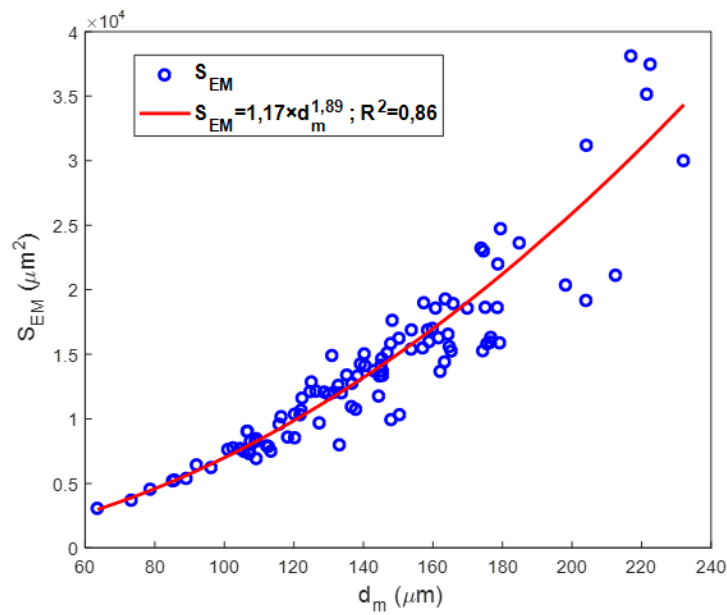


FIG. 2.12 – Corrélation entre le diamètre moyen maximal  $d_m$  et la section moyenne  $S_{EM}$

introduisant l'écart avec la loi puissance. On observe aussi une corrélation de tendance identique entre les diamètres apparents ( $d_{1m}$  ou  $d_{2m}$ ) et la section moyenne  $S_{EM}$  (Figure 2.13).

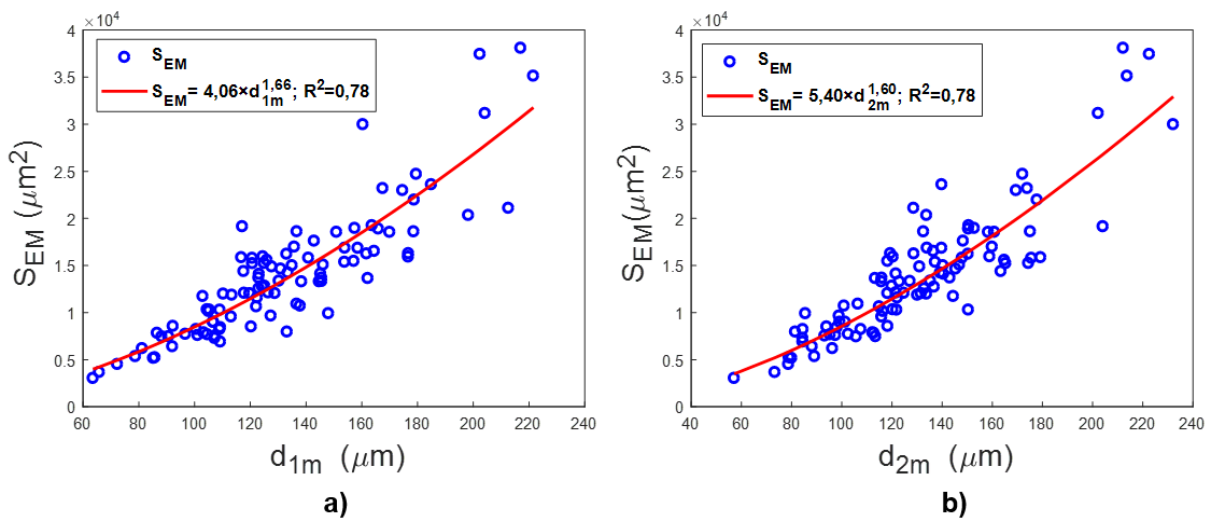


FIG. 2.13 – a) Corrélation entre  $d_{1m}$  et  $S_{EM}$ ; b) Corrélation entre  $d_{2m}$  et  $S_{EM}$



### 2.3.5 Comparaison entre la section elliptique moyenne et la section circulaire moyenne des faisceaux de fibres

Dans cette partie, nous évaluons l'erreur commise sur le calcul de la section moyenne du faisceau de fibres par l'utilisation d'un modèle circulaire au lieu d'un modèle elliptique.

Nous rappelons que pour chacun des échantillons, la section elliptique moyenne  $S_{EM}$  est calculée par la moyenne des six sections déterminées en utilisant le modèle elliptique 2.1.

La section circulaire moyenne  $S_{CM1}$  (respectivement  $S_{CM2}$ ) est calculée par la moyenne des six sections déterminées en utilisant le modèle circulaire avec le diamètre apparent  $d_1$  (respectivement  $d_2$ ). Chaque échantillon est ainsi caractérisé par trois valeurs de section moyenne : une section elliptique moyenne  $S_{EM}$ , une section circulaire moyenne  $S_{CM1}$  et une section circulaire moyenne  $S_{CM2}$ .

Dans 67 % des cas, l'utilisation du modèle circulaire surestime la section moyenne de l'échantillon par rapport au modèle elliptique et, dans 33 % des cas, le modèle circulaire sous-estime la section moyenne. En moyenne, l'utilisation du modèle circulaire a tendance à surestimer la section moyenne du faisceau de fibres de  $1,13 \pm 0,25$  fois par rapport au modèle elliptique (Figures 2.14 et 2.15).

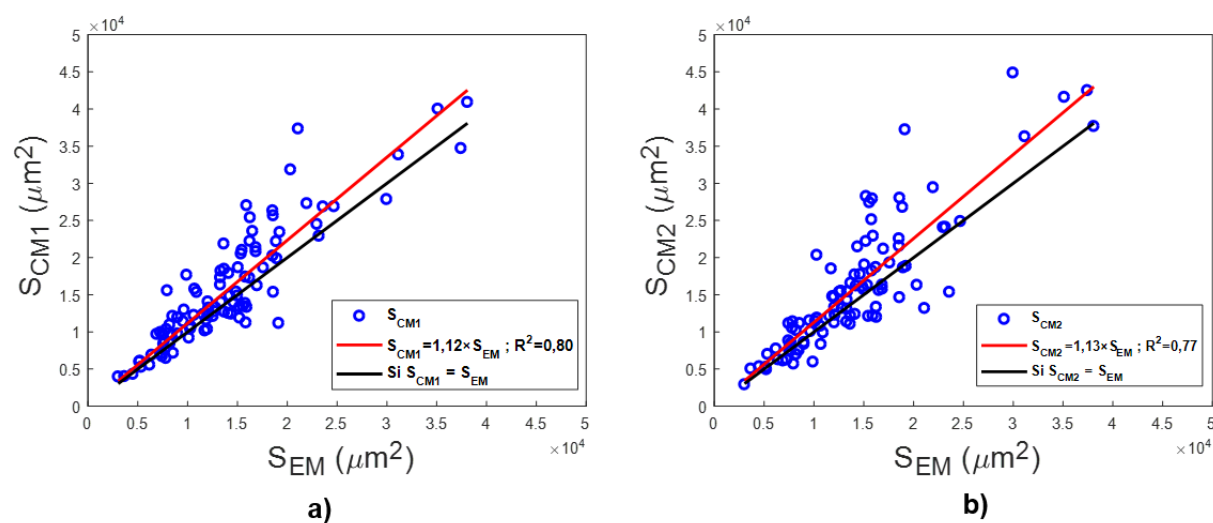


FIG. 2.14 – Comparaison de la section elliptique moyenne  $S_{EM}$  avec a) la section circulaire moyenne  $S_{CM1}$  et avec b) la section circulaire moyenne  $S_{CM2}$ .

Ces résultats confirment que le modèle géométrique influencera directement les propriétés mécaniques de l'échantillon par le calcul de la contrainte à rupture et du module de Young

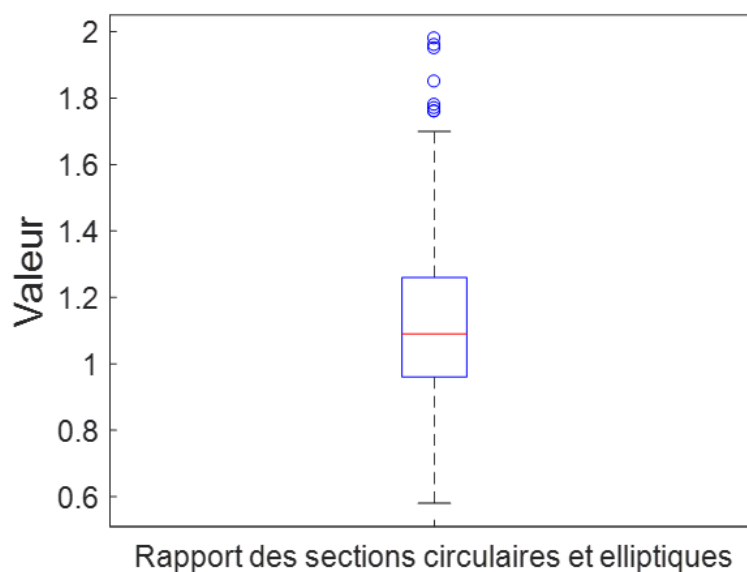


FIG. 2.15 – Boxplot du rapport de la section circulaire moyenne à la section elliptique moyenne.

[14, 228]. Cette dépendance à l'égard du modèle géométrique, si elle n'est pas prise en compte, contribue aussi à la dispersion des propriétés mécaniques reportées dans les différentes études. Selon [121], l'application de différents modèles géométriques peut induire jusqu'à une erreur de 180 % sur le calcul de la contrainte macroscopique de traction. Ainsi, comme le suggère [242], si le modèle circulaire est utilisé lors de la mesure des dimensions de la section transversale, il serait pertinent de déterminer un facteur de correction de la section afin de prendre en compte la surestimation induite par le modèle géométrique pour affiner le calcul des propriétés mécaniques.

Ce facteur de correction, qui selon notre étude – et avec les hypothèses vues à la section 2.2.2 – serait le facteur de forme moyen de 1,6 pour le faisceau de fibres de lin, est légèrement inférieur à la valeur de 1,76 proposée par [121] mais supérieur à la valeur de 1,42 proposée pour les faisceaux de fibres de jute par [242].

### 2.3.6 Rotation de la section transversale le long du faisceau de fibres

L'évolution de l'orientation de la section transversale par échantillon a été finement analysée; il révèle que l'orientation du grand-axe apparent de l'ellipse représentant la section transversale peut être différente d'un point de mesure à l'autre. En effet, pour chacune des sections transversales, nous avons nommé  $d_1$  l'axe mesuré selon la Direction 1 et  $d_2$  celui mesuré selon la

Direction 2. En considérant deux sections transversales consécutives et en supposant que, pour la première, la mesure donne  $d_1 > d_2$ , il n'est pas garanti que pour la deuxième section transversale nous obtiendrons systématiquement la même inégalité  $d_1 > d_2$ , mais, il est *a priori* aussi possible d'obtenir  $d_1 < d_2$ . Lorsque ce raisonnement est appliqué pour chaque paire de sections transversales consécutives des cent échantillons caractérisés par la diffraction de Fraunhofer, il ressort d'après nos mesures que l'orientation de la section transversale peut être différente d'un point à l'autre (Figure 2.16).

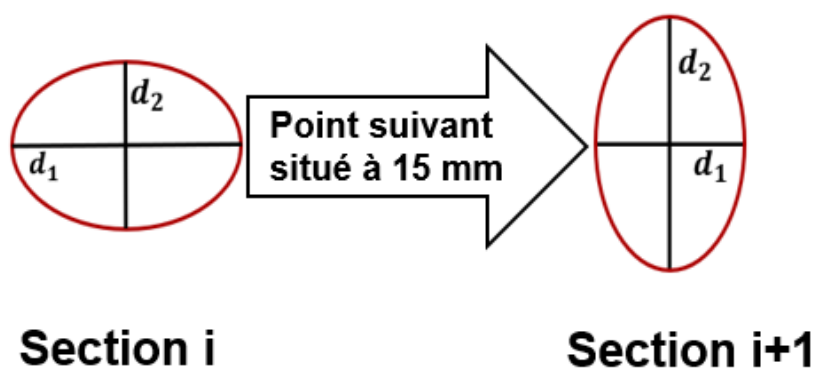


FIG. 2.16 – Illustration du changement d'orientation entre deux sections transversales consécutives.

Sur les cent faisceaux de fibres et au sens des six points de mesure par échantillon, ce changement d'orientation de la section transversale entre deux points consécutifs se produit en moyenne deux fois sur 75 mm (Figure 2.17).

Cette constatation numérique révélée par l'analyse morphologique est appuyée par des photographies de faisceaux de fibres de lin, où il apparaît clairement que certains échantillons sont vrillés par endroit (Figure 2.18).

En fait, en utilisant la diffraction de Fraunhofer ou tout autre technique utilisant le laser, il faudrait augmenter le nombre de direction de mesures par section transversale et le nombre de points de mesure par échantillon pour avoir une moyenne plus proche de la réalité. En effet, les résultats de notre étude sont indicatifs puisque – comme nous l'avons déjà rappelé – l'ellipse par laquelle nous approximations la section transversale correspond à une vision suivant deux directions orthogonales. Toutefois, il est possible d'émettre certaines hypothèses pour expliquer le changement d'orientation de la section transversale constaté numériquement. Les deux scénarios ci-après peuvent être envisagés au regard de notre connaissance sur les fibres végétales.

D'une part, un faisceau de fibres étant un assemblage de fibres unitaires discontinues, ce

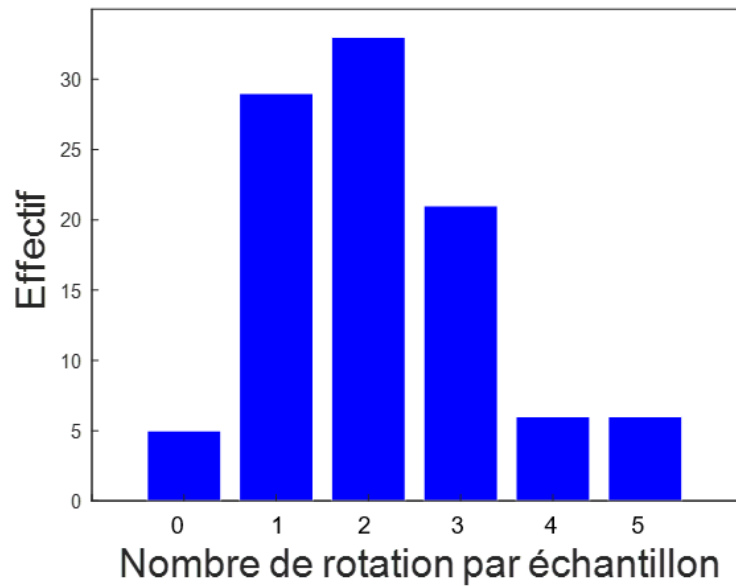


FIG. 2.17 – Répartition du nombre de rotation par échantillon.

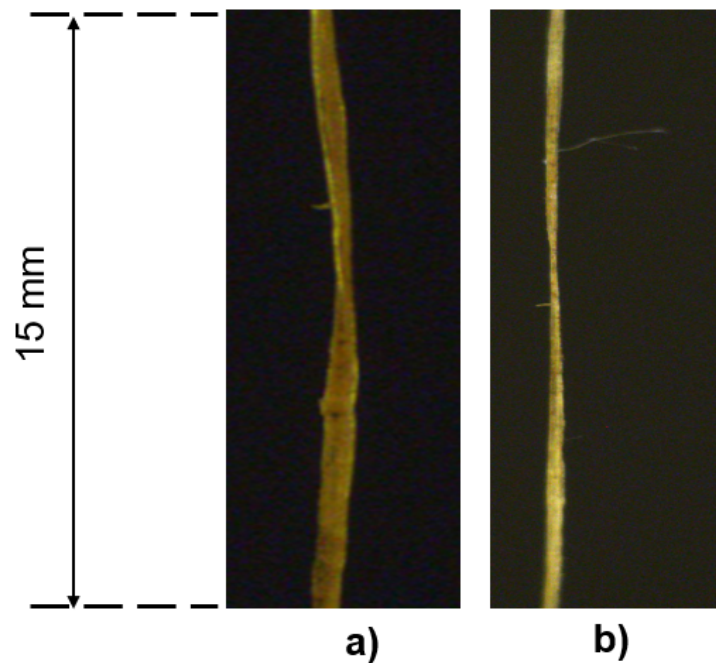


FIG. 2.18 – a) et b) Photographies de deux faisceaux de fibres de lin vrillés.

changement d'orientation de la section transversale peut être dû à la différence de disposition des fibres unitaires entre deux points de mesures consécutifs (Figure 2.19). C'est-à-dire que

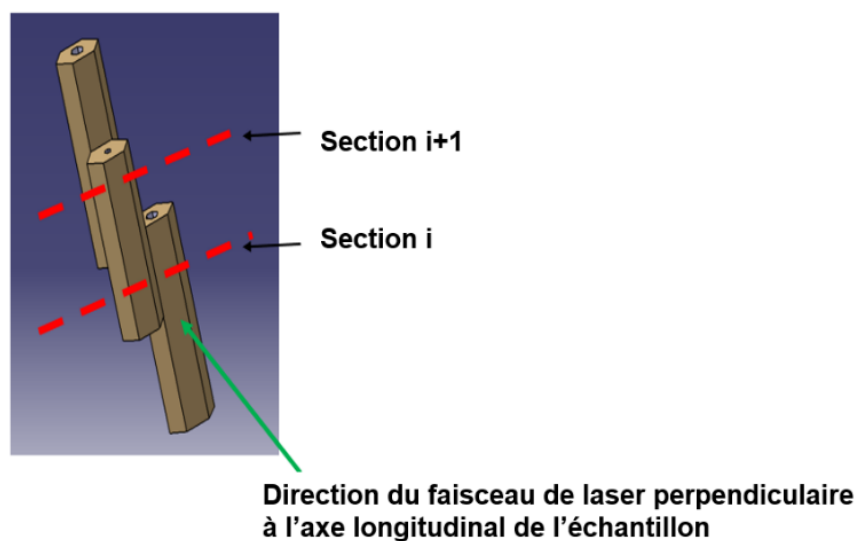


FIG. 2.19 – Exemple de discontinuité locale de fibres unitaires le long d'un faisceau de fibres.

suivant l'apparition et la disparition des fibres unitaires, l'orientation de la section transversale considérée comme une ellipse changerait. Dans ce cas de figure, il n'y aurait pas de vrillage du faisceau de fibres, mais juste un changement de l'orientation correspondant à l'ellipse qui approxime le mieux la section (Figure 2.19).

Si deux sections transversales consécutives d'un échantillon présentent une disposition de fibres unitaires comme illustré sur la Figure 2.19, il est clair que l'orientation du grand-axe apparent de l'ellipse correspondant à la section transversale changerait entre la section  $i$  et la section  $i + 1$ , selon notre méthode de calcul. Et pourtant, il n'y a pas une rotation réelle de la section transversale. En clair, il est bien possible que la méthode de mesure introduise un biais dans le décompte numérique des rotations des sections transversales.

D'autre part, les conditions de croissance des faisceaux de fibres dans la tige de lin ou les traitements post-récoltes peuvent avoir favorisé une évolution non constante de l'orientation des sections transversales, provoquant ainsi des vrillages locaux le long de certains faisceaux de fibres. En outre, le scénario d'un faisceau de fibres qui se tord après le peignage n'est pas à exclure si toutes les hélices des microfibrilles – qui agissent comme les principaux éléments rigides à l'intérieur de la fibre unitaire – sont orientées dans la même direction (*S-twist*) (Bergfjord et Holst, 2010) dans la couche  $S_2$ , qui est la couche la plus épaisse de la fibre unitaire. Dans ce cas, on peut émettre l'hypothèse que le vrillage est dû à la relaxation des contraintes une fois le faisceau de fibres libéré. Le vrillage en *S-twist* des faisceaux de fibres observé sur les photos de

la Figure 2.18 serait alors cohérent avec l'orientation *S-twist* des microfibrilles de cellulose dans la couche  $S_2$ . Par ailleurs, il a été constaté qu'après séchage, des fibres de bois ou d'autres végétaux dont les microfibrilles de cellulose de la couche  $S_2$  sont orientées en *Z-twist* – le chanvre notamment – adoptent une rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre [52, 89, 192]. Le vrillage a été ainsi observé au MEB sur des fibres unitaires de chanvre [192] (Figure 2.20). Les auteurs expliquent que la relaxation de contraintes internes de croissance, des contraintes de

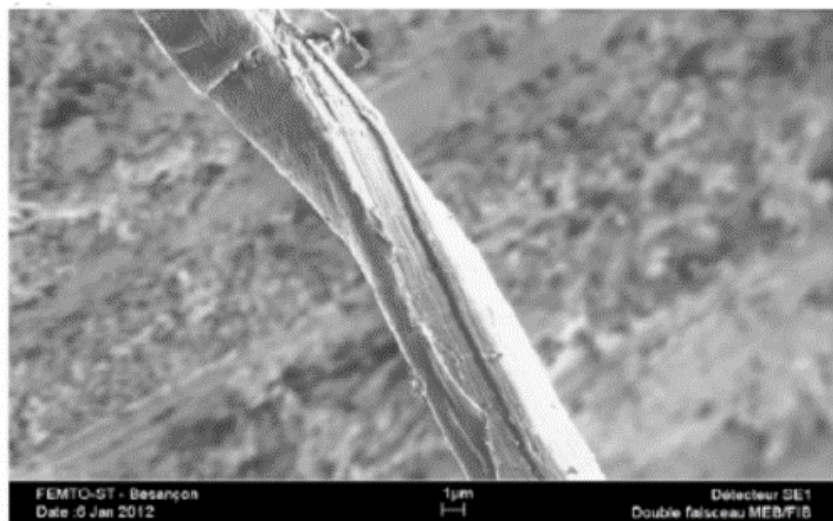


FIG. 2.20 – Image MEB d'une fibre de chanvre vrillée [192].

séchage, ou des sollicitations mécaniques liées au procédé de défibrage, peuvent en constituer l'origine. De plus, comme l'angle d'inclinaison des microfibrilles est beaucoup plus élevé dans les zones de défauts telles que les *kink-bands* que dans le reste des fibres unitaires de lin [166], il est concevable qu'une différence dans le rapport de relaxation puisse induire ou augmenter le vrillage constaté par l'analyse numérique et confirmé par des moyens optiques (Figure 2.18).

### 2.3.7 Reconstruction 3D du contour extérieur des faisceaux de fibres

La connaissance de la forme exacte de la morphologie des fibres végétales et de son évolution longitudinale est une problématique importante. En effet, de plus en plus d'études s'intéressent à la propagation du comportement mécanique de la fibre unitaire au faisceau de fibres ou aux phénomènes se déroulant à l'interface des fibres d'un faisceau de fibres en tension [60, 99]. Or, pour effectuer des simulations proches de la réalité, il est judicieux de connaître avec précision

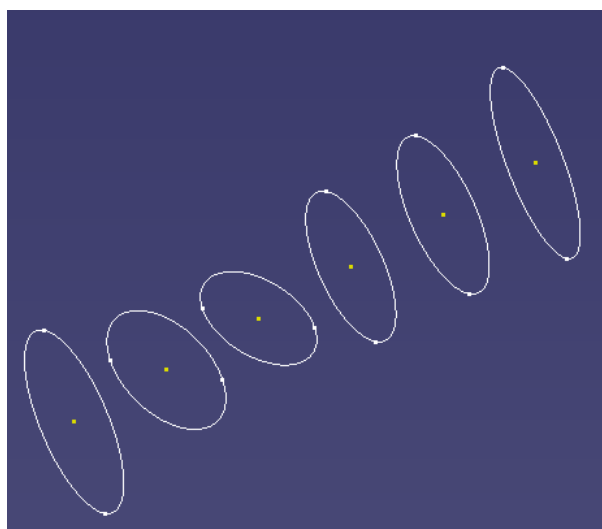
selon quelle forme géométrique s'arrangent les fibres unitaires dans la section transversale des faisceaux de fibres. Lorsqu'il s'agira d'effectuer des simulations numériques du comportement mécanique du faisceau de fibres en prenant en compte les fibres unitaires qui le constituent, disposer les fibres unitaires en cercle ou en ellipse peut avoir une influence sur le comportement mécanique final du faisceau de fibres. Par exemple, à l'échelle des fibres unitaires, des simulations numériques [75] ont montré que le degré d'ellipticité de la section transversale d'une fibre unitaire de chanvre a une influence significative sur la forme de la courbe de traction. De plus, une meilleure connaissance de la morphologie des faisceaux de fibres pourrait permettre d'étudier en profondeur l'effet du vrillage sur le comportement mécanique des faisceaux de fibres. En effet, il est fort possible que le vrillage constaté induise un couplage mécanique de type traction-torsion pendant la sollicitation en élévation de ces échantillons. La forte variation de la taille de la section transversale pourrait aussi induire de fortes concentrations de contrainte.

Cependant, en raison de la taille du faisceau de fibres, ou même de la fibre unitaire, la description de la morphologie reste un défi d'un point de vue expérimental. Pour pallier cette difficulté expérimentale, les approches numériques sont de plus en plus envisagées [162, 182] et permettent d'étudier la relation entre la morphologie complexe des fibres végétales et leur comportement mécanique [75].

Ainsi, sur la base des résultats de notre analyse morphologique, le contour extérieur des faisceaux de fibres, tel que rendu possible par notre méthode de mesure, a été reconstruit numériquement. La technique de reconstruction utilisée tient compte de la non-uniformité et de la rotation de la section transversale le long des échantillons. Elle consiste à générer un modèle 3D du contour extérieur du faisceau de fibres en se basant sur l'évolution des paramètres géométriques (aire, ellipticité et rotation de la section transversale). Les mesures de section étant effectuées entre 15 et 90 mm, la longueur d'échantillon reconstruite est de 75 mm. Les hypothèses de base suivantes sont adoptées :

- conformément au modèle géométrique adopté pour réaliser nos mesures, la section transversale des faisceaux de fibres est supposée être elliptique (Figure 2.21) ;
- le faisceau de fibres est supposé avoir une symétrie parfaite autour de son axe longitudinal, les centres des sections transversales restent donc parfaitement alignés (Figure 2.21) ;
- la morphologie reconstruite ignore la disposition des fibres unitaires qui constituent le faisceau de fibres, ce dernier est donc représenté comme un matériau homogène.

Plusieurs contours de faisceaux de fibres ont été reconstruits, mais dans l'optique de résumer

FIG. 2.21 – *Profils de section pour la reconstruction 3D.*

les résultats de l'analyse morphologique, trois types d'échantillons sont présentés ici :

- un faisceau de fibres correspondant à un échantillon caractérisé par diffraction de Fraunhofer et dont les variations morphologiques sont faibles (Figure 2.22a);
- un faisceau de fibres correspondant à un échantillon caractérisé par diffraction de Fraunhofer et dont les variations morphologiques sont élevées (rotation de section transversale, grande variation de la taille et de la forme de la section transversale) (Figure 2.22b);
- un faisceau de fibres reconstruit avec les valeurs moyennes d'évolution longitudinale de la section transversale (Figure 2.22c), cela veut dire qu'au sens des mesures que nous avons réalisées un faisceau de fibres ressemble en moyenne à l'échantillon reconstruit sur cette figure.

Il est possible de comparer cette reconstruction 3D purement numérique à une reconstruction 3D d'un faisceau de deux fibres de lin par nanotomographie aux rayons X (Figure 2.22d). Il faudrait augmenter le nombre de sections transversales caractérisées par échantillon pour s'approcher de résultats encore plus réalistes. Cependant, l'hétérogénéité de la section transversale mise en évidence par l'analyse morphologique est bien illustrée dans ces reconstructions. Les modèles obtenus ici pourront être affinés et utilisés pour étudier par simulation numérique la relation entre la morphologie complexe des faisceaux de fibres et leur comportement en traction.



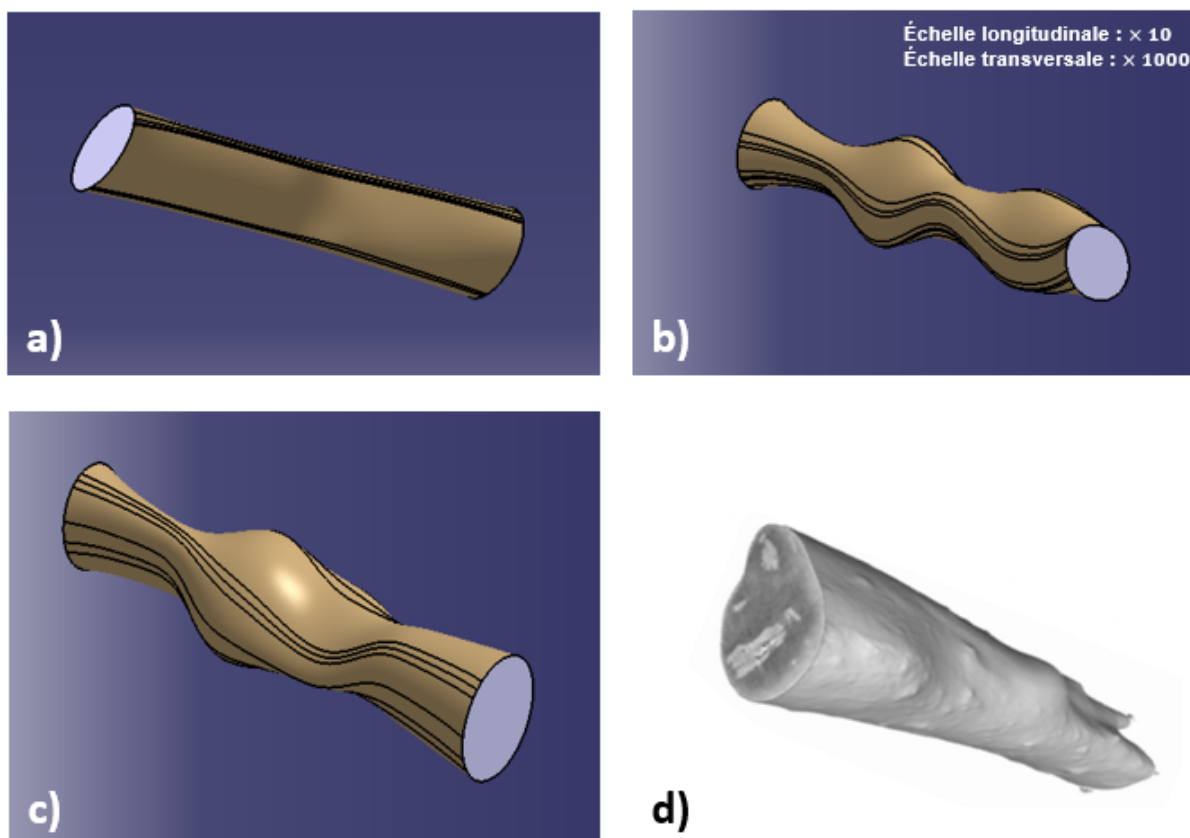


FIG. 2.22 – Reconstruction 3D des contours extérieurs d'un faisceau de fibres de lin - a) échantillon présentant peu de variation morphologique ; b) échantillon présentant de fortes variations morphologiques ; c) échantillon reconstruit avec les valeurs moyennes ; d) reconstruction 3D d'un faisceau de deux fibres de lin par nanotomographie aux rayons X [74].

### 2.3.8 Calcul de la section équivalente des faisceaux de fibres de lin

Comme nous venons de le démontrer, l'aire de la section transversale est très variable le long des faisceaux de fibres. Ainsi, pour le calcul des propriétés mécaniques des échantillons qui seront soumis à des essais de traction, la section moyenne ne permet pas de prendre en compte cette hétérogénéité de la section transversale. Par conséquent, afin de mieux prendre en compte les variations de la morphologie des faisceaux de fibres de lin, il est recommandé – pour le calcul des propriétés mécaniques – de considérer une « section équivalente » pour chaque échantillon soumis à un essai de traction [26].

La section équivalente d'un faisceau de fibres de longueur  $L$  est définie comme la section constante  $S_{eq}$  d'un échantillon équivalent de même longueur et possédant la même rigidité que l'échantillon dont la section transversale présente des variations morphologiques (Figure 2.23).

En d'autres termes, le faisceau de fibres équivalent peut être vu comme un assemblage en série

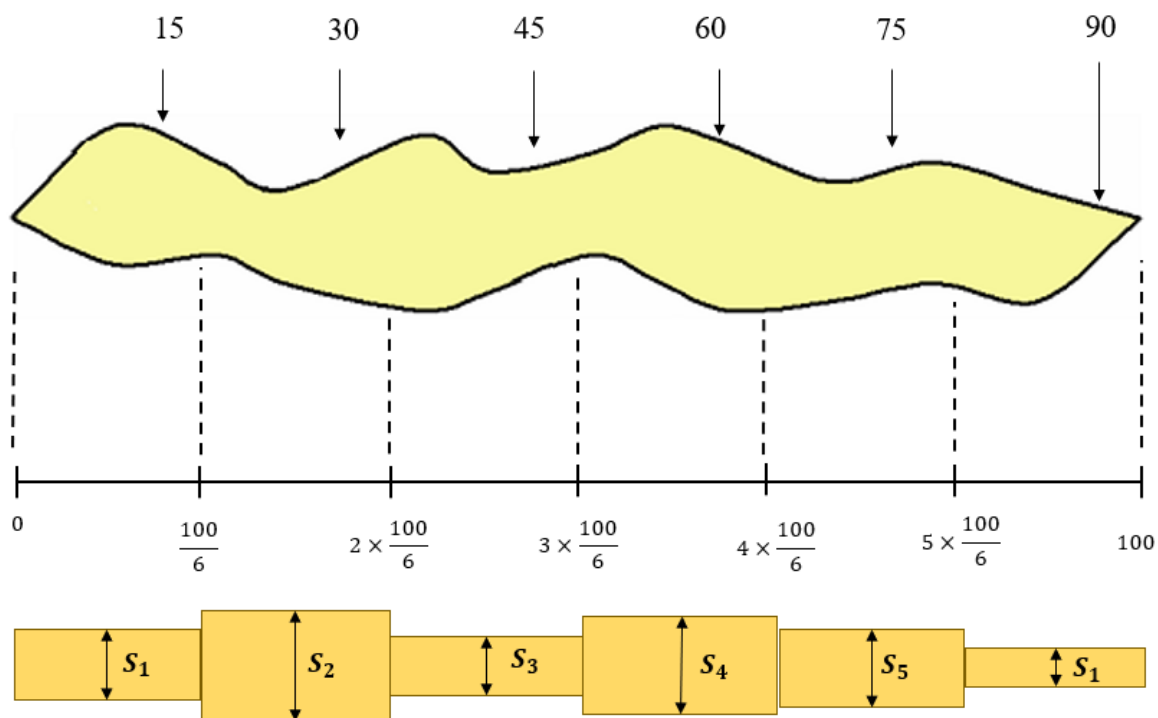


FIG. 2.23 – Processus de construction d'un échantillon équivalent.

de  $n$  poutres de section  $S_i$  et de longueur  $L_i$ . Pour notre étude,  $n = 6$  (Figure 2.23).

Lorsque l'échantillon est soumis à un essai de traction, toutes les poutres de l'assemblage sont soumises à la même force de traction  $F$ , mais à des contraintes de traction différentes. Il est donc possible d'assimiler le faisceau de fibres équivalent en traction à un assemblage en série de six poutres de raideur  $k_i$ , de module  $E_i$ , et de section  $S_i$ , avec la relation suivante :

$$k_i = \frac{E_i S_i}{L_i}. \quad (2.16)$$

Dans notre cas, le faisceau de fibres de longueur 100 mm est divisé en six poutres de longueurs identiques. Chacune des six sections calculées est considérée comme la section constante de la poutre dans laquelle elle se trouve (Figure 2.23). Le faisceau de fibres équivalent aurait

alors pour raideur  $k$  tel que :

$$\frac{1}{k} = \sum_1^6 \frac{1}{k_i}, \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{k} = \sum_1^6 \frac{L_i}{E_i S_i}. \quad (2.18)$$

Si on fait l'hypothèse selon laquelle le module d'une poutre devrait très peu dépendre de la section transversale, on a alors  $E_i = E \forall i$ , l'équation 2.18 devient :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{E} \sum_1^6 \frac{L_i}{S_i}. \quad (2.19)$$

Or la raideur  $k$  est liée au module  $E$  et à la longueur  $L$  du faisceau de fibres équivalent par la relation :

$$k = \frac{E \cdot S_{eq}}{L} \quad (2.20)$$

donc, en remplaçant dans l'équation 2.19,  $k$  par l'expression 2.20, on tire que :

$$S_{eq} = \frac{L}{\sum_1^6 \frac{L_i}{S_i}}. \quad (2.21)$$

D'après la procédure de discrétisation spatiale adoptée ici,  $L_i$  est une constante telle que :

$$L_i = \frac{L}{6}. \quad (2.22)$$

Finalement, nous obtenons :

$$S_{eq} = \frac{6}{\sum_1^6 \frac{1}{S_i}}. \quad (2.23)$$

En comparant, l'équation 2.23 de la section équivalente  $S_{eq}$  à l'équation 2.10 de la section moyenne  $S_{EM}$ , on démontre aisément que  $S_{eq} \leq S_{EM}$ . On peut ainsi calculer l'écart relatif  $e_r$  entre la section moyenne et la section équivalente pour chacun des échantillons :

$$e_r = \frac{S_{EM} - S_{eq}}{S_{EM}}. \quad (2.24)$$

L'évolution de cet écart relatif en fonction du rapport d'hétérogénéité de la section transversale montre que plus les variations morphologiques d'un faisceau de fibres sont faibles, plus la section moyenne est proche de la section équivalente. Sinon, l'écart-relatif peut atteindre 50 %

pour des échantillons dont la section est très hétérogène (Figure 2.24).

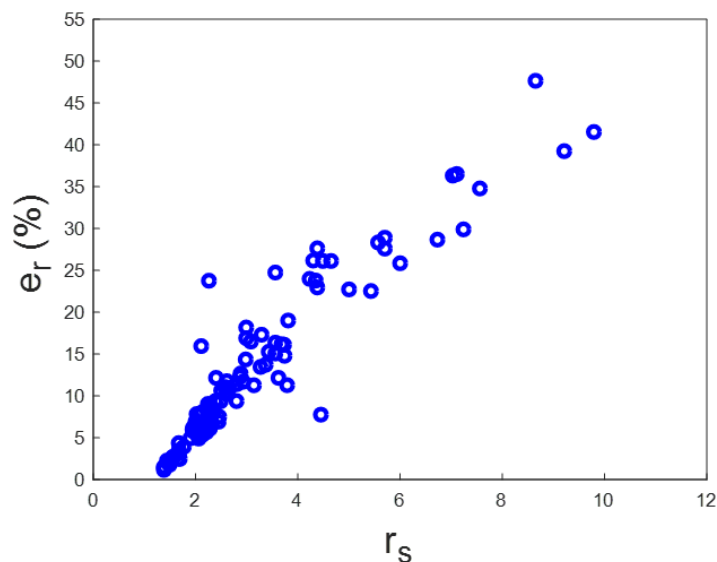


FIG. 2.24 – Évolution de l'écart-relatif entre la section moyenne et la section équivalente en fonction du rapport d'hétérogénéité de la section.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les variations morphologiques de la section transversale des faisceaux de fibres de lin par la diffraction de Fraunhofer. Une attention particulière a été portée sur l'hétérogénéité de la morphologie d'une centaine d'échantillons.

Le premier constat réalisé est la confirmation de la grande variabilité intra-faisceau et inter-faisceau de l'aire de la section transversale. Sur 75 mm d'un échantillon de 100 mm de longueur, l'aire de la section transversale est en moyenne multipliée par 3,4. Notre méthode a permis aussi de mettre en évidence le caractère elliptique de la section transversale des faisceaux de fibres. Par rapport au modèle elliptique, l'utilisation d'un modèle circulaire pour obtenir un diamètre apparent moyen du faisceau de fibres est une méthode moins pertinente pour l'estimation fiable de l'aire de la section transversale.

La variabilité morphologique couplée à la méthode utilisée pour caractériser la section transversale – modèle géométrique de la section transversale et technique de mesure – est l'une des raisons qui expliquent la dispersion des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin

reportées par différentes études. Il serait à notre avis judicieux de standardiser la méthode de mesure des sections des fibres végétales pour éliminer la variabilité introduite par les différentes techniques utilisées. Ceci permettrait une comparaison plus fiable des résultats provenant d'études différentes.

De plus, un possible changement d'orientation de la section transversale entre deux points de mesure consécutifs le long du faisceau de fibres a été révélé. Des vrillages par endroit de certains échantillons ont été ainsi mis en évidence. Il faudrait réaliser des analyses plus fines, notamment par l'augmentation des directions de mesure par section transversale et du nombre de points de mesure par échantillon – ce qui est possible avec des appareillages automatisés –, pour accéder à une connaissance approfondie de ces vrillages locaux de faisceaux de fibres de lin.

TAB. 2.8 – Récapitulatif des résultats de l'analyse morphologique des faisceaux de fibres de lin.

Paramètre géométrique	Moyenne	Évolution longitudinale sur 75 mm
Axe ( $\mu\text{m}$ )	$131 \pm 54$	$\times 3$
Section ( $\mu\text{m}^2$ )	$13\,947 \pm 9331$	$\times 3,4$
Facteur de forme de l'ellipse	$1,6 \pm 0,5$	$\times 2$
Nombre de rotations par section	2	—

Ces différents résultats nous ont permis de reconstruire l'évolution 3D du contour extérieur des faisceaux de fibres de lin. Bien que réalisée numériquement avec un faible nombre de sections transversales par échantillon, la reconstruction 3D permet de mettre en exergue l'importante hétérogénéité de la section transversale des faisceaux de fibre de lin. Aussi, dans des études ultérieures, en incluant des fibres unitaires dans les reconstructions 3D du contour extérieur des faisceaux de fibres comme effectué par [23], ces modèles peuvent être utilisés par la méthode des éléments finis afin de mieux comprendre la mécanique des faisceaux de fibres de lin. Il s'agira notamment d'étudier les phénomènes de concentration de contraintes et le cisaillement qui se produit à l'interface des fibres unitaires du faisceau de fibres lors d'un essai de traction. Dans le Tableau 2.8, il est proposé un bref récapitulatif des résultats de l'analyse morphologique des faisceaux de fibres de lin testés.

Après avoir caractérisé la morphologie des faisceaux de fibres de lin, une étude de leur comportement mécanique est proposée dans le prochain chapitre. Il sera notamment question d'étudier le comportement en traction et le comportement différé en relaxation.

## Chapitre 3

# Comportement mécanique des faisceaux de fibres

### 3.1 Introduction

Dans cette partie du travail de thèse, l'objectif est de caractériser le comportement mécanique des faisceaux de fibres.

Dans un premier temps, le comportement en traction des faisceaux de fibres de lin sera étudié. Pour atteindre cet objectif, des essais de traction ont été effectués sur une cinquantaine d'échantillons. Les données issues de ces essais sont ensuite interprétées pour décrire le comportement mécanique en traction des faisceaux de fibres. Les propriétés mécaniques sont analysées statistiquement et l'effet des paramètres morphologiques, notamment la longueur de jauge et la section, sur ces propriétés, est discuté. Parmi ces essais, une trentaine d'essais ont été filmés afin d'analyser le comportement des faisceaux de fibres durant la traction. L'idée est de vérifier le couplage traction-torsion suggéré par le vrillage de certains faisceaux de fibres démontré dans le Chapitre 2. Enfin dans cette première partie, une explication des différents scénarios de rupture, ainsi qu'une analyse statistique de la rupture des faisceaux de fibres de lin par la théorie de Weibull sont proposées.

Dans un second temps, en raison de leur composition biochimique hautement polymérique (hémicelluloses, pectines, cellulose, lignine), nous nous sommes intéressés à la viscoélasticité des faisceaux de fibres de lin. Les phénomènes viscoélastiques ayant lieu à l'échelle des chaînes de polymères pourraient avoir des répercussions à l'échelle macroscopique des fibres unitaires et des faisceaux de fibres. Bien que peu abordé dans la littérature sur les fibres végétales, le

comportement différé en relaxation a été étudié car, à une échelle supérieure, il pourrait impacter le comportement à long terme des composites biosourcés, d'autant que les principaux renforts rencontrés dans ces matériaux sont des faisceaux de fibres.

Dans chacune des deux parties, nous présenterons d'abord le matériel et la méthode utilisée; puis les résultats issus des campagnes d'essais seront présentés et discutés.

## 3.2 Comportement statique en traction des faisceaux de fibres

### 3.2.1 Méthode et matériel

#### 3.2.1.1 Matériel utilisé pour les essais de traction

Les échantillons soumis aux essais de traction sont issus du lot de faisceaux de fibres de lin utilisés pour réaliser l'analyse morphologique présentée dans le Chapitre 2. L'échantillon à tester est donc au préalable collé sur un cadre en papier permettant l'alignement et le maintien de l'échantillon entre les mors de la machine de traction. Inséré manuellement entre les mors, ce cadre sera découpé juste avant le début de l'essai (Figure 3.1). La longueur de jauge des échantillons est de 100 mm.

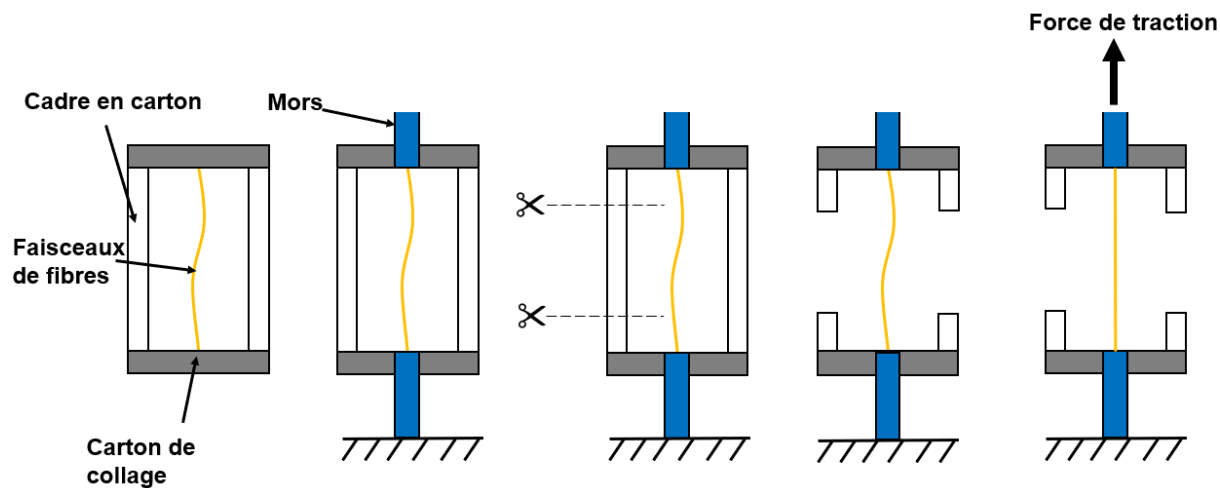


FIG. 3.1 – Illustration graphique des principales séquences nécessaires pour réaliser un essai de traction sur faisceau de fibres de lin.

La machine de traction (Figure 3.2) utilisée est une machine électromécanique MTS Criterion Model 43. Elle est équipée d'une traverse mobile dont le déplacement capté durant l'essai par un



FIG. 3.2 – Présentation de la machine MTS.

logiciel dédié (MTS TestSuite TW) correspond à l'allongement global imposé à l'échantillon. Durant tout le chargement, la vitesse de déplacement de la traverse est maintenue constante et la force exercée est enregistrée. Pour les essais de traction, une cellule de force de 500 N a été utilisée.

Afin de suivre le comportement des faisceaux de fibres durant la traction, trente-deux essais ont été filmés *in situ* à l'aide d'une caméra équipée d'un objectif pouvant fournir des détails sur l'organisation du faisceau de fibres à l'échelle micrométrique. Précisons que pour bien ressortir les phénomènes se déroulant à cette échelle avec les moyens optiques dont nous disposons, seul 15 mm de l'échantillon sont filmés du début de l'essai jusqu'à la rupture. Pour ces essais filmés, un écran noir est positionné derrière l'échantillon serré entre les mors de la machine afin de bien distinguer la couleur écru des faisceaux de fibres de lin sur les images obtenues.

Les essais sont réalisés à température ambiante. Néanmoins, les relevés de température et d'humidité relative de la salle lors des essais filmés donnent respectivement des valeurs moyennes de l'ordre de  $(21,0 \pm 0,7) ^\circ\text{C}$  et  $(36 \pm 3) \%\text{HR}$ .



### 3.2.1.2 Méthode de calcul de la contrainte et de la déformation longitudinale

Après un essai, la contrainte et la déformation longitudinale de l'échantillon sont calculées à partir des données mesurées (force, déplacement) en temps réel par le logiciel MTS TestSuite TW grâce aux équations (3.1) et (3.2) :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.2)$$

avec  $\sigma$  [MPa] : contrainte de traction,

$F$  [N] : force appliquée,

$S_0$  [mm<sup>2</sup>] : section équivalente initiale de l'échantillon,

$\varepsilon$  [s.u.] : déformation longitudinale relative,

$\Delta l$  [mm] : déplacement imposé,

$l_0$  [mm] : longueur de jauge de l'échantillon.

En considérant que le déplacement de la traverse est identique au déplacement de l'échantillon, la déformation calculée, quant à elle, correspond à une déformation globale imposée à tout l'échantillon. En réalité, des auteurs ont montré que pour les fibres végétales, notamment les fibres unitaires de lin, de chanvre, de bambou et des faisceaux de fibres de lin, la déformation longitudinale n'est pas uniforme le long de l'échantillon [77, 99, 128, 196]. Mais l'utilisation d'un extensomètre pour récupérer une déformation locale plus précise est pour l'instant impossible à cause des dimensions micrométriques des échantillons. Nous avons essayé des mesures de déformation par corrélation d'images, mais elles n'ont pas donné des résultats satisfaisants. Le diamètre apparent des faisceaux de fibres sur les images obtenues était trop fin par rapport à leur longueur, compte-tenu de la résolution de la caméra. La qualité des images n'a donc pas permis d'accéder au champ de déformation de l'échantillon.

La courbe de traction est ensuite tracée en exprimant l'évolution de la contrainte exercée sur l'échantillon en fonction de la déformation longitudinale. Sur les cinquante-et-un échantillons soumis aux essais de traction, deux ont été testés à une vitesse de déplacement de la traverse constante de 2 mm min<sup>-1</sup>, quatre à 1,2 mm min<sup>-1</sup> et quarante-cinq à 1 mm min<sup>-1</sup>, ce qui correspond respectivement à des vitesses de déformation de  $3,33 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$  et  $1,67 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Sur les fibres unitaires de lin, [230] a montré dans sa thèse qu'il n'était pas aisé de faire une corrélation entre la vitesse de sollicitation en traction quasi-statique et l'allure de la courbe de traction, ou même les propriétés mécaniques. Pour cette raison, toutes les analyses suivantes –

sauf mention contraire – ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons testés sans distinction liée à la vitesse de déformation.

### 3.2.2 Types de comportement observés

Après l'analyse de l'allure des courbes de traction, il ressort trois types de comportement en traction parmi les échantillons testés (Tableau 3.1).

TAB. 3.1 – Proportion des types de comportement obtenus d'après l'allure des courbes de traction.

Proportion des divers types de comportement mécanique (%)		
	Présente étude	Thèse de M. Khennache [134]
T1	6	9
T2	22	44
T3	72	47

- 6 % des courbes sont de type  $T_1$ , montrant une allure linéaire du début de l'essai jusqu'à la rupture. Cette allure de courbe est observée majoritairement sur les faisceaux de fibres de sisal [101].
- 22 % des courbes sont de type  $T_2$ , caractérisé par un seul changement de pente du début jusqu'à la rupture. On y distingue une baisse du module tangent en fin de courbe. Ce type de comportement est majoritaire sur les faisceaux de fibres de palmier [101].
- 72 % des courbes sont de type  $T_3$ , caractérisé par deux changements de pente, avec une zone linéaire finale. Ce comportement majoritaire est marqué par l'existence de trois zones distinctes séparées par deux points de changement de pente. Il a été aussi observé en majorité sur des faisceaux de fibres de lin et de chanvre [101]. Sur la Figure 3.3b, est représentée une courbe de type  $T_3$ , avec l'évolution du module tangent qui illustre bien les différentes phases d'une courbe de type  $T_3$ .

Nous avons aussi récupéré les données de traction de faisceaux de fibres de lin de la thèse de M. Khennache [134] et analysé la forme des courbes de traction. Deux-cent cinquante-cinq échantillons ayant des longueurs de jauge allant de 10 à 100 mm ont été testés sur la même machine MTS Criterion 43 et avec la même cellule de force. La vitesse de déplacement de la traverse pour ces essais est de  $1 \text{ mm min}^{-1}$ . Le comportement de type  $T_3$  est toujours majoritaire mais avec une proportion plus faible au détriment du comportement de type  $T_2$ , dont la proportion est donc plus élevée que ce qui a été observé sur notre lot d'échantillons (Tableau 3.1).

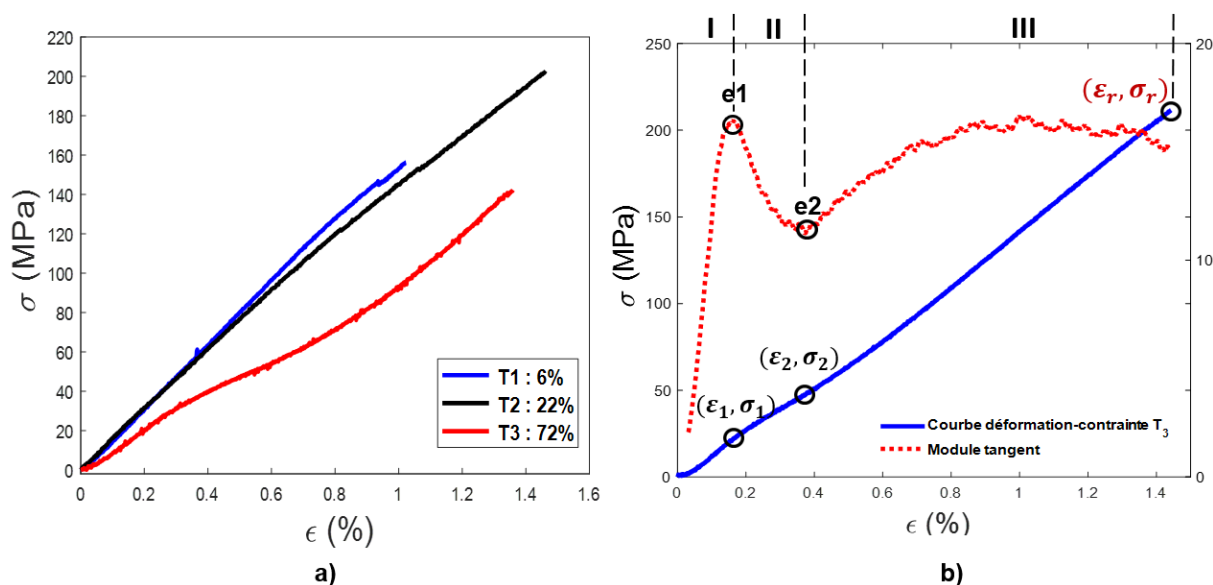


FIG. 3.3 – a) Les différents types de comportement exprimés par les faisceaux de fibres de lin en traction; b) Évolution simultanée de la contrainte et du module tangent en fonction de la déformation longitudinale pour une courbe de type  $T_3$ .

Les trois types de comportement  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  sont ceux souvent observés sur les fibres unitaires de lin [58, 116, 147] ou de chanvre [65, 88]. Le type  $T_3$  est souvent majoritaire et le type  $T_1$ , s'il existe, est minoritaire.

Pour avoir une idée précise des points seuils  $e_1$  et  $e_2$  où apparaissent les non-linéarités (Figure 3.3), nous avons calculé les ratios de déformation et de contrainte en ces points pour les échantillons testés durant nos travaux de thèse (Figure 3.4) à l'aide des relations suivantes :

$$r_1(\epsilon) = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_r} \quad (3.3)$$

$$r_1(\sigma) = \frac{\sigma_1}{\sigma_r} \quad (3.4)$$

$$r_2(\epsilon) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_r} \quad (3.5)$$

$$r_2(\sigma) = \frac{\sigma_2}{\sigma_r} \quad (3.6)$$

Pour chaque point de changement de pente, les médianes et les moyennes (les écart-types, respectivement) des ratios de contrainte et de déformation sont à peu près similaires, ce qui permet

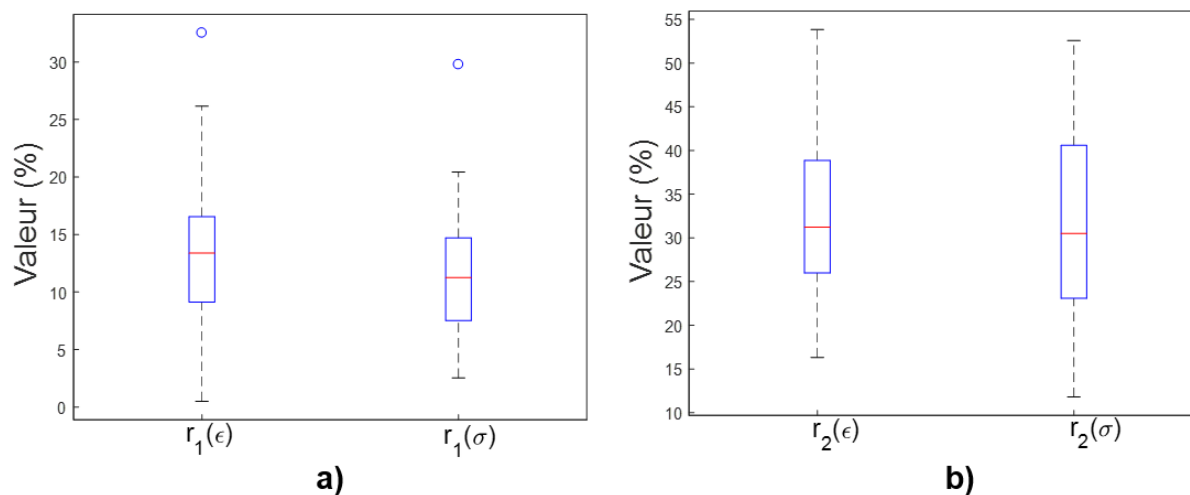


FIG. 3.4 – a) Ratio de déformation et de contrainte aux points de changement de pente, a):  $e_1$ ; b):  $e_2$ .

de calculer un rapport moyen qui est une indication du point seuil d'apparition des deux points de changement de pente. Le premier point,  $e_1$ , apparaît à  $(13,4 \pm 6,3) \%$  de la déformation finale (respectivement  $(11,7 \pm 5,4) \%$  de la contrainte finale) et le deuxième point,  $e_2$ , apparaît à  $(32,6 \pm 10,0) \%$  de la déformation finale (respectivement  $(31,4 \pm 11,5) \%$  de la contrainte finale). On remarque donc que la rigidification finale débute généralement avant que l'échantillon n'atteigne la moitié de sa déformation ou contrainte finale. Ceci suggère que les phénomènes initiant cette rigidification se déroulent très tôt durant la traction et, qu'au-delà de 50% de la déformation finale de l'échantillon, le comportement mécanique du faisceau de fibres est linéaire.

Les raisons qui expliquent les différences entre les trois types de comportement sont encore discutées dans la communauté scientifique. Généralement, à l'échelle des fibres unitaires, les raisons évoquées ont trait soit à la morphologie soit à l'organisation de l'ultrastructure des fibres. Cependant, le fait d'observer sur les faisceaux de fibres ces trois types de comportement dans des proportions similaires à celles observées sur les fibres unitaires du lin et du chanvre permet d'apporter quelques pistes de réflexion sur l'origine des non-linéarités.

Si c'est la morphologie qui est prépondérante dans les phénomènes à l'origine des non-linéarités, il faudrait donc que les faisceaux de fibres et les fibres unitaires aient en commun un certain nombre de caractéristiques morphologiques pour que le type  $T_3$  soit toujours majoritaire dans les deux cas. Or d'un point de vue morphologique, un faisceau de fibres et une fibre unitaire sont caractérisés par la non-uniformité longitudinale de leurs sections transversales, et il est avancé que ces variations morphologiques sont plutôt à l'origine principalement de phénomènes

de concentration de contrainte et de diminution du module apparent [75]. Selon les auteurs, seul le degré d'ellipticité semble jouer un rôle dans l'expression des non-linéarités d'une courbe de traction de la fibre unitaire de chanvre par exemple. Pour les faisceaux de fibres de lin testés dans nos travaux, aucune corrélation n'a cependant été trouvée entre le degré d'ellipticité ou l'hétérogénéité de la section des échantillons testés et l'allure de la courbe de traction. Cela signifierait que la variabilité longitudinale de la morphologie et l'ellipticité, surtout si elles sont considérées comme seules hypothèses, ne sont pas les paramètres les plus influents sur l'allure de la courbe de traction. Le faible nombre de sections transversales caractérisées par échantillon ne permet cependant pas ici de tirer une conclusion définitive, surtout sur le rôle de l'ellipticité.

Dans ce cas, l'origine des non-linéarités serait plutôt à rechercher à l'intérieur de la fibre unitaire, dans son organisation ultrastructurale. Les phénomènes se déroulant à cette échelle seraient ainsi majoritairement responsables des non-linéarités du comportement mécanique des fibres unitaires de lin. Il y aurait ensuite une propagation du comportement depuis la fibre unitaire jusqu'au faisceau de fibres, à cause de l'effet collectif provoqué par l'agglomération des fibres unitaires qui forment le faisceau de fibres. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi on retrouve les mêmes types de comportement, dans des proportions similaires. En effet, si cette hypothèse s'avère vérifiée, statistiquement, on retrouverait dans un faisceau de fibres plus de fibres unitaires de type  $T_3$ .

Une autre conséquence de cette hypothèse serait que la présence de la lamelle mitoyenne à l'échelle des faisceaux de fibres ne semble pas jouer un rôle prépondérant dans l'allure de la courbe de traction, la propagation des non-linéarités des fibres unitaires jusqu'aux faisceaux de fibres prenant le dessus. Enfin, un couplage entre les effets de la morphologie et l'ultrastructure n'est pas à exclure. La caractérisation de l'ultrastructure des échantillons par diffraction des rayons X effectuée au Chapitre 4 nous aidera à apporter des éléments de réponses sur l'origine du comportement non-linéaire des fibres végétales en général et du lin en particulier.

Notons par ailleurs que l'hypothèse d'une origine ultrastructurale n'est pas incompatible avec l'observation des non-linéarités à l'échelle des composites associés [195].

### 3.2.3 Comportement *in situ* des faisceaux de fibres de lin du début de l'essai jusqu'à rupture

Le lien entre la morphologie des faisceaux de fibres et leur comportement en cours de traction a été investigué. En effet, le vrillage des faisceaux de fibres de lin révélé par l'analyse morphologique suggère l'existence d'un couplage traction-torsion lorsque ces échantillons sont

soumis à un essai de traction. Afin de confirmer ou d’infirmer ce possible couplage mécanique, trente-deux essais de traction ont été filmés *in situ* pour suivre le comportement mécanique du faisceau de fibres du début jusqu’à la rupture finale de l’échantillon (Figure 3.5).

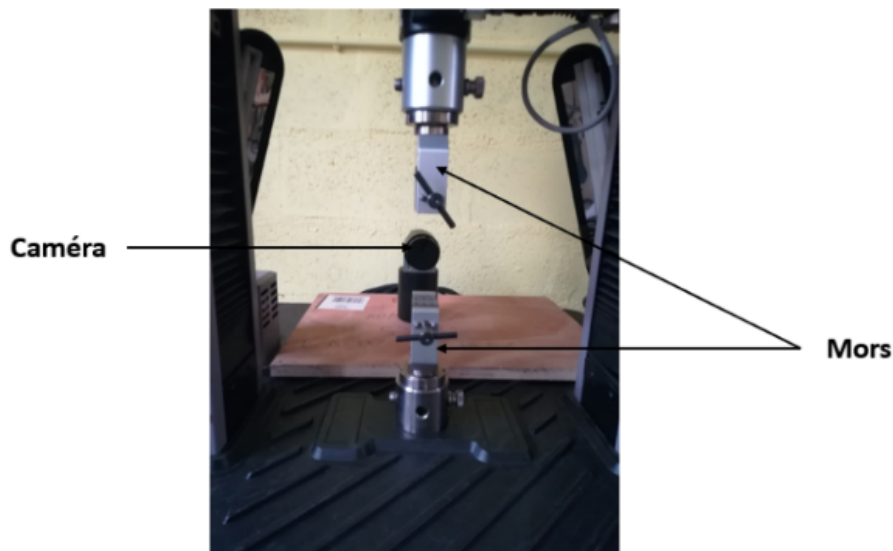


FIG. 3.5 – Vue globale d’un essai de traction filmé.

Pour ce faire, une caméra est positionnée à hauteur de l’échantillon testé et la mise au point est réalisée avant le démarrage de l’essai. L’enregistrement de la vidéo est lancé à l’instant où démarre l’essai et est arrêtée manuellement à la fin. Ensuite, grâce à une correspondance temporelle entre la vidéo et le fichier d’enregistrement des données de l’essai, il est possible de situer dans le temps les phénomènes qui s’opèrent au niveau de l’échantillon en cours de traction. Nous rappelons que seuls 15 mm des échantillons sont observés pour permettre de saisir sans ambiguïté les détails à cette échelle.

### 3.2.3.1 Mise en place de l’échantillon et rapprochement des fibres unitaires d’un faisceau de fibres sous traction mécanique

En début d’essai de traction sur les faisceaux de fibres, et généralement sur les fibres végétales, l’échantillon se tend progressivement (Figure 3.6). Pour les faisceaux de fibres, nous avons observé que la mise en tension progressive tend les fibres unitaires, obligeant les fibres unitaires les moins tendues ou partiellement détachées à s’aligner sur l’axe de traction. Ainsi, dans les zones du faisceau de fibres où les fibres unitaires ne sont pas parfaitement unies par la

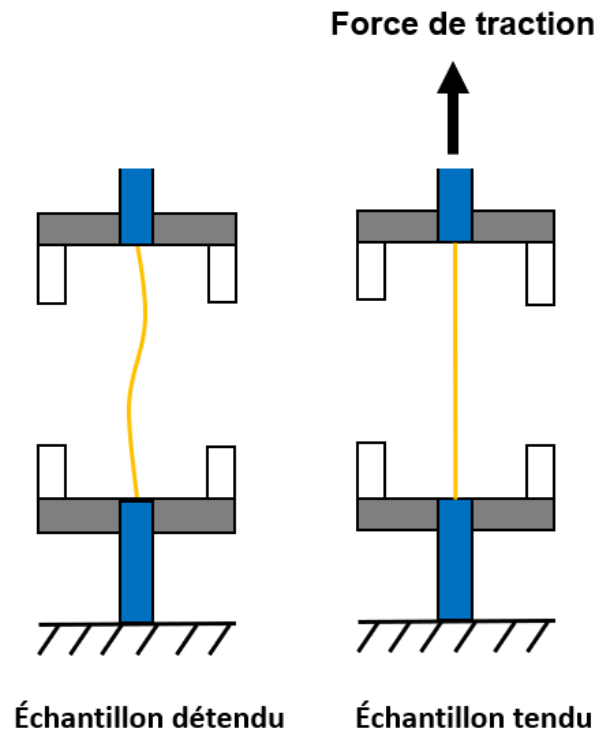


FIG. 3.6 – Passage d'un échantillon détendu à un échantillon tendu sous l'effet de la traction.

lamelle mitoyenne, on constate le rapprochement des fibres unitaires pour aboutir à un faisceau de fibres où toutes les fibres unitaires sont bien solidaires les unes des autres (Figure 3.7). Le contact causé par le rapprochement entre fibres unitaires occasionnerait donc des frictions aux interfaces dès le début de l'essai.

Cette observation est rare sur le lot d'échantillons testés, car lors de la caractérisation de la section transversale par diffraction de Fraunhofer, les échantillons présentant des détachements importants de fibres unitaires ont été écartés.

De plus, si initialement l'échantillon n'est pas bien aligné sur l'axe de traction, la mise en tension progressive provoque un léger déplacement de l'échantillon de sa position initiale jusqu'à l'axe de traction. Nous appelons cette phase « mise en place ». De ce fait, durant la mise en place, il y a couplage entre l'élongation et le déplacement de l'échantillon pour bien s'aligner entre les mors de la machine de traction. Pour éviter cette phase de mise en place, certains auteurs préconisent une précharge qui permettrait de tendre et d'aligner l'échantillon dans l'axe de traction avant le début de l'essai proprement dit [101]. Selon nous, une telle démarche à l'échelle des faisceaux de fibres pourrait masquer les phénomènes de rapprochement ou de friction entre

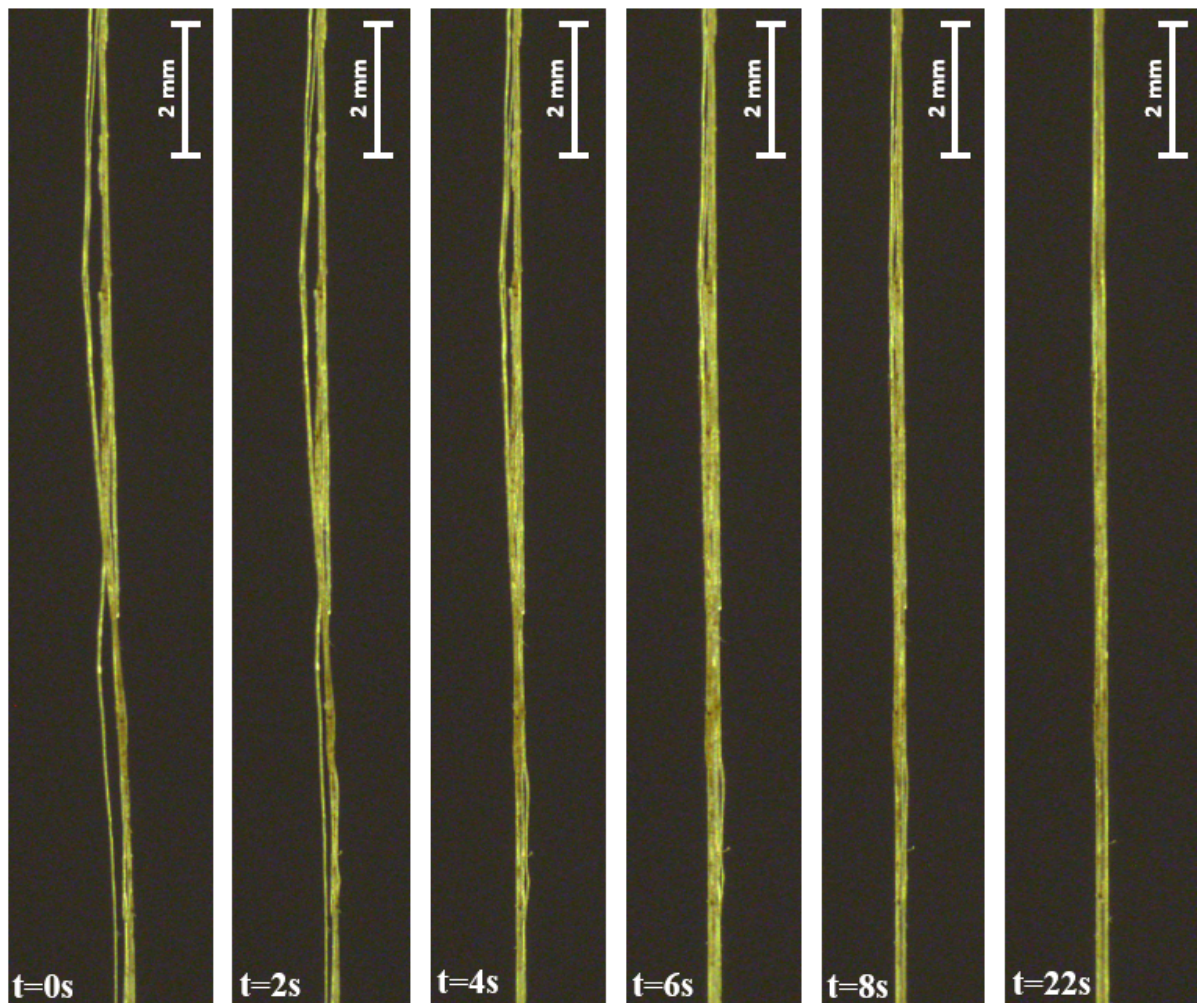


FIG. 3.7 – *Rapprochement des fibres unitaires d'un faisceau de fibres (durée de l'essai: 50 s).*

fibres unitaires et l'apparition du couplage traction-rotation en tout début d'essai. Toutefois, si le relâchement initial du faisceau de fibres est faible (échantillon presque tendu), la phase de mise en place peut être quasi-inexistante.

### 3.2.3.2 Existence d'un couplage mécanique traction-torsion lors d'un essai de traction sur faisceau de fibres

Indépendamment de la mise en place, l'observation *in situ* des échantillons testés a permis de dégager trois scénarios concernant les couplages mécaniques pouvant exister lorsqu'un faisceau



de fibres de lin est soumis à un essai de traction.

– **Scénario 1 : Traction pure jusqu’à rupture**

Dans ce scénario, on assiste d’abord à la mise en place de l’échantillon en fonction de son état de relâchement initial, puis à une traction pure de l’échantillon jusqu’à rupture (Figure 3.8). Aucun couplage mécanique traction-torsion n’a été révélé par l’analyse des images obtenues. Sur les trente-deux essais filmés, 56 % se sont déroulés selon ce scénario.

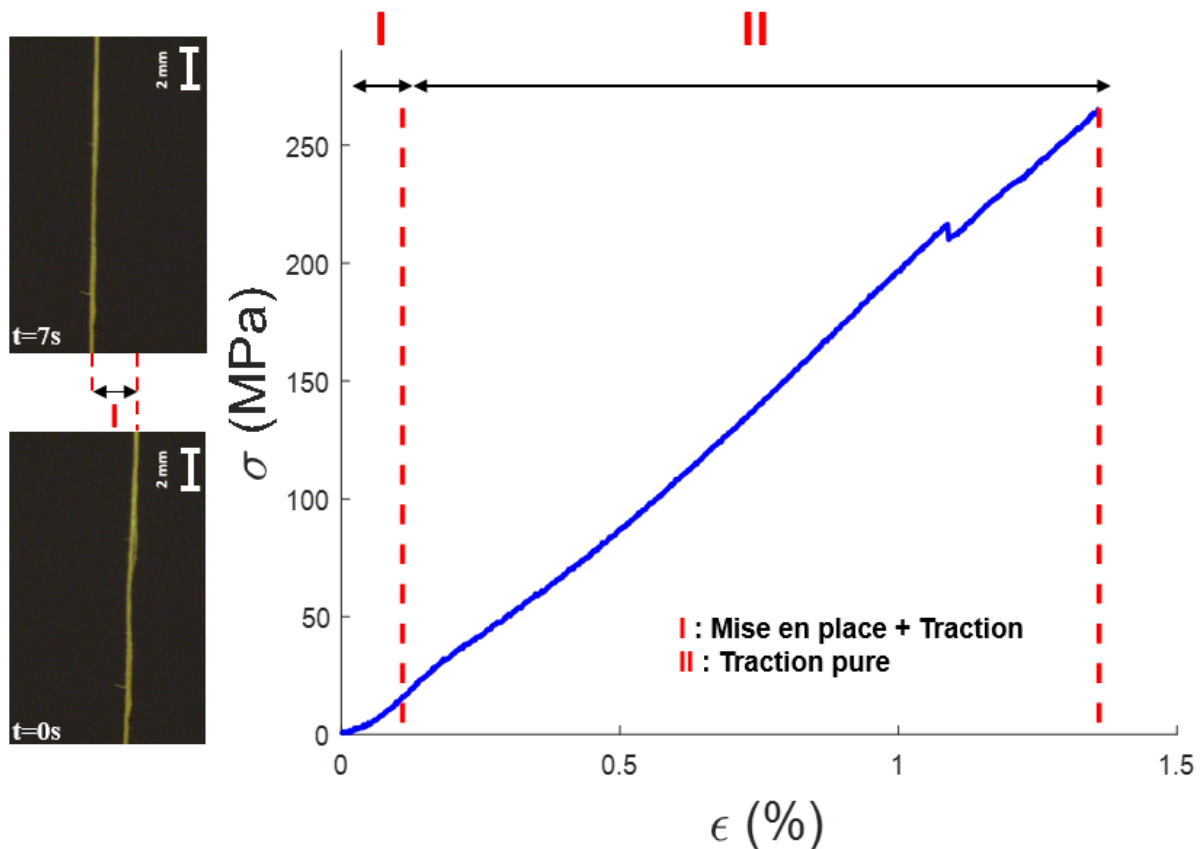


FIG. 3.8 – Essai de traction où le couplage mécanique traction-torsion est inexistant (durée de l’essai : 74 s).

– **Scénario 2 : Couplage rotation-traction jusqu’à rupture**

Dans ce scénario, on assiste d’abord à la mise en place de l’échantillon en fonction de son état de relâchement initial. Ensuite, bien que l’échantillon soit soumis à un essai de traction, on constate l’apparition d’une rotation de l’échantillon jusqu’à rupture. Autrement dit, le faisceau de fibres de lin subit une sollicitation mécanique qui est le couplage d’une traction et d’une torsion (rotation). Précisons que toutes les rotations observées sous trac-

tion s'effectuent dans le sens direct (Figure 3.9). Sur les trente-deux essais filmés, 9 % des essais filmés se sont déroulés selon ce scénario.

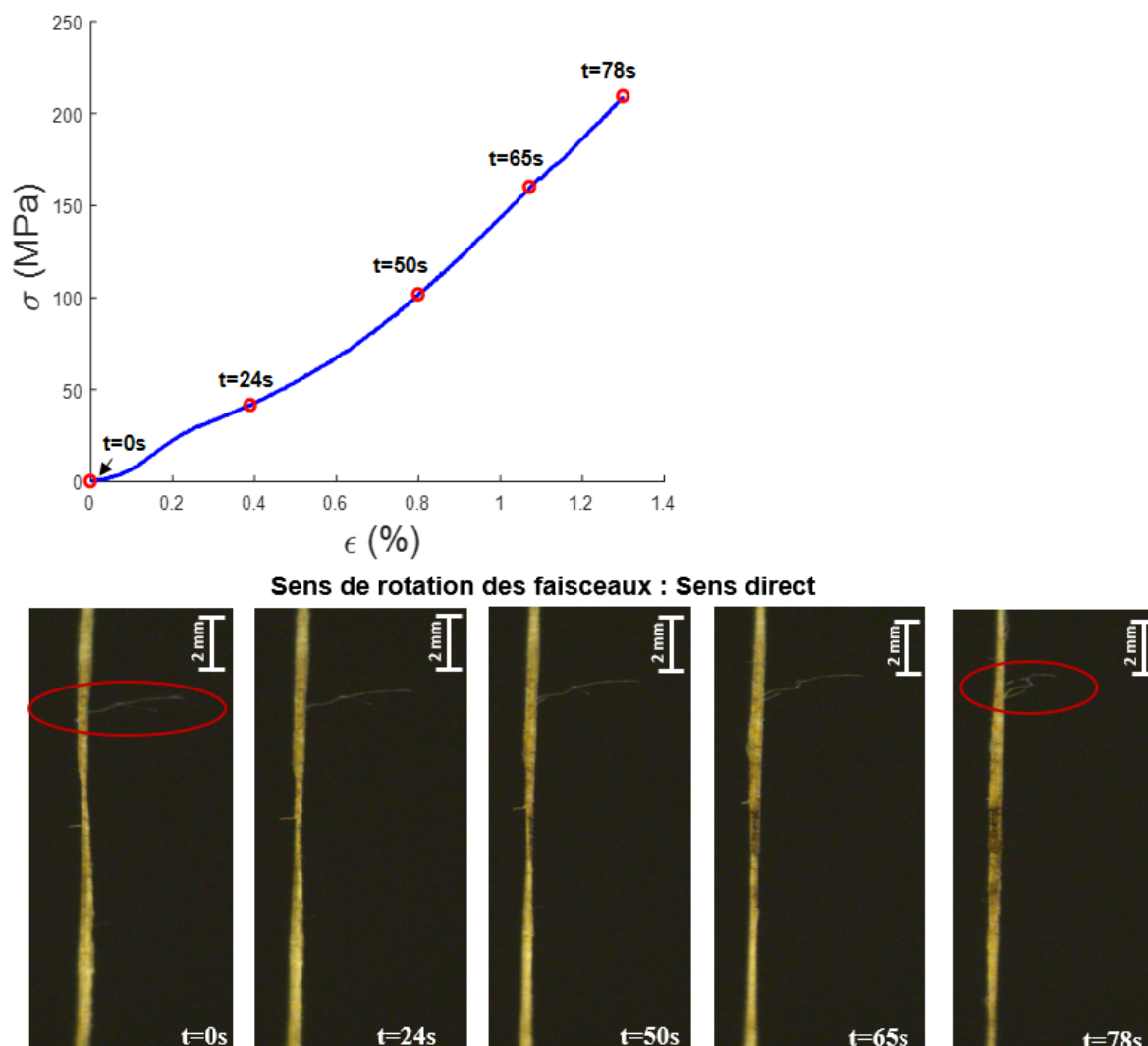


FIG. 3.9 – Essai de traction avec couplage traction-rotation jusqu'à rupture (durée de l'essai : 78 s).

#### – Scénario 3 : Couplage rotation-traction + traction pure jusqu'à rupture

Selon ce scénario, le couplage rotation - traction est partiel au cours de l'essai. On assiste ainsi dans l'ordre chronologique à la mise en place de l'échantillon (éventuellement), au couplage rotation-traction, puis à une traction pure (Figure 3.10). 35 % des essais filmés se sont déroulés selon ce scénario.

Des observations *in situ* au microscope électronique à balayage réalisées par Ahmed et Ulven

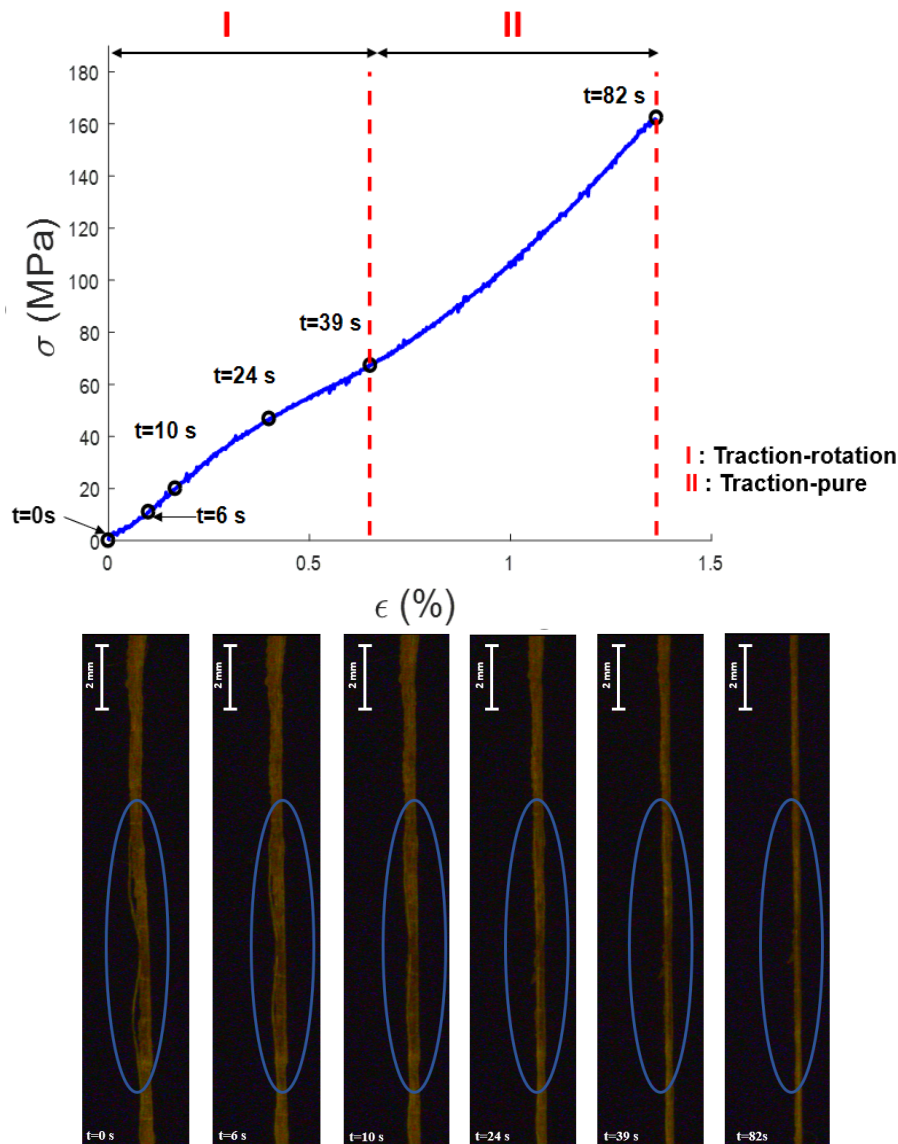


FIG. 3.10 – Essai de traction avec couplage traction-rotation partielle (durée de l'essai : 82 s).

[3] confirment aussi la rotation du faisceau de fibres de lin au début de la charge de traction. Selon les auteurs, cette rotation se produit approximativement jusqu'à 0,3 % de la déformation finale du faisceau de fibres. Selon nos observations, comme l'a révélé le scénario 2, la rotation peut durer jusqu'à la rupture finale de l'échantillon.

Si on fait l'hypothèse que les échantillons sont parfaitement collés sur les cadres, c'est-à-dire que la rotation est bloquée aux encastresments, une explication possible des rotations d'échantillon en cours de traction serait liée au vrillage initial des faisceaux de fibres révélé par les

observations optiques et l'analyse morphologique (Chapitre 2). En effet, si l'échantillon est initialement vrillé, l'application d'une charge mécanique en traction aura pour effet de le dévriller et ce n'est qu'à la fin du dévrillage que la traction pure pourrait être à l'œuvre. Dans ce cas, un essai de traction sur un échantillon présentant un fort degré de vrillage conduirait probablement à un couplage traction-rotation jusqu'à rupture, l'échantillon n'ayant pas le temps de se dévriller entièrement avant de rompre. Le comportement en cours de traction selon les trois scénarios décrits serait donc dicté par le degré de vrillage initial de l'échantillon. Il serait intéressant d'étudier la corrélation entre le degré initial de vrillage d'un échantillon et l'apparition du couplage traction-torsion. Malheureusement, le faible nombre de sections transversales caractérisées par échantillon ne permet pas de réaliser une étude de corrélation pertinente. De plus, la longueur filmée ne représente que 15 % de l'échantillon testé, donc il nous est impossible de constater visuellement un vrillage initial de l'échantillon entier pour effectuer des études de corrélation. Néanmoins, il est à noter que sur les quatorze essais filmés où on observe un couplage traction-torsion (Scénario 2 et 3 confondus), tous les échantillons possèdent au minimum un changement d'orientation de la section transversale d'après les résultats de l'analyse morphologique.

Une autre explication basée sur des considérations de l'ultrastructure – avancée par [3] – semble aussi être plausible. En effet, selon les auteurs, lorsqu'une charge axiale est appliquée à un faisceau de fibres, les microfibrilles de cellulose des fibres unitaires ont tendance à se redresser et à s'aligner sur l'axe longitudinal de l'échantillon. Cependant, du fait qu'elles adhèrent naturellement à la matrice de polymères non-cellulosiques, les microfibrilles ne sont pas libres de se déplacer. La résistance de la matrice de polymères non-cellulosiques au redressement des microfibrilles créerait donc un couple de torsion qui, suffisamment élevé, pourrait mettre en rotation l'échantillon en cours de traction. Dans cette hypothèse, deux paramètres sont à prendre en compte selon nous : l'angle d'inclinaison des microfibrilles et la rigidité des interfaces associées.

– **La valeur de l'angle d'inclinaison des microfibrilles**

Plus elle est élevée, plus le redressement des microfibrilles serait susceptible de provoquer un couple de torsion. Un échantillon possédant beaucoup de zones de défauts telles que les *kink-bands* où l'inclinaison des microfibrilles est beaucoup plus élevée [166] serait alors un candidat idéal pour l'apparition du couplage traction-rotation.

– **La rigidité de l'interface matrice-microfibrille**

Elle est vraisemblablement liée à la teneur en eau de l'échantillon, et jouerait un rôle important dans l'apparition de la rotation. Si la rigidité de l'interface est élevée, la résistance au redressement serait encore plus conséquente augmentant en conséquence le couple de

torsion.

Enfin, il n'est pas exclu que des mécanismes de sorption jouent un rôle dans l'activation du couplage traction-torsion. En effet, sous chargement de traction, il a été constaté que l'angle de rotation d'une fibre unitaire de chanvre longue de 10 mm augmente d'environ 25 % lorsque l'humidité relative évolue de 10 à 80 %HR [192]. La rotation s'effectue dans le sens rétrograde et s'inverse lors du séchage de la fibre.

### 3.2.3.3 Phénomènes de rupture des faisceaux de fibres de lin

La rupture d'un faisceau de fibres est un phénomène bien plus complexe que la rupture d'une fibre unitaire. En effet, un faisceau de fibres étant un assemblage de fibres unitaires, lors d'un essai de traction, il y a non seulement élongation des fibres mais aussi des phénomènes de frottement, d'adhérence, et de cisaillement à l'interface entre les fibres unitaires qui influencent les propriétés mécaniques apparentes [60, 99].

Nous avons observé des phénomènes de décohésion, par endroit, de fibres unitaires durant les essais de traction sur les faisceaux de fibres. Sous l'action de la charge de traction, il survient, en effet, par endroit, des décohésions de fibres unitaires du reste de l'échantillon (Figure 3.11 et Figure 3.12). Selon nous, cette décohésion est à lier à l'état de la lamelle mitoyenne dans ces zones. Étant donné que la charge de traction appliquée sur le faisceau de fibres n'agit pas perpendiculairement sur la lamelle mitoyenne, elle génère des contraintes de cisaillement qui s'ajoutent à la traction. Les fibres unitaires constitutives du faisceau de fibres étant initialement, plus ou moins alignées sur l'axe de traction, les différences de tension ainsi générées peuvent faciliter la survenue des décohésions de fibres unitaires durant l'essai. Lorsque l'interface pectique dans une zone du faisceau de fibres n'est pas assez rigide, la contrainte de cisaillement induite dans la lamelle mitoyenne provoquerait des glissements intra-fibres et aboutirait le cas échéant aux décohésions observées.

Ces ruptures par décohésion de fibres unitaires, observées *in situ* aussi par Ahmed et Ulven au MEB [3] et par Garat (Figure 3.13) au cours d'essais de micro-traction filmés [101], seraient facilitées sur les faisceaux de fibres de lin et de chanvre par leur faible teneur en polymères non-cellulosiques et par les effets du rouissage. En effet, Garat [101], après avoir observé en caméra rapide la rupture de lots de faisceaux de fibres de lin, chanvre, sisal, palmier et ortie a mis en évidence une rupture nette sans décohésion pour les échantillons de sisal et de palmier (Figure 3.13). Or, contrairement aux faisceaux de lin et de chanvre, le sisal et le palmier présentent au sein de la lamelle mitoyenne et des parois végétales une forte teneur en polymères non-

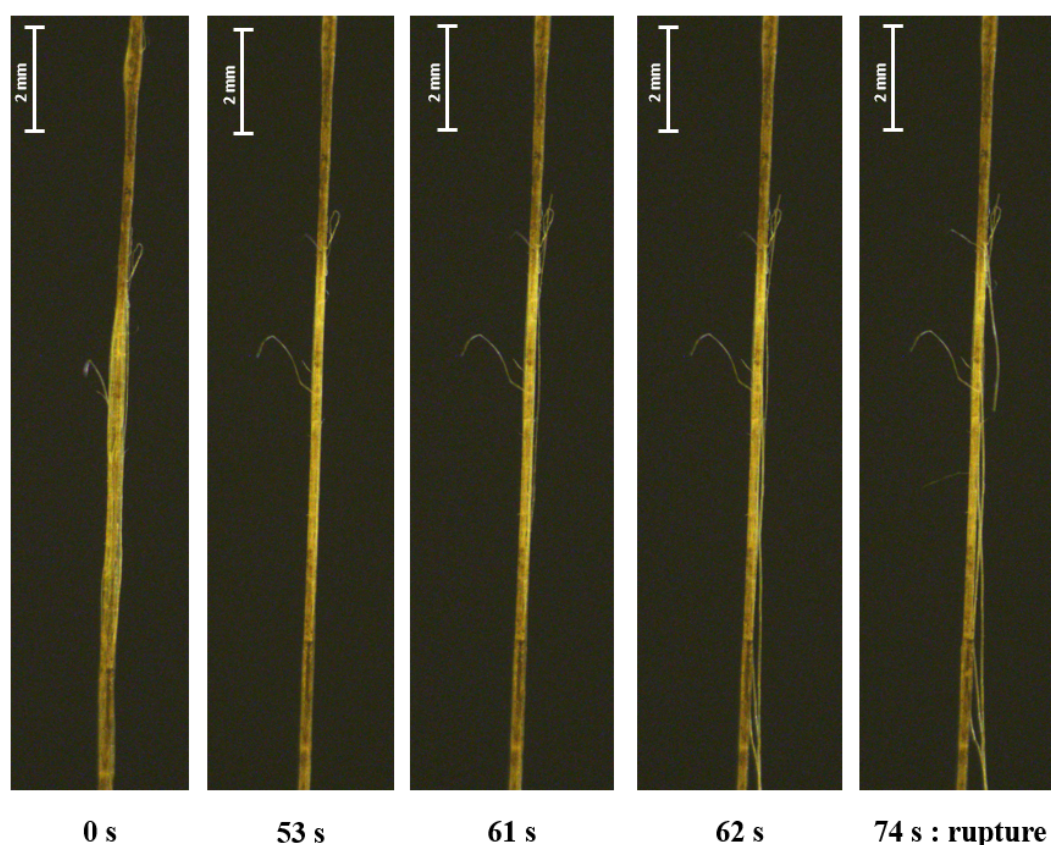


FIG. 3.11 – Séquence 1 - décohesion de fibres unitaires durant un essai de traction.

cellulosiques, tels que la lignine et la pectine, qui jouent le rôle de ciment et assurent une bonne cohésion des fibres unitaires au sein du faisceau de fibres.

Ces séquences de décohesion, que nous avons observées, corroborent en partie les résultats de Barbulée *et al.* [28] et Romhány *et al.* [213] obtenus par des techniques d'émission acoustique. Trois mécanismes d'endommagement ont été corrélés [28] aux signaux reçus précédant la rupture partielle des faisceaux de fibres et la rupture finale : friction entre les fibres unitaires, rupture de fibres unitaires et décohesion. Romhány *et al.* [213] sont, pour leur part, arrivés à la conclusion que la rupture des faisceaux de fibres suit la séquence suivante : décollement axial dû à la friction entre fibres unitaires, fissuration radiale des fibres unitaires, et rupture finale.

À l'échelle macroscopique, en analysant les images issues des essais *in situ*, il est possible d'envisager que deux scénarios de rupture peuvent se présenter en fonction de l'efficacité mécanique de la lamelle mitoyenne.

#### – Scénario de rupture 1

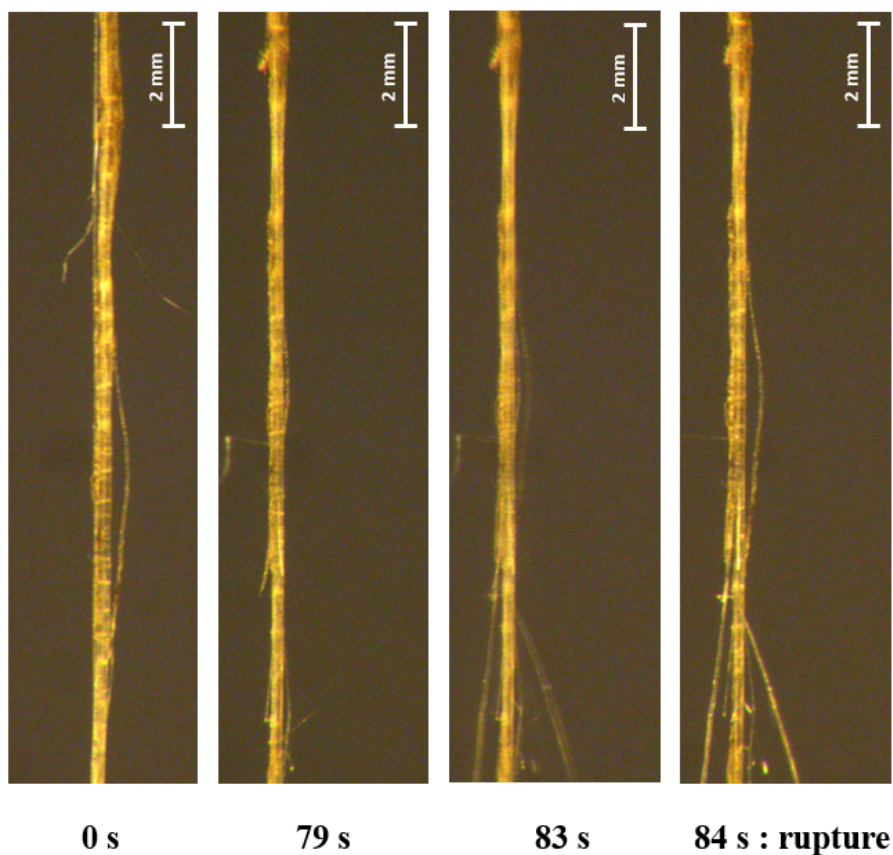


FIG. 3.12 – Séquence 2 - décohésion de fibres unitaires durant un essai de traction.

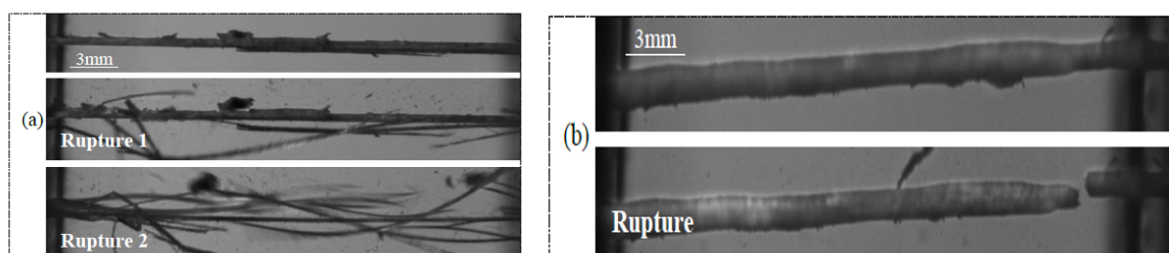


FIG. 3.13 – Mécanismes de rupture des faisceaux de fibres a) de lin et b) de sisal observés au cours d'essais de micro-traction filmés en caméra rapide à 30 000 im/s [101].

La rupture peut advenir suite à une brusque rupture des fibres unitaires, dans la zone où la cohésion entre les fibres unitaires est la plus faible. Ce scénario correspondrait aux tractions où il n'y a pas de ruptures partielles de fibres unitaires visibles sur les courbes de traction. Il serait favorisé notamment par l'existence d'importants défauts de type genoux

situés côte à côte [38] sur les différentes fibres unitaires d'un même faisceau de fibres. En effet, la disposition particulière de défauts dans la même section transversale du faisceau de fibres peut favoriser la propagation transversale des fissures, au détriment de la propagation longitudinale, et déclencher une rupture nette des fibres unitaires à la même abscisse.

### – Scénario de rupture 2

La rupture peut se faire aussi par palier, c'est-à-dire qu'il y a par endroit des ruptures partielles, ou décohésions de fibres unitaires, lors de la traction, et un report de charge sur le reste de l'échantillon. Ce phénomène, s'il survient plusieurs fois en cours d'essai, peut provoquer plusieurs paliers de rupture avant la rupture totale (Figure 3.14). Ce scénario

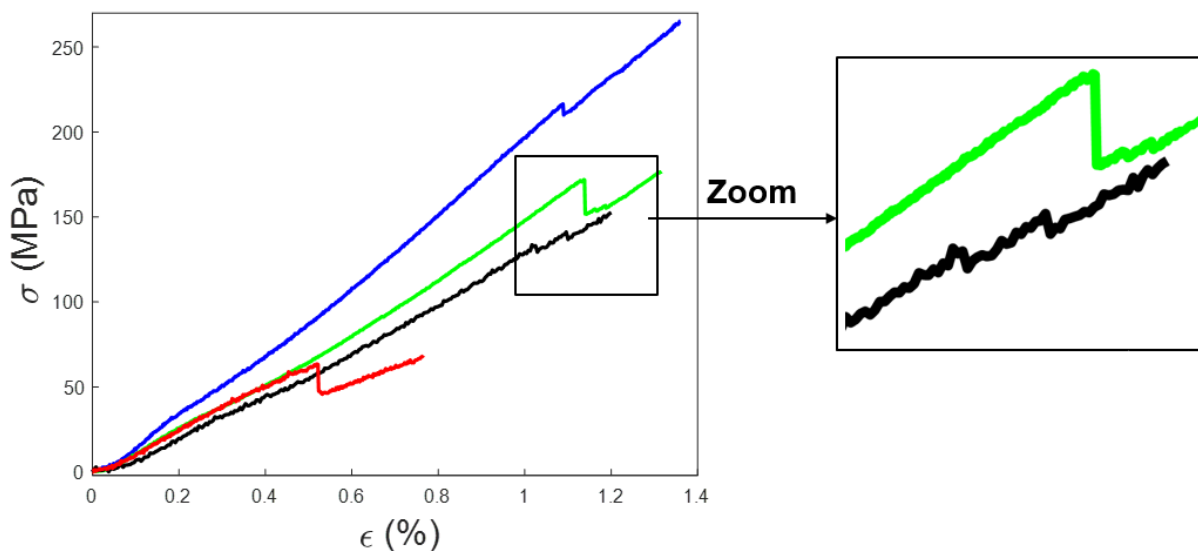


FIG. 3.14 – Courbes de traction de faisceaux de fibres de lin avec des ruptures partielles de fibres unitaires.

pourrait correspondre à une progression des fissures en zig-zag à travers les fibres unitaires et la lamelle mitoyenne, comme proposé par [213]. Sur nos échantillons filmés, il est difficile d'attribuer les décohésions observées à des paliers de rupture de la courbe de traction car toute la longueur de jauge n'est pas observée. Généralement, ces ruptures de fibres unitaires se produisent à des taux de déformation élevés.

Dans le scénario de rupture par palier, suite à une rupture partielle de fibre unitaire, on peut faire l'hypothèse simplificatrice que toutes les autres fibres unitaires qui survivent supportent la charge de manière équitable, tandis que la fibre unitaire rompue n'est évidemment plus chargée.



Pour que cette logique de rupture soit strictement vraie, il faut que toutes les fibres unitaires soient sollicitées. Autrement dit, plus la longueur du faisceau de fibres est faible et proche de la longueur moyenne des fibres unitaires, plus la logique sera respectée, et plus la longueur de jauge est élevée, moins elle sera respectée, car la probabilité qu'il y ait des fibres unitaires non sollicitées en traction est élevée.

Dans cette hypothèse, si on suppose que toutes les fibres unitaires sont sollicitées, la contrainte  $\sigma_i$  qui était supportée par la fibre unitaire  $i$  à l'instant  $t_i$  où elle est rompue sera partagée de manière équitable par les fibres unitaires qui survivent; ce qui induit une augmentation de la contrainte  $\Delta\sigma_i$  sur chaque fibre unitaire survivante :

$$\Delta\sigma_i = \frac{\sigma_i}{N - N_i} \quad (3.7)$$

avec  $i$  : fibre unitaire qui s'est rompue,

$\sigma_i$  : contrainte de rupture de la fibre  $i$ ,

$N$  : nombre total de fibres unitaires de l'échantillon,

$N_i$  : nombre total de fibres unitaires déjà rompues à l'instant  $t_i$ .

Si, après la rupture d'une fibre unitaire au cours de l'essai, les fibres qui survivent sont incapables de résister à l'incrément de contrainte  $\Delta\sigma_i$ , l'échantillon rompt. Dans le cas contraire, l'essai continue jusqu'à ce que le faisceau de fibres atteigne sa résistance maximale (Figure 3.15).

Soulignons que le temps médian de rupture des échantillons est de l'ordre de la minute (Figure 3.16).

En résumé, lorsqu'on soumet un faisceau de fibres de lin à un essai de traction, en fonction de la répartition spatiale initiale des fibres unitaires et de l'état de la lamelle mitoyenne, il est possible d'assister :

- **en début d'essai** : à un rapprochement des fibres unitaires pour former un faisceau de fibres solidaire, occasionnant des frictions entre les fibres,
- **durant toute la durée de l'essai** : à un couplage traction-torsion partiel ou total et à la décohésion progressive de certaines fibres unitaires.

Ces différents événements témoignent ainsi de l'influence de la morphologie complexe des faisceaux de fibres sur leur comportement mécanique en traction. Enfin, si on considère le faisceau de fibres comme un micro-composite (matrice = lamelle mitoyenne; renfort = fibres unitaires), une analyse multi-échelle faciliterait la compréhension totale du mécanisme de rupture. Il sera notamment indispensable de bien comprendre la cinétique de rupture depuis les micro-

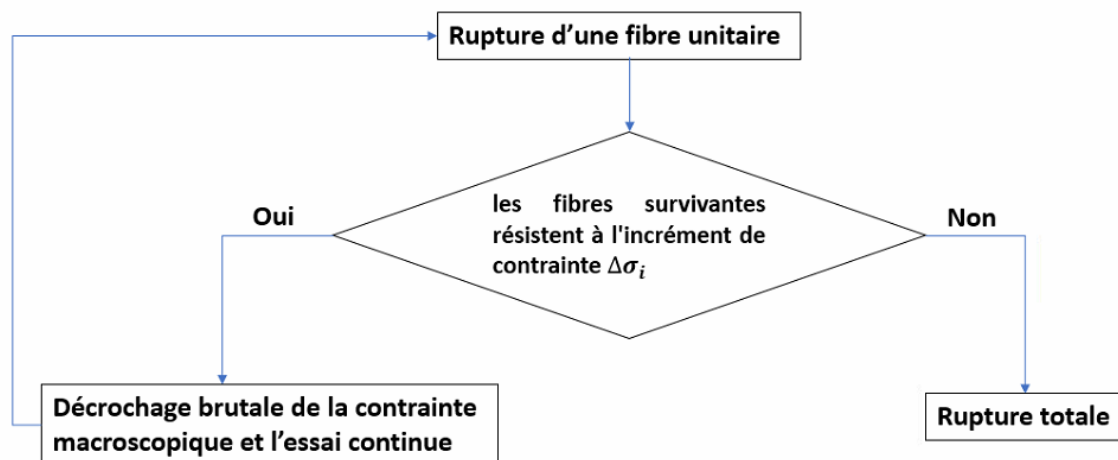


FIG. 3.15 – Proposition d'une logique de rupture macroscopique d'un faisceau de fibres de lin.

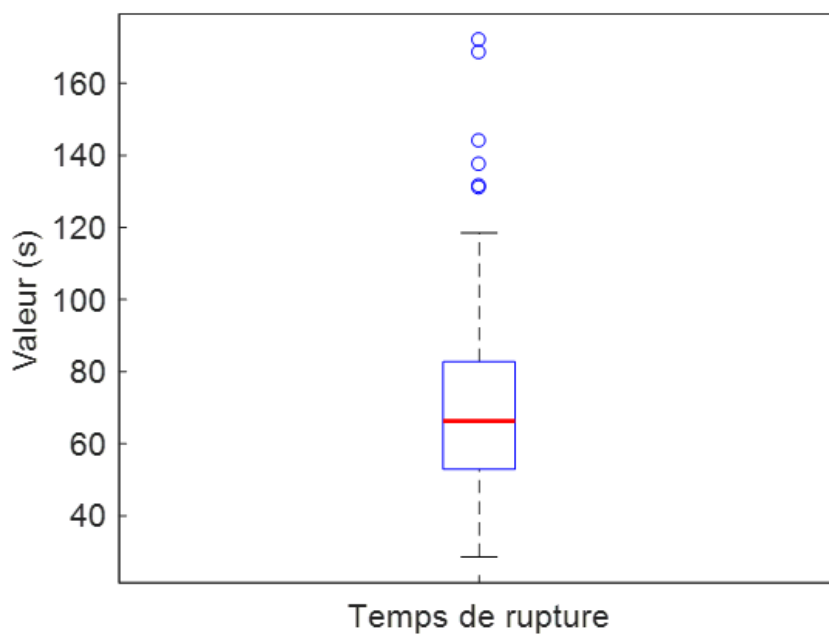


FIG. 3.16 – Boxplot du temps de rupture des faisceaux de fibres de lin.

fibrilles de cellulose de la paroi cellulaire, jusqu'aux faisceaux de fibres, en passant par les fibres unitaires. Des observations *in situ* plus poussées et des modélisations multi-échelles per-

mettraient ainsi de lever le verrou sur la mécanique de rupture des faisceaux de fibres. Cette connaissance est à notre avis primordiale pour une meilleure utilisation des composites biosourcés.

### 3.2.4 Propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin

#### 3.2.4.1 Méthode de calcul des propriétés mécaniques

Après avoir étudié les types de comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin, les couplages mécaniques qui ont lieu en cours de traction, et les possibles scénarios de rupture, les propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin ont été déterminées à partir des courbes de traction. Il s'agit de la contrainte à rupture, la déformation à rupture, et le module apparent. Sachant que lors d'un essai de traction sur faisceau de fibres, il peut y avoir des ruptures partielles de fibres unitaires marquées par des décrochages de charges, visibles sur la courbe de traction, la contrainte à rupture et la déformation à rupture seront respectivement la contrainte et la déformation au point de rupture final (Figure 3.17).

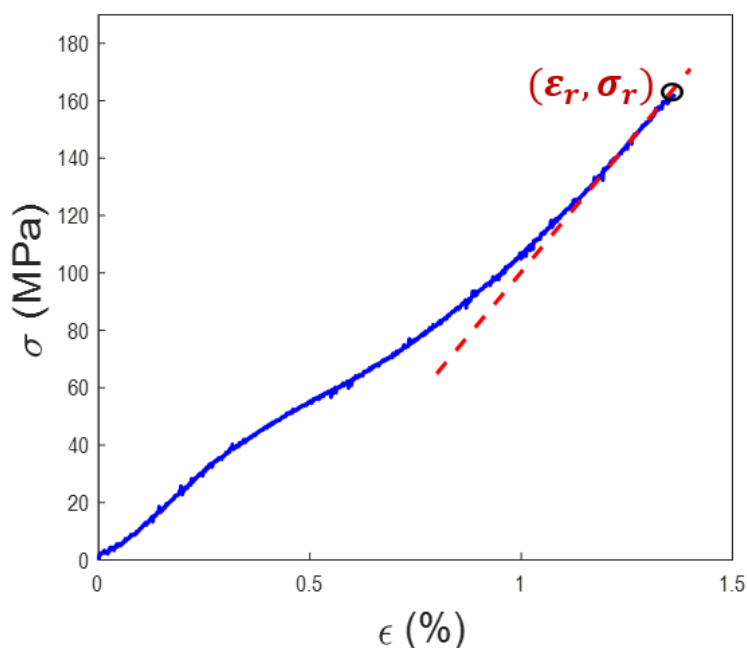


FIG. 3.17 – Détermination du module apparent d'un faisceaux de fibres de lin.

Par ailleurs, comme le comportement des faisceaux de fibres de lin est majoritairement non-linéaire, pour l'ensemble des échantillons le module apparent est déterminé par régression li-

néaire sur la zone finale linéaire de la courbe de traction. Cette méthode permet d'harmoniser la détermination du module apparent pour tous les types de courbe. En cas de ruptures partielles visibles sur la courbe de traction, la zone considérée pour le calcul du module apparent s'étend jusqu'à la rupture totale du faisceau de fibres. En procédant de cette manière, le calcul du module reste cohérent avec le calcul des propriétés à rupture.

### 3.2.4.2 Variabilité des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin

L'analyse des résultats révèle une grande dispersion des propriétés mécaniques, particulièrement pour la contrainte à rupture et le module ; en témoigne leur coefficient de variation CV élevé par rapport à celui de la déformation à rupture (Tableau 3.2).

TAB. 3.2 – Paramètres de répartition des propriétés mécaniques des faisceaux de fibre de lin.

	Moyenne	Min	Max	CV (%)
Contrainte à rupture (MPa)	169 ± 82	27	427	48
Déformation à rupture (%)	1,04 ± 0,28	0,48	1,55	27
Module apparent (GPa)	17,4 ± 6,6	5,7	34,6	38

Décrire la distribution des propriétés mécaniques et des paramètres morphologiques par des lois de distribution est utile pour les modèles stochastiques permettant de prédire avec précision le comportement des fibres végétales [204]. Ainsi, afin de caractériser la distribution statistique des propriétés mécaniques, différentes lois de distribution ont été testées par la procédure d'Anderson-Darling implémentée sur Matlab. Parmi les différentes lois de distribution testées, la loi Normale, et la loi de Weibull répondent à la distribution de la contrainte à rupture et du module apparent ( $**p \geq 0,1$ ). La distribution de cette dernière répond en plus à la loi Log-normale. La distribution de la déformation à rupture semble plus aléatoire et ne suit aucune loi de distribution testée par la procédure d'Anderson-Darling (Figure 3.18).

Les hypothèses classiques évoquées pour expliquer la variabilité intrinsèque aux fibres végétales sont : la variété, les conditions de croissance, la composition biochimique, l'organisation ultrastructurale. À l'échelle des faisceaux de fibres, au-delà de ces hypothèses, la distribution des défauts notamment des défauts de cohésion entre fibres unitaires le long des échantillons pourrait augmenter la dispersion des propriétés mécaniques.

La variabilité des propriétés mécaniques est aussi liée aux méthodes expérimentales utilisées. La détermination de l'aire moyenne de la section transversale est notamment répertoriée comme source de variabilité des propriétés mécaniques des fibres végétales [92, 121, 230, 101]. En effet,

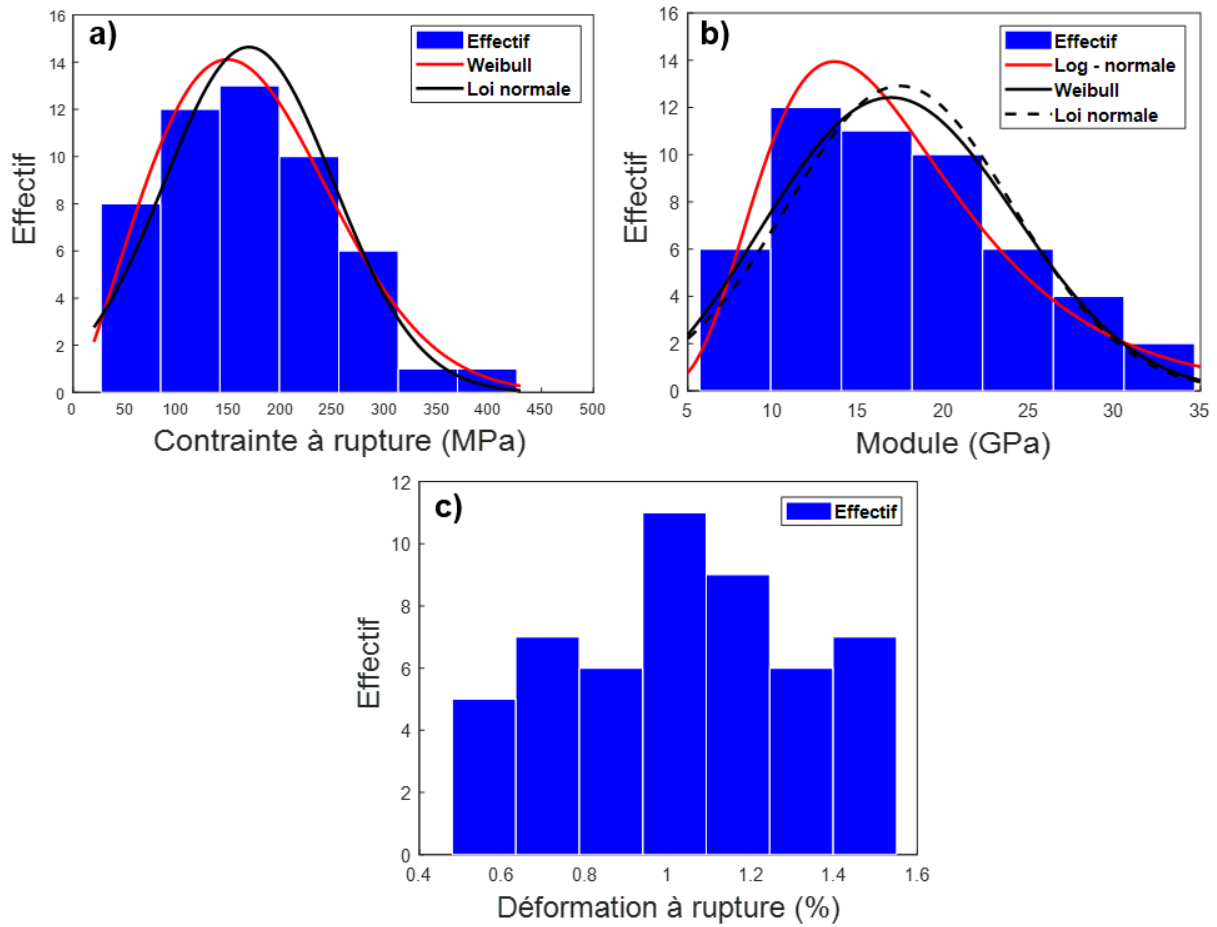


FIG. 3.18 – Distribution des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin, a) : Contrainte à rupture ; b) Module apparent ; c) Déformation à rupture.

la forte dispersion de la section des faisceaux de fibres se répercute sur le calcul des propriétés mécaniques, comme le démontre le raisonnement qui suit.

Les coefficients de variation du grand-axe apparent et du petit-axe apparent de la section transversale, calculés dans le Chapitre 2, sont respectivement équivalents à des erreurs relatives de 0,34 et 0,36.

Le modèle géométrique de la section transversale étant elliptique, en calculant la contrainte par l'équation (3.1), on a :

$$\sigma = \frac{4F}{\pi d_1 d_2}. \quad (3.8)$$

En négligeant l'erreur relative sur la force, la propagation des erreurs relatives conduit à :

$$\frac{\partial\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\partial d_1}{d_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial d_2}{d_2}\right)^2} \quad (3.9)$$

soit

$$\frac{\partial\sigma}{\sigma} = \sqrt{0,34^2 + 0,36^2} \quad (3.10)$$

Ce qui donne un coefficient de variation de 0,50, proche du coefficient de variation de 0,48 de la contrainte à rupture. La variabilité de l'aire de la section transversale se répercute donc sur le calcul des propriétés mécaniques. La non-prise en compte des lumens des fibres unitaires n'est pas non plus à négliger dans les explications possibles de la dispersion constatée des propriétés mécaniques, car elle affecte la section portante de la charge. La déformation à rupture étant indépendante du calcul de l'aire de la section transversale, elle affiche un coefficient de variation pratiquement deux fois inférieur.

Par ailleurs, il ne faut pas perdre de vue que les propriétés mécaniques des fibres synthétiques, dont les dimensions sont pourtant standardisées par des processus industriels suivant des normes, peuvent également présenter une certaine variabilité. Par exemple, d'après [36], la contrainte à rupture des fibres de verre d'un diamètre d'environ 10  $\mu\text{m}$  varie entre 3200 et 3400 MPa.

Les faibles valeurs des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres s'expliquent en grande partie par la longueur de jauge élevée des échantillons soumis aux essais de traction. En effet, la décroissance des propriétés mécaniques avec la longueur de jauge a été constatée par plusieurs études (Figure 3.19 et Figure 3.20) sur les faisceaux de fibres de lin [26, 38, 60]. Ainsi pour des longueurs de jauge de l'ordre de 100 mm, les propriétés mécaniques sont souvent faibles par rapport à ce qui est obtenu sur des longueurs de jauge plus courtes (Figure 3.19 et Figure 3.20). En général, la théorie du maillon faible [118] est évoquée pour expliquer cette décroissance des propriétés mécaniques en fonction de la longueur de jauge. Plus la longueur de jauge est élevée, plus le volume associé à l'échantillon est important. Il s'ensuit que la probabilité que l'échantillon contienne un gros défaut est plus importante, engendrant un risque plus important de rupture à de plus faibles contraintes. À l'échelle des faisceaux de fibres, on peut aussi ajouter que pour une longueur de jauge élevée, la probabilité de cisaillement aux interfaces entre fibres unitaires est plus grande, abaissant ainsi les propriétés mécaniques du faisceau de fibres. Pour de faibles longueurs de jauge, le comportement du faisceau de fibres est plutôt proche de celui des fibres unitaires car en dessous d'une valeur seuil, toutes les fibres unitaires de l'échantillon sont

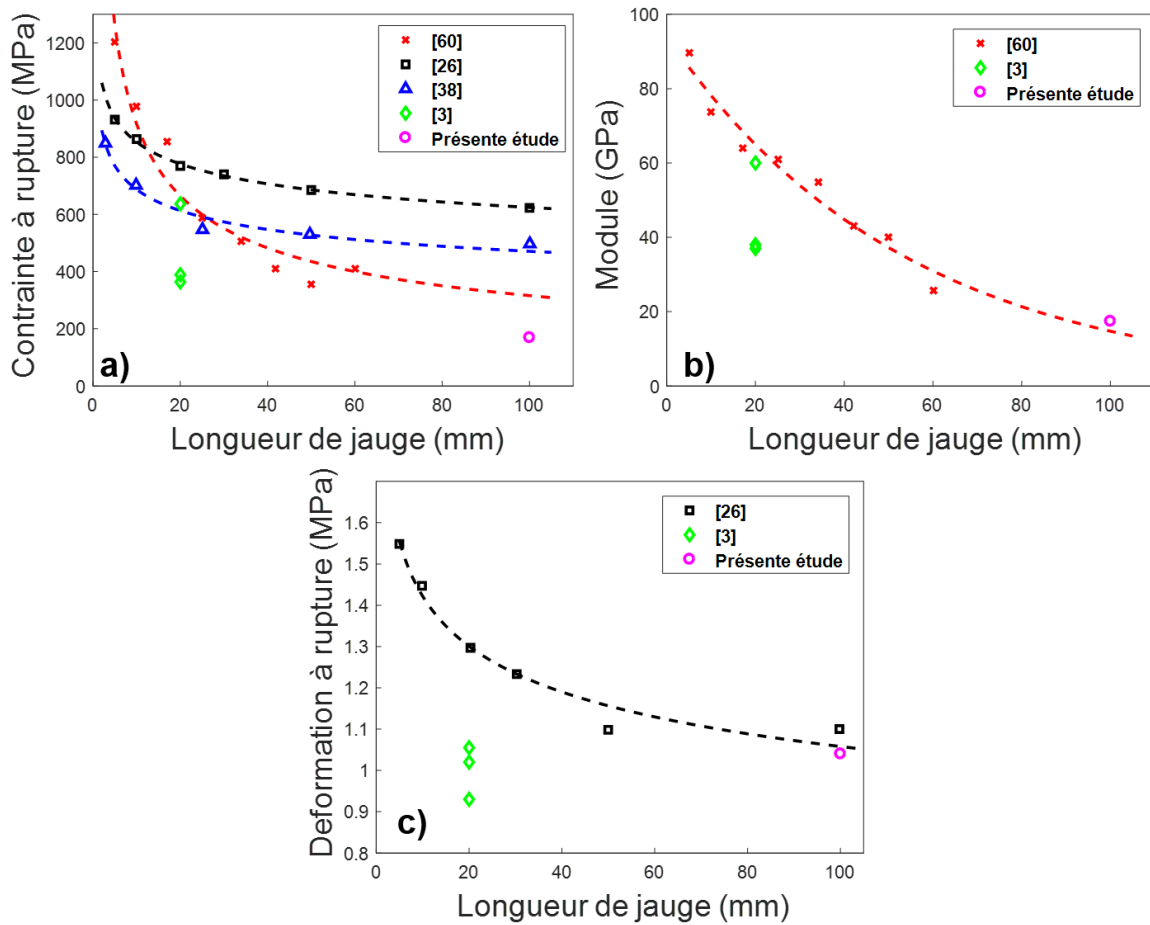


FIG. 3.19 – Comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin en fonction de la longueur de jauge, a) : Conainte à rupture; b) Module apparent; c) Déformation à rupture; (Les lignes en pointillés sont des interpolations.)

susceptibles d'être sollicités en traction alors que pour des longueurs de jauge élevée, plusieurs fibres unitaires sont préférentiellement sollicitées par des forces de cisaillement aux interfaces. Il faut aussi remarquer que le faisceau de fibres étant tributaire du nombre de fibres unitaires qui le constituent, il est clair que les tronçons pauvres en fibres unitaires abaissent ses performances mécaniques. La présence de ces tronçons est d'autant plus élevée que le faisceau de fibres est long et que l'échantillon perd en homogénéité.

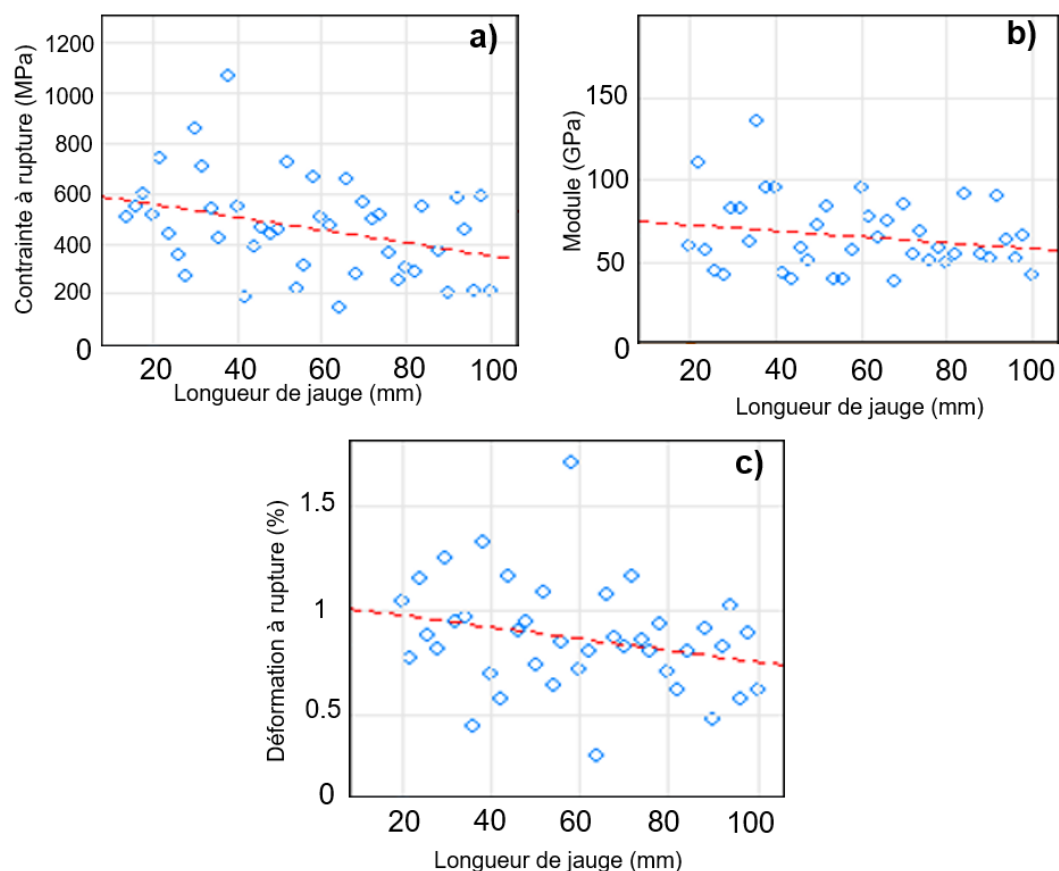


FIG. 3.20 – Variation des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin en fonction de la longueur de jauge, a): Contrainte à rupture ; b) Module apparent ; c) Déformation à rupture ; données tirées de [134].

### 3.2.4.3 Corrélations propriétés mécaniques - paramètres morphologiques

Certaines tendances déjà observées lors d'études sur les fibres unitaires ou des faisceaux de lin et de chanvre sont aussi observées ici. Le module apparent et la contrainte à rupture des faisceaux de fibres de lin diminuent lorsque la section équivalente augmente. Mais la sensibilité du module apparent à la diminution de la section est plus marquée. Cette tendance a été déjà observée sur les faisceaux de lin [26], puis sur des lots de faisceaux de fibres de lin, appelés *strands* [27]. À l'échelle des fibres unitaires, une telle dépendance du module apparent et de la contrainte à rupture à l'égard du diamètre ou de la section a été révélée sur le lin [58], sur le chanvre [88], et sur le jute [242]. Seule la déformation à rupture reste quasiment indépendante de la section équivalente (Figure 3.20). Il est à souligner que les tendances restent identiques lorsqu'on trace l'évolution des paramètres susmentionnés en fonction de la section moyenne.

La baisse de la contrainte à rupture quand la section augmente peut être expliquée par les



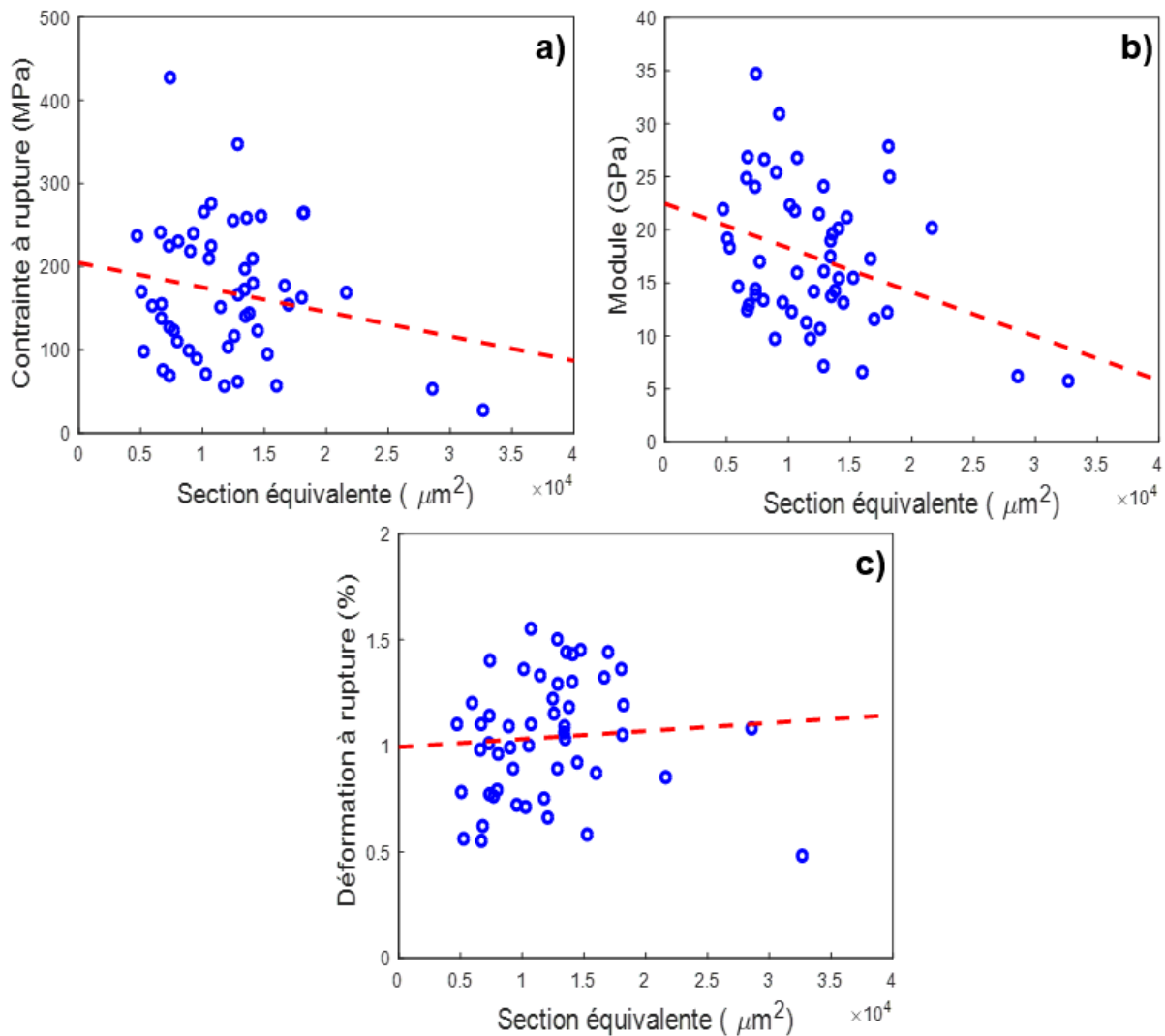


FIG. 3.21 – Évolution des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin en fonction de la section équivalente, a) : Contrainte à rupture ; b) Module apparent ; c) Déformation à rupture.

mêmes arguments par lesquels nous avons justifié la baisse des propriétés mécaniques avec la longueur de jauge. La contrainte à rupture est pilotée par la présence de défauts critiques. Plus un faisceau de fibres à une section équivalente (ou moyenne) élevée, plus il a de chances de contenir de gros défauts pouvant conduire à la rupture à une faible contrainte. Il est utile de préciser que pour les faisceaux de fibres, les défauts englobent les défauts se trouvant dans le volume des fibres unitaires et dans la lamelle mitoyenne. Il faut aussi souligner que vue la forte hétérogénéité de la section transversale, des phénomènes de concentration de contrainte pourraient donc aussi expliquer la contrainte à rupture plus faible de ces échantillons.

En revanche, la diminution du module apparent lorsque la section équivalente (ou moyenne) augmente est plus problématique car le module d'élasticité d'un matériau est censé être indépendant des paramètres morphologiques. Du point de vue ultrastructure, la rigidité du lin étant piloté en majeure partie par sa teneur en cellulose, cela reviendrait à dire que plus la section équivalente (respectivement moyenne) d'un faisceau de fibres est élevée, plus la teneur en cellulose de ses fibres unitaires serait faible. Or, à notre connaissance, ceci ne peut être justifié sur la base d'aucune preuve scientifique. En revanche, l'augmentation des interfaces soumises au cisaillement entre fibres unitaires pourrait expliquer la baisse de la rigidité de l'échantillon pour des sections élevées.

Rappelons que cette diminution du module apparent en fonction de la section ou diamètre a été aussi observée à l'échelle des fibres unitaires du lin [58]. Comme avancé par [58], les hypothèses faites sur la morphologie notamment sur le calcul des sections peuvent être à l'origine de cette baisse du module en fonction de la section. Selon [58], la diminution du module d'élasticité des fibres unitaires de lin en fonction de la taille des fibres est moindre lorsque le module est représenté en fonction du diamètre apparent mesuré au point de rupture. Une telle démarche est difficile à réaliser pour les faisceaux de fibres à cause de la séparation des fibres unitaires qui peut subvenir au point de rupture.

Aucune corrélation marquée n'a été observée entre l'ellipticité moyenne des faisceaux de fibres et les propriétés mécaniques. Le nombre d'ellipticités calculées par échantillon n'est probablement pas suffisant pour révéler une éventuelle corrélation. Des caractérisations morphologiques plus fines s'avèrent donc nécessaires approfondir ce point.

### **3.2.5 Analyse de la rupture des faisceaux de fibres par le formalisme de Weibull**

La forte dispersion des contraintes à rupture pourrait être liée à l'existence de plusieurs défauts de tailles différentes dans les échantillons. Ces différents défauts apparaissent de manière naturelle lors de la croissance de la tige de lin ou lors des traitements post-récoltes et sont localisés à la surface des fibres unitaires [14], dans le volume des fibres unitaires [230], ou à l'interface entre fibres unitaires ; c'est-à-dire dans les microfissures de la lamelle mitoyenne [18, 24].

Afin d'analyser le lien entre la contrainte à rupture des faisceaux de fibres et l'existence de défauts de différentes tailles, une approche statistique basée sur le formalisme de Weibull a été utilisée. La distribution de Weibull repose sur la théorie du maillon le plus faible, selon laquelle,

lorsqu'un matériau est soumis à un chargement mécanique, la rupture se produit au point le plus faible. Cet outil statistique, souvent employé pour décrire la résistance des matériaux fragiles (synthétiques ou naturels) permet de ressortir d'éventuelles corrélations entre la contrainte à rupture et la présence de défauts de différentes tailles. Seuls les quarante-cinq essais effectués à une vitesse de déplacement de la traverse de  $1 \text{ mm min}^{-1}$  sont utilisés pour effectuer cette analyse de Weibull. Selon la théorie de Weibull, lorsqu'un échantillon de longueur  $l$  est soumis à une contrainte  $\sigma$ , sa probabilité de survie  $P_s$  est exprimée par l'équation (3.11) :

$$P_s = \exp \left( -l \cdot \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad (3.11)$$

avec  $m$  [s.u.] : module de Weibull,

$\sigma_0$  [MPa] : contrainte caractéristique.

Le module de Weibull donne une indication sur la dispersion des valeurs étudiées. Lorsqu'il est faible, la dispersion est forte, ce qui est généralement le cas des matériaux fragiles comme les fibres végétales. Lorsqu'il est élevé, la dispersion est faible, notamment pour les matériaux ductiles.

La probabilité de rupture de l'échantillon soumis à la contrainte est donc :

$$P_r = 1 - P_s, \quad (3.12)$$

$$P_r = 1 - \exp \left( -l \cdot \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right). \quad (3.13)$$

Pour calculer la probabilité de rupture, on procède de la manière suivante :

– **Étape 1**

Les valeurs des contraintes à rupture sont rangées par ordre croissant en attribuant un rang  $i$  à l'échantillon de contrainte à rupture  $\sigma_i$ .

– **Étape 2**

Selon la taille de l'échantillon, un estimateur empirique est choisi pour calculer la probabilité de rupture. Dans notre cas, pour un nombre d'échantillons  $N = 45$ , l'estimateur 3.14 est le plus approprié :

$$P_r = \frac{i - 0,5}{N} \quad (3.14)$$

La probabilité de survie s'écrit alors :

$$P_s = 1 - \frac{i - 0,5}{N} \quad (3.15)$$

– **Étape 3**

Pour déterminer le module de Weibull, l'équation (3.13) est linéarisé pour aboutir à :

$$\ln \left( \ln \frac{1}{P_s} \right) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 + \ln l. \quad (3.16)$$

– **Étape 4**

La courbe correspondant à l'équation 3.16 est tracée (Figure 3.22) et le module de Weibull

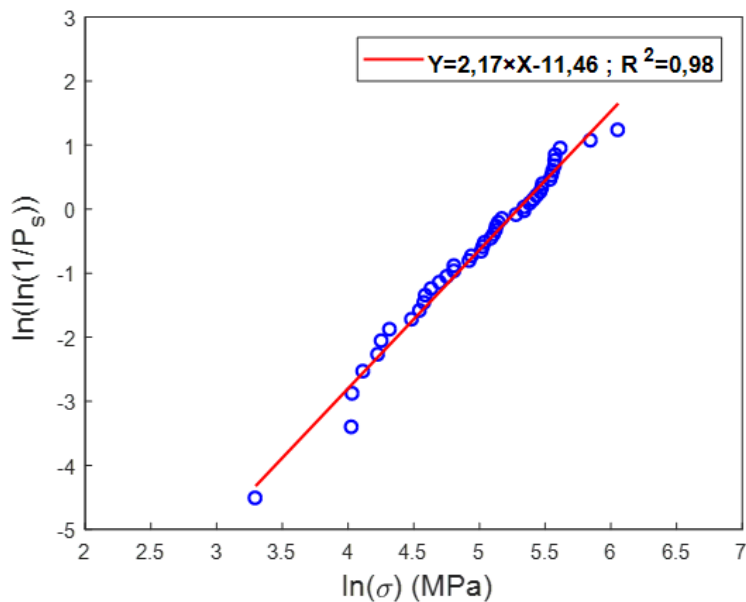


FIG. 3.22 – Distribution de Weibull représentant la probabilité de survie en fonction de la contrainte à la rupture des faisceaux de fibres de lin.

$m$  est obtenu par le calcul de la pente de la régression linéaire de la courbe :

$$\ln \left( \ln \frac{1}{P_s} \right) = f(\ln \sigma) \quad (3.17)$$

Dans la présente étude, la méthode des moindres carrés a été utilisée pour effectuer la régression linéaire. Il est aussi possible de déterminer les paramètres de Weibull par la méthode

du maximum de vraisemblance (MLE). L'utilisation analytique de cette méthodologie serait fastidieuse, raison pour laquelle, nous avons utilisé la méthode MLE implémentée sur Matlab. La comparaison avec la régression linéaire est effectuée dans le Tableau 3.3.

TAB. 3.3 – Comparaison des paramètres de Weibull obtenus par différentes méthodes.

	$m$	$\sigma_0$
Régression linéaire	2,17	199
Méthode MLE	2,19	194

Les valeurs que nous obtenons par MLE ou par la régression linéaire ne sont pas très différentes. Pour la suite, les valeurs obtenues par la méthode MLE sont retenues comme étant les paramètres Weibull du lot d'échantillons testés. Le module de Weibull obtenu pour notre lot d'échantillons est similaire à celui obtenu par [213] sur des échantillons de faisceaux de fibres de 80 et 40 mm de longueur (Tableau 3.4).

TAB. 3.4 – Comparaison des différents paramètres de Weibull des faisceaux de fibres de lin,  $N$  est le nombre d'échantillons.

	$N$	$l_0$ (mm)	Vitesse de déplacement (mm min <sup>-1</sup> )	Modèle géométrique de la section transversale	$m$	$\sigma_0$
Présente étude	45	100	1	Ellipse	2,19	194
[213]	50	80	1	Diamètre apparent	2,2	299
[213]	50	40	1	Diamètre apparent	2,1	515
[101]	20	30	1,2	Ellipse	3,4	661
[213]	50	20	1	Diamètre apparent	1,5	684
[3]	50	20	0,25	Diamètre apparent	1,74	441
[3]	50	20	0,75	Diamètre apparent	2,14	719
[3]	50	20	1,6	Diamètre apparent	1,80	412

L'absence de plusieurs pentes sur la Figure 3.22 signifie qu'il est impossible par le formalisme de Weibull, de détecter l'existence de plusieurs types de défauts – s'ils existent – sur ces échantillons.

D'après le Tableau 3.4, on remarquera que globalement, plus la longueur de jauge est faible, plus les modules de Weibull diminuent, traduisant ainsi une augmentation de la dispersion de la taille des défauts. Par ailleurs, une fois les valeurs de  $m$  et  $\sigma_0$  connues, il est possible de représenter la distribution de la probabilité de rupture en fonction de la contrainte à rupture selon l'équation 3.13. En théorie, cette représentation permet d'estimer la probabilité de rupture avec la contrainte appliquée (Figure 3.23).

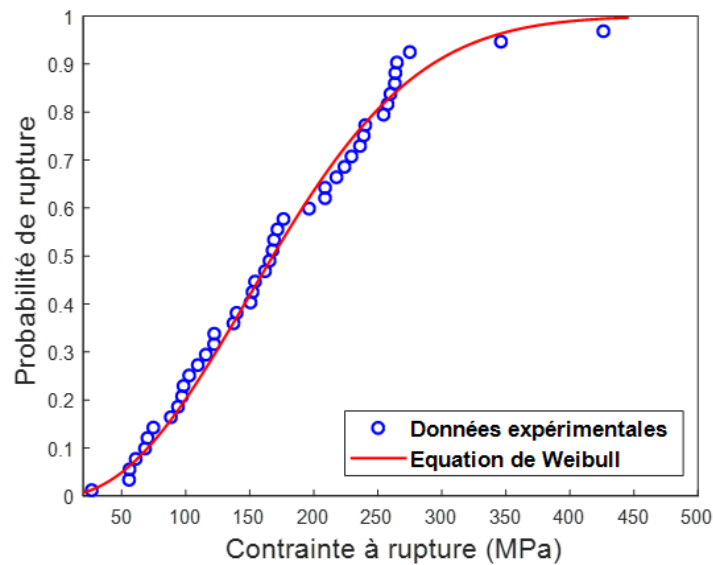


FIG. 3.23 – Probabilité de rupture des faisceaux de fibres de lin selon la distribution de Weibull.

### 3.3 Comportement viscoélastique en relaxation

Pour étudier la viscoélasticité, les essais de relaxation ont été choisis car ils apportent de précieuses informations pour les mesures de diffraction qui seront réalisées ultérieurement sur les faisceaux de fibres. En effet, dans les conditions d'utilisation du porte-échantillon utilisé pour les essais de diffraction *in situ*, l'échantillon est maintenu à déformation fixe et donc soumis à de la relaxation des contraintes à cause des réarrangements des chaînes polymériques. Par conséquent, dans l'optique de limiter ces réarrangements de l'ultrastructure pendant l'acquisition des mesures de diffraction, il est important de connaître le temps de stabilisation de la contrainte associée à une stabilisation de l'ultrastructure après chargement, lorsque l'échantillon est fixé sur le porte-échantillon. Cette précaution nous semble primordiale dans la mesure où ce sont les polymères – essentiellement la cellulose cristalline qui est en interaction avec les composants amorphes – qui diffractent lorsqu'un échantillon de fibre végétale est bombardé par un faisceau de rayons X.

Dans la première partie des discussions, il sera question de déterminer le temps moyen de stabilisation de l'ultrastructure des faisceaux de fibres de lin soumis à de la relaxation mécanique. Enfin, dans la deuxième partie, des modèles rhéologiques classiques seront utilisés pour modéliser le comportement en relaxation de ces faisceaux de fibres.

### 3.3.1 Méthode et matériel

Plusieurs méthodes expérimentales sont traditionnellement utilisées pour étudier la visco-élasticité des matériaux : relaxation, fluage, traction quasi-statique à différentes vitesses de sollicitation, nanoindentation, chargements répétés progressifs, etc. Pour notre étude, en raison de son utilité ultérieure pour les mesures de diffraction, l'essai de relaxation a été retenu pour étudier le comportement différé des faisceaux de fibres de lin.

Un essai de relaxation consiste à imposer à un échantillon une déformation quasi-instantanée que l'on maintient constante au cours du temps. Par la suite, on observe l'évolution de la contrainte macroscopique de l'échantillon en fonction du temps (Figure 3.24).

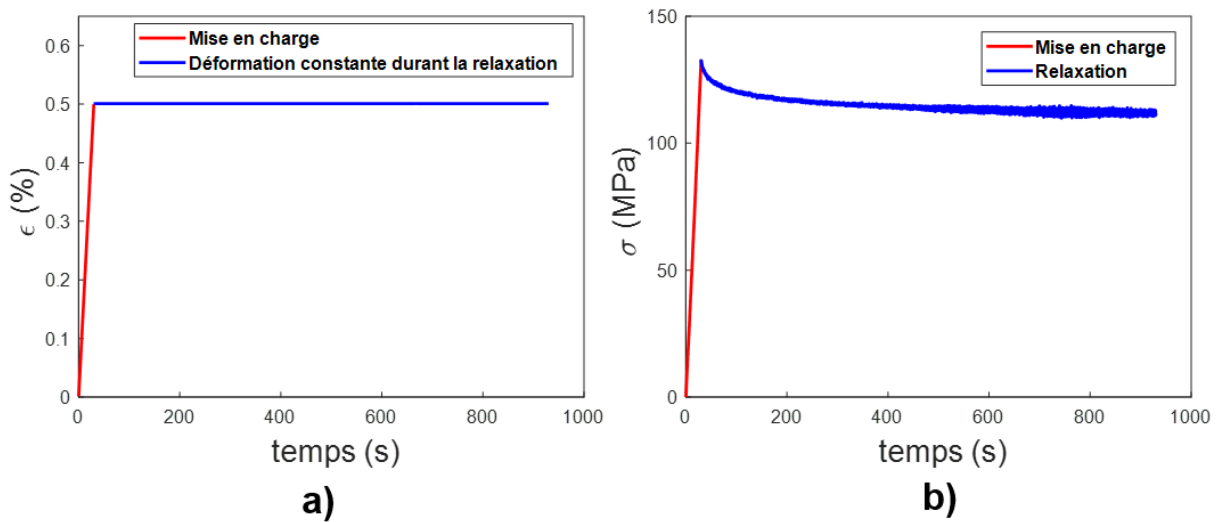


FIG. 3.24 – a) Déformation en fonction du temps ; b) Contrainte en fonction du temps.

Les essais ont été conduits sur la même machine MTS Criterion Model 43 sur laquelle ont été réalisés les tests de traction et la longueur de jauge des échantillons est identique, c'est-à-dire 100 mm. La déformation imposée et la contrainte de relaxation sont toujours respectivement calculées par les formules (3.1) et (3.2) rappelées ici :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (3.18)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.19)$$

avec  $\sigma$  [MPa] : contrainte de relaxation,

$F$  [N] : force enregistrée lorsque la déformation est maintenue constante,

$S_0$  [mm<sup>2</sup>]: section équivalente de l'échantillon,

$\varepsilon$  [s.u.] : déformation longitudinale maintenue constante durant toute la relaxation,

$\Delta l$  [mm] : déplacement quasi-instantané imposé pour maintenir la déformation constante lors de la relaxation,

$l_0$  [mm] : longueur de jauge de l'échantillon.

Plusieurs durées de maintien ont été testées:  $t = 15$  min, 1 h, et 7 h soit respectivement 900, 3600, et 25 200 s. Plusieurs paliers de déformations ont été aussi testés:  $\varepsilon_0 = 0,2\%$ ,  $0,4\%$  et  $0,5\%$ . Ces choix permettent de caractériser la dépendance de la contrainte de relaxation au temps à des niveaux de déformations différentes. Le comportement différé en relaxation de neuf échantillons a été caractérisé dans ces conditions. Les essais ont été réalisés à température ambiante.

En théorie, la vitesse de mise en charge doit être suffisamment rapide pour que le matériau ne subisse qu'une déformation instantanée (élastique) mais, expérimentalement, une vitesse trop importante sur des échantillons de faisceau de fibres de longueur élevée augmente les risques de rupture prématurée. La vitesse de mise en charge initiale a été donc fixée à  $1,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , soit une vitesse de déplacement de traverse de  $1 \text{ mm min}^{-1}$ .

### 3.3.2 Évolution de la contrainte de relaxation en fonction du temps

Nous présentons sur la Figure 3.25, l'évolution de la contrainte de relaxation en fonction du temps pour tous les échantillons testés. On remarque, quel que soit le temps de maintien, que les échantillons testés à un échelon de déformation élevée atteignent des contraintes initiales plus élevées que les échantillons testés à  $0,2\%$  de déformation. Puisqu'une déformation considérée comme quasi-instantanée a été imposée par traction pour maintenir les échantillons à une déformation fixe, ce constat est parfaitement logique. En effet, lors d'un essai de traction, plus la déformation de l'échantillon est élevée, plus la probabilité d'atteindre une contrainte élevée est forte.

Durant la relaxation, la contrainte de relaxation initiale diminue très brusquement aux temps courts ( $t \leq 100$  s) pour atteindre une valeur stable non nulle aux temps longs. Ce comportement est dû au caractère viscoélastique de la fibre lin. D'abord, lorsqu'une déformation quasi-instantanée est imposée, l'échantillon se déforme mais les chaînes de polymères de l'ultrastructure n'ont pas le temps d'accommoder la contrainte. Puis, lorsque la déformation est maintenue constante, l'ultrastructure se réarrange pour atteindre progressivement un état stable.



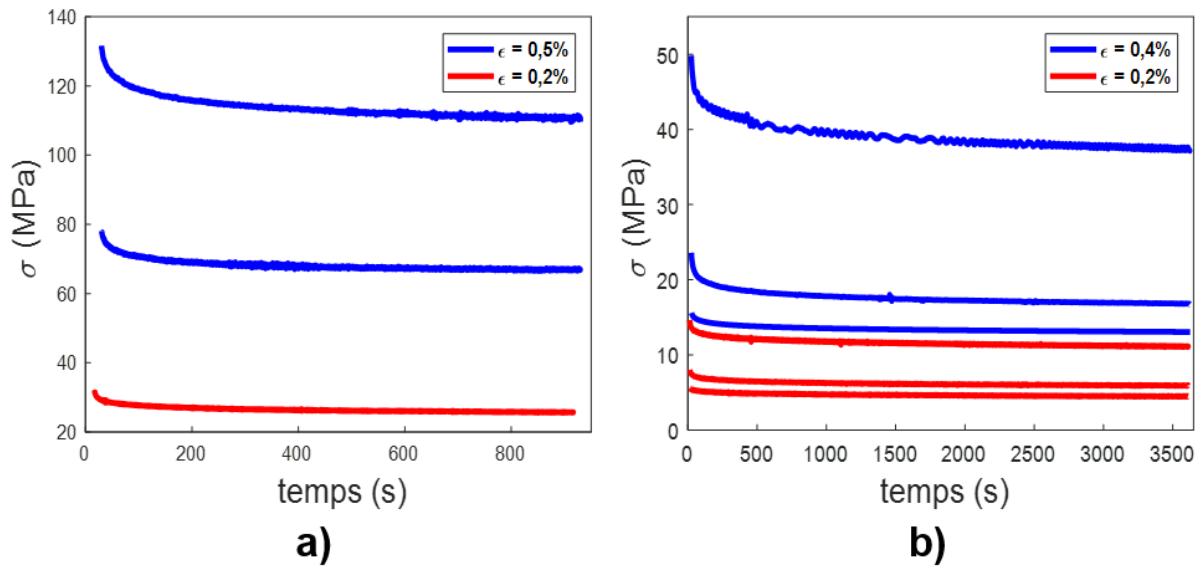


FIG. 3.25 – Évolution temporelle de la contrainte de relaxation de faisceaux de fibres de lin.

Afin de mieux comparer les résultats, notamment les taux de relaxation, et en déduire le temps moyen de stabilisation de l'ultrastructure, les courbes de relaxation ont été normalisées selon l'équation 3.20 et représentées sur la Figure 3.26.

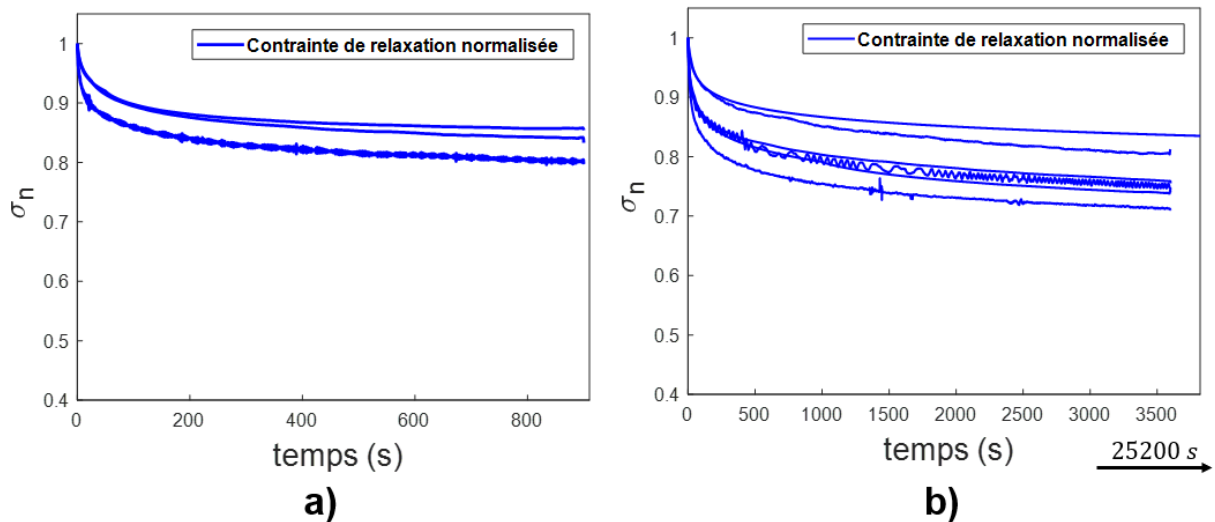


FIG. 3.26 – a) Contrainte de relaxation normalisée, temps de maintien = 900 s; b) Contrainte de relaxation normalisée, temps de maintien  $\geq 3600$  s.

$$\sigma_n(t) = \frac{\sigma(n)}{\sigma(0)} \quad (3.20)$$

avec  $\sigma_n(t)$  : contrainte de relaxation normalisée en fonction du temps,

$\sigma(t)$  : contrainte de relaxation à l'instant  $t$ ,

$\sigma(0)$  : contrainte de relaxation à l'instant  $t = 0$  s.

### 3.3.3 Calcul du taux de relaxation et du temps de stabilisation de l'ultra-structure

Si on définit le taux de relaxation  $T_r$  comme le taux de variation relative de la contrainte de relaxation entre l'instant  $t = 0$  s et un instant  $t$  fixé, l'équation 3.21 permet de mettre en évidence sa variabilité (Figure 3.26) :

$$T_r(t) = \frac{\sigma_n(0) - \sigma_n(t)}{\sigma_n(0)} \quad (3.21)$$

avec  $T_r(t)$  : taux de relaxation à l'instant  $t$ ,

$\sigma_n(0)$  : contrainte de relaxation normalisée à l'instant  $t = 0$  s,

$\sigma_n(t)$  : contrainte de relaxation normalisée à l'instant  $t$ .

Dans un premier volet, une évaluation précise de ce taux de relaxation s'avère nécessaire pour quantifier la relaxation des faisceaux de fibres de lin dans le temps. Dans un second volet, le calcul du taux de relaxation servira à déterminer un temps moyen de stabilisation de l'ultra-structure.

Deux taux de relaxation ont été calculés. Un taux de relaxation  $T_r(900$  s) pour les neuf échantillons et un taux de relaxation  $T_r(3600$  s) pour les six échantillons dont le temps de maintien à déformation constante est supérieur ou égale à 3600 s. Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.5.

TAB. 3.5 – Paramètres de répartition du taux de relaxation.

Taux de relaxation				
	Moyenne	Min	Max	CV (%)
$T_r(900$ s)	$18 \pm 3$	13	24	17
$T_r(3600$ s)	$24 \pm 2$	16	29	8

En 900 s (15 min), la contrainte se relaxe en moyenne de 18 % ; et durant les 45 min suivantes, le taux de relaxation n'évolue en moyenne que de six points pour atteindre 24 % à  $t = 3600$  s.

Cela veut dire que la relaxation des contraintes des faisceaux de fibres de lin est prépondérante durant les 15 premières minutes par rapport aux 45 min suivantes.

Aucune corrélation n'a été trouvée entre la contrainte initiale de relaxation  $\sigma(0)$  et le taux de relaxation. Il semblerait donc que le taux de relaxation dépende plus des réorganisations internes propres à l'ultrastructure de chaque échantillon que de la contrainte macroscopique atteinte en début de relaxation. La normalisation (Figure 3.26) et le calcul du taux de relaxation ne mettent en évidence aucune corrélation entre le niveau de déformation imposé et le taux de relaxation, la viscoélasticité étant plutôt sensible à la vitesse de déformation.

Notre objectif ultime étant de déterminer un temps de stabilisation moyen au-delà duquel les réorganisations internes des chaînes de polymères à la base de la relaxation peuvent être considérées comme mineures, en vue d'un essai de diffraction *in situ* durant lequel la déformation sera maintenue constante, nous définissons maintenant le temps de stabilisation  $t_s$ .

Le temps de stabilisation  $t_s$  calculé par rapport à un instant  $t$  est défini comme le temps que met la contrainte de relaxation pour effectuer 90 % du taux de relaxation entre les instants  $t = 0$  s et  $t$  (Figure 3.27).

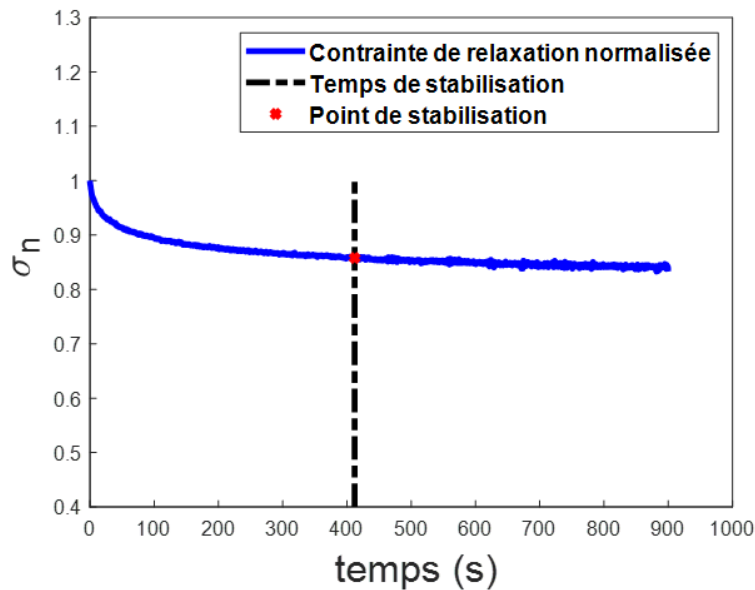


FIG. 3.27 – Recherche du temps de stabilisation pour un essai ayant duré 15 min.

En synthétisant le Tableau 3.5 et le Tableau 3.6, il ressort qu'il faut environ 7 min et 33 s à la contrainte pour atteindre un taux de relaxation de 18 % et 21 min et 3 s supplémentaires pour atteindre un taux de relaxation de 24 %. Ceci confirme clairement que la relaxation des

TAB. 3.6 – Paramètres de répartition du temps de stabilisation.

Temps de stabilisation				
	Moyenne	Min	Max	CV (%)
$T_r(900 \text{ s}) \text{ s}$	$453 \pm 83$	366	591	18
$T_r(3600 \text{ s}) \text{ s}$	$1716 \pm 290$	1348	2118	17

contraintes est très forte dans les 15 premières minutes par rapport aux 45 min supplémentaires. En témoigne l'évolution temporelle du taux de relaxation tracée à la Figure 3.28a.

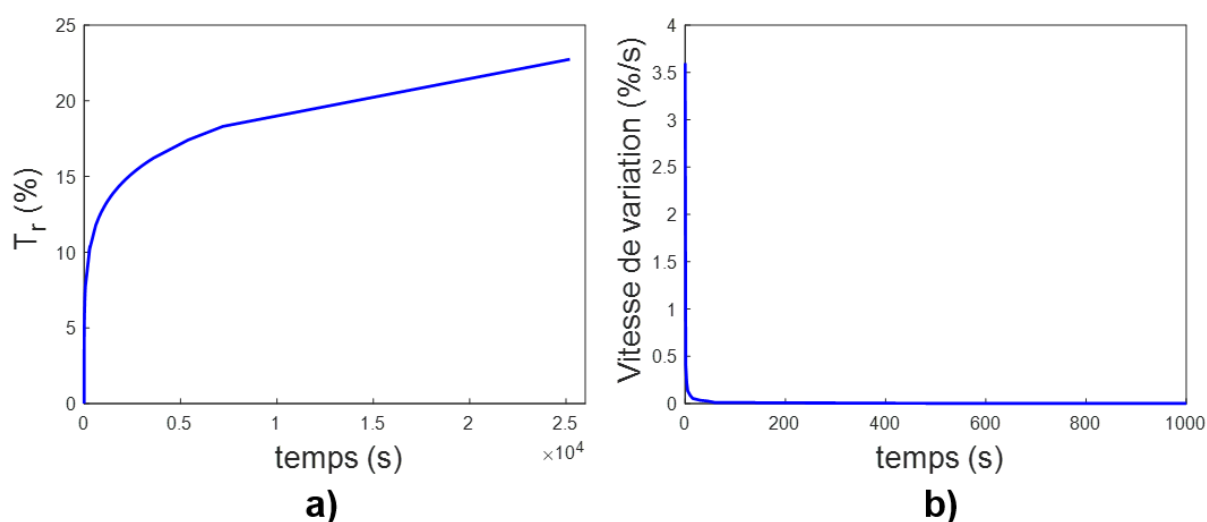


FIG. 3.28 – a) Évolution temporelle du taux de relaxation; b) Évolution temporelle de la vitesse de variation du taux de relaxation.

La vitesse de variation du taux de relaxation diminue brutalement dans les premiers instants de la relaxation ( $t < 15 \text{ s}$ ) avant d'évoluer très rapidement vers un état stable d'intensité très faible (Figure 3.28b).

Pour l'instant, comme conclusion majeure de cette étude sur l'évolution de la contrainte de relaxation en fonction du temps, il est à retenir que la période nécessaire pour obtenir une ultrastructure « stable », où la vitesse de réarrangement de l'ultrastructure est faible et quasiment constante, est d'environ 15 min. Pour comparaison, ce temps de stabilisation est d'environ 30 min pour la soie [249].

En conséquence, pour les essais de diffraction *in situ*, nous préconisons qu'après avoir monté l'échantillon sur le porte-échantillon et imposé un échelon de déformation donnée, il faut attendre environ 15 min pour commencer l'acquisition des mesures de diffraction. Cette précaution assurerait une acquisition indépendante de tout réarrangement majeur de l'ultrastructure de

l'échantillon. Au regard de nos résultats, cette marge de temps nous semble être un bon compromis entre la nécessité de limitation des réarrangements de l'ultrastructure pendant l'acquisition des mesures de diffraction et la disponibilité des instruments de diffraction. Cette durée d'attente pourra être aussi utilisée pour tout autre caractérisation *in situ* de l'ultrastructure des faisceaux de fibres de lin qui nécessiterait un état stable de l'ultrastructure.

### 3.3.4 Vérification d'une contrainte limite de stabilisation à l'infini

En relaxation, l'existence d'une contrainte limite de stabilisation à l'infini peut être révélée par le tracé de la courbe bi-logarithmique [217]:

$$\ln(-\dot{\sigma}) = f(\ln \sigma) \quad (3.22)$$

avec  $\sigma$  [MPa] : contrainte de relaxation,  
 $\dot{\sigma}$  [MPa.s<sup>-1</sup>] : dérivée de la contrainte de relaxation.

En fonction de l'existence ou non d'une contrainte seuil à l'infini, deux types de courbe différenciables par la concavité sont observés (Figure 3.29: a)). Mais la concavité de la courbe

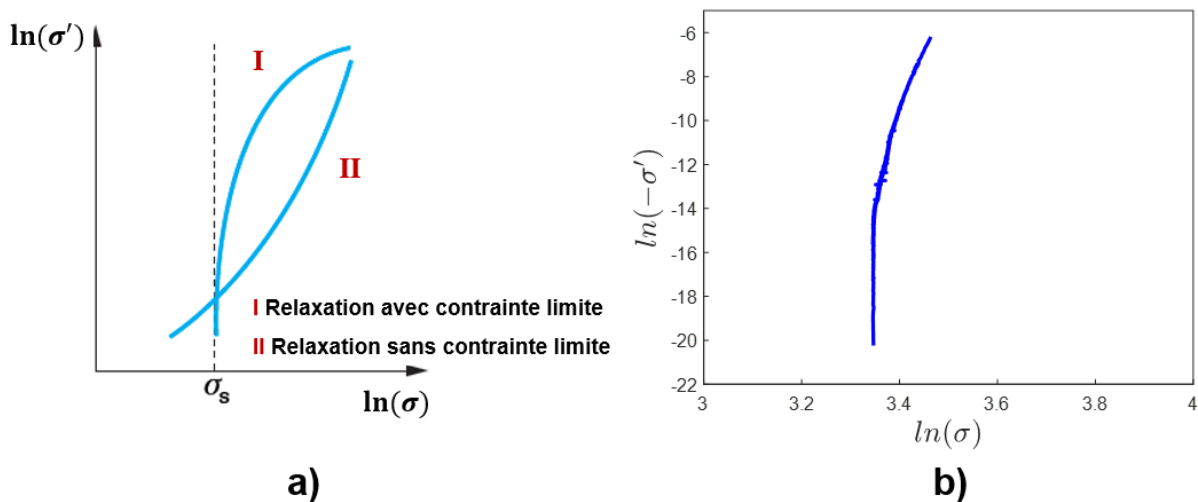


FIG. 3.29 – a) Existence d'une contrainte limite de stabilisation à l'infini, adaptée de de [217]; b) Courbe bi-logarithmique d'un faisceau de fibres de lin soumis à un essai de relaxation.

bi-logarithmique n'est mise en exergue que pour des temps de relaxation très longs. Par conséquent, seul l'essai de relaxation dont la durée de maintien de la déformation est de 7 h est utile

pour cette représentation (Figure 3.29b). L'existence d'une contrainte limite de stabilisation, signe d'un comportement viscoélastique de type solide, suggérée par la lente évolution du taux de relaxation au-delà de 15 min de relaxation semble être confirmée par la représentation de la Figure 3.29b.

### 3.3.5 Modélisation de la relaxation des faisceaux de fibres de lin

Lors d'un essai de relaxation où un échelon de déformation  $\varepsilon_0$  est imposé à l'échantillon, il est d'usage de définir une fonction de relaxation qui est l'équivalent d'un module de relaxation  $E(t)$ :

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (3.23)$$

La fonction de relaxation décroît en fonction du temps à l'image de la contrainte de relaxation  $\sigma(t)$  (Figure 3.30). Par la suite, c'est elle qui sera modélisée. La contrainte de relaxation pourra être retrouvée en multipliant la fonction de relaxation  $E(t)$  par l'échelon de déformation imposé.

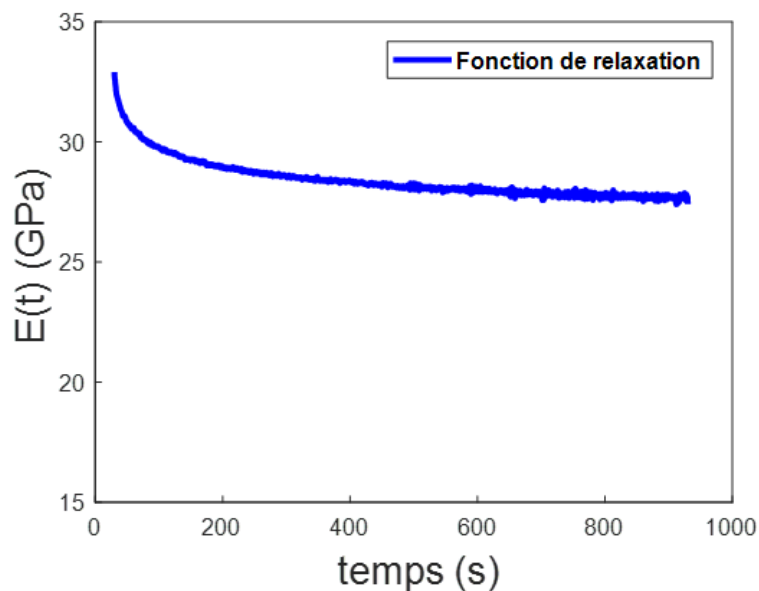


FIG. 3.30 – Fonction de relaxation d'un faisceau de fibres de lin.

### 3.3.5.1 Modélisation mathématique de la fonction de relaxation

Il est possible de modéliser la fonction de relaxation par une loi mathématique. Parmi les différentes lois testées (loi logarithmique, loi hyperbolique, loi exponentielle) permettant de modéliser la relaxation [217], la loi exponentielle de De Gittus est celle qui arrive à représenter au mieux l'évolution de la fonction de relaxation des faisceaux de fibre de lin en fonction du temps :

$$E(t) = (E(0) - E(\infty)) \exp\left(\frac{-t^p}{k}\right) + E(\infty) \quad (3.24)$$

avec  $E(t)$  : module de relaxation à l'instant  $t$ ,

$E(0)$  : module de relaxation à l'instant  $t = 0$  s,

$E(\infty)$  : module final considéré comme module à l'infini,

$k$  et  $p$  : paramètres dépendant de l'échantillon.

La bonne adéquation de la loi de De Gittus avec les courbes expérimentales (Figure 3.31) confirme bien l'existence d'une contrainte de relaxation à l'infini pour les faisceaux de fibres, car cette loi permet, en général, de bien représenter des temps courts et longs de relaxation quand une contrainte limite de stabilisation existe [217].

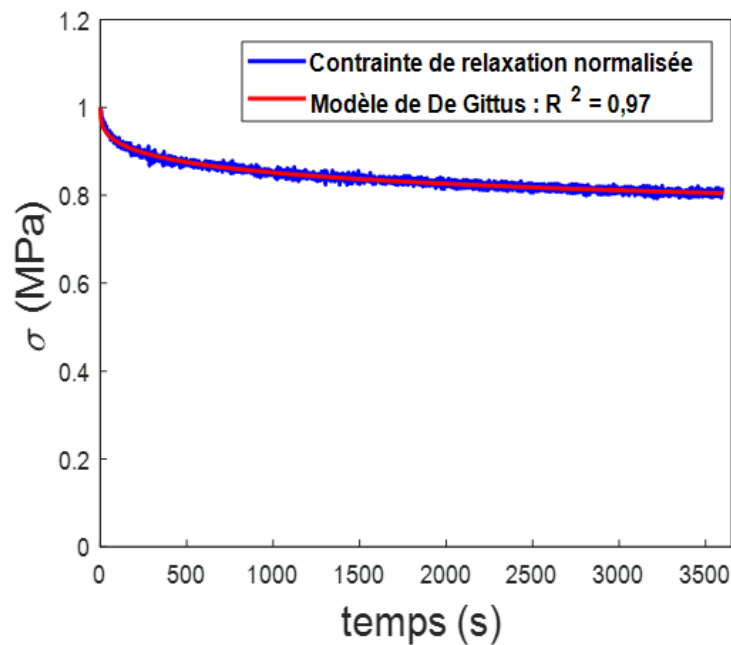


FIG. 3.31 – Modélisation mathématique de la contrainte de relaxation par la loi de De Gittus.

Cependant comme toutes les lois mathématiques, la loi de De Gittus ne prend pas en compte l'ultrastructure du matériau et ne permet qu'une description mathématique du comportement macroscopique en relaxation. Pour cette raison, le choix a été effectué d'étudier par la suite les modèles rhéologiques analogiques pour modéliser la fonction de relaxation.

### 3.3.5.2 Modélisation de la fonction de relaxation par les modèles rhéologiques

Vus les faibles niveaux de déformation des faisceaux de fibres soumis aux essais de traction, 1,5 % au maximum, la viscoélasticité linéaire semble adaptée pour décrire le comportement différé des faisceaux de fibres de lin [132]. À l'aide de combinaison de ressorts et d'amortisseurs, les modèles rhéologiques permettent de décrire le comportement viscoélastique linéaire des matériaux, surtout celui des polymères.

Pour ces modèles, l'élasticité est traduite par des ressorts de module d'élasticité  $E$  et la viscosité est traduite par des amortisseurs de viscosité  $\eta$ . Suivant la disposition des divers éléments en série ou en parallèle – ou une combinaison des deux – plusieurs modèles rhéologiques peuvent être distingués : Kelvin-Voigt, Maxwell, Zener, Burgers, etc. Parmi, ces modèles, le modèle de Maxwell est celui qui décrit le mieux le comportement en relaxation des polymères. Il est constitué par l'association en série d'un ressort de module élastique  $E$  et d'un amortisseur de viscosité  $\eta$  (Figure 3.32).



FIG. 3.32 – Schéma du modèle de Maxwell.

La fonction de relaxation de ce modèle est donnée par l'équation 3.25 :

$$E(t) = E \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (3.25)$$

avec  $E(t)$  [MPa] : module de relaxation à l'instant  $t$ ,

$E$  [MPa] : le module de relaxation à l'instant  $t = 0$  s,

$\tau_0$  [s] : temps de relaxation calculé par la relation suivante :

$$\tau_0 = \frac{\eta}{E} \quad (3.26)$$



Homogène à un temps,  $\tau_0$  est une caractérisation du couple ressort-amortisseur et est appelé « temps de relaxation ». Le modèle de Maxwell prévoit une décroissance exponentielle de la contrainte de relaxation en fonction du temps, jusqu'à une annulation à l'infini (Équation 3.25); ce qui n'est pas toujours vrai, notamment pour les faisceaux de fibres de lin qui présentent une contrainte limite de stabilisation à l'infini, comme nous l'avons mis en évidence (Figure 3.29). D'autre part, la fonction de relaxation du modèle de Maxwell (Équation 3.25) ne fait appel qu'à un seul de temps de relaxation  $\tau_0$ . Or, pour un matériau hétérogène comme les fibres végétales, un seul temps de relaxation n'est pas suffisant pour décrire de manière fiable l'ultrastructure hétérogène. La fonction de relaxation est donc plus complexe.

Pour prendre en compte la complexité de l'ultrastructure et décrire de manière plus réaliste la viscoélasticité des polymères, il faut plutôt faire appel aux modèles généralisés. Dans le cas de la relaxation des contraintes, le modèle généralisé de Maxwell est le modèle le plus adéquat. Ce modèle consiste à associer en parallèle une branche élastique pure, de module  $E_0$ , responsable de l'élasticité à l'infini lorsque la contrainte est totalement relaxée, avec  $n$  branches de Maxwell de module élastique respectif  $E_i$  et de viscosité respective  $\eta_i$ , responsables de la viscoélasticité (Figure 3.33).

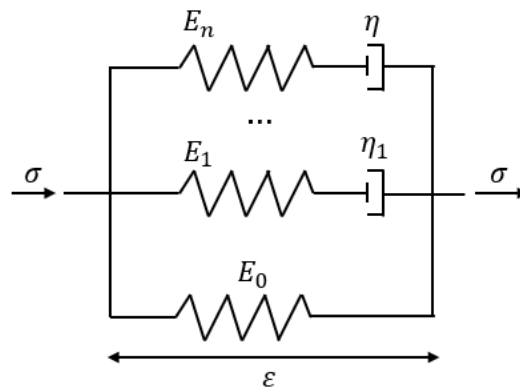


FIG. 3.33 – Schéma du modèle de Maxwell généralisé.

La contrainte totale est alors donnée par la somme des contributions de chaque branche. Ce modèle généralisé de Maxwell aboutit à une fonction de relaxation du type :

$$E(t) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.27)$$

avec  $E(t)$  [MPa] : module de relaxation à l'instant  $t$ ,

- $E_0$  [MPa] : module de la branche élastique pure,  
 $E_i$  [MPa] : module de la branche  $i$  du modèle de Maxwell généralisé,  
 $\tau_i$  : temps de relaxation de la branche  $i$  du modèle de Maxwell généralisé.

Ici, le choix du nombre de branches a été fait afin de relier notre modélisation à l'ultrastructure hétérogène des fibres de lin. Un modèle à quatre branches a donc été choisi –  $n = 4$  dans l'équation 3.27 – pour prendre en compte les quatre principales composantes du lin que sont : la cellulose cristalline, la cellulose amorphe, l'hémicellulose, et les pectines [132]. Il est primordial de distinguer la cellulose amorphe de la cellulose cristalline car les phénomènes viscoélastiques à l'échelle des polymères sont très dépendants du degré de cristallinité. De plus, le choix de considérer les pectines – présents en grande quantité dans la lamelle mitoyenne [204] – permet de prendre en compte cette dernière. Ceci nous semble pertinent car les essais ont été menés sur des faisceaux de fibres et non sur des fibres unitaires.

D'un point de vue mathématique, obtenir la fonction de relaxation du modèle de Maxwell généralisé revient à effectuer une décomposition en série de Prony [132, 136, 216]. Cette décomposition en série de Prony a été réalisée en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt couplé à la méthode des moindres carrés implémentée sur Matlab.

Pour effectuer une décomposition en série de Prony qui aurait du sens du point de vue de la mécanique des matériaux, il faut prendre en compte le fait que le module  $E_0$  de la branche élastique pure représente le module relaxé aux temps très élevés du modèle de Maxwell généralisé (Équation 3.27). Pour cela, seul l'essai de relaxation à  $t \geq 3600$  s est modélisé afin de permettre une identification fiable des différents temps de relaxation de chaque branche (Figure 3.34).

Grâce aux données de l'essai, il est possible de déduire la viscosité théorique de chaque branche à l'aide de l'équation (Équation 3.26). Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.7.

TAB. 3.7 – Paramètres identifiés suite aux essais de relaxation.

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\tau_i$ [s]	–	18,85	143,7	1029	19 970
$E_i$ [GPa]	3,84	0,22	0,26	0,26	0,60
$\eta_i$ [Pa s]	–	$4,14 \times 10^6$	$3,73 \times 10^7$	$2,67 \times 10^8$	$1,19 \times 10^{10}$

Les temps de relaxation renseignent sur la mobilité moléculaire des chaînes des polymères associés aux quatre branches du modèle de Maxwell généralisé qu'il convient d'identifier. La mobilité des chaînes étant plus facile dans les polymères amorphes que dans les polymères semi-cristallins, les temps de relaxation les plus courts sont attribués aux polymères amorphes

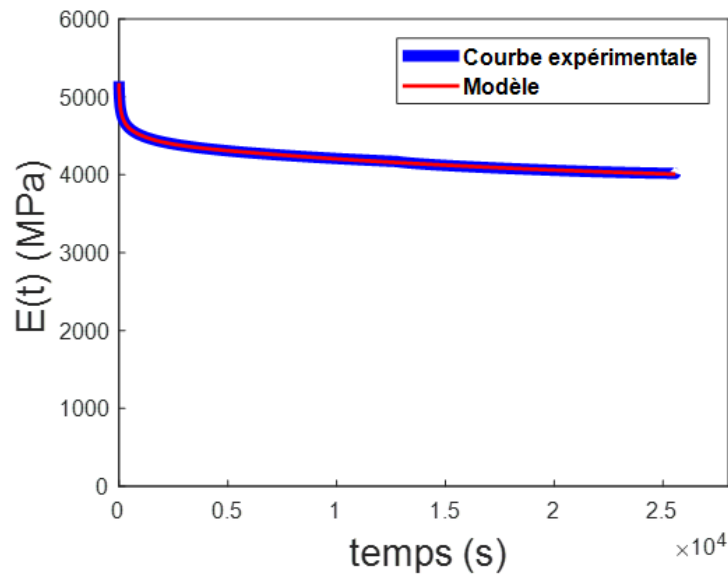


FIG. 3.34 – Modélisation de la fonction de relaxation par le modèle de Maxwell généralisé.

non-cellulosiques de la paroi cellulaire du lin (hémicellulose et pectines), et les plus élevées à la cellulose (amorphe et cristalline).

La cellulose cristalline étant le composant le plus rigide de l'ultrastructure, elle peut être identifiée à la branche 4, car elle posséderait le temps de relaxation et le module le plus élevé. L'augmentation de la cristallinité diminue de façon considérable les effets de la viscoélasticité. Comme exemple, [97] ont mis en évidence des temps de relaxation plus élevés sur le lin que sur le chanvre ou le kenaf, probablement en raison de la cristallinité plus élevée. La cellulose amorphe est attribuée à la branche 3. Les pectines sont associées à la branche 2, et l'hémicellulose à la branche 1; car cette dernière, étant très hydrophile, posséderait une viscosité plus faible.

Par comparaison des temps de relaxation et de l'identification des diverses branches, on peut donc conclure que la réponse viscoélastique des fibres de lin est essentiellement due à ses composants amorphes: l'hémicellulose, les pectines, la cellulose amorphe; et dans une moindre mesure la lignine, non prise en compte dans la modélisation.

De plus, en raison de leur temps de relaxation faible, il est tentant d'attribuer la brutale décroissance de la contrainte en début de relaxation des faisceaux de fibres de lin à la présence de ces polymères amorphes. Cette forte décroissance est intimement liée à la mobilité de leurs chaînes de polymères, facilitée par la présence d'eau dans les parois des fibres [200]. En effet, bien que les essais se déroulent à température ambiante très en dessous des températures de

transition vitreuse des polymères du lin (Tableau 3.8), la présence d'eau plastifie les polymères

TAB. 3.8 – *Température de transition vitreuse des polymères du lin.*

	$T_g$ (°C)	Références
Cellulose amorphe	231 – 244	[200, 126]
Hémicelluloses	167 – 181	[200, 126]
Pectines	60	[130]
Lignines	70 – 193	[105, 126]

naturels des fibres végétales en abaissant leur températures de transition vitreuse [12, 219, 210]. Or, plusieurs théories à l'échelle des polymères – théorie du volume libre, théorie de la lubrification, ou théorie du gel – postulent que les plastifiants augmentent l'espace interne disponible dans le polymère ou réduisent les frottements entre les chaînes, augmentant ainsi la flexibilité des chaînes [164, 239, 248, 250]. Les réarrangements de segments de chaînes macromoléculaires seraient ainsi facilités à des plages de température plus basse. Dans ces conditions, la relaxation du lin à température ambiante serait fortement liée à la teneur en eau des échantillons et au taux de cristallinité de la cellulose. Des essais en environnement contrôlé permettraient d'étudier précisément le rôle de l'eau dans la relaxation des faisceaux de fibres de lin.

Par ailleurs, il est utile de préciser que la vitesse de relaxation en début de relaxation est directement liée à la vitesse de mise en charge, puisqu'il y a continuité de la vitesse de déformation entre la fin de la mise en charge et le début de la relaxation.

En définitive, selon les diverses hypothèses susmentionnées, la vitesse de mise en charge étant identique pour tous les échantillons testés dans notre étude, les différences de comportement en relaxation peuvent être imputées à la différence de teneur en eau, à la différence de composition biochimique notamment la cristallinité, et éventuellement à la présence de défauts dans les échantillons, selon les résultats de [123].

## 3.4 Conclusion

Dans ce Chapitre 3, nous avons étudié le comportement mécanique en traction et caractérisé la viscoélasticité des faisceaux de fibres de lin par des essais de relaxation.

Concernant le comportement mécanique en traction, trois types de comportements ont été observés sur la cinquantaine d'échantillons testés. Le comportement non-linéaire  $T_3$  est majoritaire, alors que le comportement linéaire  $T_1$  est minoritaire. Les relations entre la morphologie complexe des faisceaux de fibres et leur comportement mécanique ont été discutées. Le couplage

traction-torsion suggéré par le vrillage des faisceaux de fibres constaté dans l'analyse morphologique décrite au Chapitre 1 a été confirmé par les images prises lors des essais de traction. Selon qu'il y ait un couplage traction-torsion ou pas, trois scénarios ont été révélés : une traction pure, un couplage traction-torsion jusqu'à rupture, et un couplage partiel traction-torsion qui s'arrête avant la rupture de l'échantillon. Concernant le comportement des fibres unitaires durant la traction, des décohésions de fibres unitaires ont été observées dans certaines zones du faisceau de fibres. Globalement, le comportement du faisceau de fibres durant la traction dépend de sa morphologie initiale : degré de vrillage, état des lamelles mitoyennes entre fibres unitaires, etc.

Les propriétés mécaniques ont été calculées et montrent une grande variabilité de la contrainte à rupture, du module et de la déformation à rupture. Nous avons aussi proposé des lois statistiques pour représenter la distribution des propriétés mécaniques. La dépendance de la contrainte à rupture et du module apparent des faisceaux de fibres à l'égard de la section, constatée par plusieurs études, a été établie pour le lot des échantillons testés.

Par ailleurs, la viscoélasticité du lin a été caractérisée par des essais de relaxation sur des faisceaux de fibres. La modélisation par le modèle de Maxwell généralisé a montré que cette viscoélasticité est essentiellement due aux composants amorphes de la fibre. Comme l'émergence de l'économie circulaire dans les processus de conception des produits industriels encourage à maîtriser l'évolution au cours du temps des composites biosourcés, cette maîtrise devra d'abord passer par la compréhension des mécanismes viscoélastiques des renforts que sont les fibres végétales, en particulier le lin. Le rôle plastifiant de l'eau ne devrait pas être négligé car elle faciliterait la mobilité des chaînes de polymères ; des essais sous environnement contrôlés permettraient d'élucider ce point. Ainsi, dans certaines conditions d'utilisation, le comportement différé des fibres pourrait être un inconvénient pour l'utilisation de composites biosourcés à forte teneur en fibres. Par ailleurs, les essais de relaxation ont aussi permis d'anticiper les essais de diffraction aux rayons X par le calcul du temps de stabilisation de l'ultrastructure, estimé à environ 15 min.

Après avoir caractérisé la morphologie et le comportement mécanique en traction et relaxation des faisceaux de fibres de lin, l'ultrastructure du lin a été caractérisée grâce à des mesures de diffraction aux rayons X. Ces essais nous permettront d'obtenir des informations sur l'ultrastructure qui seraient utiles pour l'explication du comportement macroscopique observé, notamment en traction.

## Chapitre 4

# Caractérisation de l'ultrastructure des fibres de lin par diffraction des rayons X

### 4.1 Introduction

Dans la recherche des origines du comportement non-linéaire des fibres végétales, le rôle joué par l'ultrastructure des fibres revient souvent dans les discussions. Une caractérisation poussée de cette ultrastructure s'avère donc nécessaire afin d'avoir une meilleure compréhension des réorganisations internes de la fibre unitaire qui surviennent lors de sollicitations mécaniques. Expérimentalement, la diminution de l'Angle Micro-Fibrillaire (AMF) du bois [51], des fibres unitaires de lin [230], des faisceaux de fibre de chanvre [189], a été observée lors d'essais de traction. Cependant, des observations récentes [83, 85, 167] montrent que la distribution de l'AMF dans les fibres végétales est complexe. L'orientation préférentielle des microfibrilles reste donc à approfondir puisqu'elle pourrait jouer un rôle prépondérant dans le comportement mécanique de ces fibres.

Pour caractériser l'ultrastructure des fibres végétales, la cellulose étant semi-cristalline, la diffraction des rayons X est souvent utilisée en raison de sa robustesse et de son caractère non destructif. De plus, cette technique peut être facilement combinée à d'autres techniques de caractérisation pour réaliser des essais *in situ*. Ces travaux de thèse utilisent donc cette technique pour la caractérisation de l'ultrastructure des faisceaux de fibres de lin. Les paramètres accessibles sont généralement la structure, la microstructure des cristallites (tailles des cristallites), la texture et, selon la méthode d'analyse adoptée, le taux de cristallinité. Une quantification adéquate de tous ces paramètres ouvrira la voie au suivi de leur évolution durant un essai de traction.

Ainsi, dans un premier temps, des mesures de diffraction aux rayons X ont été réalisées sur des échantillons de faisceaux de fibres non déformés puis sur des échantillons déformés. Leur comparaison permettra d'étudier les corrélations existantes entre le comportement mécanique en traction et l'ultrastructure.

## 4.2 Matériel et méthodes

### 4.2.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale qui permet de connaître l'organisation de la matière cristalline à l'échelle atomique. D'après la loi de Bragg, équation 4.1, lorsqu'un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  et d'angle d'incidence  $\theta$  interagit avec la matière, il est dévié d'un angle  $2\theta$  (Figure 4.1) par les atomes de la famille de plans

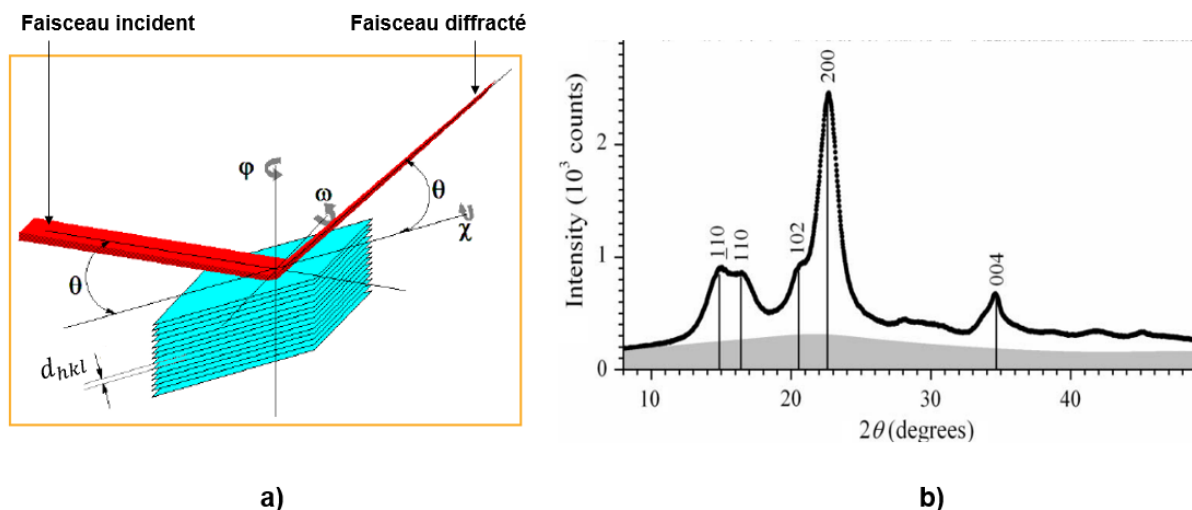


FIG. 4.1 – a) Diffraction des rayons X par une famille de plans atomiques respectant la condition de Bragg, adapté de [120]; b) Exemple de diffractogramme de la cellulose [84].

( $h k l$ ) selon l'équation 4.1 :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

avec  $d_{hkl}$  : distance interréticulaire de la famille de plans ( $h k l$ ),

$n$  : nombre entier appelé « ordre de diffraction ».

À chaque famille de plans  $(hkl)$  qui diffracte pour un angle  $2\theta$  donné, est associée alors un pic de diffraction d'intensité  $I(2\theta)$ . Le couple  $(2\theta, I(2\theta))$  permet ensuite de représenter un diffractogramme qui est la signature de chaque phase cristalline.

La fibre de lin étant composée de polymères amorphes et semi-cristallins, une partie du faisceau de rayons X est diffractée par les plans cristallins de la cellulose semi-cristalline qui sont en position de Bragg (Équation 4.1), et une autre partie est diffusée par la proportion de matière qui, non parfaitement cristalline, est généralement considérée comme amorphe.

La diffraction des rayons X peut utiliser des montages expérimentaux en transmission ou en réflexion. Le montage en transmission, où un faisceau monochromatique de rayon X est focalisé perpendiculairement à l'axe de l'échantillon, a été préféré dans nos travaux (Figure 4.2). Dans

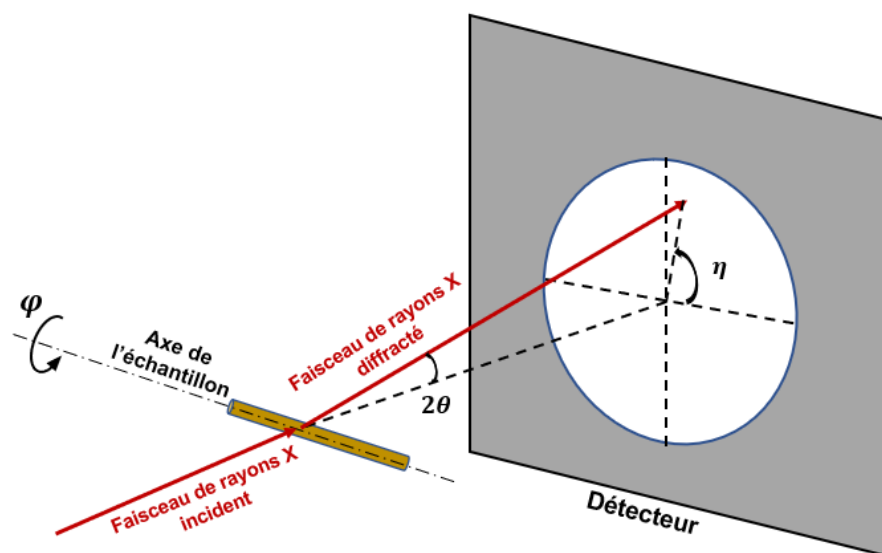


FIG. 4.2 – Géométrie du montage en transmission avec  $\theta$  angle de Bragg,  $\eta$  angle azimutal sur l'image de diffraction et  $\Phi$  angle azimutal définissant la position de l'échantillon dans l'espace du diffractomètre.

cette configuration, une image de diffraction constituée d'anneaux ou d'arcs de diffraction, selon l'isotropie de l'échantillon, est recueillie dans un plan perpendiculaire à la direction azimutale du faisceau de rayons X. Sur l'image recueillie, l'intensité diffractée  $I(2\theta)$  est donnée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  et de l'angle azimutal  $\eta$ .

Historiquement, ce montage est souvent privilégié pour les fibres végétales car il rend possible la mesure de l'AMF par l'utilisation du profil azimutal du pic  $(200)$  de l'image de diffraction enregistrée [168, 57, 56]. En général, les différents types d'images de diffraction dépendent de l'organisation structurale de la matière. Un matériau polymérique, comme la fibre de lin,



pourra présenter une organisation allant d'un matériau isotrope amorphe à un matériau semi-cristallin texturé. Lorsque le matériau est amorphe isotrope, l'image de diffraction est constituée d'un halo large et diffus (Figure 4.3a), tandis que pour un polymère semi-cristallin isotrope, une

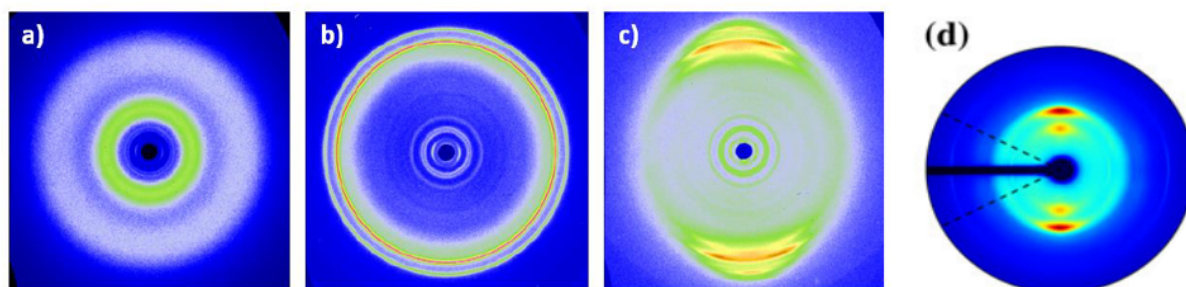


FIG. 4.3 – Exemple de clichés de diffraction: a) Polymère amorphe; b) Polymère semi-cristallin isotrope; c) Polymère semi-cristallin orienté [70]; d) Faisceau de canne à sucre [85].

combinaison d'halo amorphe et d'anneaux de diffraction est observée (Figure 4.3b). Pour les fibres végétales où la cellulose semi-cristalline est texturée (à cause de l'orientation des microfibrilles), il est plutôt observé des arcs de diffraction correspondant à l'orientation des différents plans cristallins (Figure 4.3c et Figure 4.3d).

## 4.2.2 Matériel utilisé

Les échantillons utilisés pour les mesures de diffraction aux rayons X en transmission sont des faisceaux de fibres de lin issus du même lot de lin qui a été utilisé pour l'analyse morphologique et les essais de caractérisation mécanique. Le faisceau de fibres possède l'avantage d'être assez épais à manipuler. Deux séries de mesures ont été réalisées sur deux diffractomètres différents.

### Série 1

Quatre échantillons non déformés ont été observés sur un diffractomètre du laboratoire CRISMAT UMR 6508. Il s'agit d'un diffractomètre Rigaku, modèle Oxford Diffraction à micro-source (radiation  $CuK\alpha_1$ ) et équipé d'un détecteur 2D type image plate: Dectris Eiger R 1M. Le faisceau de rayons X d'une taille de  $100\ \mu\text{m}$  est focalisé perpendiculairement à l'axe de l'échantillon maintenu entre les fentes d'un porte-échantillon en forme de L, comme indiqué sur la configuration du montage de diffraction Figure 4.4b. La longueur non encastrée de l'échan-

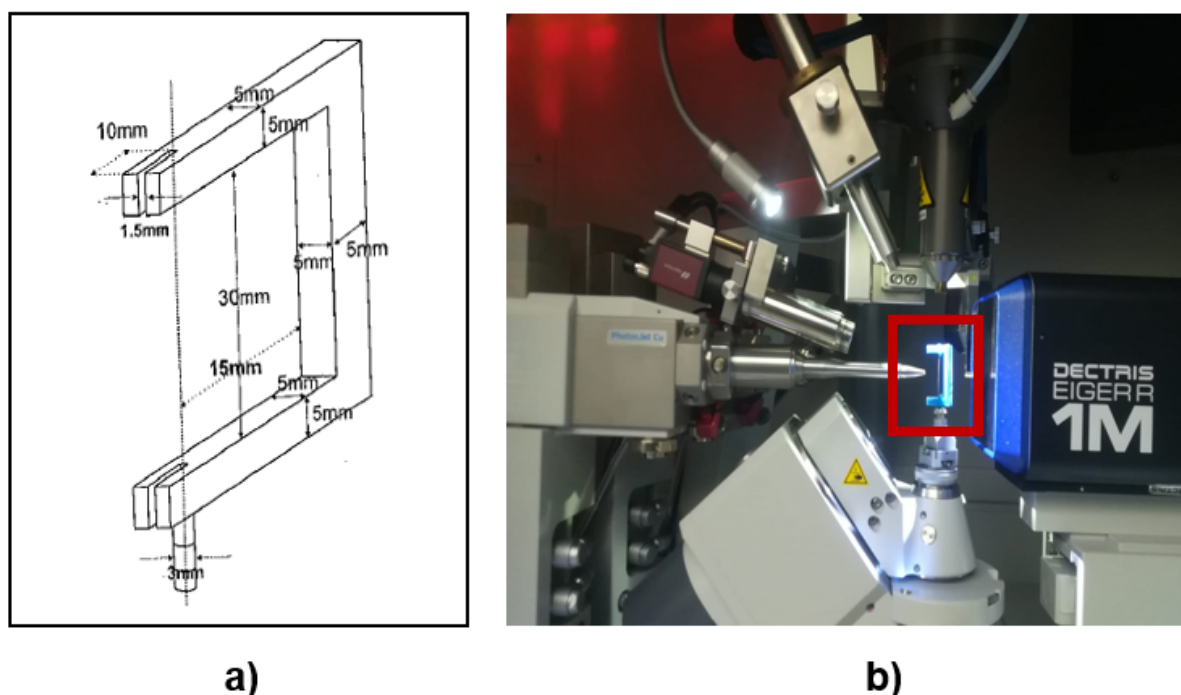


FIG. 4.4 – a) Porte-échantillon utilisé pour les mesures de la Série 1 : b) Montage expérimental en transmission utilisé. Le porte-échantillon est encadré par le rectangle rouge.

tillon est de 30 mm (Figure 4.4a).

Pour chacun des quatre échantillons de cette Série 1, 180 images de diffraction ont été recueillies sur un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de 0 à 55°. La distance échantillon-détecteur est de 40 mm et les mesures ont été réalisées à température ambiante. Cependant, en raison de l'impossibilité de combiner la diffraction des rayons X et la traction en utilisant le porte-échantillon de ce diffractomètre, une seconde série de mesures a été entreprise sur un autre diffractomètre que nous décrivons ci-après.

## Série 2

Des mesures de diffraction ont été réalisées sur quatre échantillons non déformés et sur trois échantillons déformés. Ces essais ont été réalisés dans les locaux de l'Unité Matériaux et Transformations (CNRS UMR 8207) de l'Université de Lille. Un diffractomètre Xeuss 2.0 (Xenocs) fonctionnant à 50 kV et 60 mA a été utilisé. Il est muni d'un tube à anticathode en cuivre (radiation  $CuK\alpha_1$ ) et d'un détecteur 2D de type caméra à pixel hybride : Dectris Pilatus

3R. La distance échantillon-détecteur est de 135,207 mm. La taille du faisceau de rayon X est de  $0,8 \times 0,8$  mm. Sur ce montage, Figure 4.5b, le domaine angulaire en  $2\theta$  obtenu varie entre

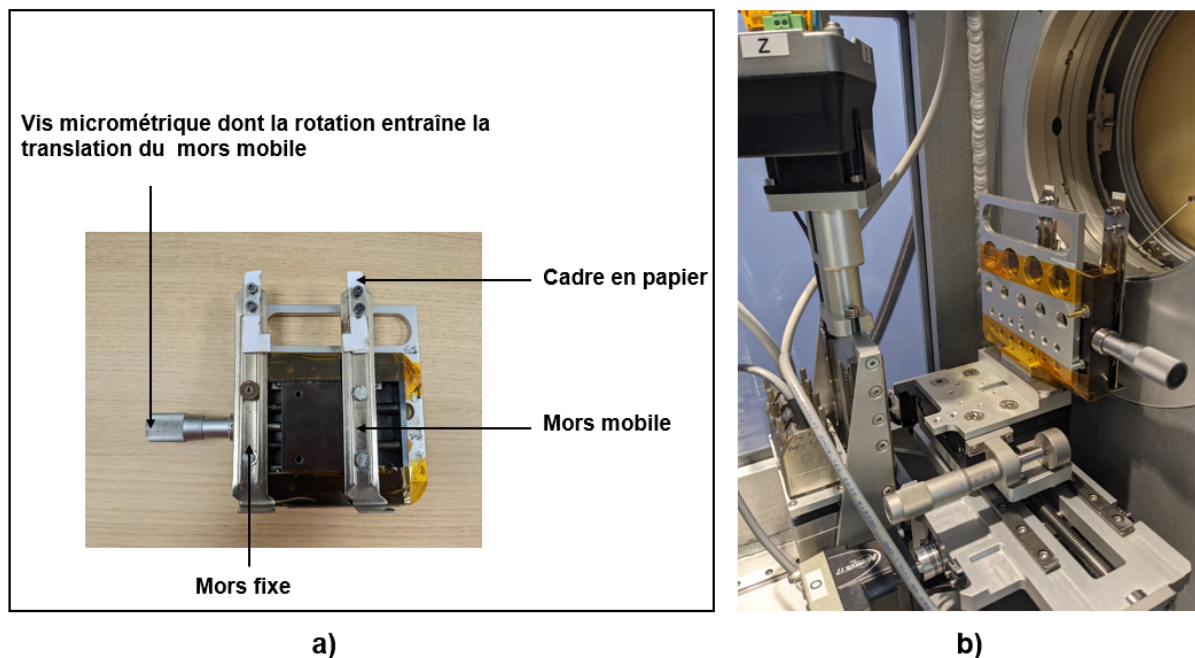


FIG. 4.5 – a) Porte-échantillon de micro-traction; b) Montage en transmission du porte-échantillon sur le diffractomètre utilisé pour les mesures de la Série 2.

$0^\circ$  et environ  $38^\circ$ . Le temps d'acquisition d'une image de diffraction est de 10 min. Les mesures sont réalisées sous vide primaire.

Pour cette Série 2, nous avons procédé à différents types de mesures. Dans un premier temps, afin de caractériser les variations longitudinales de l'ultrastructure de la fibre de lin, des images de diffraction ont été enregistrées en différents points d'un faisceau de fibres long de 50 mm. Comme expliqué sur la Figure 4.6, l'échantillon a été scanné en sept points perpendiculairement à son axe longitudinal par pas de 5 mm entre les positions 10 mm et 35 mm, et en quatre points par pas de 2 mm entre les positions 10,1 mm et 10,7 mm.

L'autre objectif principal de cette deuxième série de mesures est de suivre *in situ* les réarrangements de l'ultrastructure des faisceaux de fibres de lin sous traction. Pour y arriver, un porte-échantillon de micro-traction permettant de combiner la traction mécanique et la diffraction des rayons X a été conçu (Figure 4.5a). Comme pour les essais de caractérisation mécanique, l'échantillon est maintenu sur un cadre et placé ensuite entre les mors du porte-échantillon afin de faciliter la manipulation.

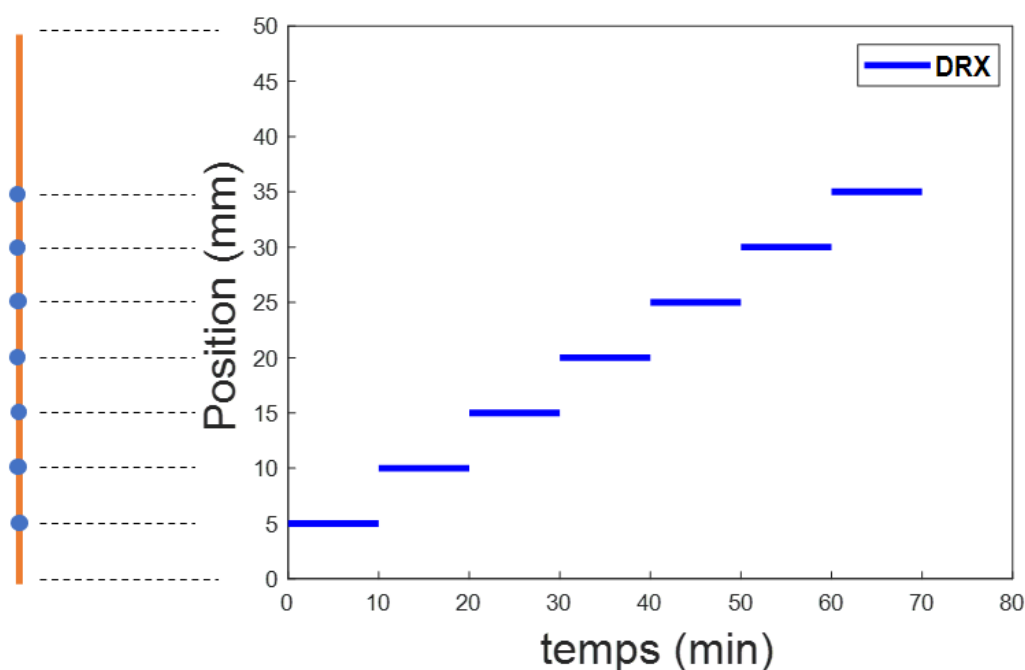


FIG. 4.6 – a) Illustration des mesures de diffraction réalisées le long d'un échantillon. Seuls les points d'acquisition espacés de 5 mm sont représentés par les points bleu. Le trait orange représente le faisceau de fibres de lin (DRX : Diffraction des rayons X).

Juste avant le début d'acquisition de l'image de diffraction, les côtés du cadre sont coupés. Équipé d'une vis micrométrique et ne possédant pas de cellule de charge, le porte-échantillon permet d'imposer un déplacement à l'échantillon fixé entre ses mors. La longueur de jauge des échantillons utilisé est de 50 mm. Majoritairement, un pas de déplacement de  $100\ \mu\text{m}$  a été appliqué. Dans ces conditions, les mesures de diffraction ont donc été réalisées sur trois échantillons en faisant varier la déformation globale des échantillons entre 0 % et 0,6 % pour l'un et entre 0 % et 1,2 % pour les deux autres.

Pour les mesures effectuées en faisant varier la déformation de l'échantillon, lorsqu'un palier de déformation est appliqué, conformément aux conclusions du Chapitre 3, un temps d'attente de 15 min est appliqué avant de débiter l'enregistrement de l'image de diffraction afin de laisser la contrainte se relaxer suffisamment. Ensuite l'échantillon est maintenu à déformation constante pendant l'acquisition du spectre de diffraction (durée environ 10 min) (Figure 4.7).

En résumé, en combinant les deux séries d'essais, nous avons réalisé :

- Dix mesures uniques de diffraction sur 10 échantillons non déformés (Tableau 4.1),
- Onze mesures sur 11 points différents d'un échantillon non déformé (Tableau 4.1),

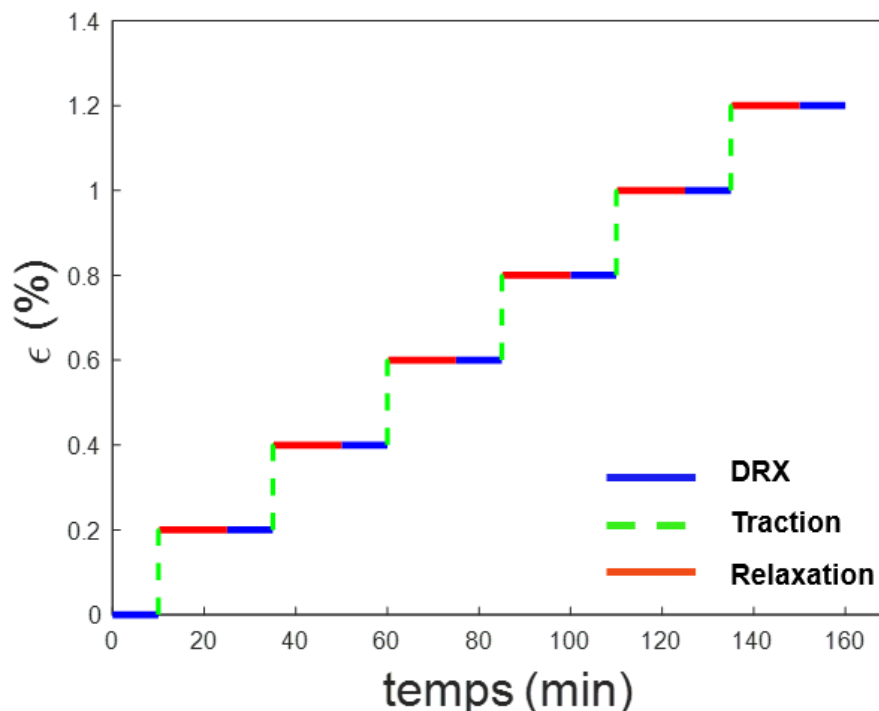


FIG. 4.7 – Illustration graphique des mesures de diffraction sur échantillon déformé.

TAB. 4.1 – Récapitulatif des 21 mesures sur échantillons non déformés.

Échantillon	Série 1				Série 2						
	L5	L12	L15	L19	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Nombre de mesures	1	1	1	1	1	1	1	1	1	11	1

- Des mesures sur les échantillons F4, F5 et F7 déformés entre 0 et 1,2 % de déformation, conformément au Tableau 4.2. Précisons que les mesures réalisées à 0 % de déformation sur les échantillons F4, F5 et F7 sont comptabilisées dans le Tableau 4.1.

TAB. 4.2 – Taux de déformation où les mesures de diffraction aux rayons X ont été réalisées pour chacun des échantillons F4, F5 et F6.

Échantillon	Taux de déformation (%)
F4	0 – 0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 – 1 – 1,2
F5	0 – 0,2 – 0,4 – 0,6
F6	0 – 0,2 – 0,5 – 0,76 – 1,2

Toutes ces mesures de diffraction seront analysées afin de caractériser les principaux paramètres accessibles par la diffraction des rayons X (différentes phases, dimensions des cristallites, texture cristallographique, AMF). Pour cela, nous avons eu recours à la méthode d'analyse com-

binée texture/structure/microstructure dont nous allons présenter les principes dans la section 4.2.3.

### 4.2.3 Analyse combinée texture/structure/microstructure

#### 4.2.3.1 Définition des termes utilisés

Avant de rentrer dans le vif du sujet, il est important à ce stade de définir les termes relatifs à la cristallographie et utilisés dans le cadre de l'analyse combinée.

- **Un cristal** est un solide dont les atomes sont assemblés de manière ordonnée et triperiodique (il s'agit donc d'un ordre à longue distance), par opposition au solide amorphe (ordre à courte distance). La structure de ce cristal est totalement décrite par les paramètres de son réseau et par la position et la nature chimique des atomes attachés à chaque nœud de ce réseau (motif).
- **Le réseau** est entièrement défini par trois vecteurs non coplanaires  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  et caractérise l'invariance par translation de la structure.
- **La maille** est le parallélépipède construit sur ces trois vecteurs non coplanaires  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  du réseau cristallin. On parlera de maille élémentaire lorsque le parallélépipède ainsi défini sera le plus petit volume qu'il est possible de définir en garantissant la symétrie par translation.
- À cette symétrie par translation est associée **un groupe d'espace**, c'est-à-dire l'ensemble des opérations de symétrie permises par le réseau et laissant la structure cristalline invariante.

Par diffraction des rayons X, la mesure des angles de diffraction va renseigner sur les caractéristiques métriques du cristal (système cristallin, maille du réseau), et la mesure des intensités diffractées permettra de remonter au motif cristallin.

- Les échantillons sont en général constitués de grains, et, à l'intérieur de chaque grain, plusieurs cristallites peuvent être présents avec différentes orientations, tailles, et formes. Dans un même cristallite les plans  $\{h k l\}$  sont strictement parallèles entre eux. Un échantillon polycristallin est constitué de plusieurs cristallites (plusieurs monocristaux).
- Dans les fibres végétales comme le lin, chaque microfibrille de cellulose peut être considérée comme un chapelet de cristallites de cellulose liés par des domaines amorphes (Figure 4.8). Ces microfibrilles sont inclinées par rapport à l'axe des fibres (Figure 4.9).

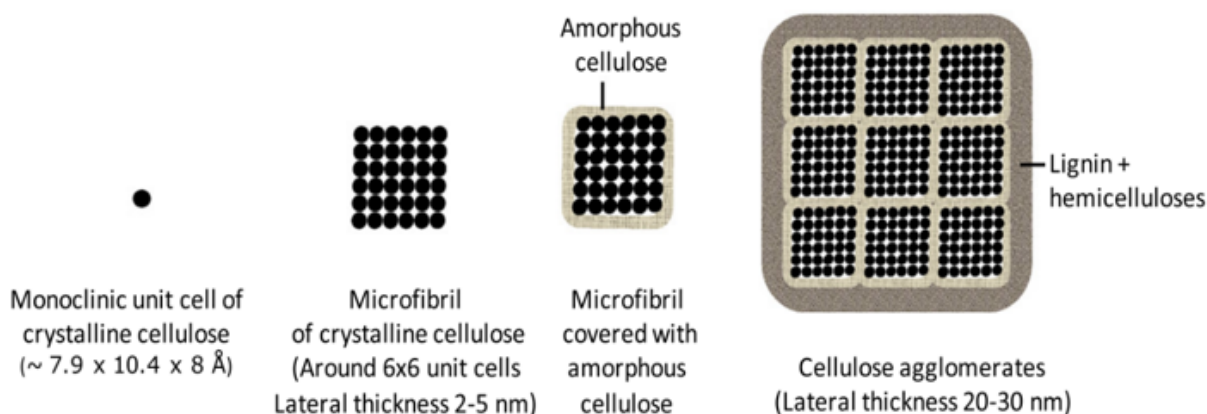


FIG. 4.8 – Représentation des microfibrilles de cellulose et des constituants de base de la fibre de lin [194].

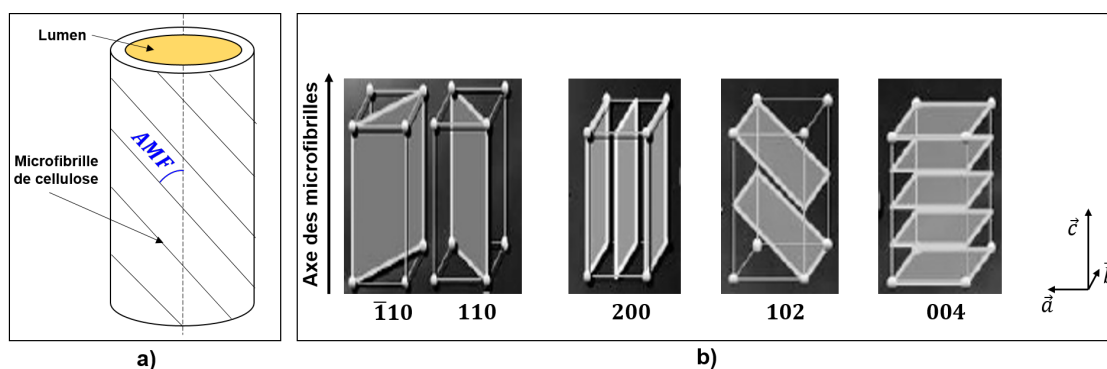


FIG. 4.9 – a) Schématisation de l'orientation des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la fibre unitaire du lin; b) Orientation des principaux plans cristallins de la cellulose par rapport à l'axe des microfibrilles, adapté de [81].

- **La microstructure** regroupe généralement la forme et les dimensions des cristallites et aussi les microdistorsions du réseau cristallin.
- **La texture** désigne une ou des orientations préférentielles des cristallites d'un matériau polycristallin (Figure 4.10). En particulier, on parlera de texture de poudre lorsque les orientations cristallines sont distribuées de manière complètement aléatoire.

#### 4.2.3.2 Nécessité de l'analyse combinée

Afin de déterminer la structure et la microstructure d'un échantillon, il faut pouvoir comparer les intensités mesurées par diffraction des rayons X aux intensités calculées théoriquement pour une géométrie instrumentale donnée. Pour cela, il faut établir un modèle pour les intensités ob-

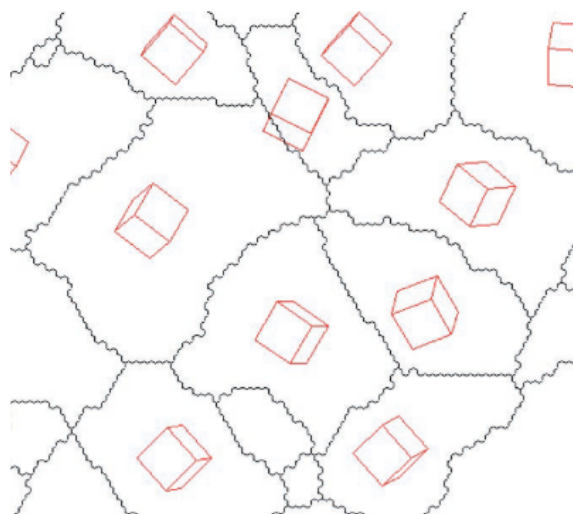


FIG. 4.10 – Description schématique de l'orientation des cristallites à partir de cubes dans un matériau de structure cristalline cubique [32].

servées qui tiennent compte de la structure des phases en présence, de leur microstructure, et d'un certain nombre de corrections (géométriques, d'absorption, facteur de Lorentz-polarisation, facteur d'échelle...) liées à la configuration de l'instrument. De plus, lorsque l'échantillon présente des orientations cristallines préférentielles (texture), il faut introduire un modèle supplémentaire pour en tenir compte. Ce modèle (Équation 4.2) servira à affiner la Fonction de Distribution des Orientations Cristallines (*FDOC*). En effet, lorsque des échantillons texturés comme les fibres végétales sont bombardés par un faisceau de rayons X, l'intensité diffractée est affectée par l'orientation préférentielle des cristallites. La correction de l'intensité diffractée par l'échantillon texturé permet alors d'accéder à la Fonction de Distribution des Orientations Cristallines qui est liée à la texture :

$$I_{hkl}(2\theta, \eta, \varphi) = I_{hkl}(2\theta) P_{hkl}(\eta, \varphi) \quad (4.2)$$

avec  $I_{hkl}(2\theta, \eta, \varphi)$  : intensité diffractée par l'échantillon texturé (Figure 4.2),

$I_{hkl}(2\theta)$  : intensité théorique diffractée par un échantillon isotrope ne présentant pas d'orientation préférentielle,

$P_{hkl}(\eta, \varphi)$  : distribution de densité d'orientation (fonction bidimensionnelle) permettant de remonter à la *FDOC*.

D'après l'équation 4.2, si la texture représentée par la *FDOC* n'est pas parfaitement connue, il est impossible d'accéder à l'intensité  $I_{hkl}(2\theta)$  qui contient les informations liées à la structure



et à la microstructure de l'échantillon. Et, vice versa, si la structure et la microstructure ne sont pas parfaitement connues, il est impossible d'accéder à la texture *FDOC* de l'échantillon. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X est confrontée au fait que les échantillons élaborés sont de plus en plus complexes : hétérostructures minces ou massives, multiphasées avec parfois des recouvrements importants de pic interphase et/ou de basse symétrie cristalline. Il faut donc pouvoir *in fine* incorporer tous les paramètres accessibles aux rayonnements (X ou neutrons) dans une méthodologie globale de caractérisation, dénommée « analyse combinée », qui affine simultanément la texture, la structure, et la microstructure. Cette technique, développée dans le logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [156], est basée sur l'analyse de Rietveld [207]. Elle a été déjà utilisée avec succès pour obtenir des informations plus détaillées sur la texture et la microstructure de la cellulose notamment des fibres végétales [4, 83, 84, 185, 232]. Avant d'aborder la description mathématique de l'analyse de Rietveld, nous allons décrire les différents paramètres accessibles grâce à l'analyse combinée.

#### 4.2.3.3 Description de l'orientation cristalline

L'orientation cristalline désigne l'orientation du repère du cristallite  $K_B(X_B, Y_B, Z_B)$  par rapport au repère lié à l'échantillon  $K_A(X_A, Y_A, Z_A)$  (Figure 4.11). La définition géométrique

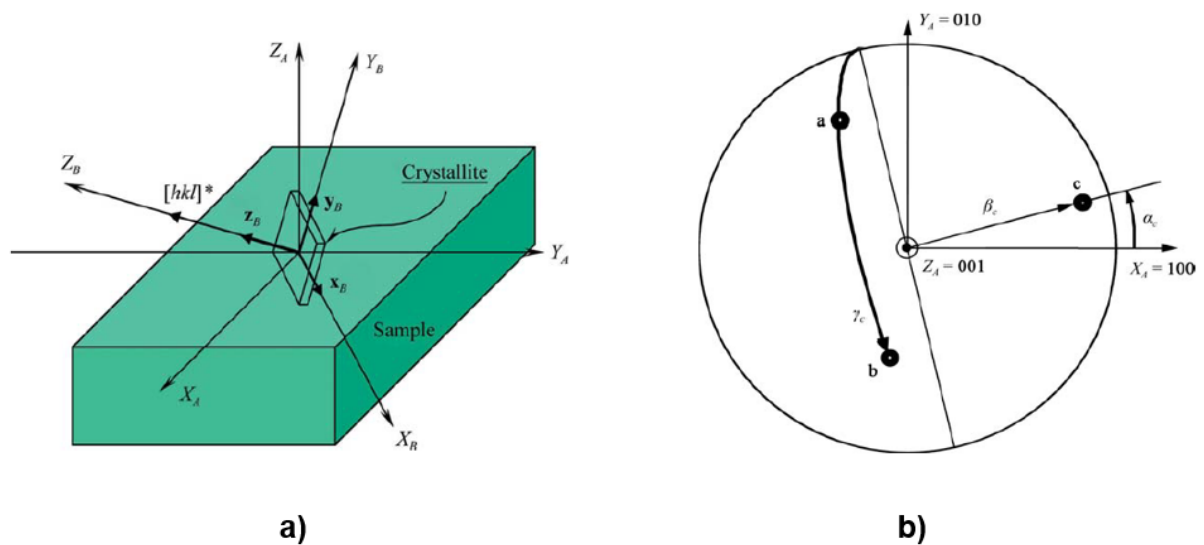


FIG. 4.11 – Représentation de l'orientation cristalline  $K_B(X_B, Y_B, Z_B)$  et  $K_A(X_A, Y_A, Z_A)$  : repères liés respectivement au cristallite et à l'échantillon ; b) Représentation des trois angles d'Euler  $\alpha_c, \beta_c, \gamma_c$  qui définissent l'orientation  $K_B$  du cristallite dans le repère  $K_A$  [64].

de cette orientation cristalline, nécessite l'établissement d'une relation entre le repère  $K_B$  du cristallite et le repère  $K_A$  associé à l'échantillon. Pour faire coïncider ces deux repères (Figure 4.11), il faut effectuer trois rotations successives définies par trois angles d'Euler  $\alpha_c, \beta_c, \gamma_c$  formant un triplet appelé composante d'orientation  $g = \{\alpha_c, \beta_c, \gamma_c\}$ . Les angles  $\alpha_c$  et  $\beta_c$  déterminent l'orientation de la direction cristalline  $[001]^*$  dans  $K_A$  et sont appelés respectivement co-latitude et azimuth, tandis que  $\gamma_c$  définit l'emplacement d'une autre direction cristallographique choisie, comme  $[010]^*$  (dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  pour les systèmes cristallins orthogonaux).

#### 4.2.3.4 Fonction de Distribution des Orientations Cristallines

La texture rend compte de la diversité des orientations des cristallites à l'intérieur d'un matériau polycristallin et est décrite en utilisant la Fonction de Distribution des Orientations Cristallines (*FDOC*). La *FDOC* représente les différentes orientations des grains élémentaires ou cristallites de l'échantillon et leur distribution. Seule est considérée l'orientation des cristallites d'une même phase, c'est-à-dire ayant même composition et même structure cristalline. Si  $g$  est l'orientation d'un cristallite à l'intérieur de l'échantillon, alors la fonction  $f(g)$  de distribution des orientations est définie comme étant la fraction volumique  $dV$  des cristallites ayant une orientation comprise entre  $g$  et  $g + dg$ , par unité surfacique :

$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(g) dg \quad (4.3)$$

avec  $dg$  : élément d'orientation qui vaut  $\sin \beta_c d\beta_c d\alpha_c d\gamma_c$ ,

$V$  : volume irradié,

$dV(g)$  : volume de cristallites dont l'orientation est comprise entre  $g$  et  $g + dg$ ,

$8\pi^2$  : normalise la fonction  $f(g)$  dans l'espace des orientations (Équation 4.4),

$$\int_{\alpha_c=0}^{2\pi} \int_{\beta_c=0}^{\pi/2} \int_{\gamma_c=0}^{2\pi} f(g) dg = 8\pi^2. \quad (4.4)$$

$f(g)$  est donc une densité volumique par unité d'orientation  $dg$ . Pour en connaître le pourcentage d'orientation, il faudra donc intégrer  $f(g)$  sur un domaine d'orientation  $\Delta g$ . Elle rend possible la description quantitative de la texture du matériau. C'est une densité de distribution, elle est mesurée en *m.r.d.* (pour *multiple of random distribution*). Pour un échantillon non orienté,  $f(g) = 1$  *m.r.d.* quel que soit  $(\alpha_c, \beta_c, \gamma_c)$  (Figure 4.11b). La valeur minimale de  $f(g)$  définit le volume du matériau aléatoirement orienté. Une valeur minimale de 0,1 *m.r.d.* signifie que 10 % du volume du matériau possède une distribution d'orientation cristalline aléatoire,

c'est-à-dire que seulement 90 % du volume du matériau est orienté.

#### 4.2.3.5 Distribution de densité d'orientation ou figure de pôles directe

Les figures de pôles directes  $P_{hkl}(\alpha_c, \beta_c)$  sont des représentations graphiques bidimensionnelles utilisées pour représenter les orientations préférentielles des cristaux dans un échantillon polycristallin (Figure 4.12a).

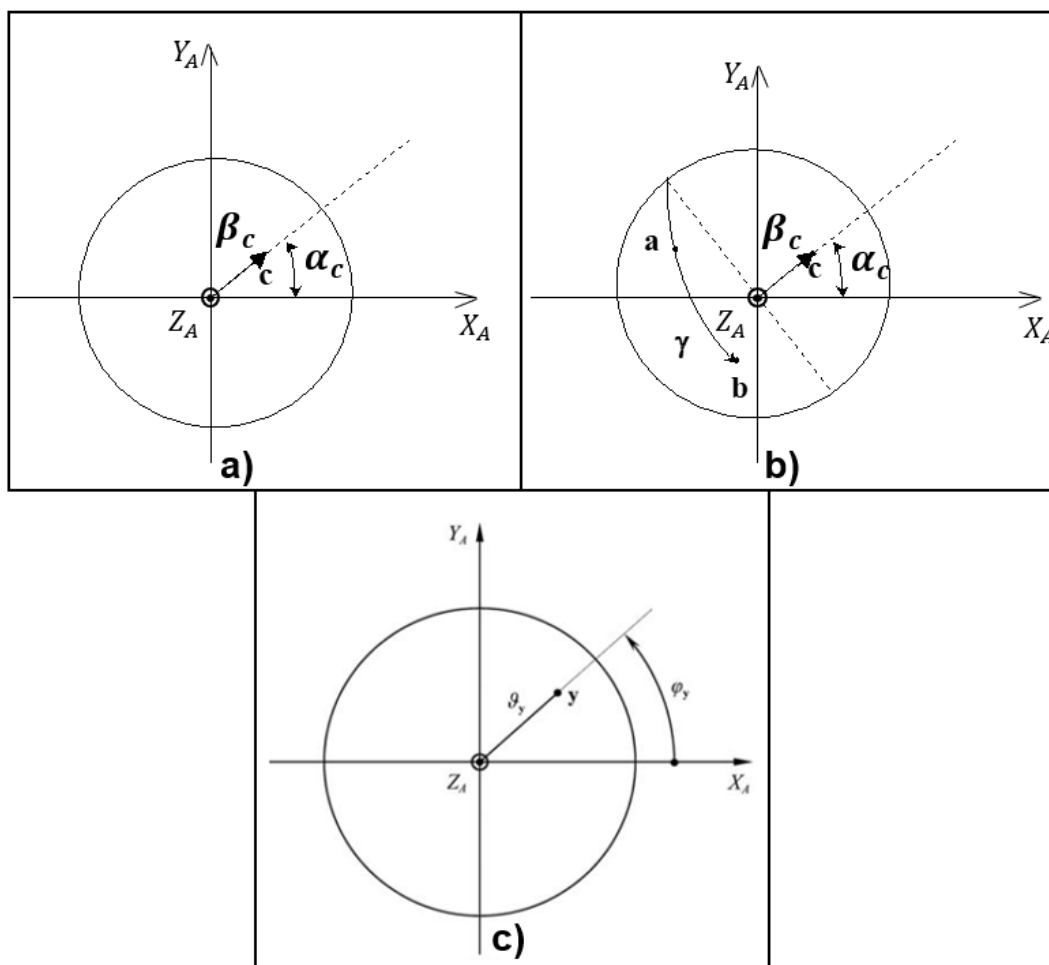


FIG. 4.12 – Définition a) des angles sur une figure de pôles et b) des angles d'Euler définissant l'orientation d'un cristallite ; c) Figure de pôles de diffraction  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$  avec  $\vec{y}(\varphi_y, \vartheta_y)$ ,  $\vec{y}$  étant la direction associée au vecteur  $[h k l]^*$ .

Afin d'éviter toute ambiguïté avec les angles  $(\alpha, \beta)$  des paramètres du réseau cristallin, on préférera utiliser pour la suite les angles  $(\varphi_y, \vartheta_y)$ , avec  $\alpha_c = \varphi_y$  et  $\beta_c = \vartheta_y$  (Figure 4.12c). La figure de pôles  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$  avec  $\vec{y}(\varphi_y, \vartheta_y)$  est une représentation bidimensionnelle de la distribution

des normales (pôles)  $\vec{h} = \langle h k l \rangle^*$  aux plans  $\{h k l\}$  diffractant dans le repère de l'échantillon  $K_A$ . Elle représente donc la densité de distribution angulaire des directions cristallines  $\vec{h} = \langle h k l \rangle^*$ , c'est-à-dire la densité volumique des cristallites orientés entre  $\vec{y}$  et  $\vec{y} + d\vec{y}$ :

$$\frac{dV(\vec{y})}{V} = \frac{1}{4\pi} P_{\vec{h}}(\vec{y}) dy \quad (4.5)$$

avec  $V$  : volume irradié,

$dV(\vec{y})$  : volume de cristallites dont l'orientation est telle que  $\vec{h}$  est comprise entre  $\vec{y}$  et  $\vec{y} + d\vec{y}$ ,

$dy$  : élément d'orientation qui vaut  $\sin \vartheta_y d\vartheta_y d\varphi_y$ .

Le facteur  $\frac{1}{4\pi}$  est dû à la normalisation par intégration des figures de pôles sur toute la surface de projection :

$$\int_{\varphi_y=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_y=0}^{\pi/2} P_{\vec{h}}(\varphi_y, \vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y d\varphi_y = 4\pi. \quad (4.6)$$

Les figures de pôles représentent la distribution des densités bidimensionnelles d'orientations cristallines (connues par deux angles d'Euler) alors que l'on veut connaître la *FDOC* (connues par trois angles d'Euler). Néanmoins toutes les informations nécessaires seront accessibles grâce à la mesure de plusieurs figures de pôles.

Pour le tracé d'une figure de pôles, on trace les normales  $\vec{h}$  aux plans  $\{h k l\}$  de l'échantillon ; les intersections de celles-ci avec l'hémisphère supérieur de la sphère des pôles sont les points  $P(\varphi_y, \vartheta_y)$  (noté  $P$  par la suite) appelés les pôles des plans réticulaires, associés aux densités de distributions mesurées  $P_{\vec{h}}(\varphi_y, \vartheta_y)$ . Dans la discussion des résultats, cette distribution des densités bidimensionnelles associées aux figures de pôles  $P_{\vec{h}}(\varphi_y, \vartheta_y)$  sera souvent dénommée *OD* par souci de clarté et de simplicité.

Cependant, la visualisation de la sphère des pôles n'étant pas aisée, une projection en 2D est nécessaire pour visualiser la figure de pôles. La figure de pôles est donc la projection en 2D de ce point  $P$  (Figure 4.13) à l'aide d'une variété de schémas de projection (projection stéréographique, ou projection à aires égales encore appelée projection de Lambert). Le principal inconvénient de la projection stéréographique est que les niveaux de densité au centre des figures de pôles semblent être surreprésentés. On préférera alors en général utiliser la projection de Lambert où le point  $P$  est projeté en  $p$  sur le plan tangent à la sphère des pôles contenant le pôle Nord, par rotation autour de l'axe perpendiculaire à  $(Op)$  et parallèlement au plan de projection. Avec cette projection, les éléments de surface au centre et aux périphéries des figures de pôles sont presque égaux. C'est la projection de Lambert qui a été adoptée dans cette thèse

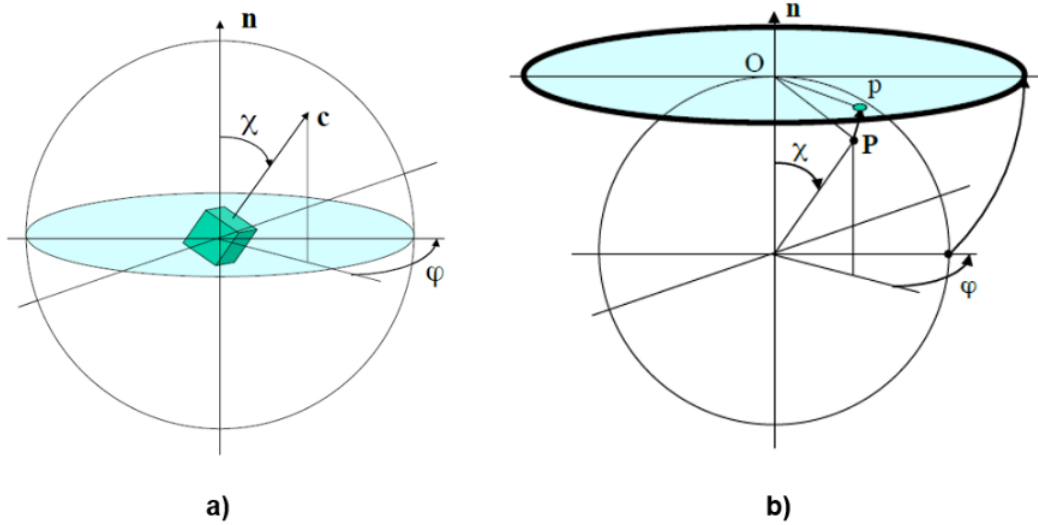


FIG. 4.13 – Projection de Lambert (Chateigner, 2018); les angles  $\chi$  et  $\varphi$  sont respectivement les angles de co-latitude et d'azimut dans le repère  $K_A$  de l'échantillon.

via l'utilisation du logiciel MAUD.

Lorsqu'un échantillon ne présente pas une orientation préférentielle des cristallites, toutes les figures de pôles ont la même densité (1 m.r.d.) quels que soient l'orientation cristallographique  $\vec{y}$  et le pôle  $\vec{h}$ . Si le matériau présente un certain degré de texture, la figure de pôles résultante montrera l'accumulation de pôles autour de directions spécifiques (Figure 4.14).

#### 4.2.3.6 Équation fondamentale d'analyse de texture

En combinant les équations 4.3 et 4.5, on obtient l'équation fondamentale de l'analyse de texture qui relie la *FDOC*  $f(g)$  aux figures de pôles expérimentales :

$$P_{\vec{h}}(\vec{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\vec{h}||\vec{y}} f(g) d\tilde{\varphi}. \quad (4.7)$$

Cette équation 4.7 fait le lien entre la texture (*FDOC*) et la figure de pôles  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$  et signifie qu'une figure de pôles est donc une projection en 2D de la *FDOC* (objet 3D) suivant un certain chemin  $\tilde{\varphi}$  (Figure 4.15) dépendant de la symétrie du cristal. En conséquence, chaque cellule d'une figure de pôles donnée est une moyenne de plusieurs cellules de la *FDOC*. Inversement, chaque cellule de la *FDOC* est liée à plusieurs cellules des figures de pôles. Plus le nombre de figure de pôles mesurées est élevé, meilleur est l'affinement de la *FDOC*.

Plusieurs modèles numériques permettent d'affiner la *FDOC*. Le modèle Standard Function

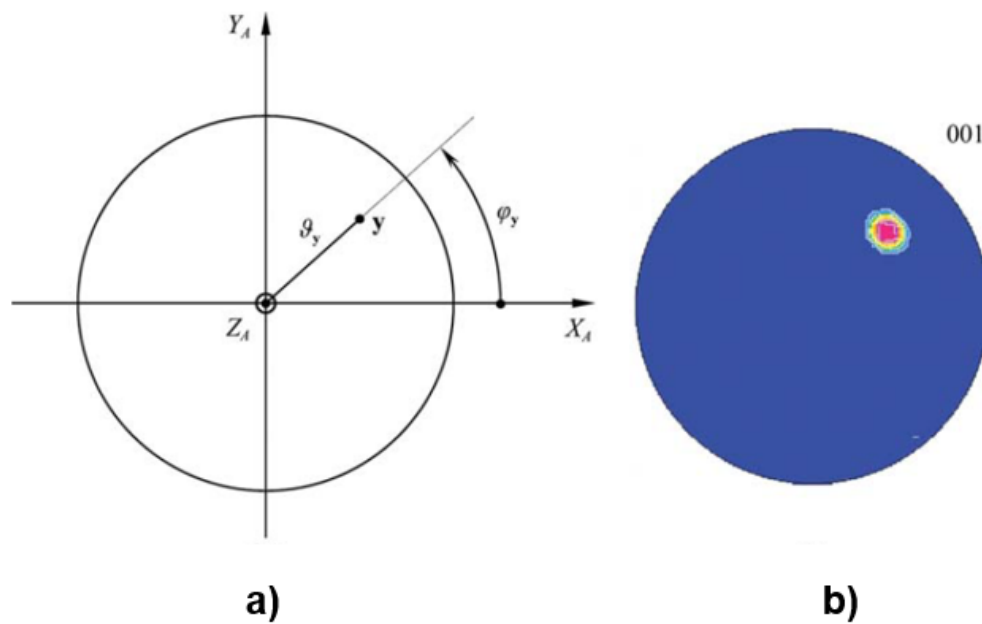


FIG. 4.14 – Exemple d'une figure de pôles d'une texture centrée sur  $\vec{y}$  et de distribution Gaussienne avec une largeur à mi-hauteur,  $FWHM = 10^\circ$ ,  $\vec{h} = \langle 001 \rangle^*$  d'une structure cristalline orthorhombique [64].

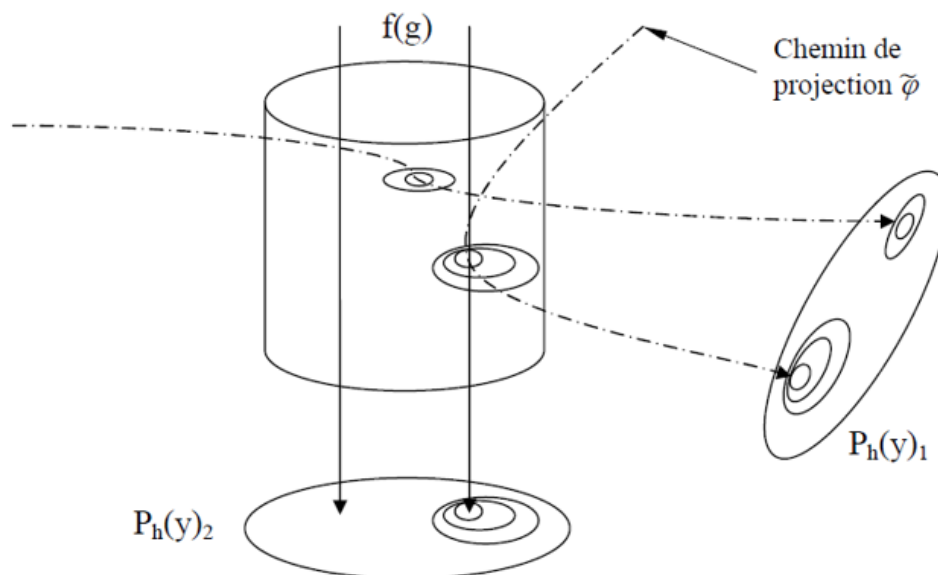


FIG. 4.15 – Relation entre la FDOC  $f(g)$  d'un objet 3D et la figure de pôles  $P_h(\vec{y})$  [150].

[161] implémenté dans MAUD est adapté à la description de la texture de matériau polymérique possédant une orientation préférentielle autour d'un axe principal, comme le polypropylène isotactique par exemple [155]. Il est aussi particulièrement adapté lorsque de nombreux pics se recouvrent. L'avantage de cette approche est que l'on peut décrire les orientations préférentielles avec des fonctions bien déterminées et en utilisant peu de paramètres à affiner. L'utilisation de ce modèle permet de plus à l'affinement de converger plus rapidement. Le logiciel MAUD utilisé ici implémente deux types de fonctions standards : une composante de texture de fibre et une composante sphérique. Toutes deux sont des combinaisons linéaires de fonctions Gaussienne et Lorentzienne et on affinaera alors dans MAUD leur position dans l'espace d'orientation, leur largeur en degrés, et leur caractère (Gaussien ou Lorentzien ou mixte). Pour la position, et dans le cas d'une texture de fibre, la composante de fibre sera alors définie dans MAUD par l'orientation de l'axe de la fibre par rapport à la normale de l'échantillon et l'axe d'orientation de la texture dans la maille élémentaire. Ces deux orientations sont respectivement définies dans le repère de l'échantillon et dans le repère lié à la maille élémentaire par les couples d'angles  $(\vartheta_y, \varphi_y)$  et  $(\vartheta_h, \varphi_h)$  qui seront affinés dans MAUD. Pour chacun des couples, les deux angles  $\vartheta$  et  $\varphi$  correspondent respectivement à l'angle polaire et azimutal dans les repères correspondants. Pour accéder à la texture de la cellulose semi-cristalline, nous avons utilisé ce modèle de fonction standard avec une composante de texture de fibre (section 4.4.1).

#### 4.2.3.7 Figure de pôles inverse

Pour les figures de pôles directes, le plan  $\{hkl\}$  est fixé,  $\vec{y}$  varie, et la distribution de toutes les normales  $\vec{h}$  dans le repère de l'échantillon  $K_A$  est déterminée ; alors que dans les figures de pôles inverses,  $\vec{y}$  est fixe et  $\vec{h}$  varie. Une figure de pôles inverse  $R_{\vec{y}}(\vec{h})$  est l'intégrale de  $f(g)$  pour tous les cristallites pour lesquels  $\vec{y}$  est parallèle à un pôle  $\vec{h}$  donné :

$$R_{\vec{y}}(\vec{h}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\vec{y} \parallel \vec{h}} f(g) d\tilde{\varphi}. \quad (4.8)$$

Les figures de pôles inverses sont utiles car elles permettent d'illustrer les orientations cristallines par rapport aux directions particulières de l'échantillon : direction de laminage  $RD$ , transversale  $TD$ , et normale  $ND$  d'un échantillon laminé, par exemple. Pour un faisceau de fibres de lin qu'on peut assimiler à un cylindre à base elliptique et symétrique par rapport à son axe longitudinal, la figure de pôles inverse permettrait d'obtenir directement l'orientation des cristallites par rapport à la direction longitudinale (figure de pôles inverse  $ND$ ).

### 4.2.3.8 Index de texture

Pour apprécier quantitativement la force globale de la texture, on calcule l'index de texture  $F^2$ , donné par l'équation 4.9 :

$$F^2 = \frac{1}{8\pi^2} \sum_g [f(g)^2] \Delta g \quad (4.9)$$

avec  $\Delta g$  : élément d'orientation qui vaut  $\sin \beta_c \Delta \alpha_c \Delta \beta_c \Delta \gamma_c$ .

Cet index, dont l'unité est (m.r.d.<sup>2</sup>), permet de comparer la force de la texture entre différents échantillons de texture similaire : plus sa valeur est élevée, plus l'orientation préférentielle de l'échantillon est forte.

### 4.2.3.9 Tailles anisotropes des cristallites, approche Popa

La diffraction des rayons X permet aussi d'accéder à la microstructure d'un échantillon par le calcul des dimensions des cristallites et les microcontraintes. L'élargissement et la forme des pics de diffraction obtenus expérimentalement résultent du produit de convolution de deux fonctions :

- une fonction instrumentale  $S_{hkl}^I$  liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...),
- et une fonction expérimentale  $V_{hkl}$  due à l'échantillon, aboutissant à la relation suivante :

$$S_{hkl}(2\theta) = S_{hkl}^I(2\theta) * V_{hkl}(2\theta) \quad (4.10)$$

avec  $S_{hkl}$  : profil des pics de diffraction obtenu expérimentalement,

$S_{hkl}^I$  : profil dû à la contribution instrumentale,

$V_{hkl}$  : profil des pics de diffraction dus réellement à l'échantillon.

Le profil des pics de diffraction dus réellement à l'échantillon  $V_{hkl}(2\theta)$  est, lui-même, le produit de convolution de plusieurs fonctions liées à la microstructure de l'échantillon :

- une fonction  $L$  liée à la taille des domaines cohérents de diffraction (taille des cristallites),
- une fonction  $G$  liée aux microcontraintes (fluctuations locales de distances réticulaires),

$$V_{\vec{h}}(\vec{k}) = L_{\vec{h}}(\vec{k}) * G_{\vec{h}}(\vec{k}) \quad (4.11)$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur de diffusion des rayons X.

Le vecteur d'orientation  $\vec{h}$  est introduit pour décrire l'anisotropie de l'élargissement des pics. Lorsqu'en plus la variation  $\Delta_{\vec{h}}$  de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  due aux microcontraintes et à



la taille finie est introduite, l'équation 4.11 devient :

$$V_{\vec{h}}(\vec{k}) = \int L_{\vec{h}}(\vec{k} + 2\pi\Delta\vec{h})G_{\vec{h}}(\vec{k} + 2\pi\Delta\vec{h}). \quad (4.12)$$

La microdéformation qui en résulte est :

$$\varepsilon_{\vec{h}} = -\frac{\Delta\vec{h}}{\vec{h}}. \quad (4.13)$$

Grâce à la diffraction, on peut accéder à la valeur moyenne de  $\varepsilon_{\vec{h}}$  désignée par  $\langle \varepsilon_{\vec{h}} \rangle$  et à la taille moyenne  $\langle R_{\vec{h}} \rangle$  des cristallites dans la direction  $\vec{h}$ . La contribution des microdéformations due aux microcontraintes  $\langle \varepsilon_{\vec{h}} \rangle$  est Gaussienne alors que la contribution des tailles de cristallites est Lorentzienne :

$$G_{\vec{h}}(\vec{k}) = \frac{1}{\vec{h}\sqrt{2\pi} \langle \varepsilon_{\vec{h}}^2 \rangle} \exp\left(\frac{-\Delta\vec{h}^2}{2\vec{h}^2 \langle \varepsilon_{\vec{h}}^2 \rangle}\right), \quad (4.14)$$

$$L_{\vec{h}}(\vec{k}) = \frac{3 \langle R_{\vec{h}} \rangle}{4\pi} \left( \frac{1}{1 + \frac{9}{16} \langle R_{\vec{h}} \rangle^2 (\vec{h} - 2\pi\vec{h})^2} \right). \quad (4.15)$$

Selon l'approche de Popa [197, 198], pour déconvoluer les deux effets, on réalise un développement en série harmonique sphérique de la contribution des microdéformations et des tailles de cristallites à partir de leurs largeurs intégrales. Les équations 4.14 et 4.15 peuvent alors être exprimées comme des fonctions des largeurs intégrales Gaussienne ( $\beta_{G\vec{h}}$ ) et Lorentzienne ( $\beta_{L\vec{h}}$ ) de l'élargissement des pics de diffraction :

$$G_{\vec{h}}(\vec{k}) = \frac{1}{\beta_{G\vec{h}}} \exp\left(\frac{-\pi z^2}{\beta_{G\vec{h}}^2}\right) \quad (4.16)$$

$$L_{\vec{h}}(\vec{k}) = \frac{1}{\beta_{L\vec{h}}} \exp\left(\frac{1}{1 + \frac{\pi z^2}{\beta_{L\vec{h}}^2}}\right) \quad (4.17)$$

avec

$$\beta_{G\vec{h}} = 2 \tan \theta_{\vec{h}} \sqrt{2\pi \langle \varepsilon_{\vec{h}}^2 \rangle} \quad (4.18)$$

et

$$\beta_{L\vec{h}} = \frac{2\lambda}{3 \langle R_{\vec{h}} \rangle \cos \theta_{\vec{h}}}. \quad (4.19)$$

Considérant la taille moyenne des cristallites  $\langle R_{\vec{h}} \rangle$  dans la direction  $\vec{h}$  du cristal, il est possible d'effectuer un développement en série harmoniques sphériques symétrisées, dont les coefficients sont des paramètres qui peuvent être affinés :

$$\langle R_{\vec{h}} \rangle = \sum_{l=0}^L \sum_{m=0}^l R_l^m K_l^m(\chi, \varphi), \quad (4.20)$$

$$K_l^m = P_{2l}^m(x) \cos(m\varphi) + P_{2l}^m(x) \sin(m\varphi) \quad (4.21)$$

avec  $x = \cos \chi$ ,

$P_{2l}^m$  : polynôme de Legendre dont les paramètres  $l$  et  $m$  suivent certaines règles [197], et définit comme suit :

$$P_{2l}^m(x) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \left( l + \frac{1}{2} \right) \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}(1-x^2)^l}{dx^{l-m}}. \quad (4.22)$$

Les angles  $\chi$  et  $\varphi$  sont les co-latitude et azimuth respectivement dans le repère  $K_A$  de l'échantillon (Figure 4.13). La série  $\langle R_{\vec{h}} \rangle$  est tronquée pour un nombre de termes qui dépend de l'anisotropie du cristallite et du nombre d'informations fournies par l'expérience. Plus on a la présence de pics de diffraction, plus la définition de la forme anisotrope des tailles des cristallites sera précise. Le développement en série de la taille anisotrope pour un système monoclinique  $2/m$ , comme la cellulose I $\beta$ , majoritaire dans les fibres végétales, est donné par la relation suivante :

$$\langle R_{\vec{h}} \rangle = R_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_2^2(x) \cos(2\varphi) + R_3 P_2^2(x) \sin(2\varphi). \quad (4.23)$$

Toutes les informations que nous venons de présenter à propos de la texture et de la micro-structure sont affinées durant l'analyse combinée basée sur l'affinement de Rietveld et implémentées dans le logiciel MAUD.

## 4.2.4 Méthode de Rietveld

### 4.2.4.1 Principe de la méthode de Rietveld

C'est la méthode la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallines. Elle consiste à ajuster une fonction analytique sur le profil expérimental des pics de diffraction (en prenant en compte la contribution de tous les pics) de telle sorte que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Pour atteindre cet objectif, elle utilise un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés et procède par affinement

progressif des coefficients libres jusqu'à minimiser l'écart quadratique 4.24 entre le diffractogramme simulé et le diffractogramme mesuré :

$$M = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - y_{ic})^2 \quad (4.24)$$

avec  $y_i$  : intensité en un point d'abscisse  $i$  du diffractogramme expérimental,

$y_{ic}$  : intensité calculée au point d'abscisse  $i$ ,

$\sigma_i$  : variance associée à  $y_i$ .

Pour calculer l'intensité au point d'abscisse  $i$  du diffractogramme, les contributions de tous les pics pour toutes les phases constituant l'échantillon sont données. Pour un pic donné, la forme, la position et l'intensité doivent être simulées. De plus, l'intensité entre les pics n'étant pas nulle à cause du bruit électronique, de l'émission éventuelle de fluorescence, ou de la diffraction du faisceau des rayons X par les molécules d'air, un bruit de fond s'ajoute à l'intensité diffractée. Par conséquent, dans la méthode de Rietveld, en plus de la contribution de tous les pics de l'échantillon, on affine aussi le bruit de fond  $y_{ib}$  (voir équation 4.25) qui peut être modélisé par interpolation entre les points où il n'y a pas de pics de diffraction ou par une fonction polynomiale dont le degré est spécifié par l'utilisateur :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\Phi=1}^{N_{\Phi}} S_{\Phi} \sum_{k=K_1}^K j_{\Phi K} L_{p_{\Phi K}} P_{\Phi K} M |F_{\Phi K}|^2 \Omega_{i\Phi K} \quad (4.25)$$

avec  $y_{ic}$  : intensité calculée,

$y_{ib}$  : le bruit de fond,

$N_{\Phi}$  : nombre de phases du matériau,

$S_{\Phi}$  : facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de la phase  $\Phi$ ,

$K$  : indice de Miller pour une réflexion  $h, k, l$ ,

$j_{\Phi K}$  : facteur de multiplicité du pic  $k$  pour la phase  $\Phi$ ,

$L_{p_{\Phi K}}$  : facteur de polarisation de Lorentz,

$P_{\Phi K}$  : facteur de correction décrivant les orientations préférentielles de la phase  $\Phi$ ,

$M$  : facteur de correction empirique de la microabsorption,

$F_{\Phi K}$  : module du facteur de structure du pic  $k$  de la phase  $\Phi$ ,

$\Omega_{i\Phi K}$  : décrit la fonction de profil des pics de la phase  $\Phi$ , et représente les effets des paramètres instrumentaux ainsi que l'élargissement des pics de l'échantillon.

Pour décrire le profil des pics, la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une fonction

Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne est utilisée dans le programme MAUD :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1 - \eta)G(2\theta, H_G) \quad (4.26)$$

avec  $L$  : profil de la composante Lorentzienne,  
 $H_L$  : largeur intégrale de la composante Lorentzienne,  
 $\eta$  : proportion de la contribution Lorentzienne,  
 $G$  : profil de la composante Gaussienne,  
 $H_G$  : largeur intégrale de la composante Gaussienne.

Pour réaliser un affinement, la méthode de Rietveld nécessite au préalable comme principaux paramètres de départ la connaissance de la structure cristalline des phases en présence (maille élémentaire, groupe spatial, et positions atomiques), le choix de la méthode de modélisation du fond continu et des modèles de microstructure et de texture à utiliser.

En affinant progressivement l'intensité calculée sur l'intensité diffractée, le programme affine des paramètres qui peuvent être classés en deux catégories :

1. **les paramètres instrumentaux** : décalage d'origine, centre de l'image 2D, la distance échantillon-détecteur, l'asymétrie, le bruit de fond, élargissement des pics de diffraction, etc,
2. **les paramètres liés à la structure/microstructure/texture de l'échantillon** : paramètres de maille (qui définissent la position angulaire des pics), positions atomiques, facteur d'agitation thermique, tailles des cristallites, microdéformations, orientation préférentielle des cristallites, proportion des phases en présence.

Lors du premier cycle de l'affinement, après avoir extrait les intensités intégrées et en partant d'un premier modèle de structure et microstructure, la première *FDOC* (première analyse quantitative de texture) est affinée ; puis cette dernière va être ensuite utilisée dans un second cycle pour affiner la structure et la microstructure. Cette boucle est ainsi répétée jusqu'à ce que la solution converge (Figure 4.16).

Les paramètres instrumentaux sont déterminés au préalable par une procédure de calibration de l'instrument de mesure et ensuite fixés comme valeurs de départ pour l'affinement des mesures effectuées sur l'échantillon. La procédure de calibration de l'instrument de mesure est décrite à la section 4.2.5. Le nombre de paramètres de l'échantillon à affiner ou à fixer varie en fonction des propriétés que l'utilisateur veut déterminer.

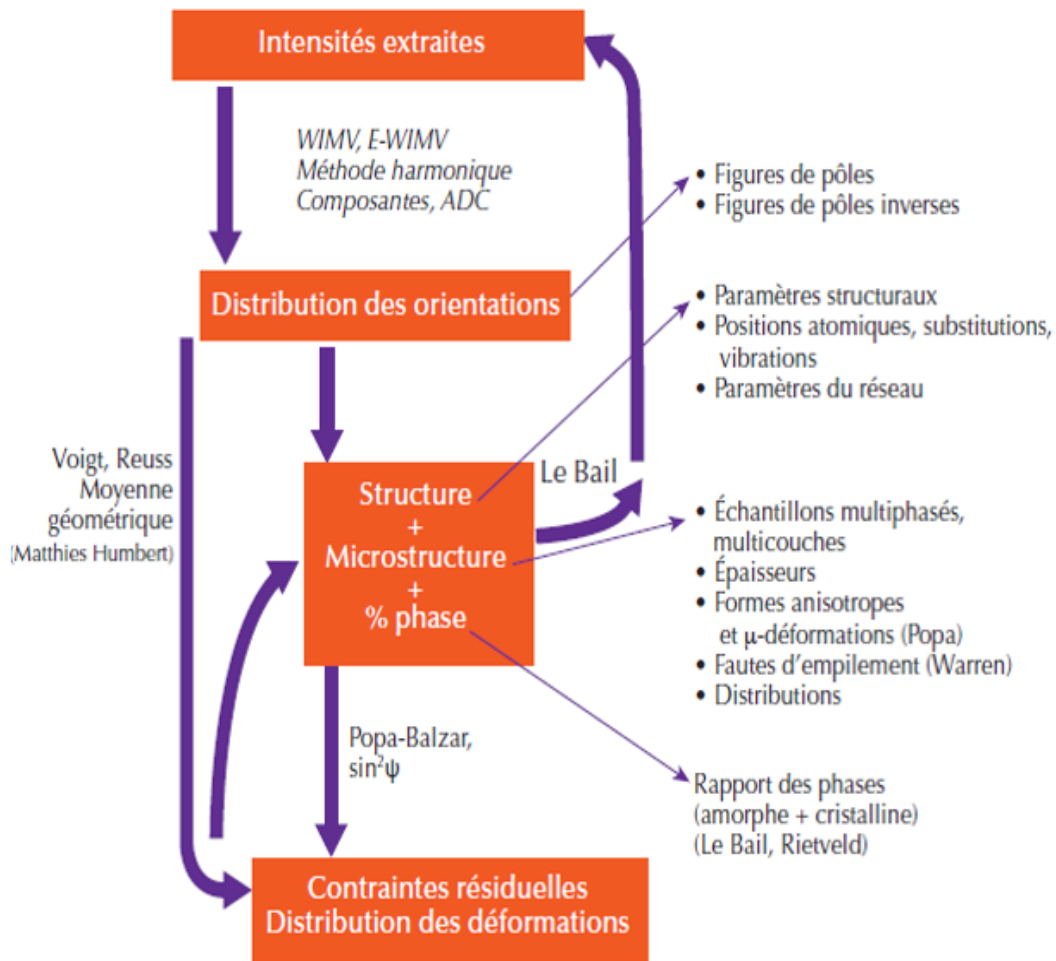


FIG. 4.16 – Algorithme du programme MAUD. Algorithme des boucles imbriquées d'optimisation combinée sur l'ensemble des paramètres. La liste non limitative des paramètres pris en compte est donnée ci-dessus : analyse de texture, de structure, de tailles de cristallites, de cristallinité, de contraintes résiduelles [63].

#### 4.2.4.2 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement de profil

Une fois l'affinement effectué, il faut vérifier l'accord entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme mesuré. Pour cela, plusieurs facteurs sont utilisés : [125].

– **R-pattern** :

$$R_p = \sum_i \frac{|y_i - y_{ic}|}{\sum_i y_i} \quad (4.27)$$

où  $y_i$  et  $y_{ic}$  sont respectivement les intensités mesurées et calculées en un point d'abscisse  $i$  du diffractogramme.

– **R-weighted profile :**

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (4.28)$$

où  $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$  est le poids associé à l'intensité en un point d'abscisse  $i$  du diffractogramme mesuré.

Pour une phase de basse symétrie (monoclinique ou triclinique),  $R_{wp}$  doit être inférieur à 15 %.

– **R-expected :**

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (4.29)$$

où  $N$  et  $P$  représentent respectivement le nombre d'informations utilisées et le nombre de paramètre affinés et  $C$  représente le nombre de contraintes entre ces paramètres.

– « **Goodness of fit** » :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2}. \quad (4.30)$$

On considère que l'affinement est réussi (bon accord entre le modèle simulé et les résultats expérimentaux) si  $\chi^2$  tend vers 1. Ces différents paramètres sont donnés en fin d'affinement par le logiciel MAUD.

#### 4.2.5 Calibration de l'instrument de mesure

Afin d'accéder à la microstructure (taille des cristallites) et à la texture des échantillons, les intensités expérimentales doivent être correctement corrigées du profil instrumental pour donner des résultats fiables. Puisque le profil  $S(2\theta)$  des pics de diffraction est une convolution entre la contribution expérimentale  $S^I(2\theta)$  et le profil réel  $V(2\theta)$  des pics de diffraction dû à l'échantillon (Équation 4.32), il faut calibrer l'élargissement instrumental des pics de diffraction provenant de l'instrumentation (détecteur, divergence du faisceau de rayon X, largeur des fentes, alignement du faisceau etc.). Autrement dit, il faut étalonner la contribution instrumentale pour pouvoir la déconvoluer du profil des pics de diffraction et accéder au profil des pics de diffraction provenant exclusivement de l'échantillon.

La contribution instrumentale a été déterminée en affinant le diffractogramme obtenu sur un échantillon polycristallin supposé parfait (c'est-à-dire sans défauts, sans micro-distorsions, possédant de très grandes tailles de cristallites isotropes), et mesuré dans les mêmes conditions expérimentales que les échantillons testés. La largeur instrumentale varie elle-même en fonction

de la position du pic  $2\theta$ , et est prise en compte à travers la fonction de résolution de Caglioti qui décrit la dépendance angulaire de la largeur de pic :

$$HWHM^2 = H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4.31)$$

$$S_{hkl}(2\theta) = S_{hkl}^I(2\theta) * V_{hkl}(2\theta) \quad (4.32)$$

avec  $HWHM$  : demi-largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

$U$ ,  $V$ , et  $W$  : paramètres de Caglioti à affiner sur le diffractogramme de l'échantillon standard utilisé pour la calibration.

Pour nos travaux, la calibration de l'instrument pour les mesures de la Série 1 a été réalisée en utilisant la poudre de NAC ( $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ ) comme échantillon standard alors que pour la Série 2, le béliénate d'Argent ( $C_{22}H_{43}AgO_2$ ) a été utilisé (Figure 4.17). Pour cela, différents

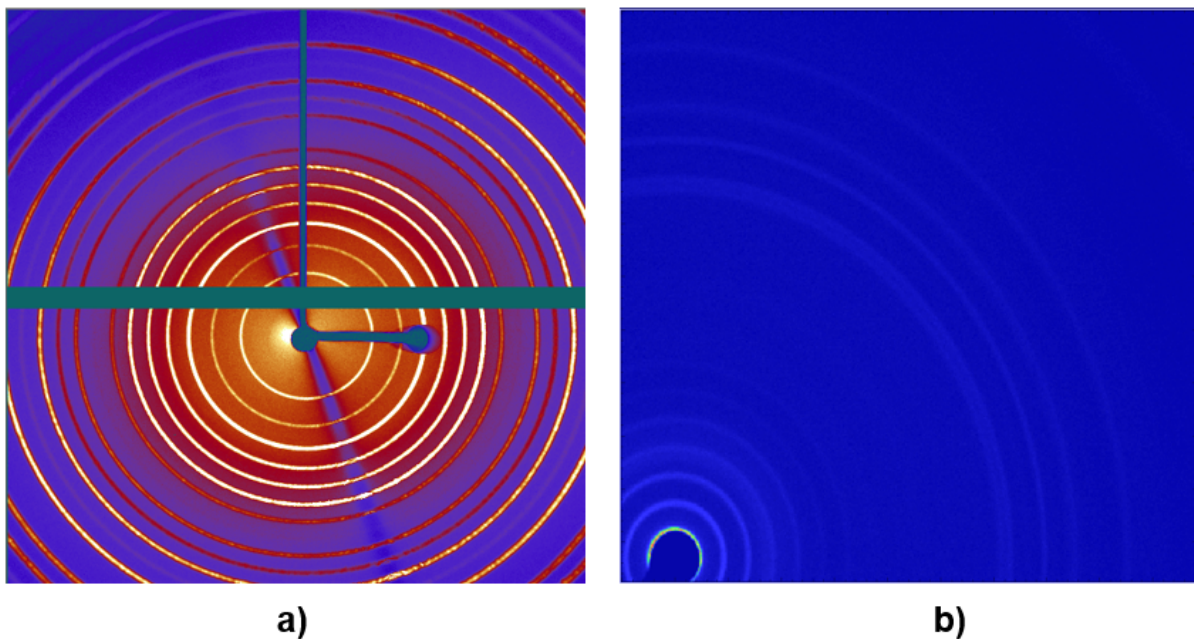


FIG. 4.17 – Exemple d'un cliché de diffraction obtenue par a) la poudre de NAC (les barres foncées représentent le double puits du diffractomètre) et b) le béliénate d'Argent.

paramètres ont été affinés dont le centre  $x$  et  $y$  de l'image de diffraction, la distance  $D$  détecteur-échantillon et les trois paramètres de Caglioti.

Dans le Tableau 4.3 ci-après, sont consignés les différents paramètres affinés.

TAB. 4.3 – Paramètres affinés sur les échantillons standards utilisés.

Standard utilisé	NAC	Béhénate d'Argent
Centre x (mm)	39,7	7,75
Centre y (mm)	45,3	70,8
Distance D (mm)	40,24	135,12
$U$	0,29	$2,53 \times 10^{-3}$
$V$	-0,83	$2,72 \times 10^{-3}$
$W$	1,27	$2,31 \times 10^{-3}$
$\chi^2$	0,7	1,005

## 4.3 Résultats des mesures de diffraction aux rayons X

### 4.3.1 Résultats des mesures de diffraction de la Série 1

Les images de diffraction des échantillons de la Série 1 sont présentées à la Figure 4.18. Quel que soit l'échantillon considéré, on obtient le même type d'image de diffraction. En se référant à diverses publications [10, 81], les arcs de diffraction correspondant aux intensités diffractées par les principaux plans cristallins de la cellulose  $I_\beta$  sont indexés sur la Figure 4.19.

Les longueurs des arcs sont corrélées à la distribution des orientations cristallines au point impacté par le faisceau de rayons X. Plus les longueurs des arcs sont élevées, plus la distribution des orientations cristallines est large, une distribution isotrope aboutissant à des cercles de diffraction (Figure 4.17).

D'après la littérature, dans la fibre de lin, la direction  $\langle 001 \rangle$  des cristallites est alignée avec l'axe des microfibrilles incliné par rapport à l'axe de l'échantillon (Figure 4.9). Cette disposition des cristallites où la direction cristalline  $\langle 001 \rangle$  est orientée suivant l'AMF conduit à envisager une texture de type « texture de fibre » d'axe  $\langle 001 \rangle$  pour les échantillons. Cette information est nécessaire pour l'utilisation adéquate du modèle *Standard Function* adopté pour affiner la *FDOC*.

### 4.3.2 Conversion des images de diffraction en diffractogramme $(2\theta, I(2\theta))$ pour l'analyse texture/structure/microstructure

Pour utiliser le logiciel d'analyse combinée MAUD et réaliser l'analyse de Rietveld, les images de diffraction doivent être transformées en diffractogramme  $(2\theta, I(2\theta))$ . Pour cela, l'image de diffraction est intégrée dans MAUD et convertie en 179 diagrammes, chaque diagramme correspondant à une tranche azimutale,  $\eta$ , de  $2^\circ$ , couvrant l'intervalle  $0^\circ < \eta < 360^\circ$  (Figure 4.20). Le diffractogramme résultant utilisé pour l'analyse de Rietveld est la somme des 179 dia-



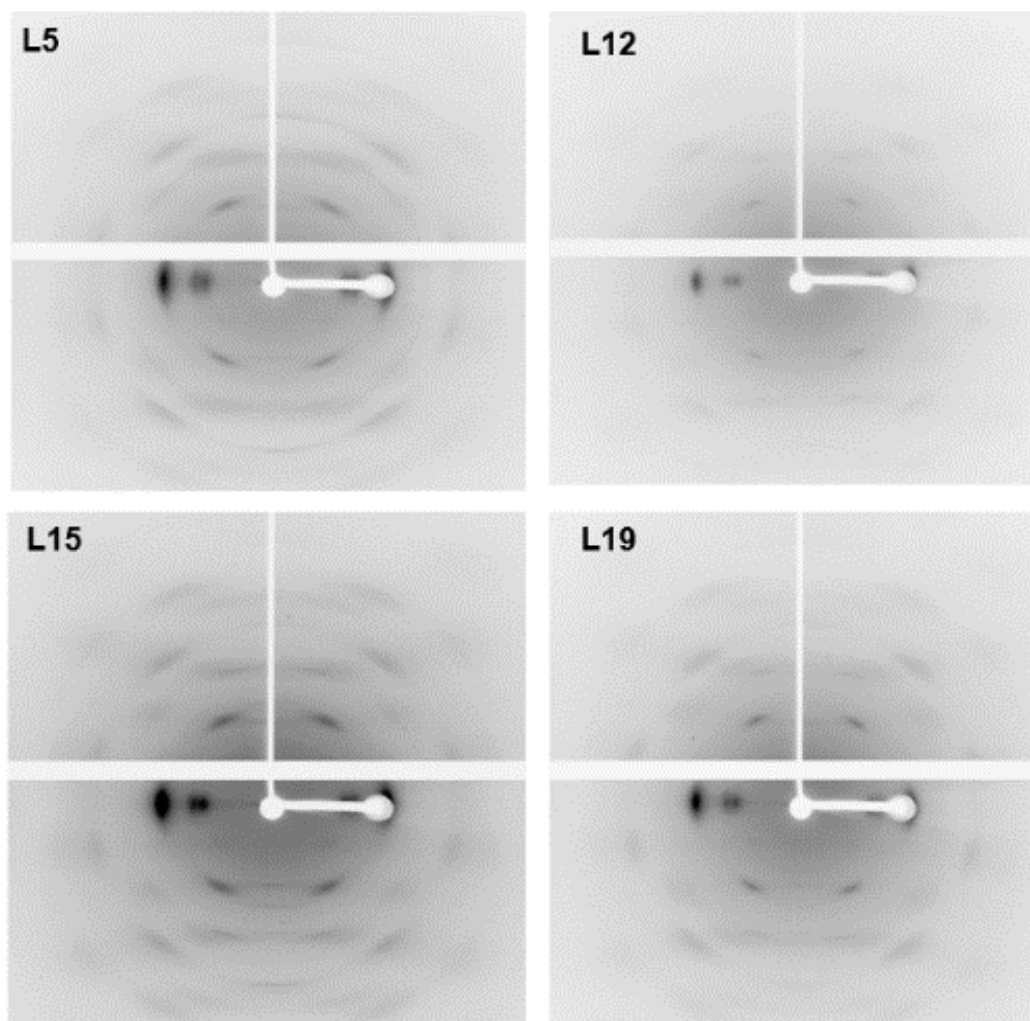


FIG. 4.18 – Images de diffraction des quatre échantillons de la Série 1.

grammes. Implémentées dans le logiciel MAUD, les formules de passage de l'espace 2D (image de diffraction) au diffractogramme  $(2\theta, I(2\theta))$  sont détaillées dans [157].

Pour l'analyse combinée des échantillons de la Série 1, les zones en blanc, visibles sur les images de diffraction (Figure 4.20), et qui correspondent au double puits du diffractomètre utilisé pour ces mesures, ont été masquées avant la conversion. Ainsi, selon l'échantillon, le nombre de diagrammes total utilisés pour l'analyse de Rietveld est compris entre 169 et 179.

Le spectre 2D de la (Figure 4.21b) rassemble tous les diagrammes extraits de l'image de diffraction (Figure 4.21a) et contenus dans le diffractogramme  $(2\theta, I(2\theta))$  (Figure 4.22, page 168). Ce diffractogramme  $(2\theta, I(2\theta))$  est la somme de tous les diagrammes extraits de l'image

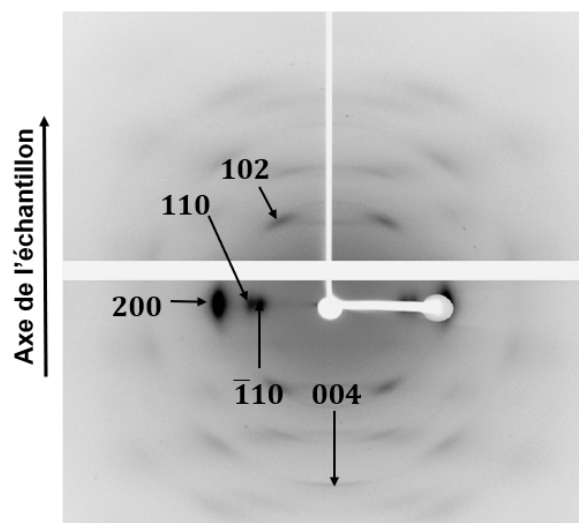


FIG. 4.19 – Indexation des principaux pics de diffraction de la cellulose  $I_{\beta}$  sur l'image de diffraction (éch. L15).

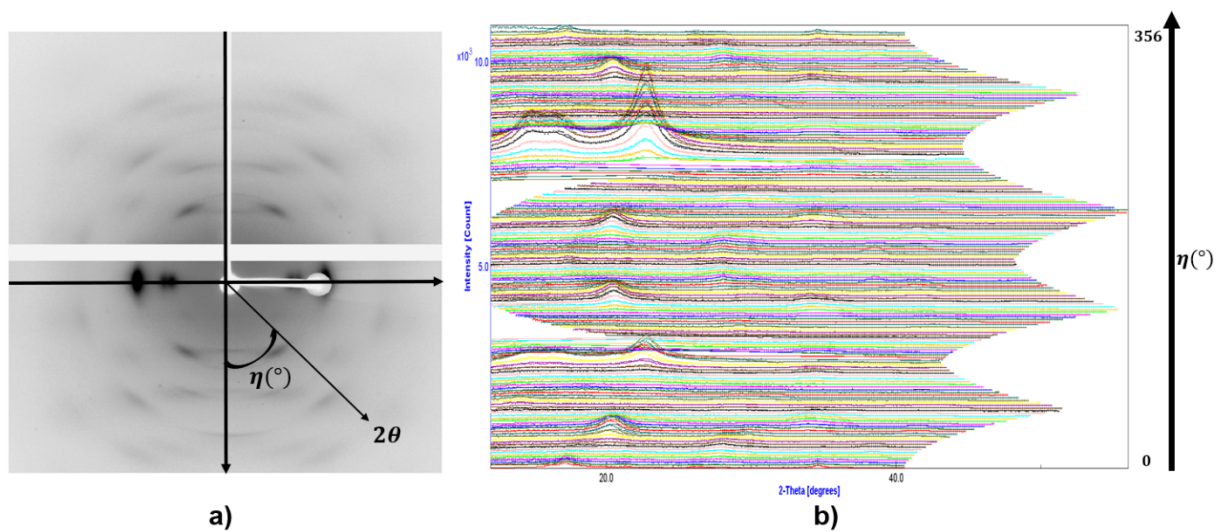


FIG. 4.20 – a) Illustration de la conversion par tranche azimutale d'une image de diffraction en diffractogramme ( $2\theta, I(2\theta)$ ); b) Exemple de diagrammes correspondants à différentes valeurs de  $\eta$ .

de diffraction de la Figure 4.21a.

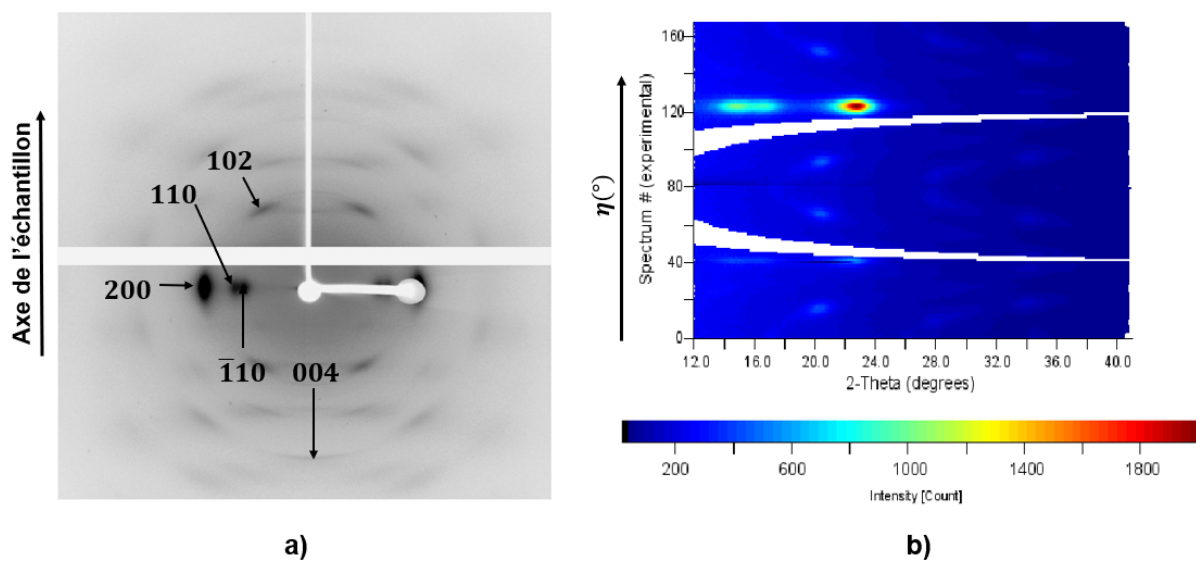


FIG. 4.21 – a) Indexation des arcs de diffraction sur une image de diffraction; b) Spectre 2D des diagrammes extraits de l'image de diffraction.

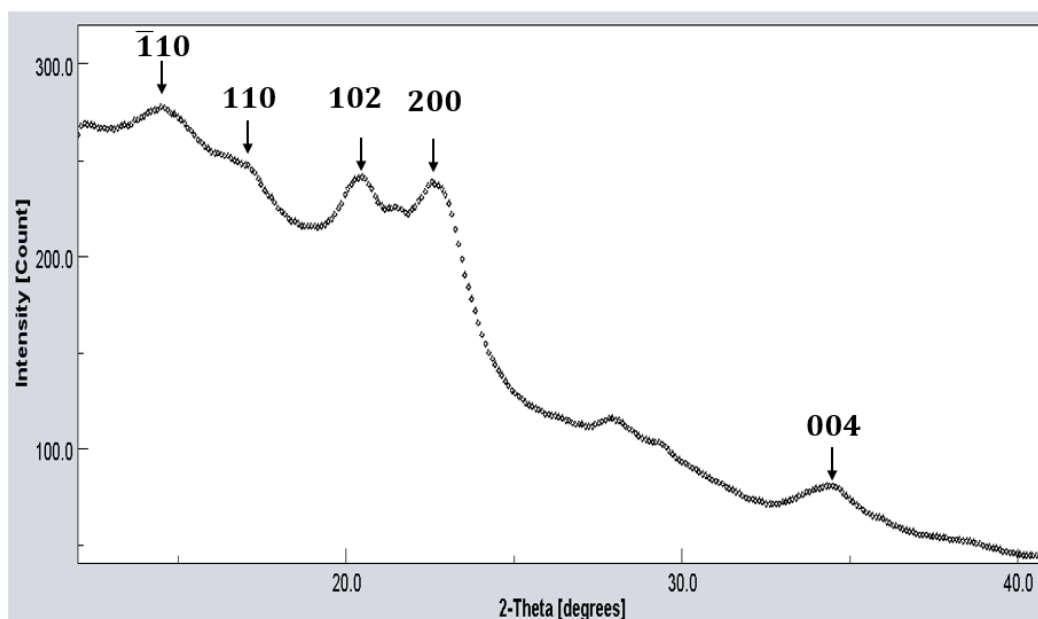


FIG. 4.22 – Diffractogramme ( $2\theta, I(2\theta)$ ) correspondant à la somme totale de tous les diagrammes (Figure 4.21b) avec les pics de diffraction indexés.

### 4.3.3 Présence d'un anneau de Debye sur les images de diffraction de la Série 1

Un fait a attiré notre attention sur l'image de diffraction de l'échantillon L5 (Figure 4.23). En effet, on y remarque l'existence d'un anneau de Debye qui ne correspond à aucun pic connu

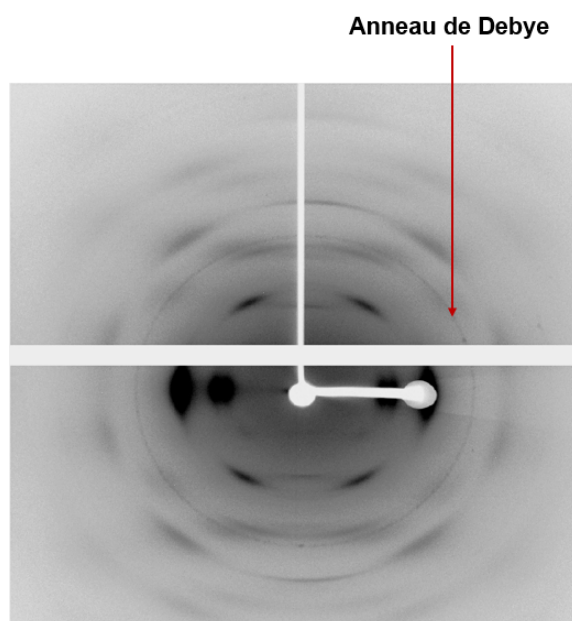


FIG. 4.23 – Présence d'un anneau de Debye sur l'image de diffraction de l'échantillon L5.

de diffraction de la cellulose  $I_{\beta}$ . De plus, la diffraction des rayons X sur les polymères semi-cristallins texturés donne lieu plutôt à des arcs et non à des anneaux. Cet anneau est présent également dans le diffractogramme extrait sous forme de pic bien net situé à un angle  $2\theta = 29,4^{\circ}$  (repéré par les flèches rouges sur la Figure 4.24). En théorie, les anneaux de Debye sont détectés lorsque le matériau étudié contient en grande quantité des monocristaux dont la distribution des orientations est aléatoire et isotrope dans tout l'échantillon.

Ce n'est pas la première fois que la présence d'un anneau de Debye sur l'image de diffraction d'une fibre végétale est signalée. Cet anneau de Debye a été observé aussi sur des images de diffraction (flèches rouges sur la Figure 4.25) de fibres d'ortie et de chanvre par [241], et, selon les auteurs, une telle distribution isotrope et intense pourrait être due aux composés en calcium et silicium dont la présence en quantité importante dans les fibres végétales a été mise en évidence par plusieurs auteurs.

Par exemple, des minéraux principalement constitués de carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ),

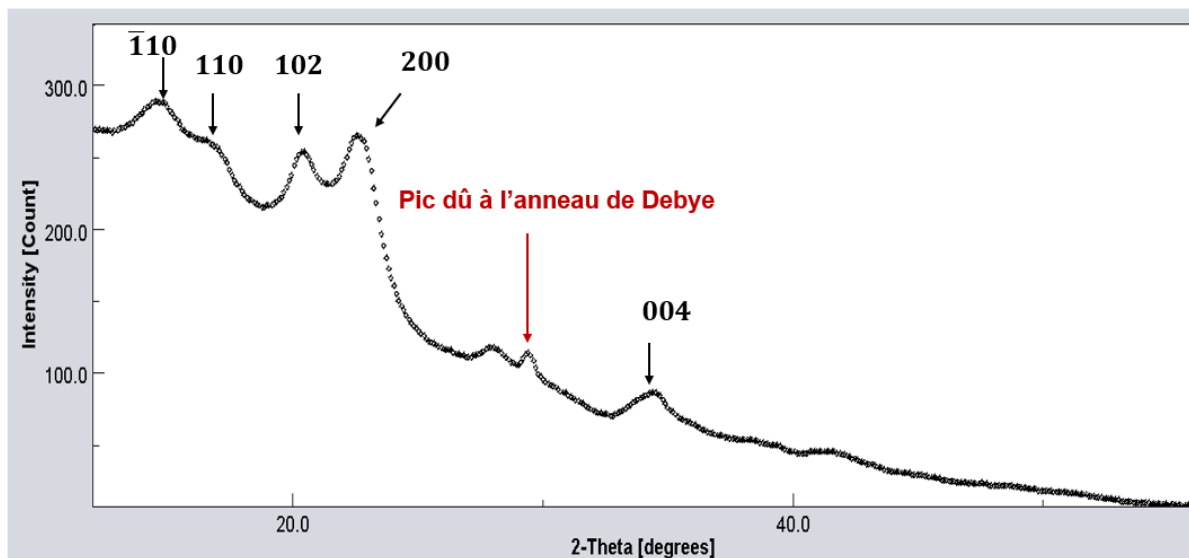


FIG. 4.24 – Diffractogramme ( $2\theta, I(2\theta)$ ) de l'échantillon L5 avec mise en évidence de la signature de l'anneau de Debye.

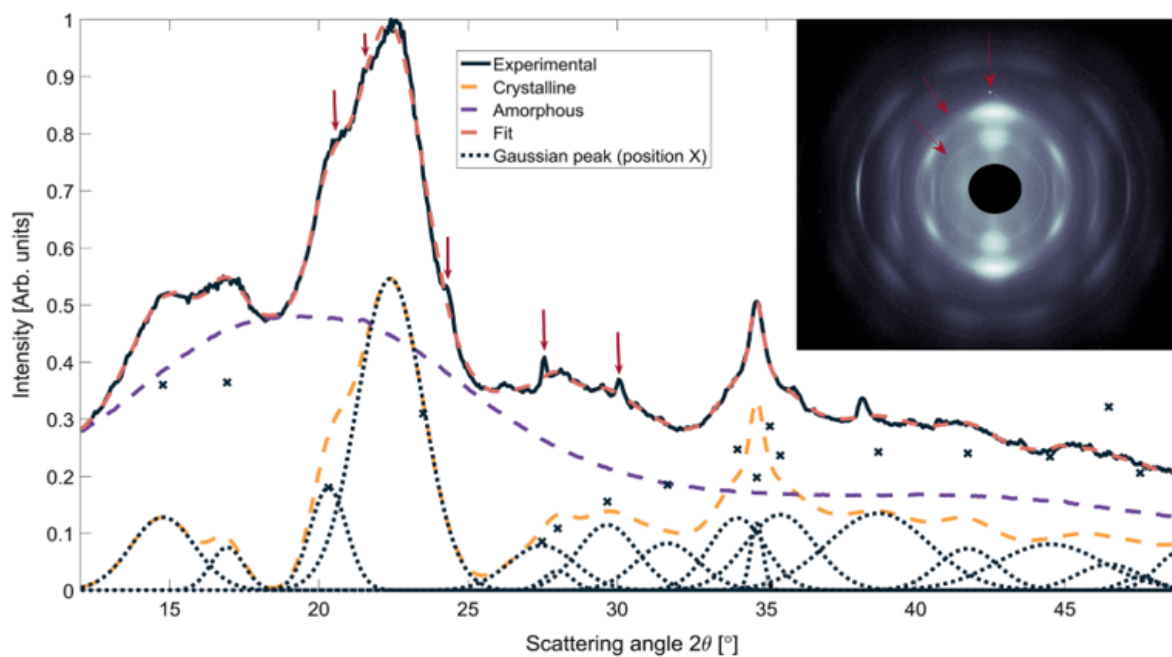


FIG. 4.25 – Diffractogramme d'échantillon d'ortie étudié par [241]. La présence de pic non-cellulosiques et des anneaux de Debye attribués à des composés en Ca et Si d'après les auteurs est indiquée par les flèches rouges.

d'oxalate de calcium ( $CaC_2O_4$ ) ou de silice ( $SiO_2$ ) ont été aussi mis en évidence dans diverses variétés de bois [93]. Des cristaux d'oxalate de calcium ont été isolés des plantes végétales d'haricot, d'haricot de velours (*Mucuna pruriens*), ou de raisin par [245]. La création de ces cristaux pourrait provenir d'un processus naturel de bio-minéralisation, analogue aux processus de calcification qui façonnent les os, les dents et les coquilles chez les animaux [13].

Il faut aussi signaler qu'après un traitement à l'hydroxyde de calcium, ( $CaOH_2$ ), un nouveau pic est apparu à  $2\theta = 29,6^\circ$  sur le diffractogramme des rayons X de fibre de chanvre et, d'après les auteurs [223], ce nouveau pic correspond à la calcite (forme naturelle du carbonate de calcium).

L'apparition de ces cristaux dans le bois après une attaque par des champignons ou des bactéries est attribuée aux produits métaboliques des micro-organismes d'après [138, 222], cités par [93] ou [221]. On peut alors suggérer que la présence en grande quantité de ces composés dans le lin pourrait être liée à la méthode de rouissage. Puisque le sable est composé de minerais comme le quartz ( $SiO_2$ ) ou de calcaire (majoritairement composé de carbonate de calcium ( $CaCO_3$ )), il est bien possible qu'après un rouissage au sol, des grains de sable finissent par être incorporés en quantité suffisante dans certains endroits des fibres. En effet, le principal objectif du rouissage étant de favoriser l'apparition des micro-organismes pour séparer les fibres entre elles, l'apparition de ces cristaux dans le lin pourrait être liée au métabolisme de ces micro-organismes. L'hypothèse d'une contamination par le sol est renforcée par l'observation (Figure 4.26) en grande quantité de ces anneaux sur des images de diffraction de fragments de textiles archéologiques (dont du lin et du coton) provenant des sites de Grotte aux Lettres ou de Qumran près de la Mer Morte [174, 173].

En plus des anneaux de Debye, les dépôts de cristallites différents de ceux de la cellulose peuvent être signalés par la présence de points de diffraction brillants sur les images de diffraction. On peut notamment en distinguer sur deux images de diffraction du même échantillon L5 (Figure 4.27).

Si on exclut la possibilité d'un artefact expérimental, ces points brillants observés aussi sur des images de diffraction de fibres d'orties [241] seraient causés par des monocristaux isolés, et non par des composés présents en grande quantité et orientés aléatoirement plutôt à l'origine des anneaux de Debye.

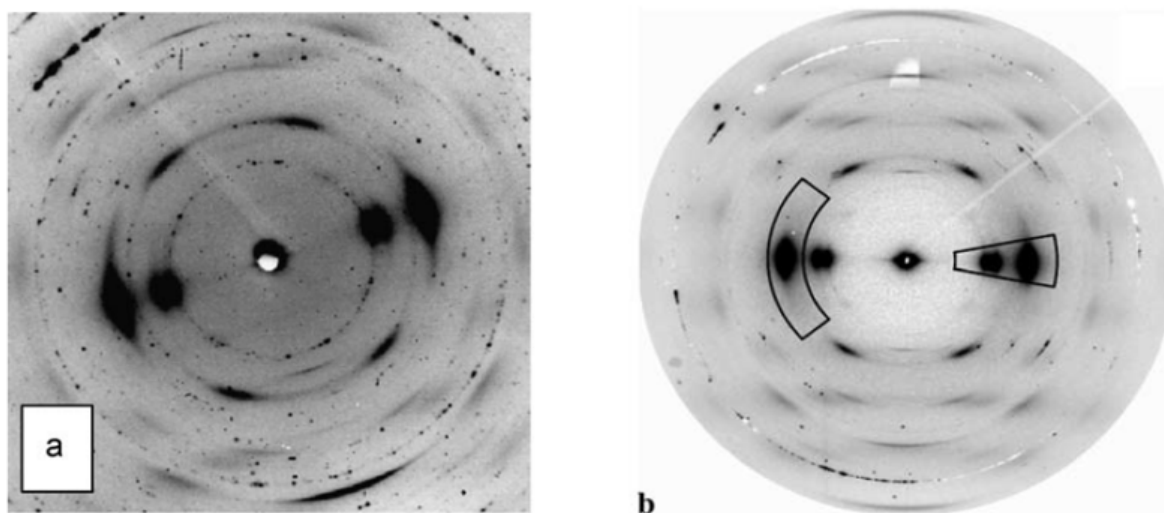


FIG. 4.26 – Présence d'anneau de Debye sur des images de diffraction de textiles archéologiques: a) [173]: b) [174].

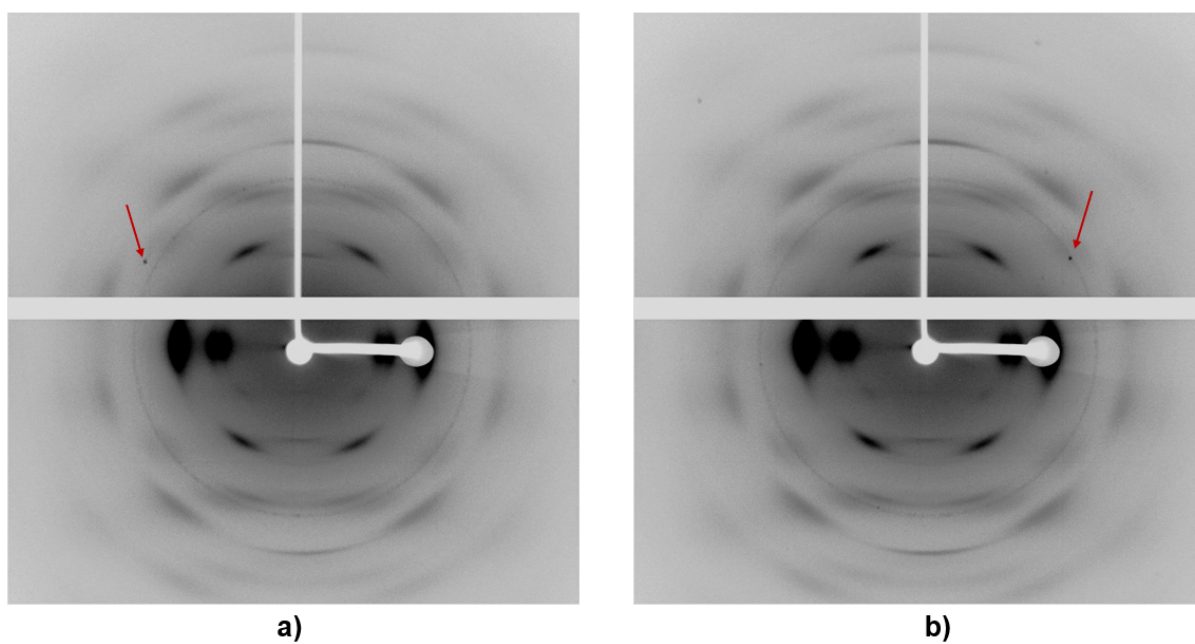


FIG. 4.27 – Présence de points de diffraction brillants pointés par des flèches rouges, échantillon L5.

#### 4.3.4 Résultats des mesures de diffraction de la Série 2

La Figure 4.28 présente les images de diffraction des échantillons de la Série 2. Pour ces mesures, seul un quart (environ) du cercle de diffraction est accessible à cause des capacités réduites du détecteur utilisé. Par conséquent, en intégrant l'image de diffraction dans les mêmes conditions que les images de la Série 1 (par pas de  $\eta = 2^\circ$ ) le nombre de diagrammes formant un diffractogramme  $(2\theta, I(2\theta))$  est réduit à environ 67.

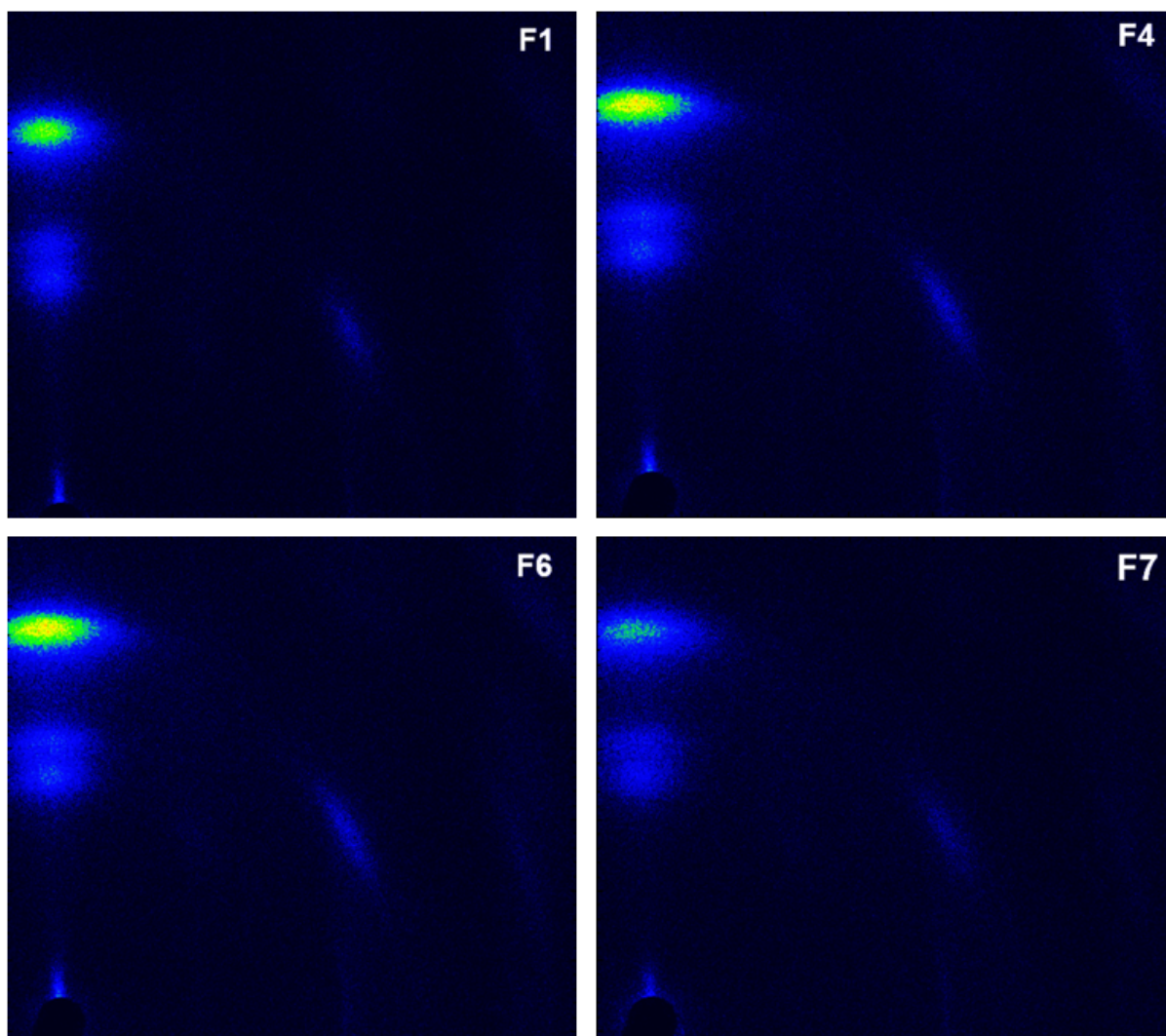


FIG. 4.28 – Images de diffraction de échantillons de la Série 2.

Le diffractogramme  $(2\theta, I(2\theta))$  extrait de l'échantillon F4 est montré à la Figure 4.29.

Pour extraire de ces diffractogrammes des informations quantitatives et qualitatives sur l'ul-



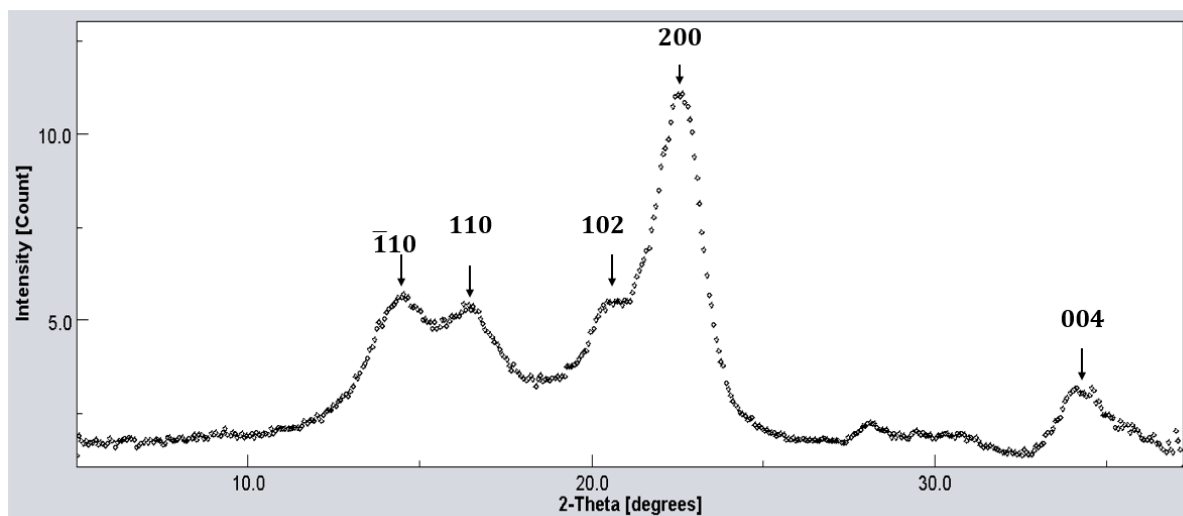


FIG. 4.29 – Diffractogramme ( $2\theta, I(2\theta)$ ) correspondant à la somme totale de tous les diagrammes (Figure 4.30b).

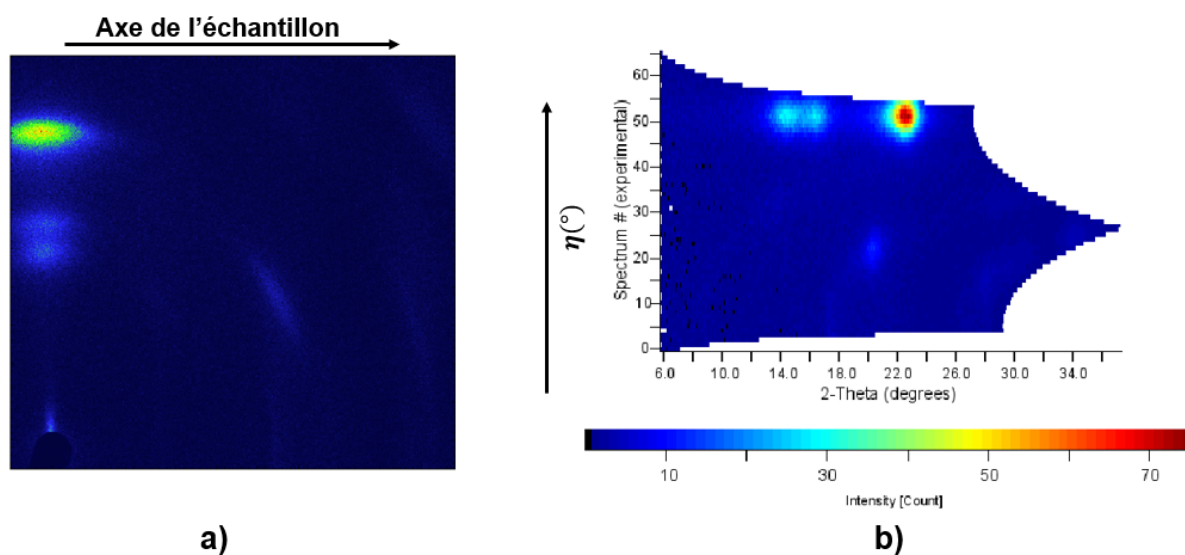


FIG. 4.30 – a) Image de diffraction : échantillon F4; b) Spectre 2D des diagrammes extraits de l'image de diffraction.

trastructure du lin, l'analyse combinée a été appliquée aux diffractogrammes des divers échantillons en utilisant le logiciel MAUD. Deux étapes de travail ont été nécessaires.

### – Étape 1

Application de l'affinement de Rietveld sur les données provenant des mesures réalisées

sur des échantillons non déformés ? afin de caractériser l'ultrastructure du lin à l'état natif.

– **Étape 2**

Application de l'affinement de Rietveld sur les données provenant des mesures réalisées sur des échantillons déformés ? afin de caractériser l'évolution sous traction de l'ultrastructure du lin à partir de l'état natif.

Les résultats sont discutés dans les sections 4.4 et 4.5.

## 4.4 Caractérisation de l'ultrastructure des échantillons non déformés

### 4.4.1 Diffractogrammes expérimentaux et simulés

Afin de réaliser l'affinement de Rietveld, nous avons essayé dans un premier temps d'incorporer les deux allomorphes : la cellulose  $I_\beta$ , majoritaire dans les fibres végétales [17, 129], et l'allomorphe minoritaire : la cellulose  $I_\alpha$ . Cependant, avec ces deux phases introduites dans MAUD, l'affinement s'est révélé impossible. De plus, selon [87, 185], il y a peu d'inexactitudes introduites dans l'affinement en considérant la seule présence de l'allomorphe majoritaire  $I_\beta$ . Par conséquent, l'affinement de Rietveld a été réalisé en considérant juste la cellulose  $I_\beta$  à partir de la structure cristallographique proposée par [180]. Les informations sont intégrées dans MAUD par l'intermédiaire du fichier *CIF* – pour *Crystallographic Information File* – de la cellulose  $I_\beta$ , fourni par [180], et qui contient les informations sur la structure cristalline, notamment les paramètres de maille, le groupe d'espace, la formule chimique, la position des atomes dans la maille, etc.

Les premiers tests effectués en utilisant cette unique phase avec une texture de fibre  $\langle 001 \rangle$  et des tailles anisotropes de cristallites (taille différente selon la direction cristallographique) ne permettent pas de reproduire le bruit de fond des différents spectres. C'est pourquoi, en lien avec la littérature, nous avons donc décidé d'utiliser un modèle avec deux phases où l'une des phases représente toujours la cellulose cristalline  $I_\beta$ , l'autre phase pouvant être assimilée à une cellulose paracristalline  $I_\beta$ . Étant donné que l'approche de [154], en accord avec celle de [143], recommande de décrire la contribution amorphe à un spectre de diffraction en utilisant la même phase, mais avec des tailles de cristallites d'environ une à trois mailles, il a été décidé d'introduire cette seconde phase de cellulose  $I_\beta$  avec des tailles de cristallites isotropes de taille *ad hoc*. *A priori*, cette seconde phase que nous appellerons « cellulose paracristalline » sera

donc censée englober toute la partie du lin qui n'est pas 100 % cristallisée, y compris la partie considérée amorphe par les études sur les fibres végétales.

Pour les deux séries de mesures, les paramètres affinés dans le logiciel MAUD sont : les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et l'angle  $\gamma$  (maille monoclinique de la cellulose  $I_\beta$ ), les tailles anisotropes des cristallites pour la phase cristalline et la taille isotrope des cristallites de la phase paracristalline, les paramètres du modèle *Standard Function* utilisé pour extraire la texture de fibre  $\langle 001 \rangle$  des deux phases, avec notamment la largeur à mi-hauteur de la distribution des orientations cristallines et la proportion Gaussienne de cette distribution.

Pour les mesures de la Série 2, les proportions des deux phases ont pu être affinées. Ceci n'a pas été possible pour les échantillons de la Série 1 à cause du signal de fluorescence du double puits du diffractomètre venant entacher les spectres de diffraction. Pour les échantillons de la Série 1, le bruit de fond du diffractogramme a été modélisé via une interpolation et nous avons été obligés d'utiliser le modèle de Le Bail [144] pour un ajustement global des profils sans modèle de structure dans un premier cycle. Cette approche permet de confirmer la maille et d'extraire les intensités intégrées qui serviront dans la prochaine étape pour la détermination de structure. Par conséquent, il n'est pas possible dans ces conditions d'affiner la proportion des deux phases ; cette proportion sera fixée en première approximation à une valeur déduite de celle déterminée pour la Série 2.

#### 4.4.2 Structure, microstructure et texture des échantillons non déformés

Les mesures de la Série 2 réalisées sur des échantillons non déformés ont d'abord été traitées. Pour ces essais, en incluant les onze mesures longitudinales et indépendantes effectuées sur le même échantillon F6 dans les décomptes, il a été réalisé au total dix-sept affinements de Rietveld (Tableau 4.4).

TAB. 4.4 – Nombre d'affinements sur échantillon non déformé pour chaque série de mesures.

Série	Nombre d'échantillons	Nombre d'affinements sur échantillon non déformé
Série 1	4	4
Série 2	7	17

Les résultats de l'affinement (Figure 4.31 et 4.32) montrent bien que le modèle à deux phases choisi est apte à reproduire les spectres expérimentaux de la cellulose et met clairement en évidence les contributions respectives des phases cristallines et paracristallines (Figure 4.31). Alors que la phase cristalline présente essentiellement un diagramme de diffraction avec des pics

relativement nets, la phase paracristalline où les chaînes de la cellulose ne sont pas suffisamment organisées, se caractérise par des pics de diffraction beaucoup plus larges. On observe également que la position des pics correspondants aux deux types de cellulose texturés sont très différents ; nous reviendrons sur ce point dans la section 4.4.2.1.

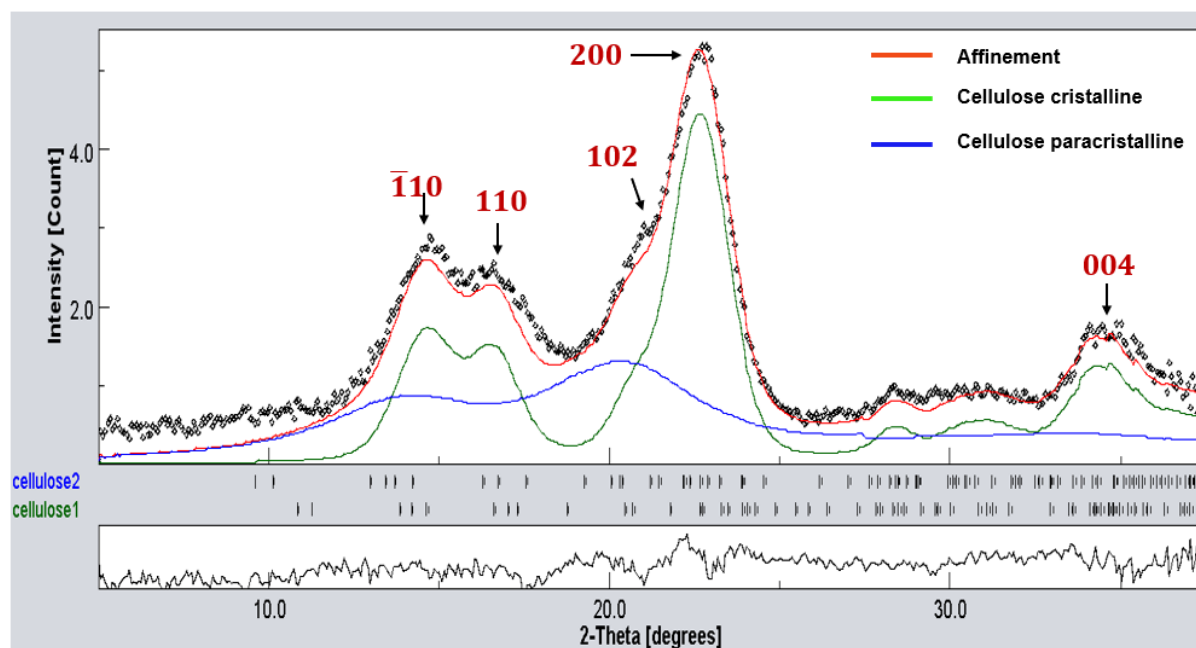


FIG. 4.31 – Résultats de l'affinement de Rietveld d'un diffractogramme somme (en noir) de cellulose provenant d'un échantillon non déformé (Série 2). Dans celui-ci, la contribution des deux phases au spectre global (représenté en rouge) a été mise en évidence (en vert: contribution de la phase cristalline ; en bleu: contribution de la phase paracristalline). Pour chacune des phases, les traits verticaux noirs repèrent les positions des différents pics de diffraction. Dans le rectangle inférieur, est représenté le diagramme différence, entre le diffractogramme expérimental (en noir) et celui affiné (en rouge).

Sur la Figure 4.31, les cinq principaux pics de diffraction de la cellulose  $I_{\beta}$  sont signalés par les flèches. Cependant, la liste complète des pics (représentés par des traits verticaux noirs en bas du diffractogramme) montre qu'il existe de nombreux autres pics d'intensités très faibles et qui se chevauchent fortement (dûs à la basse symétrie cristalline de la cellulose).

#### 4.4.2.1 Structure cristalline de la cellulose

##### Paramètres de maille de la cellulose

Les résultats de l'affinement pour les phases cristallines et paracristallines ont été synthétisés dans les Tableaux 4.5 à 4.8. Nous y avons joint, dans les Tableaux 4.5 et 4.8, les facteurs d'accord

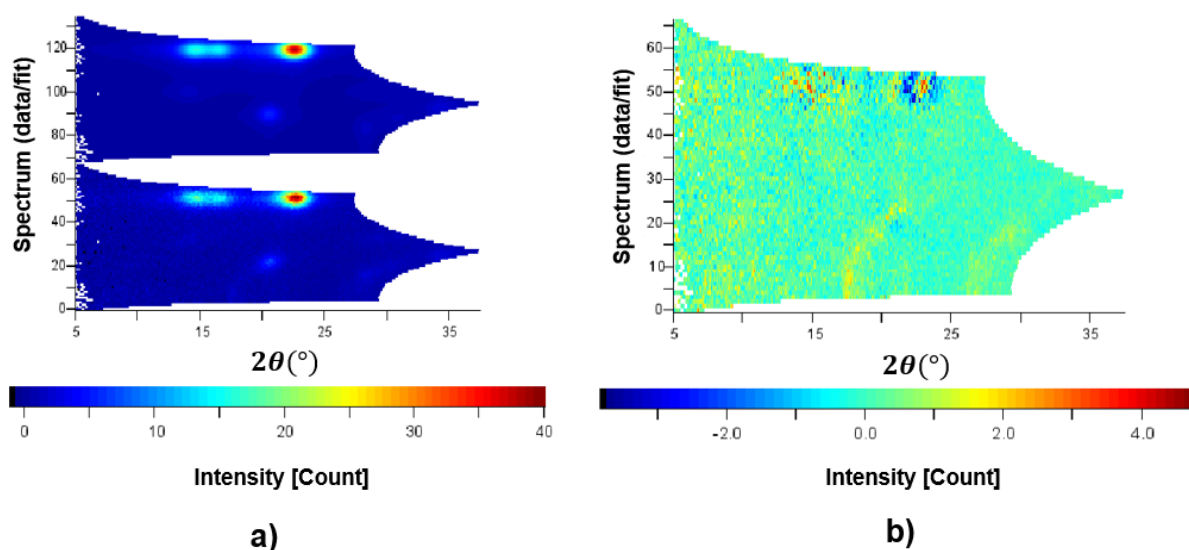


FIG. 4.32 – a) Spectre 2D du diffractogramme de la Figure 4.31: expérimental (en bas) et affiné (en haut); b) Diagramme différence montrant le très bon accord entre le modèle expérimental et celui utilisé pour l'affinement des 65 spectres d'un échantillon de la Série 2.

permettant de juger – tout comme les diagrammes différences – de la qualité de l'affinement. Sont aussi présentés dans ces tableaux, les index de texture, les tailles de cristallites anisotropes dans les trois directions cristallographiques  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$  pour la phase cristalline, et les tailles isotropes des cristallites pour la phase paracristalline, ainsi que les proportions volumiques de la phase cristalline (celle de la phase paracristalline étant le complément à 100 %).

Pour la Série 1, pour les raisons expliquées dans la section 4.4.1, les proportions volumiques de la phase cristalline et paracristalline ont donc été respectivement fixées à 65 % et 35 %, en se basant sur les résultats de l'affinement des proportions de phases des dix-sept mesures de la Série 2.

Ces vingt-et-un affinements ont été obtenus pour les deux séries avec des facteurs d'accord  $R_{wp}$  compris entre 6,59 % et 31,26 % et une valeur de *Goodness of fit* comprise entre 0,08 % et 7,17 %. En prenant en compte le nombre de spectres affinés et la basse symétrie cristalline de la cellulose  $I_{\beta}$ , ces valeurs attestent de la qualité de nos affinements.

### Discussion sur les résultats de la Série 2

D'après le Tableau 4.5, pour la phase cristalline des échantillons de la Série 2, il existe des différences entre les paramètres de maille obtenus après affinement et les paramètres initiaux de la cellulose provenant de [180]. Les paramètres de maille affinés  $a$  et  $b$  de la phase cristalline sont

TAB. 4.5 – Paramètres de maille ( $a, b, c, \gamma$ ), tailles anisotropes des cristallites ( $D_{100}, D_{010}, L_{001}$ ), index de texture  $F_{\text{cristalline}}^2$ , et proportion volumique  $\chi_v$  de la phase cristalline des échantillons de la Série 2. Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs sur le dernier chiffre après la virgule et données par MAUD.

Phase cristalline, série 2									
Échantillons	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$ (°)	$D_{100}$ (nm)	$D_{010}$ (nm)	$L_{001}$ (nm)	$F_{\text{cristalline}}^2$ (m.r.d. <sup>2</sup> )	$\chi_v$ (%)
F1	8,24 (1)	9,05 (3)	10,28 (2)	97,55 (6)	14,78	14,78	22,24	16,84	53 (2)
F2	8,23 (1)	9,09 (3)	10,15 (2)	97,65 (7)	12,49	12,49	21,86	15,58	54 (2)
F3	8,24 (2)	9,00 (3)	10,25 (3)	97,47 (7)	13,79	13,79	18,94	16,07	59 (3)
F4	7,96 (1)	8,35 (2)	10,37 (1)	97,29 (5)	14,74	14,74	20,80	8,93	64 (1)
F5	8,06 (2)	8,51 (5)	10,36 (3)	97,44 (1)	13,94	13,94	22,95	20,28	61 (5)
F6 [5 mm]	7,95 (1)	8,37 (3)	10,36 (1)	97,38 (6)	14,74	14,74	20,80	9,65	64 (3)
F6 [10 mm]	8,04 (2)	8,52 (3)	10,4 (2)	97,27 (7)	16,11	16,11	21,96	10,14	62 (2)
F6 [10,1 mm]	8,05 (1)	8,57 (3)	10,4 (2)	97,36 (8)	15,40	15,40	21,14	11,44	63 (2)
F6 [10,3 mm]	8,1 (1)	8,63 (3)	10,38 (2)	97,37 (8)	15,66	15,66	21,54	11,88	63 (2)
F6 [10,5 mm]	8,06 (1)	8,56 (3)	10,39 (2)	97,43 (8)	16,98	16,98	25,33	12,22	65 (2)
F6 [10,7 mm]	8,03 (1)	8,54 (3)	10,39 (2)	97,26 (8)	21,44	21,44	28,59	13,42	61 (2)
F6 [15 mm]	7,88 (1)	8,17 (3)	10,3 (2)	97,24 (7)	20,99	20,99	29,85	12,14	60 (2)
F6 [20 mm]	7,94 (1)	8,22 (3)	10,25 (2)	97,19 (7)	19,81	19,81	31,50	14,00	62 (2)
F6 [25 mm]	7,888 (8)	8,21 (2)	10,25 (1)	97,02 (5)	22,57	22,57	35,17	16,25	60 (2)
F6 [30 mm]	7,94 (2)	8,23 (3)	10,25 (2)	97,17 (8)	18,33	18,33	35,74	8,68	61 (3)
F6 [35 mm]	7,890 (9)	8,23 (2)	10,27 (1)	97,2 (1)	20,02	20,02	36,38	16,33	62 (2)
F7	8,00 (2)	8,45 (4)	10,43 (2)	97,42 (7)	17,13	17,13	25,35	9,91	65 (3)

majoritairement supérieurs à ceux de [180] qui sont respectivement de 7,784 et 8,201 Å (Tableau 1.2), alors que le paramètre  $c$  est majoritairement inférieur à la valeur initiale de 10,38 Å. L'angle  $\gamma$  affiné est aussi systématiquement supérieur à 96,5° (Tableau 1.2). Il faut souligner que la structure cristalline de la cellulose  $I_\beta$ , utilisée comme structure de départ, a été résolue à partir de la tunicine [180], une forme de cellulose fabriquée par des animaux marins, mais qui est à

TAB. 4.6 – Paramètres de maille ( $a, b, c, \gamma$ ), tailles anisotropes des cristallites ( $D_{100}, D_{010}, L_{001}$ ), index de texture  $F_{\text{cristalline}}^2$  et proportion volumique  $\chi_v$  de la phase cristalline des échantillons de la Série 1. Le taux de cristallinité  $\chi_v$  a été fixé (valeur en italique). Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs sur le dernier chiffre après la virgule et données par MAUD.

Phase cristalline, série 1									
Éch.	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$ (°)	$D_{100}$ (nm)	$D_{010}$ (nm)	$L_{001}$ (nm)	$F_{\text{cristalline}}^2$ (m.r.d. <sup>2</sup> )	$\chi_v$ (%)
L5	7,872 64 (1)	8,301 284 (3)	10,350 70 (1)	96,5599 (1)	7,95	4,24	9,50	8,71	<i>65</i>
L12	7,886 (2)	8,281 (2)	10,379 42 (5)	96,73 (3)	9,95	5,21	12,08	26,37	<i>65</i>
L15	7,872 94 (1)	8,301 126 (3)	10,350 83 (9)	96,5496 (1)	6,98	2,28	8,36	14,11	<i>65</i>
L19	7,8738 (8)	8,301 (1)	10,3511 (8)	96,549 (8)	5,04	0,42	7,43	20,89	<i>65</i>

ce jour la meilleure approximation disponible de la structure cristalline de la cellulose  $I_\beta$  des plantes.

Pour la phase dite paracristalline, les dimensions  $a$ ,  $b$ , et  $c$  sont nettement supérieures et l'angle  $\gamma$  est systématiquement inférieur à  $96,5^\circ$  (Tableau 4.7). Une telle différence par rapport à la structure cristalline  $I_\beta$  laisse supposer que nous aurions affaire à un autre type de cellulose. L'ultrastructure exacte des régions paracristallines étant encore mal définie, il n'est pas impossible que la structure paracristalline soit complètement différente de celle de la cellulose  $I_\beta$ . De plus, comme nous l'avons fait remarquer sur la Figure 4.31, en général les positions des pics de la cellulose paracristalline diffèrent de celles de la cellulose cristalline  $I_\beta$ , et pourtant il s'agit *a priori* de la même structure (cellulose  $I_\beta$ ). Confronté aussi à cette difficulté de modélisation de la structure paracristalline, [86] a proposé l'utilisation d'un autre allomorphe de la cellulose, la cellulose  $IV_1$ , pour décrire cette phase paracristalline. Cependant, aucune donnée expérimentale attestant la présence de cet allomorphe dans les fibres végétales – à plus forte raison dans le lin – n'existant à notre connaissance, nous avons choisi de garder la cellulose  $I_\beta$  pour décrire la structure paracristalline.

La proportion de phase cristalline  $\chi_v$  varie entre 53 et 65 % (Tableau 4.6). Ces valeurs correspondent à un taux de cristallinité massique affinés compris entre 64 et 69 % et sont conformes aux taux de cristallinité du lin relevés dans la littérature [149, 95].

Afin de vérifier l'homogénéité du taux de cristallinité le long d'un faisceau de fibres de lin, il a été tracé l'évolution longitudinale de ( $\chi_v$ ) pour l'échantillon F6 (faisceau de fibres de longueur 50 mm), celui sur lequel ont été réalisés onze mesures de diffraction. Aux incertitudes près, le taux de cristallinité est identique le long de l'échantillon, comme le montre la Figure 4.33 avec

TAB. 4.7 – Paramètres de maille ( $a, b, c, \gamma$ ), tailles isotropes des cristallites  $R$ , index de texture  $F_{\text{paracristalline}}^2$  de la phase paracristalline, et facteurs d'accords des affinements ( $R_{wp}$ ,  $\chi^2$ ) des échantillons de la Série 2. Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs sur le dernier chiffre après la virgule et données par MAUD.

Phase paracristalline, série 2								
Éch.	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$ (°)	$R$ (nm)	$F_{\text{paracristalline}}^2$ (m.r.d. <sup>2</sup> )	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$
F1	9,1 (4)	12,4 (1)	10,84 (9)	93 (2)	2,02 (4)	11,77	26,13	0,18
F2	9,11 (4)	12,30 (1)	10,8 (1)	92 (2)	2,03 (6)	5,56	31,26	0,16
F3	9,28 (5)	11,8 (1)	10,9 (2)	94 (2)	2,13 (7)	13,52	29,46	0,17
F4	8,66 (4)	9,23 (8)	10,56 (9)	96 (1)	1,94 (3)	21,18	23,00	0,18
F5	8,93 (8)	10,7 (2)	10,5 (2)	86 (3)	1,98 (8)	24,87	26,37	0,08
F6 [5 mm]	8,90 (5)	8,6 (1)	10,5 (1)	79,8 (1)	2,04 (4)	13,25	21,75	0,17
F6 [10 mm]	8,92 (5)	10,1 (1)	10,5 (1)	89 (4)	1,96 (5)	21,14	29,09	0,17
F6 [10,1 mm]	9,01 (5)	9,7 (1)	10,4 (1)	90 (4)	1,88 (5)	22,17	29,31	0,17
F6 [10,3 mm]	9,12 (5)	10 (1)	10,5 (1)	89 (4)	1,95 (5)	20,50	28,89	0,16
F6 [10,5 mm]	9,03 (5)	9,4 (1)	10,1 (1)	88 (5)	1,90 (5)	20,24	28,33	0,16
F6 [10,7 mm]	8,99 (5)	9,4 (1)	10,3 (1)	83 (2)	1,86 (5)	23,93	28,22	0,16
F6 [15 mm]	8,62 (4)	9,1 (1)	10,30 (1)	87 (3)	1,96 (4)	22,08	26,17	0,17
F6 [20 mm]	8,72 (5)	9,1 (1)	10,1 (1)	88 (3)	1,92 (5)	22,80	25,90	0,17
F6 [25 mm]	8,72 (3)	9,05 (8)	10,46 (8)	86 (3)	1,79 (3)	26,79	29,93	0,32
F6 [30 mm]	8,73 (5)	9,3 (1)	10,3 (1)	89 (5)	1,99 (5)	20,82	27,84	0,16
F6 [35 mm]	8,66 (4)	9,13 (9)	10,31 (8)	85 (1)	1,91 (3)	25,89	24,10	0,42
F7	8,95 (6)	8,8 (1)	10,4 (1)	81 (1)	2 (5)	17,38	24,55	0,17

une valeur de  $\chi_v$  d'environ 62 %.

### Discussion sur les résultats de la Série 1

Rappelons d'abord qu'à cause des différences entre les montages expérimentaux le domaine angulaire en  $2\theta$  des mesures de la Série 1 couvre 0 à 55°, alors que celui des mesures de la Série



TAB. 4.8 – Paramètres de maille ( $a, b, c, \gamma$ ), tailles isotropes des cristallites  $R$ , index de texture  $F_{\text{paracristalline}}^2$  de la phase paracristalline, et facteurs d'accords des affinements ( $R_{wp}$ ,  $\chi^2$ ) des échantillons de la Série 1. Les valeurs en italique sont des valeurs non affinées. Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs sur le dernier chiffre après la virgule et données par MAUD.

Phase paracristalline, série 1								
Éch.	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$ (°)	$R$ (nm)	$F_{\text{paracristalline}}^2$ (m.r.d. <sup>2</sup> )	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$
L5	<i>7.784</i>	<i>8.201</i>	<i>10.38</i>	<i>96.5</i>	1,55 (8)	4,51	6,59	1,67
L12	<i>7.784</i>	<i>8.201</i>	<i>10.38</i>	<i>96.5</i>	1,54 (8)	8,30	7,73	0,70
L15	<i>7.784</i>	<i>8.201</i>	<i>10.38</i>	<i>96.5</i>	1,00 (6)	6,60	7,98	2,37
L19	<i>7.784</i>	<i>8.201</i>	<i>10.38</i>	<i>96.5</i>	0,65 (2)	5,39	12,53	7,17

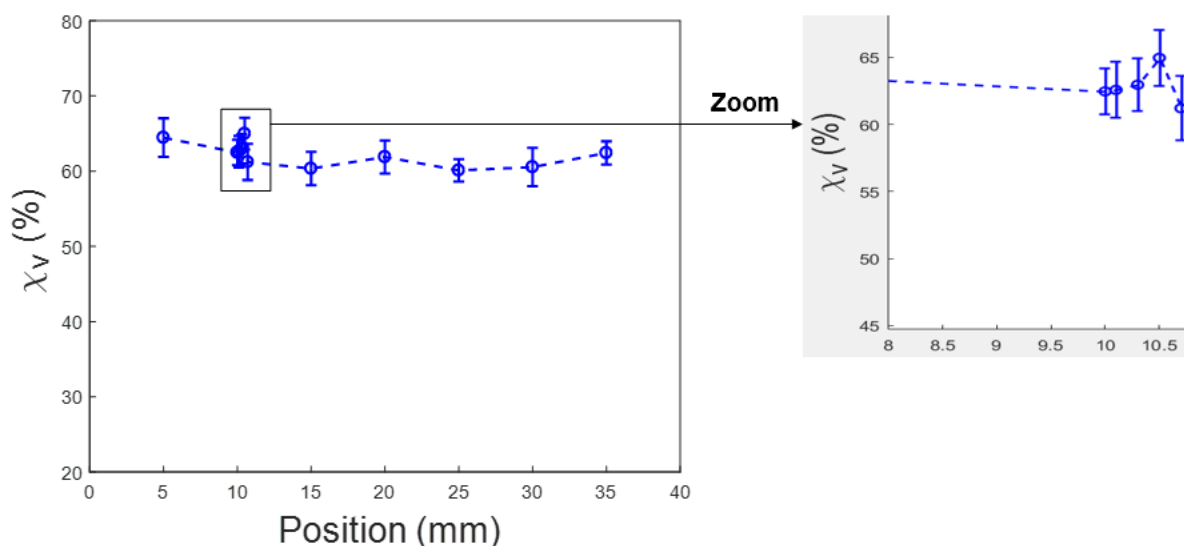


FIG. 4.33 – Évolution longitudinale du taux de cristallinité volumique, échantillon F6.

2 s'étale entre 0 et 38°. Comme explicité ci-avant (section 4.4.1), l'affinement par MAUD des mesures de la Série 1 a été réalisé dans les mêmes conditions que celles des mesures de la Série 2. Toutefois, pour les mesures de la Série 1, prendre en compte l'affinement des paramètres de maille de la phase paracristalline a conduit à des résultats incohérents. Le signal de la phase paracristalline étant plus faible que celui de la phase cristalline, il est probable qu'il soit plus affecté par le signal parasite de fluorescence du double puits du diffractomètre. Les paramètres de maille de la phase paracristalline ont donc été fixés aux valeurs de [180] sans que cela ait

un impact significatif sur le sens physique de l'affinement, surtout de la texture. Nous obtenons alors un bon accord entre les spectres calculés et ceux mesurés, comme en attestent les valeurs des résidus (Tableau 4.8) et les diagrammes différences (Figure 4.34).

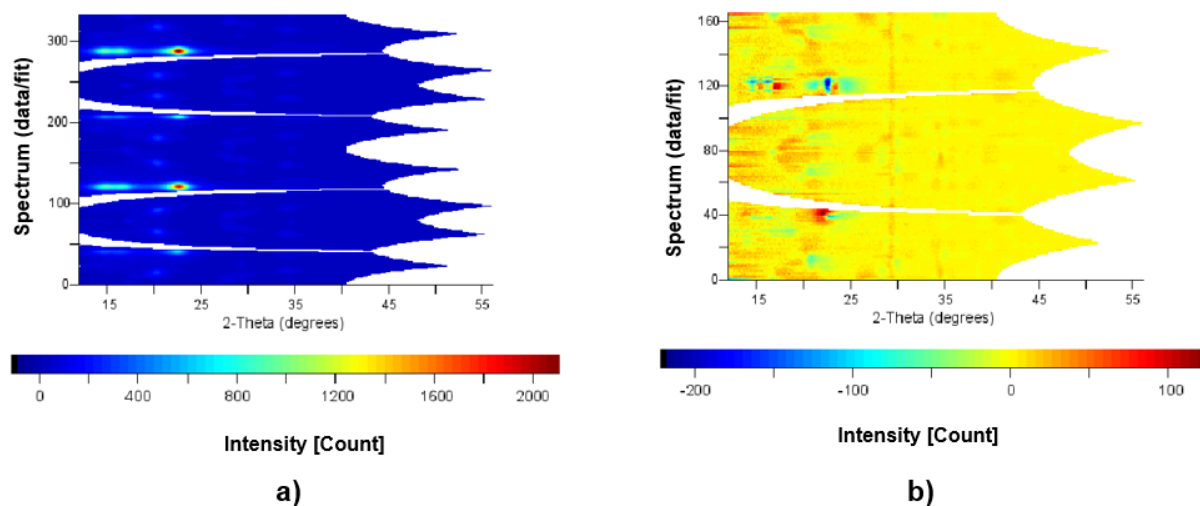


FIG. 4.34 – a) Spectre 2D expérimental (en bas) et affiné (en haut), de l'échantillon L12 de la Série 1 ; b) Diagramme différence des 176 spectres mesurés.

Bien que les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  affinés pour la phase cristalline de la Série 1 soient différents de ceux de [180], comme pour la série 2, ils en sont néanmoins plus proches. Entre les échantillons L5, L15 et L19, les paramètres de mailles  $a$ ,  $b$  et  $c$  affinés sont proches. L'angle  $\gamma$  proche pour les échantillons L5, L15 et L19, est affiné avec une valeur légèrement plus élevée pour l'échantillon L12.

#### 4.4.2.2 Microstructure des échantillons non déformés : forme et taille des cristallites

Les diffractogrammes de rayons X peuvent être interprétés pour fournir des informations sur la forme et les dimensions des cristallites. À cet effet, la prise en compte de la distribution anisotrope des dimensions durant les affinements par l'approche de Popa [197, 198], implémentée dans MAUD, montre que les cristallites de la phase cristalline du lin possèdent une forme ellipsoïdale, ou presque, et sont allongées dans le sens de l'axe  $\vec{c}$  de la maille cristalline (Figure 4.35). Ces cristallites s'assemblent longitudinalement en chapelet pour former les microfibrilles qui s'enroulent en hélice autour de l'axe de l'échantillon.

Les tailles moyennes des cristallites dans toutes les directions perpendiculaires aux plans diffractant présents sur le diffractogramme sont calculées par l'affinement, permettant ainsi la

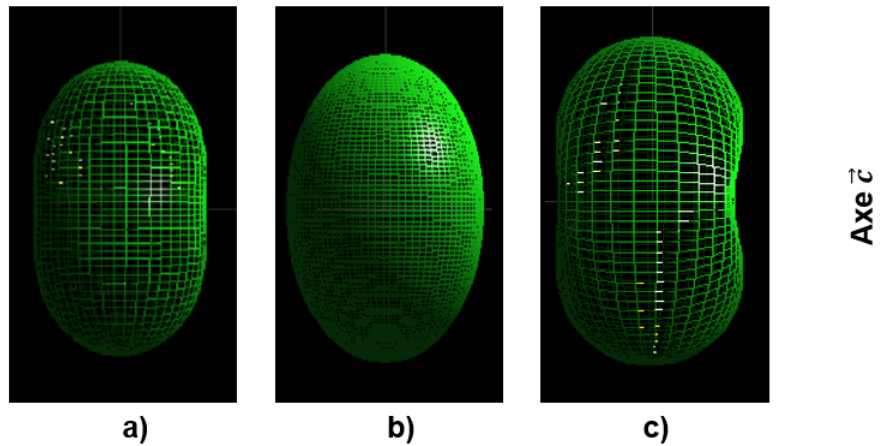


FIG. 4.35 – Exemple de formes de cristallites obtenues par l'analyse de Rietveld.

reconstruction tridimensionnelle des cristallites (Figure 4.35).

Afin de décrire les dimensions de l'ellipsoïde, les largeurs dans les directions perpendiculaires aux plans  $(100)$ ,  $(010)$  et  $(001)$  seront utilisées. En effet, du fait de l'allongement des cristallites selon l'axe  $\vec{c}$ , les deux axes transversaux de l'ellipsoïde sont les largeurs des cristallites dans les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$ , respectivement perpendiculaires aux plans  $(100)$  et  $(010)$  et la longueur dans la direction parallèle à l'axe  $\vec{c}$  correspond à la largeur dans la direction  $\langle 001 \rangle$  perpendiculaire au plan  $(001)$ . Si on nomme donc  $D_{100}$  et  $D_{010}$  les deux axes transversaux de l'ellipsoïde et  $L_{001}$  sa longueur (Figure 4.36), selon les résultats de l'affinement nous pouvons classer les ellipsoïdes obtenus en deux catégories distinctes :

1. **Ellipsoïde de révolution** (Figure 4.35a et 4.35b). Dans ce cas, les deux largeurs  $D_{100}$  et  $D_{010}$  des cristallites sont égales mais inférieures à la longueur  $L_{001}$ . Cette forme est obtenue pour les échantillons de la Série 2.
2. **Ellipsoïde complètement triaxiale** présentant un renflement équatorial (Figure 4.35c). Les deux largeurs latérales sont différentes mais toutes inférieures à  $L_{001}$ , avec  $D_{100} > D_{010}$ . Cette forme de cristallite obtenue pour les échantillons de la Série 1 est sans doute la plus précise car elle est reconstruite en considérant un nombre plus élevé de directions, puisque le domaine angulaire en  $2\theta$  des mesures de la Série 1 couvre 0 à  $55^\circ$  alors que celui des mesures de la Série 2 couvre 0 à  $38^\circ$ . En général, avoir un nombre élevé de pics de diffraction est synonyme de plus de précision sur la forme anisotrope des cristallites.

Il a été montré que selon la source de cellulose, la section transversale des cristallites peut être hexagonale [33, 87, 178, 183], losangique [50, 148, 183, 240], elliptique [79, 80, 151], ou

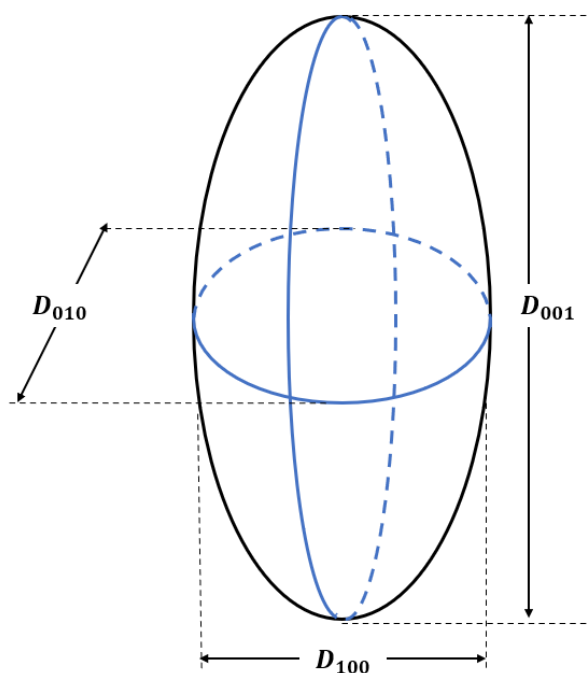


FIG. 4.36 – Illustration des trois dimensions choisies pour caractériser la forme des cristallites de cellulose.

rectangulaire [183, 227]. D'après l'analyse des ellipsoïdes, la section transversale des cristallites du lin est elliptique ou quasi-elliptique dans les zones de renflement équatorial (Figure 4.35c).

En prenant en compte les deux séries de mesures (Tableau 4.9), la section transversale des cristallites aurait en moyenne une valeur d'environ 15 nm dans la direction  $\langle 100 \rangle$  et une largeur de 14 nm dans la direction  $\langle 010 \rangle$ . Certes, selon leur origine, le diamètre des microfibrilles varie de 2 à 20 nm environ [122], mais les dimensions données par l'analyse de Rietveld sont plus grandes que les largeurs des cristallites de lin rencontrées dans la littérature [87, 151, 173, 241]. Ces différences sont dues au fait que la plupart des études effectuées par diffraction des rayons X obtiennent généralement une largeur apparente de cristallite dans la direction  $\langle 100 \rangle$  par l'utilisation de l'équation 1.2 (équation de Scherrer, page 56). Celle-ci est basée sur des tailles de cristallites isotropes (de forme sphérique) et ne prend pas en compte les possibles recouvrement de pics – par exemple le pic  $(102)$  noyé dans le flanc du pic  $(002)$  (voir Figure 4.31) – dans cette structure de basse symétrie, alors que l'analyse combinée permet d'affiner chacune des largeurs selon plusieurs directions après déconvolution des contributions de chaque famille de plans diffractant. Ainsi, d'autres auteurs comme [152] ont aussi obtenu des largeurs de cristallites de coton calculées par l'analyse de Rietveld (MAUD) plus élevées que celles données par l'équation de Scherrer. Le calcul basé sur l'équation de Scherrer néglige l'élargissement du pic

dû aux microcontraintes (Équation 4.11), et à la paracristallinité [140, 127], ce qui peut contribuer à sous-estimer la taille des cristallites. Concernant particulièrement la paracristallinité, il n'est pas impossible que le modèle biphasique adopté pour les affinements ne permette pas que la totalité de la phase paracristalline des échantillons soit entièrement prise en compte dans la phase attribuée. En effet, étant donné qu'il existe des chaînes de cellulose paracristalline à la surface des cristallites du lin [87], il est bien possible que dans le modèle biphasique, le signal provenant de la phase paracristalline soit partagé entre le signal attribué à la phase paracristalline et le signal de la phase cristalline contribuant à l'obtention de largeurs de cristallites élevées.

La longueur des cristallites peut également être estimée à partir des largeurs  $L_{001}$ . D'après nos résultats, cette longueur serait en moyenne de l'ordre de 23 nm. Pour comparaison, la longueur des cristallites du lin trouvée par [151] est de 17,8 nm. On pourrait aussi comparer avec les longueurs de cristallite d'autres fibres végétales. D'après [11], elle est de l'ordre de 30 nm pour le bois (*Picea abies*) alors que celle du coton vaut 25,6 nm [185], et celle de la cellulose microcristalline est comprise entre 10 et 32,3 nm [86].

Mentionnons que, quel que soit l'échantillon, la dimension des cristallites dans la direction  $\langle 001 \rangle$  est toujours la plus élevée parmi toutes les dimensions des cristallites données par l'affinement, confirmant encore une fois l'allongement des cristallites suivant la direction  $\langle 001 \rangle$ , direction correspondant à la texture de fibre de la cellulose.

Considérées dans leur ensemble, les largeurs de cristallites  $D_{100}$  et les longueurs  $L_{001}$  conduisent à un facteur d'anisotropie (longueur/largeur) compris entre 1,2 et 2.

TAB. 4.9 – Synthèse des dimensions des cristallites de cellulose trouvées par l'analyse de combinée.

Série 1				
$N = 4$	Phase cristalline			Phase paracristalline
	$D_{100}(\text{nm})$	$D_{010}(\text{nm})$	$L_{001}(\text{nm})$	Rayon (nm)
Min	5,04	0,42	7,43	0,65
Max	9,95	5,21	12,08	1,55
Série 2				
$N = 17$	Phase cristalline			Phase paracristalline
	$D_{100}(\text{nm})$	$D_{010}(\text{nm})$	$L_{001}(\text{nm})$	Rayon (nm)
Min	12,49	12,49	18,94	1,86
Max	22,57	22,57	36,38	2,13

Pour la phase paracristalline en revanche – pour laquelle l'ultrastructure est peu connue – l'affinement a été réalisé avec un modèle de distribution des tailles isotropes. Dans ce cas, la forme des cristallites est forcément sphérique. Nous obtenons par conséquent un diamètre compris entre 0,65 et 2,13 nm. Le diamètre de 0,65 nm obtenu pour l'échantillon L19, valeur

inférieure aux paramètres de maille de la cellulose  $I_\beta$  montre que la phase correspondante peut être alors considérée comme totalement amorphe. Enfin, si on compare ces valeurs avec celles obtenues dans la littérature, rappelons que [86] avait déjà trouvé des valeurs comprises entre 1,4 et 2,1 nm par analyse de Rietveld, mais en considérant une phase amorphe composée de cellulose  $IV_I$ , un autre allomorphe de la cellulose et différent de la  $I_\beta$ .

#### 4.4.2.3 Texture des échantillons non déformés

Avant de rentrer dans les discussions des résultats, nous avons jugé utile de préciser que la texture analysée dans notre travail décrit la distribution globale de l'orientation cristalline d'un échantillon de faisceau de fibres de lin, c'est-à-dire prenant en compte les couches  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  de la paroi secondaire qui contient la majorité de la cellulose du lin (Tableau 1.1). Cependant, la paroi  $S_2$  étant de loin la plus épaisse (en terme d'épaisseur de la fibre unitaire), les résultats obtenus reflètent principalement l'arrangement des cristallites dans la paroi  $S_2$ .

Pour l'analyse de texture, la distribution de la densité d'orientations bidimensionnelles ( $OD$ ) liées aux figures de pôles sera utilisée. Rappelons aussi que le modèle *Standard Function* adopté pour réaliser l'affinement de la texture des deux phases utilise un mélange de fonction Gaussienne et Lorentzienne pour décrire cette distribution des orientations cristallines.

Pour les deux phases, la texture obtenue par l'affinement est une texture de fibre suivant la direction  $\langle 001 \rangle$ , représentée par une distribution des orientations cristallines autour de l'axe longitudinal de l'échantillon, normal au plan des figures de pôles directes (Figure 4.37). L'orientation préférentielle en texture de fibre explicable par l'arrangement hélicoïdal des microfibrilles de cellulose (Figure 1.34) est visible sur la figure de pôles directe du plan  $(001)$ , dont la normale est parallèle à l'axe  $\vec{c}$  du cristal de la cellulose et donc à l'axe longitudinal des microfibrilles (Figure 4.9).

Pour la phase cristalline, la distribution des orientations cristallines tout autour de l'axe de l'échantillon est Gaussienne à plus de 90 % alors que pour la phase paracristalline, la distribution des orientations par rapport à l'axe de l'échantillon est plutôt Lorentzienne dans les mêmes proportions. Les largeurs à mi-hauteur affinées de ces distributions sont synthétisées dans le Tableau 4.10.

#### Discussion sur la répartition des densités de distribution des deux phases

Concernant la répartition des densités de distribution, pour les deux phases, on constate une densité d'orientation décroissante à partir du centre de la figure de pôles (Figure 4.37), avec

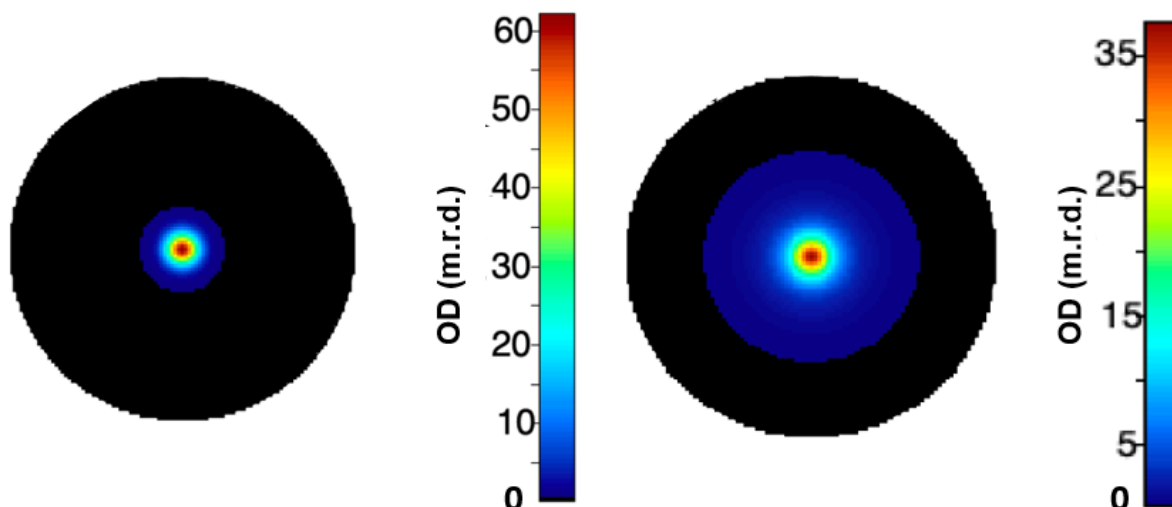


FIG. 4.37 – Figure de pôles directe du plan (001) : a) phase cristalline ; b) phase paracristalline.

cependant une dispersion angulaire moins importante pour la cellulose cristalline par rapport à celle de la phase paracristalline. Cette dispersion de la densité des orientations des cristallites dans la paroi de la fibre montre de plus que l'utilisation d'un modèle de texture type March Dollase, tel qu'utilisé par [86], est fortement sujette à caution. En effet, le modèle de March Dollase, de par sa définition, n'est pas adapté pour décrire une distribution de densité d'orientation et pourrait expliquer pourquoi [86] a été obligé dans son affinement de Rietveld d'introduire un autre allomorphe de la cellulose.

Lorsqu'on se focalise sur différents points d'un échantillon donné, l'évolution des valeurs maximales  $OD_{max}$  de densité d'orientation en fonction de la position longitudinale est du même type pour les deux phases de notre modèle (Figure 4.38). Pour une phase donnée, on observe des variations de la valeur d' $OD_{max}$  en fonction de la position, avec d'ailleurs des valeurs qui peuvent être quasiment doublées dans la phase paracristalline en fonction de la position. Cela signifie donc que la force de la texture n'est pas identique d'une zone de l'échantillon à une autre. Néanmoins, il convient de rester prudent sur ces observations étant donné le type de porte-échantillon utilisé pour les mesures de la Série 2, qui ne permet pas d'assurer de la parfaite horizontalité de l'échantillon. Des analyses supplémentaires sont donc nécessaires afin de confirmer cette tendance.

En se basant sur les valeurs maximales de l' $OD$  (Tableau 4.10), on obtient des valeurs  $OD_{max}$  pour la phase cristalline dans un domaine allant de 40 à 100 fois l'orientation d'une poudre alors

TAB. 4.10 – Largeur à mi-hauteurs FWHM et valeurs maximales de la densité de distribution bidimensionnelle (OD) obtenues par l'affinement de Rietveld.

$N = 4$	Phase cristalline		Phase paracristalline	
	FWHM(°)	OD <sub>max</sub> (m.r.d.)	FWHM(°)	OD <sub>max</sub> (m.r.d.)
Série 1				
F1	11,16	72,40	17,93	27,32
F2	11,37	69,86	21,98	18,64
F3	11,43	68,91	18,01	26,89
F4	13,63	48,89	16,41	34,84
F5	10,47	82,10	14,76	38,91
F6 [5 mm]	13,67	48,41	19,71	22,50
F6 [10 mm]	13,27	51,43	15,79	34,26
F6 [10,1 mm]	12,76	55,58	15,45	35,71
F6 [10,3 mm]	12,57	57,23	16,01	33,36
F6 [10,5 mm]	12,31	59,75	16,10	32,98
F6 [10,7 mm]	12,05	62,20	14,93	38,14
F6 [15 mm]	12,48	58,02	15,48	35,60
F6 [20 mm]	11,99	62,66	15,26	36,58
F6 [25 mm]	11,35	69,85	14,20	41,97
F6 [30 mm]	14,25	44,57	15,89	33,81
F6 [35 mm]	11,04	74,26	14,41	40,79
F7	13,55	49,25	17,71	27,47
Série 2				
L5	14,03	46,00	30,25	10,18
L12	9,44	101,24	12,29	22,53
L15	11,84	64,35	28,58	11,34
L19	10,63	79,31	33,83	8,59

que celle de la phase paracristalline est dans un domaine allant de 9 à 40 fois celle d'une poudre.

En considérant les vingt-et-un affinements (Série 1 et Série 2 confondues), la variation de l'OD de la phase paracristalline entre environ 0 m.r.d. et des valeurs maximales pouvant atteindre environ 42 m.r.d. – alors que l'OD de la phase cristalline est plafonné à environ 100 m.r.d. – semble confirmer l'existence dans la cellulose du lin d'une phase paracristalline [47, 87] intermédiaire entre une phase totalement amorphe et une phase parfaitement cristalline. En effet, une phase 100 % amorphe conduirait à une distribution isotrope de la densité de distribution associée à la figure de pôles de la phase que nous avons dénommée « cellulose paracristalline ». Nos résultats laissent supposer que les chaînes de cellulose paracristallines sont initialement orientées sans être cristallines, ce qui explique l'absence de pics de diffraction dus à la phase paracristalline sur les diffractogrammes, mais plutôt une valeur d'OD élevée. Cette pré-orientation des chaînes de cellulose paracristalline du lin a été suggérée par [16]. Aussi, les travaux de [87] ont révélé que des chaînes de cellulose paracristallines se situent à l'interface



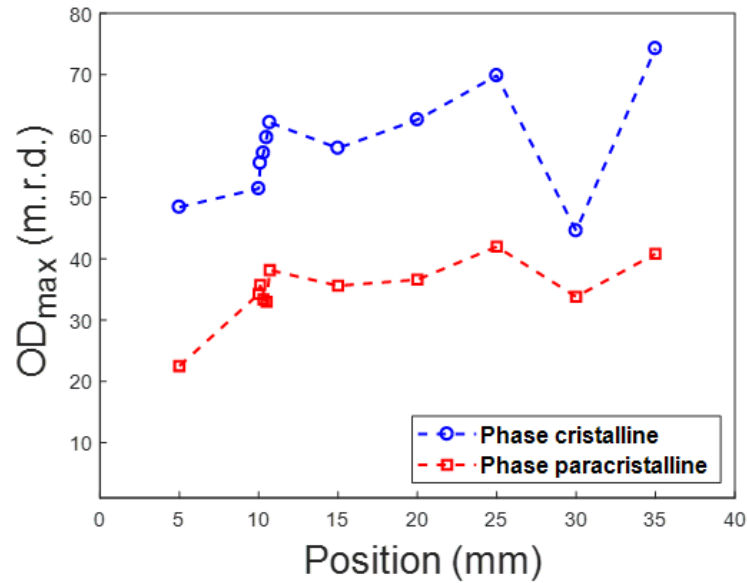


FIG. 4.38 – Évolution longitudinale de la valeur maximale de l'OD (échantillon F6).

où les composants non-cellulosiques de la fibre de lin adhèrent aux surfaces des cristallites de cellulose contribuant à la forte adhérence constatée entre les cristallites de cellulose, les hémicelluloses, et les pectines du lin. La présence de la phase paracristalline expliquerait aussi pourquoi la contribution non cristalline au diffractogramme a une forme plus complexe (Figure 4.31) que la simple large Gaussienne utilisée couramment pour modéliser la contribution de la cellulose amorphe.

Selon nous, la phase paracristalline est probablement une phase de transition graduelle entre le désordre de « la phase amorphe classique » et l'ordre de la phase cristalline. Même dans les polymères artificiels comme le PET (polyéthylène téréphtalate), l'existence d'une troisième phase continuum entre des zones parfaitement cristallines et des zones amorphes plus ou moins orientées a été démontrée par plusieurs auteurs [96, 202]. Cette mise en évidence de la phase paracristalline du lin par l'analyse combinée est importante car contrairement à la cellulose cristalline, pour laquelle des preuves directes (microscopie électronique à transmission, microscopie à force atomique) peuvent être recueillies, l'ultrastructure exacte des régions paracristallines est encore peu documentée. Néanmoins, le fait d'avoir des paramètres de mailles affinés pour cette structure paracristalline très éloignés de ceux de [180] nécessite que nous fassions des analyses supplémentaires pour valider le modèle de structure affecté à cette dernière.

**Discussion sur la force de texture**

Afin de comparer la force de texture entre les différentes mesures, nous montrons dans le Tableau 4.11 la synthèse de l'index de texture  $F^2$  des phases cristallines et paracristallines qui donne une indication globale sur la force des orientations préférentielles des cristallites. Ce Tableau 4.11 montre une distribution irrégulière de la force de la texture d'un échantillon à un autre.

TAB. 4.11 – Index de texture obtenus par l'analyse de Rietveld.

Index de texture $F^2$ (m.r.d. <sup>2</sup> )		
Série 1		
	Phase cristalline	Phase paracristalline
L5	8,7	4,51
L12	26,4	8,3
L15	14,1	6,6
L19	20,9	5,4
Série 2		
	Phase cristalline	Phase paracristalline
F1	16,84	11,77
F2	15,58	5,56
F3	16,07	13,52
F4	8,93	21,18
F5	20,28	24,87
F6 [5 mm]	9,65	13,25
F6 [10 mm]	10,14	21,14
F6 [10,1 mm]	11,44	22,17
F6 [10,3 mm]	11,88	20,50
F6 [10,5 mm]	12,22	20,24
F6 [10,7 mm]	13,42	23,93
F6 [15 mm]	12,14	22,08
F6 [20 mm]	14,00	22,80
F6 [25 mm]	16,25	26,79
F6 [30 mm]	8,68	20,82
F6 [35 mm]	16,33	25,89
F7	9,91	17,38

Étant donné la différence de dispersion très importante de la densité d'orientation  $OD$  observée en comparant la texture de la phase cristalline et celle de la phase paracristalline (Figure 4.37), nous ne pouvons pas effectuer une comparaison directe des index de texture entre les deux phases, (puisque le domaine d'intégration en  $\Delta g$  pour les obtenir n'est pas identique pour les deux phases (Équation 4.9)). Néanmoins, pour un type de texture donné, (c'est-à-dire pour une phase donnée dans nos différents échantillons), il est possible alors de comparer la force de la texture ; en effet, plus  $F^2$  sera élevé et plus l'orientation préférentielle de la phase concernée sera forte (Tableau 4.11). Pour la phase cristalline, les échantillons présentant la plus faible force de

texture sont les échantillons L5 et F4 (ou F6 [30 mm]) respectivement pour les Séries 1 et 2. Pour la phase paracristalline, ce sont les échantillons L5 et F2 respectivement pour les Séries 1 et 2 qui présentent la plus faible force de texture.

#### 4.4.3 Angle d'inclinaison des microfibrilles de cellulose

La figure de pôles directe (0 0 1) décrit la densité d'orientation de l'axe  $\vec{c}$  des cristallites par rapport à l'axe de l'échantillon, et chaque microfibrille de cellulose peut être considérée comme un chapelet de cristallites de cellulose liés par des domaines amorphes. Cela veut donc dire que l'inclinaison de l'axe  $\vec{c}$  par rapport à l'axe de l'échantillon correspond aussi à l'inclinaison des microfibrilles. Cette inclinaison des microfibrilles d'un angle  $\mu$  (valeur absolue positive), par rapport à l'axe de l'échantillon, est classiquement appelée Angle Micro-Fibrillaire (AMF) (Figure 4.39), et peut être déterminée grâce à l'analyse combinée.

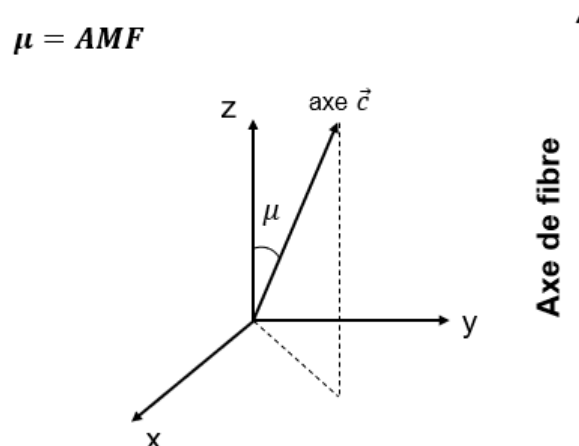


FIG. 4.39 – Schématisation de l'Angle Micro-Fibrillaire.

Comme la figure de pôles inverse donne la distribution des orientations cristallines par rapport aux axes particuliers de l'échantillon, la distribution de l'AMF est visible sur la figure de pôles inverse ND de la phase cristalline (Figure 4.40; ND étant, d'après le système de coordonnées adopté dans MAUD, la direction qui coïncide avec l'axe de l'échantillon).

En théorie, le centre du demi-disque de la figure de pôles inverse correspond à  $AMF = 0^\circ$  (point vert sur la Figure 4.41), et le bord du disque à  $AMF = 90^\circ$  (point rouge sur la Figure 4.41). D'emblée, l'interprétation de la figure de pôles inverse implique que, pour un point de mesure donné, il n'existe pas une unique valeur d'AMF, mais plutôt une distribution entre  $0^\circ$  et

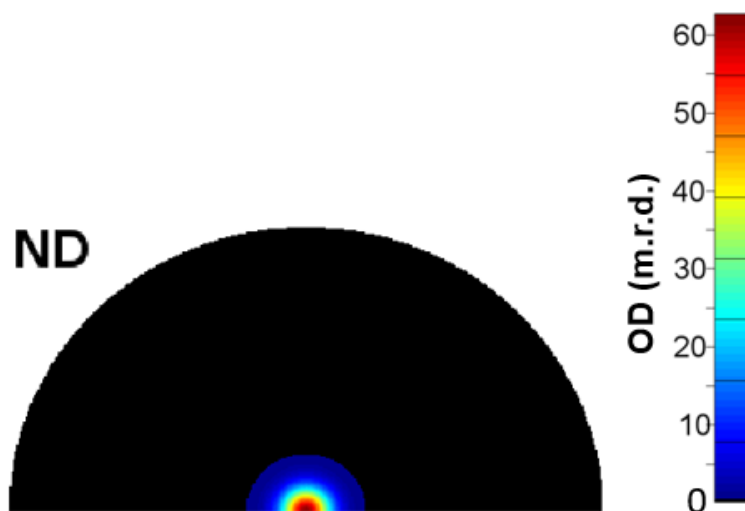


FIG. 4.40 – Figure de pôles inverse (ND) de la phase cristalline.

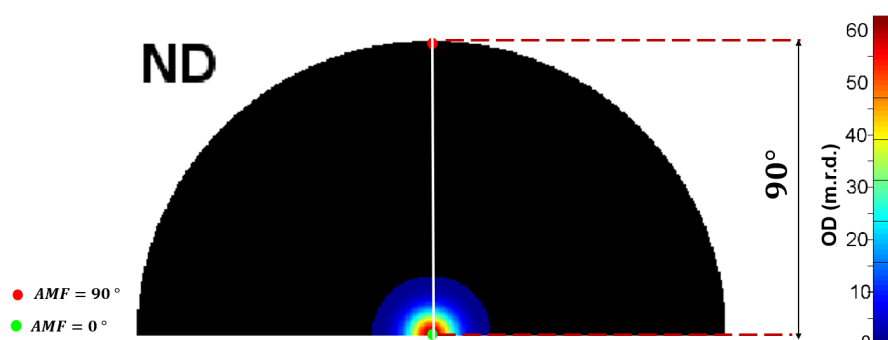


FIG. 4.41 – Lien entre AMF et figure de pôles inverse.

une valeur maximale  $AMF_{max}$ . Cette conclusion est d'une importance capitale, car la plupart des études sur le lin en particulier, et les fibres végétales en général, déterminent un AMF moyen à partir du profil azimutal du pic (200). Si toutes les microfibrilles étaient strictement orientées suivant un AMF unique, on obtiendrait sur les figures de pôles inverses et même directes, une unique valeur non nulle d' $OD$  qui correspondrait à l'AMF unique en question.

Par conséquent, il est possible de calculer la distribution de l'AMF de la fibre de lin en utilisant la distribution  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$  de la densité d'orientation bidimensionnelle ( $OD$ ) extraite du logiciel MAUD (Équation 4.5).

Comme nous l'avons expliqué, la texture obtenue est une texture de fibre, donc pour un angle polaire  $\vartheta_y$  donnée, l' $OD$  sur les figures de pôles est indépendante de l'angle azimutal  $\varphi$  (Figure

4.12c). En prenant en compte 100 % du volume irradié par le faisceau de rayons X, nous pouvons donc reconsidérer l'équation 4.6 et écrire :

$$\int_{\varphi_y=0}^{\varphi_y=2\pi} \int_{\vartheta_y=0}^{\vartheta_y=\frac{\pi}{2}} P_{\vec{h}}(\varphi_y, \vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y d\varphi_y = \int_{\varphi_y=0}^{\varphi_y=2\pi} d\varphi_y \int_{\vartheta_y=0}^{\vartheta_y=\frac{\pi}{2}} P_{\vec{h}}(\vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y \quad (4.33)$$

$$\int_{\varphi_y=0}^{\varphi_y=2\pi} \int_{\vartheta_y=0}^{\vartheta_y=\frac{\pi}{2}} P_{\vec{h}}(\varphi_y, \vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y d\varphi_y = 2\pi \int_{\vartheta_y=0}^{\vartheta_y=\frac{\pi}{2}} P_{\vec{h}}(\vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y. \quad (4.34)$$

La proportion volumique de cristallites comprise entre  $AMF=\vartheta_i$  et  $AMF=\vartheta_f$  peut alors s'écrire :

$$T_{\vartheta_i-\vartheta_f} = \frac{\int_{\vartheta_i}^{\vartheta_f} P_{\vec{h}}(\vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y}{\int_{\vartheta_y=0}^{\vartheta_y=\pi/2} P_{\vec{h}}(\vartheta_y) \sin \vartheta_y d\vartheta_y} \quad (4.35)$$

où  $\vec{h} = \langle 001 \rangle$  désigne l'axe de la texture de fibre.

Dans MAUD, les valeurs de  $P_{\vec{h}}(\vartheta_y)$  obtenues par l'affinement en utilisant la fonction « *export to Beartex* » sont discrétisées par pas de  $5^\circ$  entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , donnant ainsi au total dix-huit intervalles d'amplitude  $5^\circ$ . En nommant donc  $OD_i$ , la densité  $P_{\vec{h}}(\vartheta_{ci})$  correspondant au centre  $\vartheta_{ci}$  de chacun des intervalles  $[\vartheta_i, \vartheta_{i+1}]_{i=1,2,\dots,18}$ , la proportion volumique de microfibrilles compris entre  $[\vartheta_i, \vartheta_{i+1}]$  peut être approximée par :

$$T_{\vartheta_i-\vartheta_{i+1}} = \frac{OD_i \times \sin \vartheta_{ci}}{\sum_k^{18} OD_k \times \sin \vartheta_{ck}}. \quad (4.36)$$

Nous pouvons ainsi proposer un histogramme de répartition volumique de l'AMF pour chacune des vingt-et-une mesures réalisées. Nous avons choisi de présenter les onze histogrammes correspondant aux mesures effectuées le long de l'échantillon F6 et représentatifs de l'ensemble des mesures de la Série 2 (Figure 4.42 et 4.43). De plus, ce choix permet de mettre en exergue les inhomogénéités longitudinales éventuelles de la répartition volumique de l'AMF des fibres de lin. La cellulose étant l'élément le plus rigide de la fibre de lin, cette variabilité longitudinale pourrait avoir une conséquence non négligeable sur les propriétés mécaniques des échantillons. Pour la Série 1, deux histogrammes sont présentés (Figure 4.44). Le reste des histogrammes est à consulter en annexe.

D'après l'analyse des histogrammes, on remarque d'emblée qu'environ 90 % de la proportion volumique correspond à des valeurs d'AMF inférieures à  $15^\circ$ . Selon les échantillons, entre 0 et  $5^\circ$ , la proportion volumique des microfibrilles oscille entre 25 et 35 % environ. Entre 5 et

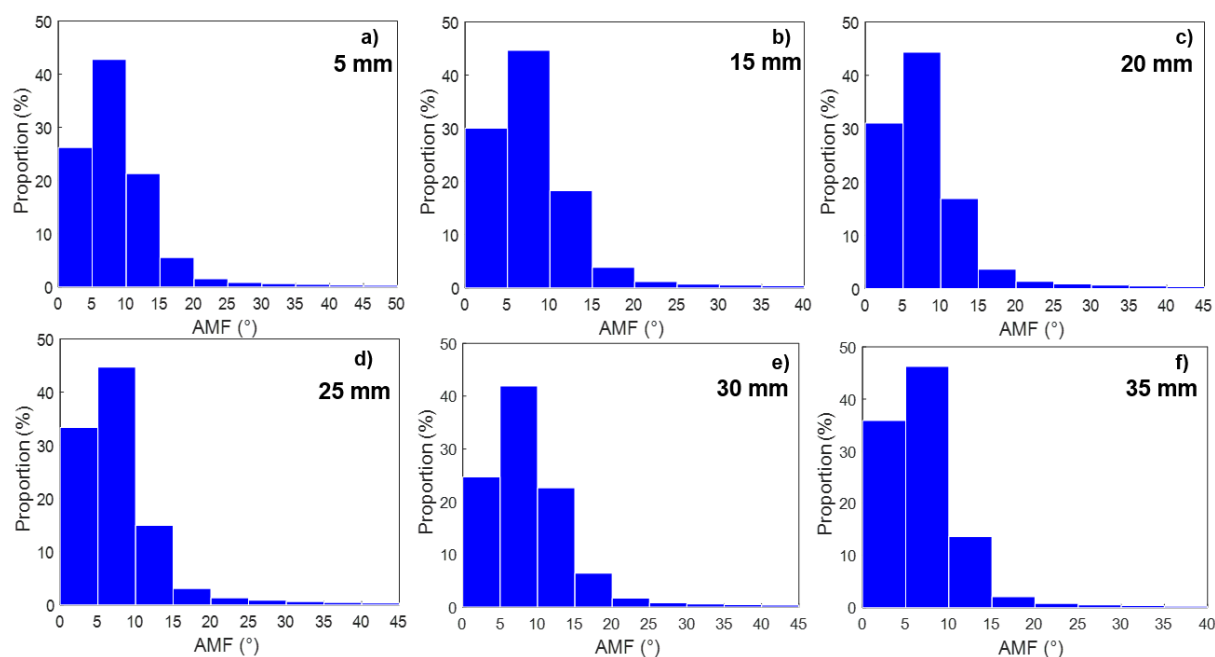


FIG. 4.42 – Histogrammes de répartition de l'AMF pour six mesures réalisées sur l'échantillon F6 (les positions longitudinales de mesures sont indiquées sur les histogrammes).

10°, elle est d'environ 45 % et enfin entre 10 et 15°, la proportion varie entre 13 et 20 % environ. Nous avons noté que d'une mesure à l'autre, la diminution de la proportion volumique entre 10 et 15° se fait au profit de l'augmentation entre 0 et 5° alors que, par rapport aux deux intervalles susmentionnés, la proportion de microfibrilles entre 5 et 10° est relativement stable autour d'une valeur de 45 %. En considérant l'ensemble des vingt-et-une mesures, au-delà de 20°, les proportions volumiques deviennent très faibles et quasi-identiques. L'essentiel de l'AMF est donc compris entre 0 et 20° avec un maximum de distribution entre 5 et 10°.

Il est à noter que la distribution de l'AMF des faisceaux de fibre de lin dérivée de l'analyse combinée que nous proposons ici est similaire à la distribution de l'AMF des fibres unitaires du lin (Figure 1.38) révélée par les observations visuelles au microscope à génération de seconde harmonique de [167].

En considérant les histogrammes tels que nous les avons construit, l'AMF moyen des répartitions se situerait entre 5 et 10°. Nous pouvons ainsi comparer nos résultats dérivés de l'analyse de Rietveld à d'autres données de la littérature. Comme résumé dans le Tableau 4.12, la plage de valeurs de l'AMF moyen est plutôt proche des valeurs moyennes trouvées par les différentes études de [46, 243], et, dans une moindre mesure, de celles de [241] et [167].

Dans le logiciel MAUD, il serait donc souhaitable de pouvoir accéder à l'OD avec des pas

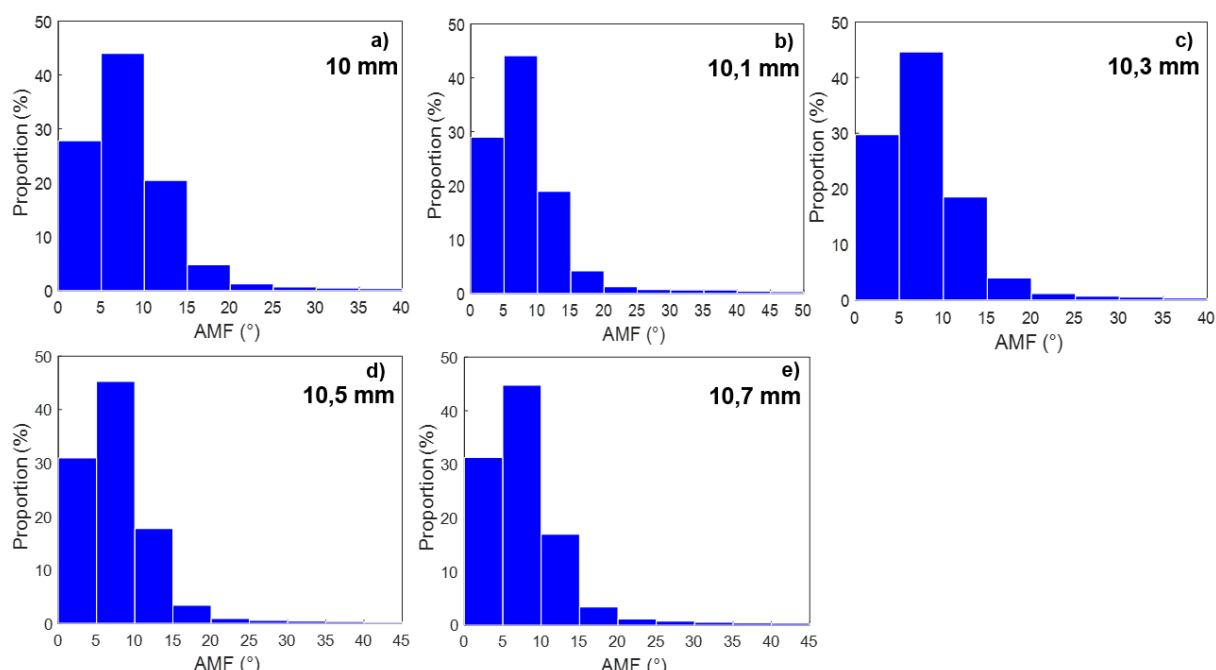


FIG. 4.43 – Histogrammes de répartition de l'AMF pour cinq mesures réalisées sur l'échantillon F6 (les positions longitudinales de mesures sont indiquées sur les histogrammes).

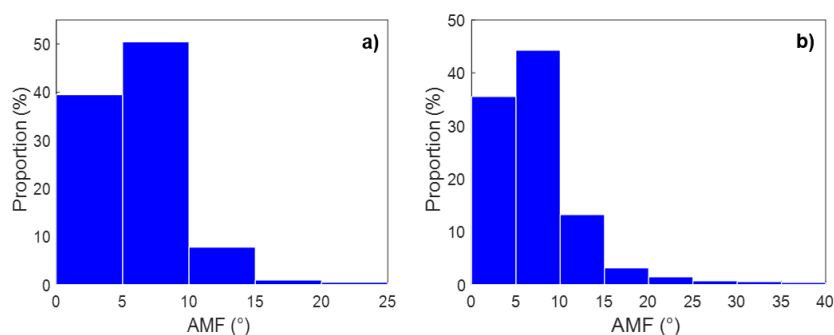


FIG. 4.44 – Histogrammes de répartition de l'AMF - a) échantillon L12; b) échantillon L19.

de discrétisation plus fins afin de diminuer l'amplitude des intervalles de répartition. Une telle démarche permettrait de mieux affiner la répartition volumique des microfibrilles et permettre une comparaison plus précise avec les travaux de microscopie de [167].

Enfin, lorsqu'on se concentre sur l'hétérogénéité longitudinale de la proportion volumique de l'AMF, les principales différences entre les répartition sont constatées pour les intervalles  $[0^\circ, 5^\circ]$  et  $[10^\circ, 15^\circ]$ . En témoigne l'évolution des proportions volumiques des trois premiers intervalles en fonction de la position longitudinale (Figure 4.45). Cette évolution confirme par

TAB. 4.12 – Comparaison de l'AMF moyen des faisceaux de fibres de lin déterminés par différentes études.

Échantillon	Méthode	AMF moyen (°)	(Référence)
Faisceau de fibres	DRX, analyse combinée	5–10	Présente étude
Faisceau de fibres	DRX, profil azimutal du pic (200)	8–12	[241]
Fibre unitaire	Microscopie à génération de seconde harmonique	5	[167]
Faisceau de fibres	DRX, profil azimutal du pic (200)	6,2–7,2	[243]
Faisceau de fibres	Observations MEB	5,8–7	[243]
Faisceau de fibres	DRX, profil azimutal du pic (200)	8,3–9,5	[46]
Fibre unitaire	Diffusion des rayons X aux bas angles	3,5–6,4	[171, 172]

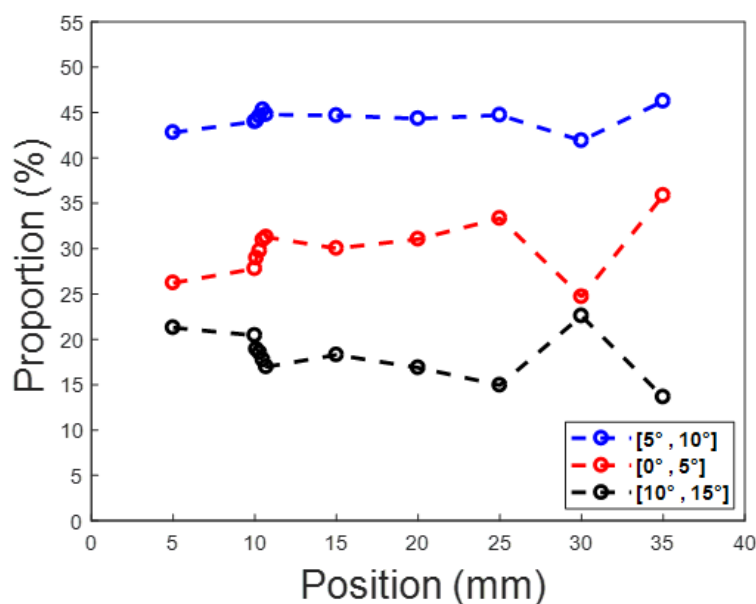


FIG. 4.45 – Évolution longitudinale des proportions volumiques des microfibrilles comprises respectivement entre 0° et 5°, entre 5° et 10° et entre 10° et 15°.

ailleurs le constat visuel selon lequel la diminution de la proportion volumique d'AMF entre 10 et 15° se fait au détriment de l'augmentation entre 0 et 5°. Les courbes correspondant à ces deux intervalles sont quasiment symétriques alors que la proportion volumique de l'intervalle [5°, 10°] est relativement stable (Figure 4.45). Une telle différence de répartition conduit donc à une répartition non homogène de l'AMF.

Appliquée sur des mesures de diffraction aux rayons X réalisées sur des faisceaux de fibre de lin, l'analyse combinée a permis de caractériser la structure/microstructure/texture d'échantillons de faisceaux de fibres de lin non déformés et d'apporter des éléments de discussion pertinents sur l'ultrastructure des fibres de lin en particulier, et des fibres végétales libériennes en général. Afin de pouvoir analyser l'évolution de ces paramètres durant un essai de traction, des



mesures de diffractions aux rayons X ont été entreprises sur des échantillons déformés et traitées ensuite par MAUD. Nous exposons dans les sections suivantes les principaux résultats.

## 4.5 Évolution de l'ultrastructure des faisceaux de fibres de lin sous traction

En couplant les essais de diffraction aux rayons X et de traction, il est possible de suivre l'évolution de la texture et de la microstructure d'un échantillon en fonction de la déformation globale imposée. Cette évolution a été estimée pour 3 échantillons (F4, F5, F7) de la Série 2, en réalisant l'acquisition de l'image de diffraction à des taux de déformation croissants à partir de 0% de déformation (échantillon non déformé). Rappelons que la déformation de l'échantillon est maintenue constante pendant l'enregistrement de l'image de diffraction dont quelques exemplaires sont montrés sur la Figure 4.46.

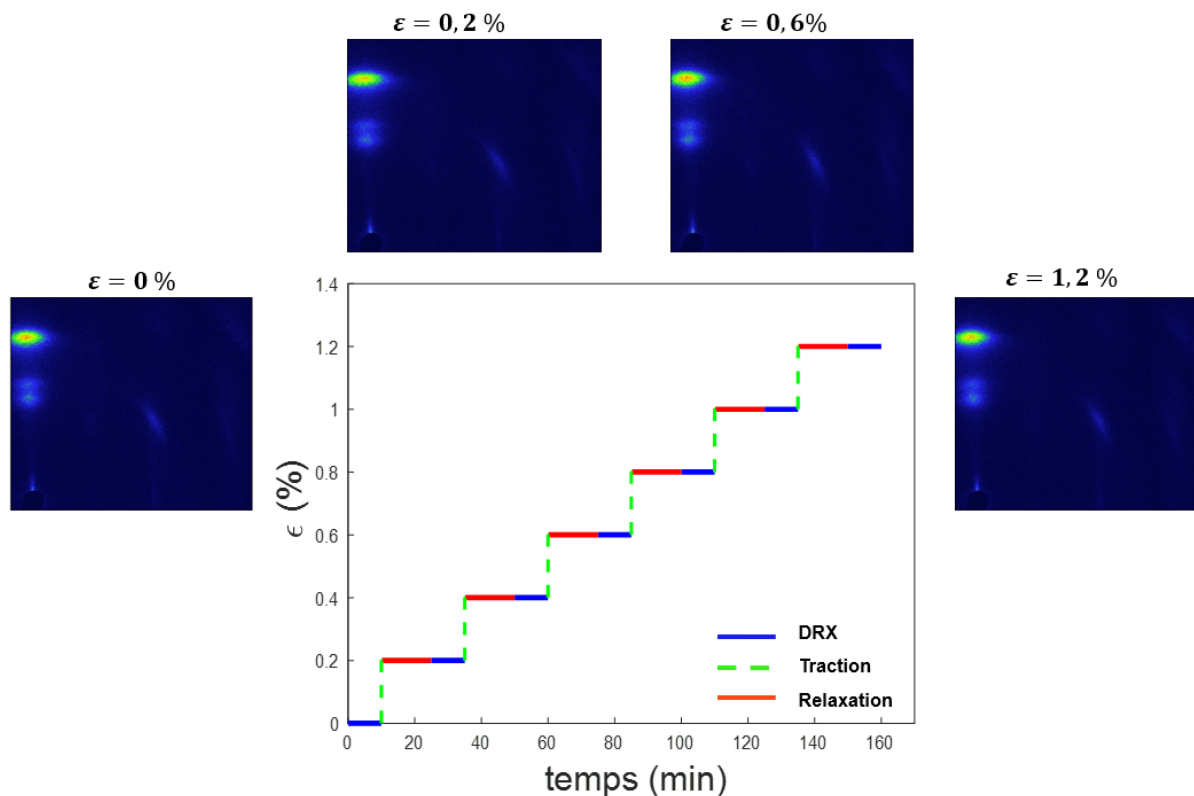


FIG. 4.46 – Images de diffraction enregistrées à différents taux de déformation (Échantillon F4).

Rappelons aussi que pour les échantillons F4 et F7, le taux de déformation varie entre 0 et 1,2 % alors que l'échantillon F5 a atteint une déformation maximale de 0,6 %, l'échantillon ayant rompu durant l'augmentation de la déformation après l'enregistrement de l'image de diffraction à 0,6 %.

Nous allons d'abord présenter l'évolution sous traction de la texture, ensuite nous discuterons de l'évolution de la microstructure des fibres de lin.

### 4.5.1 Évolution de la texture des faisceaux de fibres de lin

Nous avons appliqué l'analyse combinée aux différentes mesures de diffraction réalisées sur des échantillons déformés pour caractériser les réorganisations de la texture de l'échantillon en fonction du taux de déformation global imposé. Les répartitions d'AMF ont été calculées pour chaque taux de déformation et analysées pour en suivre l'évolution. L'analyse de ces histogrammes (Figure 4.47) montre que l'essentiel des réarrangements des microfibrilles se déroule dans les zones où l'AMF est compris entre 0 et 15° environ. En effet, la majorité des microfibrilles appartiennent à cet intervalle. Concrètement, en cours de traction, il y a une augmentation de la proportion volumique de microfibrilles entre [0°, 10°] et une diminution entre [10°, 15°] (Figure 4.47) montrant ainsi que globalement, l'AMF diminue lorsque la déformation de l'échantillon augmente. L'application d'une force de traction provoque une réorientation des microfibrilles de cellulose sur l'axe des échantillons. Pour quantifier et évaluer l'allure de cette réorientation des microfibrilles, nous avons tracé l'évolution des proportions volumiques respectives des intervalles [0°, 5°], [5°, 10°] et [10°, 15°] en fonction de la déformation (Figure 4.48). Il en ressort que la réorientation des microfibrilles sur l'axe de l'échantillon se traduit par une augmentation de la proportion volumique des microfibrilles comprises entre 0 et 5° et dans une moindre mesure des microfibrilles comprises entre 5 et 10° tandis que la proportion volumique de l'intervalle [10°, 15°] diminue sensiblement. D'après la Figure 4.48, quels que soient les échantillons, l'augmentation de la proportion volumique de l'intervalle [0°, 5°] semble être en phase avec la diminution de la proportion entre [10°, 15°].

D'après les Figure 4.48a et Figure 4.48b, les échantillons F4 et F7 montrent des comportements similaires. Nous les analyserons d'abord, ensuite nous discuterons de l'échantillon F5 dont les proportions d'AMF pour les intervalles [0°, 5°], [5°, 10°] et [10°, 15°] varient plus faiblement (Figure 4.48c).

Pour les échantillons F4 et F7, l'augmentation des proportions volumiques de l'intervalle [5°, 10°] est faible. Elle est de l'ordre, respectivement, de 1,9 et 3 %. Cependant, l'augmentation

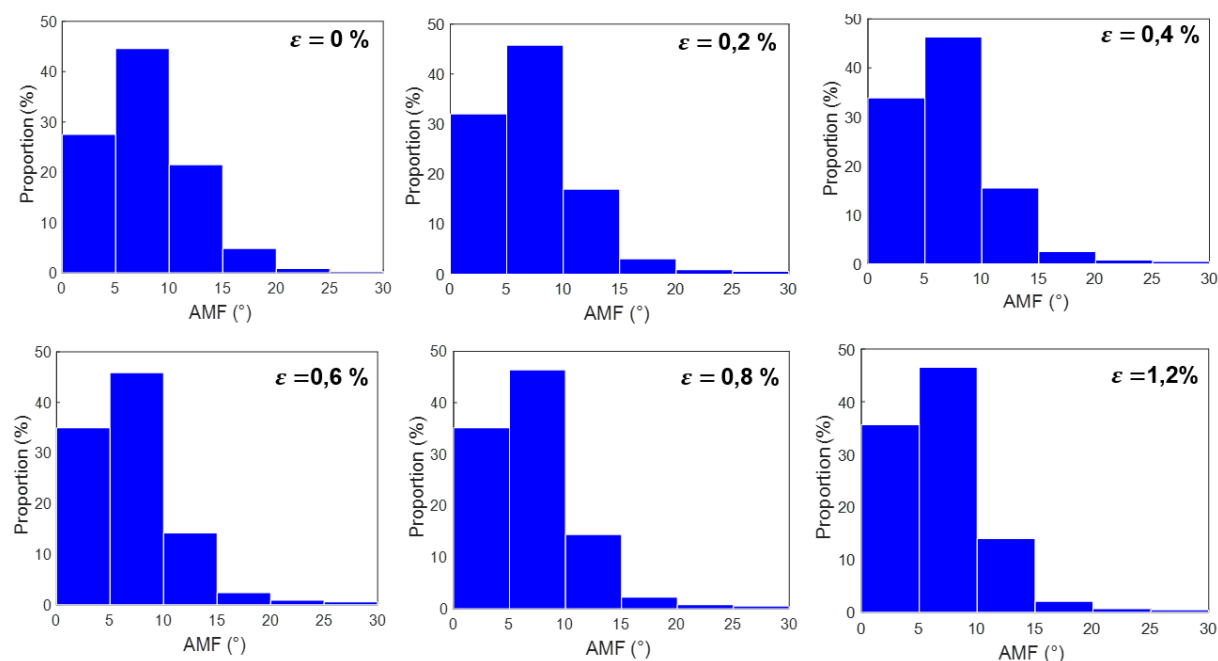


FIG. 4.47 – Évolution sous traction de la répartition de l'AMF (échantillon F4).

de la proportion volumique de l'intervalle  $[0^\circ, 5^\circ]$  est plus forte, elle est de l'ordre, respectivement, de 8,1 et 5,7 % et est en phase avec la diminution de la proportion de l'intervalle  $[10^\circ, 15^\circ]$  qui est respectivement de 7,5 % et de 4,13 %. On peut en conclure que la diminution de l'AMF durant la traction, et donc la réorientation des microfibrilles, est non-linéaire (Figure 4.48a et Figure 4.48b). Il y a d'abord une baisse brutale de l'AMF entre le début de l'essai et 0,2 % de déformation, suivie d'une baisse moins importante, puis enfin d'une atténuation au-delà de 0,6 à 0,8 % de déformation (Figure 4.48a et Figure 4.48b). L'analyse visuelle des proportions sur les histogrammes confirme cette tendance (Figure 4.47). Il y a donc une réorientation des microfibrilles sur l'axe de l'échantillon, mais elle est vraiment prépondérante durant les premiers instants de l'essai avant de se stabiliser lorsque la déformation augmente. Cette diminution partielle de l'AMF en cours de traction a été montrée sur des fibres unitaires de lin par [230], ou des faisceaux de fibres de chanvre par [189]. Cependant, ces résultats provenaient de mesures d'angle moyen (Figure 1.39). L'approche présentée ici permet plutôt une quantification par intervalle de la diminution de l'AMF en cours de traction. La diminution en deux étapes de l'AMF des fibres de lin sous traction révélée par l'analyse des histogrammes est similaire aux résultats de [230].

Pour le troisième échantillon, F5, dont la déformation maximale est 0,6 %, il ressort de l'ana-

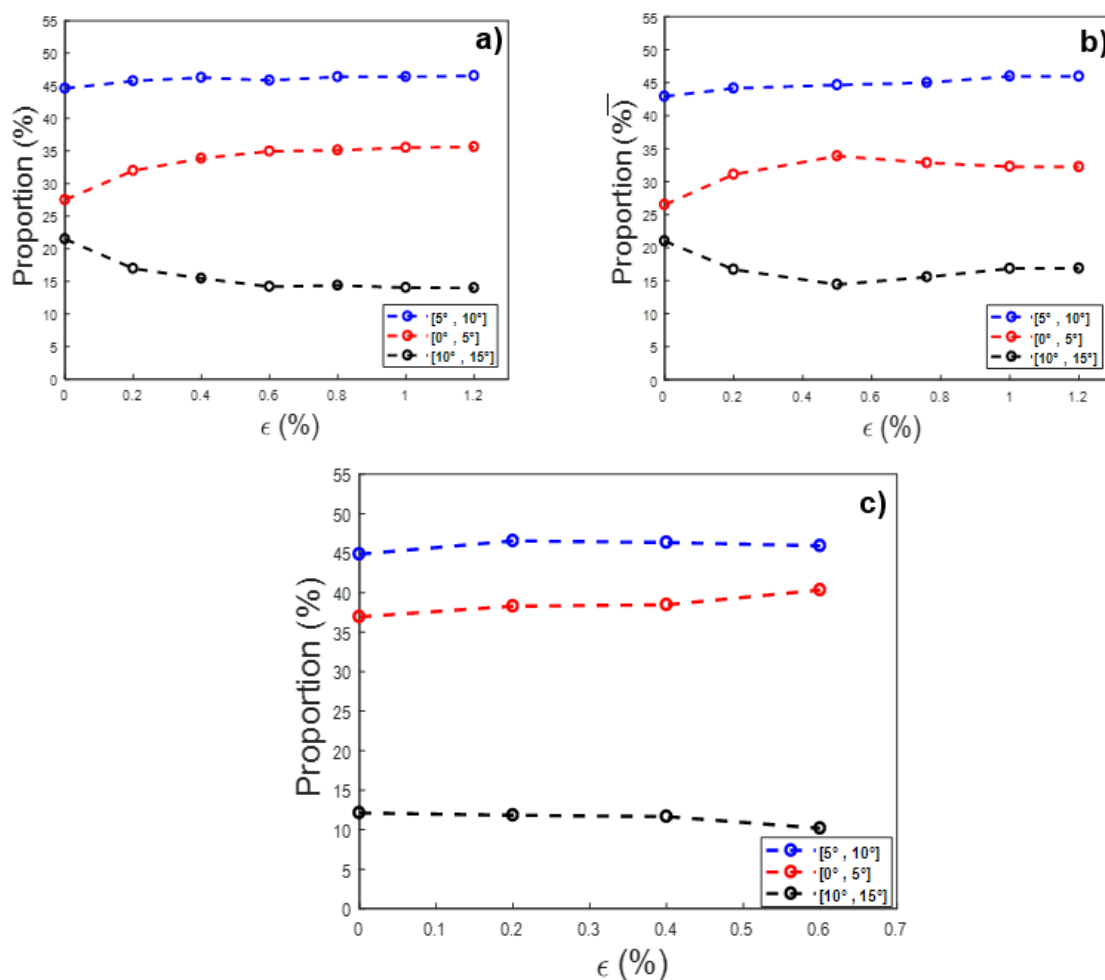


FIG. 4.48 – Évolution sous traction des proportions volumiques des microfibrilles d'orientation comprises entre  $[0^\circ, 5^\circ]$ , entre  $[5^\circ, 10^\circ]$ , et entre  $[10^\circ, 15^\circ]$  - a) échantillon F4; b) échantillon F7; c) échantillon F5

lyse des données que les réorganisations de l'AMF de cet échantillon sont moins importantes que celles des échantillons (F4 et F7) pour la plage de déformation allant de 0 à 0,6 %. En effet, comparativement aux échantillons F4 et F7, l'évolution des proportions volumiques des intervalles est très faible (Figure 4.48c). La proportion de microfibrilles augmente respectivement de 3,4 et 1 % entre  $[0^\circ, 5^\circ]$  et  $[5^\circ, 10^\circ]$  mais diminue seulement de 1 % pour l'intervalle  $[10^\circ, 15^\circ]$ . Cette faible diminution est probablement due à la proportion relativement élevée de microfibrilles initialement orientées entre  $[0^\circ, 5^\circ]$  par rapport aux échantillons F4 et F7. En effet, d'après la Figure 4.48, cette proportion initiale est d'environ 37 % pour l'échantillon F5 alors qu'elle est de l'ordre de 27 % pour les deux échantillons F4 et F7. De plus, pour ces dernières,

à la fin de l'essai, après 1,2 % de déformation, la proportion de microfibrilles de l'intervalle  $[0^\circ, 5^\circ]$  est de l'ordre de 35 % et inférieure à la proportion initiale de l'échantillon F5 pour cet intervalle. Cela signifie que si, initialement, il y a une forte proportion de microfibrilles dont l'AMF est proche de  $0^\circ$ , la réorientation des microfibrilles durant l'essai de traction est plus faible. Cette conclusion paraît logique, puisque dans l'éventualité où toutes les microfibrilles seraient alignées sur l'axe de l'échantillon, il n'y aurait plus de réorientation sous l'effet de l'effort de traction.

Par ailleurs, les histogrammes correspondant aux différentes déformations révèlent de plus que la réorientation des microfibrilles est partielle, au sens où, à la fin de l'essai, toutes les microfibrilles ne sont pas alignées sur l'axe de l'échantillon. En effet, bien que le pas de discrétisation de l'OD de  $5^\circ$  ne permet pas de déterminer strictement la proportion de microfibrilles dont l'AMF est très proche de  $0^\circ$  en fin de traction, la proportion volumiques de microfibrilles pour des AMF supérieures à  $5^\circ$  est toujours supérieure à 60 %, quelle que soit la déformation et quel que soit l'échantillon.

L'évolution de la force de texture a aussi été quantifiée (Figure 4.49) par le calcul de l'index de texture à chaque déformation. L'index de texture donne une indication globale sur la force des orientations préférentielles des cristallites.

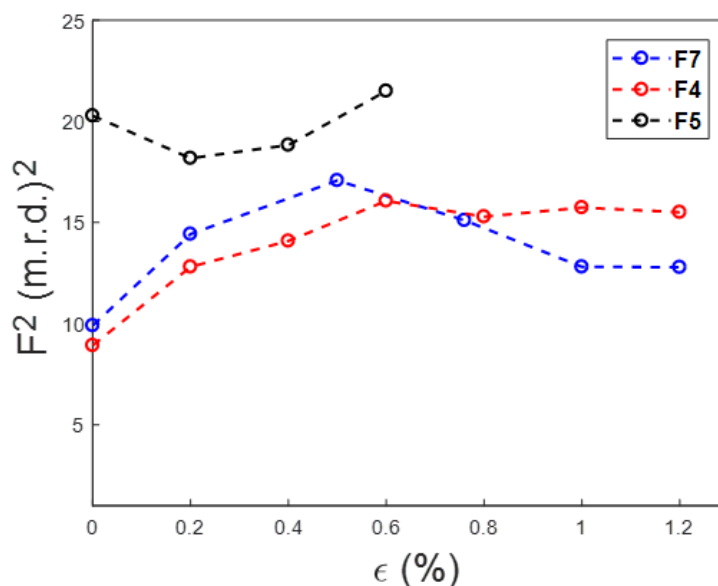


FIG. 4.49 – Évolution de l'index de texture sous traction.

La réorientation des microfibrilles sur l'axe de l'échantillon s'accompagne d'une augmen-

tation de l'index de texture de la phase cristalline (Figure 4.49). Pour l'échantillon F4 (Figure 4.49), l'index de texture augmente brutalement durant la première partie de l'essai puis se stabilise au-delà de 0,6 % de déformation alors que pour l'échantillon F7, après une augmentation importante, il diminue après avoir atteint un extremum à 0,5 % de déformation (Figure 4.49). Comme la réorientation des microfibrilles, l'augmentation de la force de texture est vraiment prépondérante durant la première moitié de l'essai. Puisque l'index de texture donne une indication globale sur la force des orientations préférentielles d'un échantillon, plus les microfibrilles se réorientent sur l'axe de l'échantillon, plus il est élevé; le cas extrême étant une réorientation parfaite de toutes les microfibrilles sur l'axe de l'échantillon ( $AMF=0^\circ$ ). La réorientation des microfibrilles crée par conséquent plus d'ordre dans l'alignement des microfibrilles, ce qui explique l'augmentation de l'index de texture. La cellulose étant l'élément le plus rigide de la fibre de lin, une réorientation significative des microfibrilles tout le long d'un échantillon conduirait ainsi à l'augmentation du module longitudinal de l'échantillon en fin de traction, ou bien à en renforcer l'anisotropie dans le sens longitudinal. Nous reviendrons sur ce point dans le Chapitre 5. L'index de texture de la phase paracristalline évolue aussi à la même allure.

L'analyse simultanée de la variation de l'AMF et de l'index de texture laisse supposer que ces paramètres ne peuvent pas évoluer indéfiniment jusqu'à la rupture de l'échantillon lors d'un essai de traction. Autrement dit, il semble exister une valeur limite qui se situerait d'après l'analyse des courbes (Figure 4.48 et Figure 4.49) au-delà de 0,8 % de déformation. Cette hypothèse est à rapprocher des conclusions des travaux de [135] et [206] qui ont relevé une valeur limite pour le paramètre décrivant la force de la texture respectivement pour la fibre unitaire de lin et la fibre de Kevlar.

Contrairement aux échantillons F4 et F7, dont l'index de texture subit une forte augmentation dès le début de l'essai, l'index de texture de l'échantillon F5 baisse entre 0 et 0,2 % de déformation avant d'entamer une légère croissance. Sachant que, pour cet échantillon, la diminution de l'AMF est faible (d'après l'analyse des histogrammes), un tel comportement suppose qu'il y a d'autres phénomènes mis en jeu qui pourraient influencer la force de la texture autre que la réorientation des microfibrilles. La valeur initiale de l'index de texture de l'échantillon F5 vaut le double de celles des échantillons F4 et F7 (Figure 4.49). Cela peut s'expliquer par la proportion initiale plus élevée de microfibrilles dont l'AMF est compris entre 0 et  $5^\circ$  dans le cas de l'échantillon F5 (Figure 4.49), qui est d'ailleurs, d'après le Tableau 4.11, l'échantillon présentant le plus fort index de texture de la Série 2. Cette valeur initiale relativement élevée de l'index de texture conforte l'idée selon laquelle une forte proportion de microfibrilles ayant initialement un AMF proche de  $0^\circ$  serait synonyme d'une faible réorientation des microfibrilles.

En conclusion sur cette partie, nous avons observé une évolution sous traction de la texture de deux échantillons. En considérant les paramètres retenus pour analyser l'évolution de la texture (AMF et index de texture), cette évolution semble être importante pour des taux de déformation inférieurs à 0,6 à 0,8 %, environ, et relativement faible ou stable pour des taux de déformation supérieurs. À l'inverse de ces deux échantillons, le troisième échantillon observé jusqu'à 0,6 % de déformation est caractérisé par une évolution de texture plus faible.

Cette différence de comportement servira dans un ultime chapitre à réaliser la liaison entre les observations aux rayons X et le comportement mécanique étudié au Chapitre 3.

### 4.5.2 Évolution de la microstructure des faisceaux de fibres de lin

Il est question ici de déterminer si, lors du chargement en traction, il y a un report de charge sur les cristallites de cellulose conduisant à une variation significative de leurs dimensions. Cependant, aucune tendance ne ressort clairement de l'analyse de l'évolution sous traction de la taille anisotrope des cristallites.

Pour les deux échantillons (F4 et F5), la largeur  $D_{100}$  des cristallites augmente respectivement de 7 et 10 % entre le début et la fin de l'essai (Figure 4.50a). Sachant que pour ces

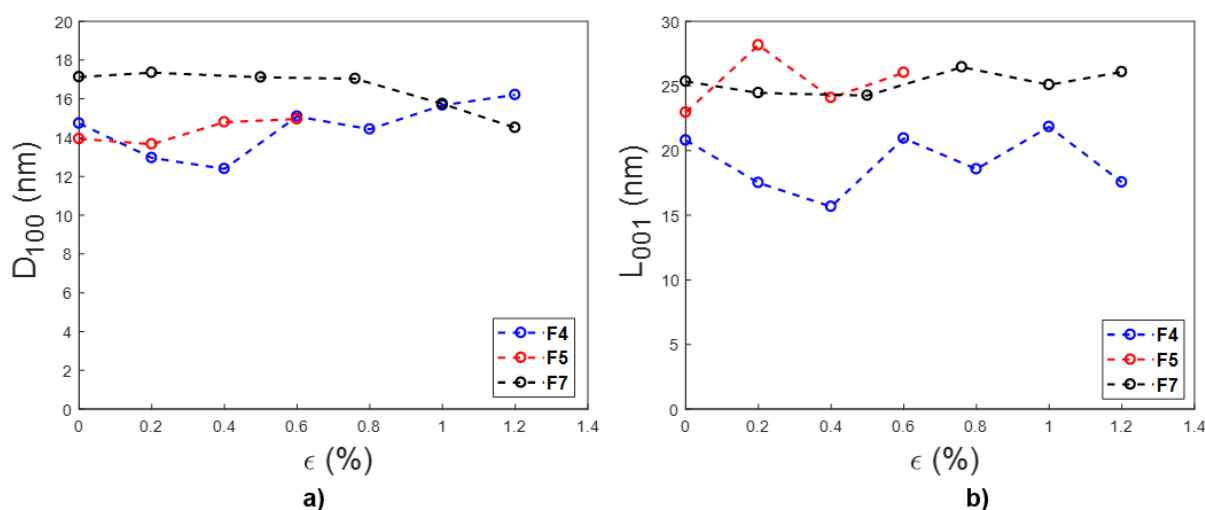


FIG. 4.50 – Évolution sous traction de la largeur  $D_{100}$  et de la longueur  $L_{001}$  des échantillons F4, F5 et F7.

échantillons, les largeurs  $D_{100}$  et  $D_{010}$  sont identiques à chaque étape de déformation, ce résultat signifierait que la section transversale des cristallites augmente avec la déformation. Ce résultat est toutefois difficilement explicable. Vue la forme ellipsoïdale des cristallites, un report de

charge sur les cristallites conduirait plutôt à une diminution de section transversale, comme pour l'échantillon F7 pour lequel la largeur des cristallites subit une baisse de 15 % en fonction de la déformation (Figure 4.50a).

Pour l'évolution de la longueur  $L_{001}$  des cristallites, nous obtenons aussi des résultats contradictoires selon les échantillons (Figure 4.50b). Pour F7 et F5, les longueurs de cristallites augmentent respectivement de 3 % et de 13 % alors que pour F4, elle diminue de 15 %. Il est impossible de confirmer comme [189] que la traction de la fibre s'accompagne d'une extension longitudinale des cristallites de cellulose dans la direction  $\langle 001 \rangle$  perpendiculaire au plan  $(100)$ . Vue la distribution de l'AMF révélée par l'analyse de Rietveld, il semblerait plus logique que le report de charge suivant la direction  $\langle 001 \rangle$  – s'il survient dans ces échantillons – soit plus important sur les cristallites dont l'AMF est plus faible que sur les cristallites dont l'AMF est plus élevé (Figure 4.51). Or, les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont des valeurs

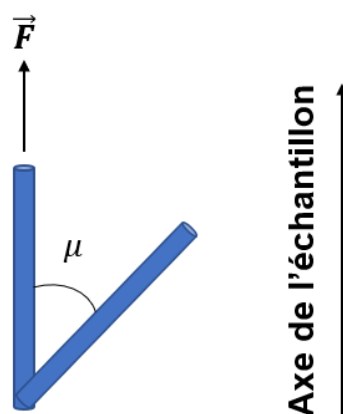


FIG. 4.51 – Illustration de deux microfibrilles différemment orientées.

moyennes qui prennent en compte tous les cristallites, ce qui complique l'interprétation des résultats. Malheureusement, il n'est pas possible par diffraction des rayons X d'avoir une distribution des tailles de cristallites selon l'AMF qui permettrait de déterminer si le report de charge sur les cristallites alignés sur l'axe de l'échantillon est plus important que celui sur les cristallites moins orientés sur l'axe de l'échantillon.

À notre avis, des mesures supplémentaires et des analyses approfondies sur un nombre plus important de mesures sont indispensables afin d'avoir une vue plus large et plus précise de l'évolution sous traction de la microstructure des fibres de lin.



### 4.5.3 Évolution de la cristallinité des faisceaux de fibres de lin

Aucune évolution suffisante du taux de cristallinité en cours de traction n'a été constatée durant les trois essais (Figure 4.52).

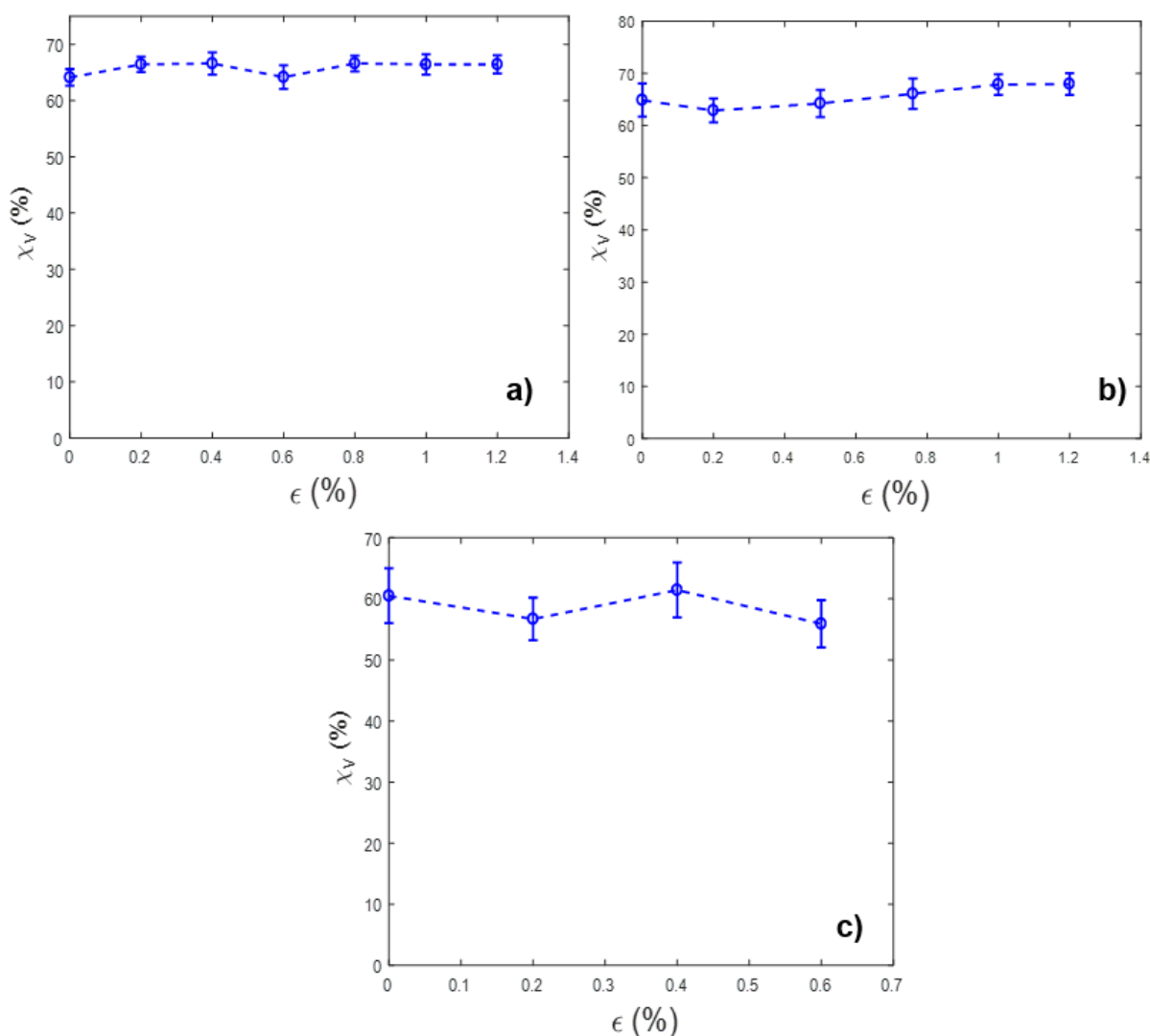


FIG. 4.52 – Évolution du taux de cristallinité en fonction de la déformation a) échantillon F4; b) échantillon F7; c) échantillon F5.

Au regard de ces résultats (Figure 4.52), l'hypothèse d'une cristallisation sous contrainte de la cellulose des fibres végétales ne peut pas être confirmée par nos travaux. Toutefois, les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures de la Série 2 ont été conduites pourraient être défavorables à une cristallisation de la cellulose paracristalline. Comme nous l'avons évoqué

dans le Chapitre 1, certains travaux [210] de la littérature montrent que la cellulose amorphe peut se cristalliser à température ambiante lorsque la teneur en eau atteint des valeurs de l'ordre 8 % en raison notamment de la chute de la température de transition vitreuse provoquée par l'hydratation (phénomène de plastification de la transition vitreuse). Or, les mesures de diffraction aux rayons X de la Série 2 ont été réalisées sous vide primaire – pression très inférieure à la pression atmosphérique –, ce qui a pour effet d'affecter la teneur en eau de l'échantillon. Les conditions environnementales qui pourraient favoriser l'apparition d'une cristallisation de la cellulose paracristalline du lin ne seraient donc pas totalement réunies. Dans la suite de nos travaux, nous préconisons la réalisation de mesures de diffraction en environnement contrôlé pour définitivement lever le doute sur l'hypothèse d'une cristallisation induite des fibres végétales sous l'effet du chargement mécanique.

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre consacré à la caractérisation de l'ultrastructure du lin par diffraction des rayons X, nous avons apporté, notamment à travers l'analyse combinée, des premières informations permettant d'approfondir la structure, la microstructure, et la texture de la fibre de lin.

En effet, le modèle biphasique utilisé pour initialement traduire la semi-cristallinité bien connue du lin a mis en évidence l'existence d'une phase paracristalline qui serait une phase de transition entre une phase amorphe et une phase cristalline.

Comme conclusions de l'analyse de texture que nous avons proposée dans cette partie, nous pouvons dire que la fibre de lin possède une texture de fibre  $\langle 001 \rangle$  avec des microfibrilles de la phase cristalline inclinées par rapport à l'axe de l'échantillon d'un AMF qui varie essentiellement entre 0 et 20°, et non suivant un angle unique. Ceci est un avantage de l'analyse combinée qui permet de déterminer une distribution de l'AMF, rendant possible l'étude des hétérogénéités de la texture du lin. Dans l'épaisseur de la paroi, la distribution d'orientation des cristallites est décroissante; elle décroît lorsque l'AMF augmente. L'analyse de cette distribution d'orientation nous a permis d'accéder à la distribution volumique des AMF dans le lin pour vingt-et-une mesures différentes.

En plus de l'évolution radiale, l'évolution longitudinale de l'AMF et de l'index de texture montre qu'il est difficile d'attribuer un AMF et une *OD* uniques pour un faisceau de fibres. Concernant l'AMF, [167] ont montré que cette dernière conclusion est aussi valable pour les fibres unitaires. Les différences radiales et longitudinales d'AMF, ou de force de texture, pour-

raient être liées aux conditions de croissance des plantes, car la saison et les taux de croissance influencent également l'AMF chez les végétaux [29]. Cette organisation spatiale des microfibrilles marquée par une large distribution de l'inclinaison des microfibrilles dans la paroi cellulaire est un paramètre important à prendre en compte pour expliquer l'anisotropie des propriétés mécaniques des fibres végétales comme le lin. Pour aller plus loin, il est envisagé dans la suite de ce travail de thèse d'appliquer la technique d'analyse combinée présentée ici pour l'étude de fibres unitaires de lin.

L'analyse de la microstructure a montré que les microfibrilles de cellulose possèdent une forme ellipsoïdale allongée dans le sens de l'axe  $\vec{c}$  de la maille cristalline, et donc dans la direction de la texture de fibre. Nous obtenons des largeurs de cristallites de l'ordre de 15 nm alors que la longueur des cristallites est d'environ 23 nm.

La combinaison d'essais de traction et de mesures de diffraction aux rayons X a permis de suivre l'évolution de la texture et de la microstructure de trois échantillons. Nous avons observé, sous traction, une évolution significative de la texture de deux échantillons. Pour ces échantillons, l'AMF diminue de manière conséquente avec l'augmentation de la déformation, confirmant par conséquent la réorientation des microfibrilles de cellulose sur l'axe de l'échantillon et induisant logiquement un renforcement des orientations préférentielles des cristallites. Néanmoins, cette évolution de la texture semble être importante pour des déformations inférieures à 0,6 % et relativement faible ou atténuée pour des déformations supérieures. À l'inverse de ces deux échantillons, le troisième échantillon observé jusqu'à 0,6 % de déformation est caractérisé par une évolution plutôt faible de la texture.

L'étude de l'évolution des dimensions des cristallites n'a pas permis de dégager une corrélation claire entre la déformation et les dimensions des cristallites. Concernant la cristallinité, elle reste constante et dans les limites de l'erreur de calcul, écartant l'hypothèse d'une cristallisation sous contrainte de la cellulose paracristalline.

Cependant, malgré nos conclusions, il nous paraît important de dire que les résultats obtenus dans le présent travail ne concernent que les échantillons spécifiques étudiés. Des écarts par rapport aux conclusions obtenues peuvent se produire en raison des conditions dans lesquelles les expériences sont réalisées, le choix du type d'affinement, du modèle biphasique, et du type de texture considérés. De plus, des efforts doivent être entrepris pour améliorer la connaissance de la structure de la cellulose paracristalline. Cela améliorerait la précision du modèle biphasique.

Dans le prochain chapitre, les résultats obtenus par l'utilisation de l'analyse combinée sur les mesures de diffraction aux rayons X seront utilisés pour proposer un scénario qui pourrait être à la base du comportement mécanique non-linéaire des fibres de lin.

## **Chapitre 5**

# **Réflexions sur le comportement non-linéaire des fibres de lin**

### **5.1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est d'établir un lien entre les résultats obtenus par diffraction des rayons X et le comportement mécanique non-linéaire du lin, en particulier, et des fibres végétales libériennes, en général. Nous allons nous appuyer sur les résultats de la présente thèse mais aussi sur certains travaux de la littérature.

### **5.2 Principaux résultats sur l'évolution de l'ultrastructure**

Nous rappelons dans le Tableau 5.1 les principales conclusions tirées de l'analyse de l'évolution de l'ultrastructure des faisceaux de fibres de lin sous traction.

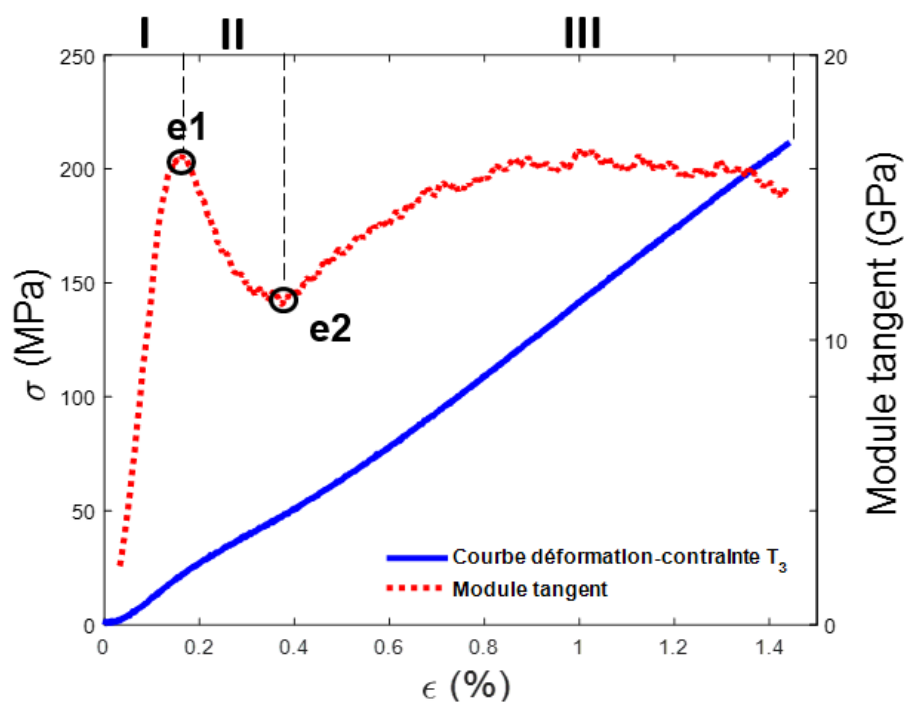
### **5.3 Proposition d'un scénario pour expliquer le comportement non-linéaire des fibres végétales**

En l'absence de courbes de traction liées à nos mesures de diffraction réalisées sur des échantillons déformés, une corrélation directe entre les résultats de l'analyse combinée et l'allure des courbes de traction est impossible. Néanmoins, il n'est pas aberrant de supposer que l'évolution non-linéaire de la texture de la cellulose des échantillons F4 et F7 pourrait être reliée au com-

TAB. 5.1 – Synthèse de l'analyse de l'évolution de l'ultrastructure des faisceaux de fibres de lin par DRX.

Éch.	Déf.	Observations
F4, F7	< 1,2 %	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Réorientation des microfibrilles : augmentation de la proportion volumique de microfibrilles dans les intervalles <math>[0^\circ, 5^\circ]</math> et <math>[5^\circ, 10^\circ]</math>, mais diminution de la proportion volumique dans l'intervalle <math>[10^\circ, 15^\circ]</math>.</li> <li>– Diminution importante de l'AMF entre 0 et 0,6 % de déformation, puis stabilisation ou légère atténuation au-delà. En conséquence, il y a une diminution non-linéaire de l'AMF.</li> <li>– Augmentation globale de la force de texture dans la phase cristalline en deux phases : une augmentation brusque suite à la chute initiale de l'AMF et, ensuite, faible évolution au-delà de 0,5 à 0,6 % de déformation.</li> <li>– La force de texture augmente aussi dans la phase paracristalline avec la même allure.</li> </ul>
F5	< 0,6 %	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Faible variation de l'AMF entre 0 et 0,6 % comparativement aux échantillons F4 et F7.</li> <li>– Faible variation de la force de texture entre 0 et 0,6 %.</li> </ul>

portement mécanique non-linéaire – courbe de type  $T_3$  notamment (voir Figure 5.1) – puisque

FIG. 5.1 – Évolution simultanée de la contrainte et du module tangent pour une courbe de type  $T_3$ .

la cellulose est de loin le matériau le plus rigide de la fibre de lin. En effet, nous avons révélé

que pour ces deux échantillons, au-delà de 0,6 % de déformation, les variations d'AMF ou de la force de texture sont plus faibles ou atténuées, par rapport au début de l'essai. Cette information pourrait être corrélée avec les conclusions du Chapitre 3 où nous avons montré qu'au-delà de la moitié de la déformation finale, il n'y a plus de non-linéarité visible sur les courbes de traction des faisceaux de fibres de type  $T_3$  (Figure 3.3 et Figure 3.4), suggérant que les phénomènes initiant la rigidification finale se déroulent très tôt durant l'essai de traction.

Ainsi, les variations de l'AMF et de la force de texture seraient corrélées aux variations de rigidité de l'échantillon. Plusieurs travaux [34, 104, 193, 218] ont montré que la réorientation des microfibrilles sur l'axe de l'échantillon augmente la rigidité des fibres végétales.

En considérant ce rapprochement entre les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X (échantillons F4 et F7) et l'analyse des courbes de type  $T_3$  (Figure 5.1) effectuée dans le chapitre 3, d'une part, et d'autres travaux [193, 230] sur le comportement non-linéaire des fibres végétales, notamment le lin et le chanvre, d'autre part, nous proposons un scénario pour expliquer le comportement mécanique non-linéaire des fibres de lin.

La diffraction des rayons X caractérisant l'ultrastructure, et le comportement non-linéaire étant commun aux fibres unitaires et aux faisceaux de fibres, le scénario proposé ici est aussi valable pour la fibre unitaire. Il n'est pas exclu que les non-linéarités observées à l'échelle des faisceaux de fibres peuvent être renforcées ou modifiées par des phénomènes liés à leur morphologie particulière tels que le développement de cisaillement et ou d'une déformation élastoplastique à l'interface entre fibres unitaires [99].

Ce scénario, basé sur nos observations expérimentales (diffraction des rayons X et essais de traction) et de précédentes hypothèses issues de la littérature [193, 230], est une proposition qui peut être sujette à des discussions scientifiques. Nous avons tenu à relier le comportement mécanique et l'évolution de l'ultrastructure afin d'apporter des éléments de réflexion sur le comportement non-linéaire des fibres végétales, qui reste un problème complexe et non résolu dans la communauté scientifique.

#### – Zone I

Dans la zone I (zone I, Figure 5.1), l'application d'une charge de traction provoque une forte réorientation des microfibrilles de cellulose sur l'axe de l'échantillon, facilitée notamment par la forme ellipsoïdale allongée des cristallites. L'hélicoïde formée par les microfibrilles devrait donc subir une elongation-rotation sous l'action de la charge de traction. En conséquence de cette diminution globale de l'AMF, l'orientation préférentielle des microfibrilles devient plus fine, d'où l'augmentation de la force de texture dès le début de l'essai. En parallèle, et dans une

moindre mesure, l'ordre d'agencement des chaînes de cellulose paracristalline s'élève. Le module tangent augmente en conséquence. Les polymères non cellulosiques amorphes se déforment de manière élastique.

#### – Transition I–II

Au fur et à mesure que la déformation et la contrainte augmentent et que les événements décrits précédemment se déroulent, il y a l'apparition d'une contrainte de cisaillement dans la paroi cellulaire, provoquée par la charge de traction. Le cisaillement provoque l'écoulement visqueux des polymères amorphes, surtout pour des vitesses de déformation faible.

#### – Zone II

La seconde zone est marquée par une baisse du module tangent (zone II, Figure 5.1). Au point  $e_1$ , la contrainte de cisaillement atteint un seuil et déclenche la rupture des liaisons hydrogènes entre les polymères non-cellulosiques structurants et les microfibrilles (Figure 1.15). La rupture des liaisons favorisée aussi par les mouvements des microfibrilles servirait ainsi à expliquer la baisse temporaire du module tangent, dans la zone II. L'occurrence de cette rupture est liée à la rigidité des polymères structurants, qui dépend fortement du couple température-hygrométrie. Les microfibrilles se redressent toujours, mais l'évolution de la force de la texture est alors moindre.

#### – Transition II–III

La réorientation des microfibrilles commence à se stabiliser pour plusieurs raisons. Les simulations de [230] ont montré que l'espace disponible pour les microfibrilles (qui dépend de la taille du lumen de la fibre unitaire) et la résistance de la matrice de polymères non-cellulosiques peuvent, lorsque la déformation augmente, contraindre le déroulement total de l'hélicoïde des microfibrilles (Figure 5.2). Le rôle joué par le lumen durant cette phase montrerait alors l'intrication complexe entre la morphologie des fibres et leur ultrastructure. La limitation du mouvement des microfibrilles favorise la reformation sous chargement des liaisons hydrogènes entre les microfibrilles et les polymères structurants. Ce phénomène connu sous le nom de *stick-slip* [131] est comparable à une plasticité de type Velcro.

#### – Zone III

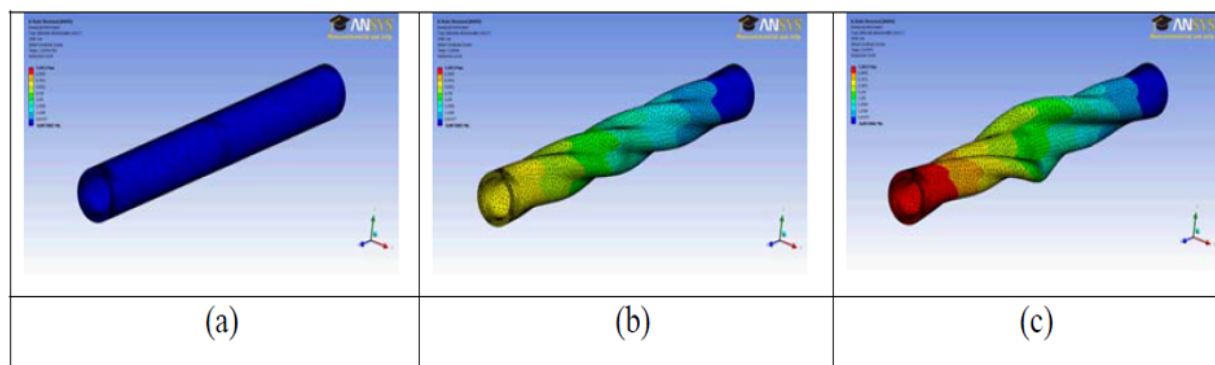


FIG. 5.2 – Modélisations numériques : a) de la fibre unitaire de lin non déformé, b) de la fibre lorsqu'un déplacement de 0,5 % est appliqué c) de la fibre lorsqu'un déplacement de 1 % est appliqué [230].

De la reformation des liaisons entre microfibrilles et polymères structurants et la stabilisation de l'évolution de la texture, émerge une nouvelle structure stable entre les microfibrilles et les autres composants de la paroi cellulaire au point  $e_2$  (Figure 5.1), d'où une évolution quasi-linéaire du module tangent dans les instants précédents la rupture de l'échantillon. Durant cette dernière phase, il est bien possible d'assister à l'évolution de la texture dans les zones de défauts où l'AMF est plus élevé.

En général donc, la réorientation des microfibrilles sur l'axe de traction conjuguée à l'augmentation de la force de texture renforce l'anisotropie dans la direction longitudinale de l'échantillon, et explique ainsi l'évolution du module tangent entre le début et la fin de l'essai.

À l'inverse des échantillons F4 et F7, la faible évolution sous traction de la distribution de l'AMF de l'échantillon F5 pourrait être liée à un comportement plutôt linéaire de type  $T_1$ . D'après les hypothèses évoquées pour expliquer l'existence du point  $e_1$  (Figure 5.1), la non réorientation des microfibrilles dès le début de la traction rendrait plus difficile la rupture des liaisons avec les polymères structurants. De plus, si l'AMF ne diminue pas significativement comme observé sur l'échantillon F5, une augmentation significative du module tangent à la fin de l'essai est peu probable. Ces raisons seraient à l'origine de la linéarité de la courbe déformation-contrainte pour les échantillons de type  $T_1$ . En dehors du fait que pour cet échantillon, il y a initialement, – par rapport aux échantillons F4 et F7 – une proportion plus élevée de microfibrilles dont l'AMF est compris entre 0 et  $5^\circ$ , pour expliquer la faible réorientation des microfibrilles, on peut évoquer le manque d'espace dû à une taille élevée du lumen où à la rigidité des polymères structurants. Selon les modélisations de [230], l'augmentation du module d'élasticité des hémicelluloses conduit à l'obtention de courbes contrainte-déformation li-



néaires. Une explication avancée par l'auteur serait que les polymères structurants possédant un module d'élasticité élevé opposeraient plus de résistance à la réorientation des microfibrilles. À l'inverse, si le module d'élasticité des hémicelluloses est faible, le modèle conduit à des courbes contrainte-déformation non-linéaires (Figure 5.3). Sachant que le module des hémicelluloses qui

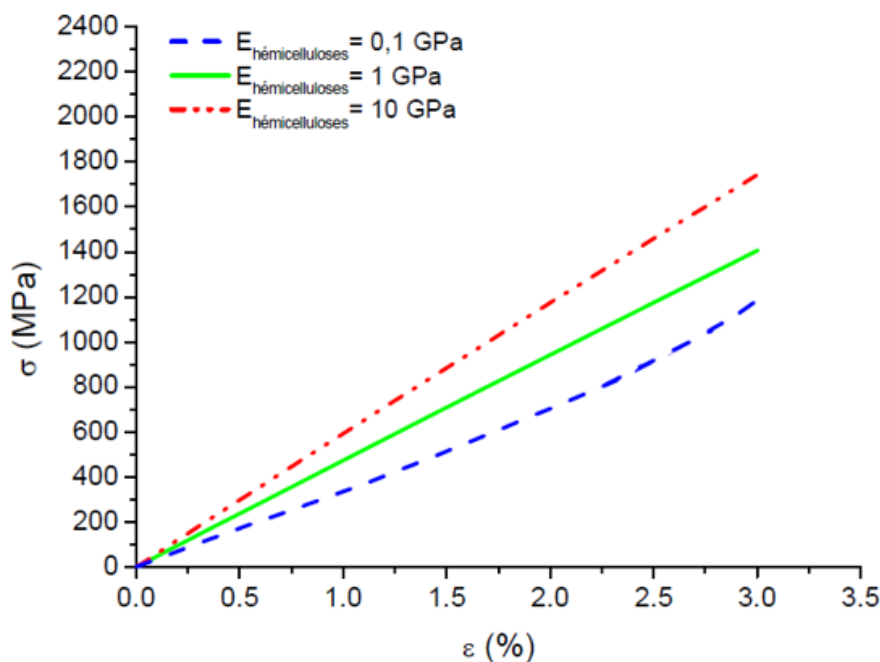


FIG. 5.3 – Influence du module d'élasticité des hémicelluloses sur les propriétés mécaniques de la fibre unitaire du lin [230].

composent majoritairement les polymères structurants dépend fortement de la teneur en eau, le rôle joué par l'hygrométrie nécessiterait des études plus approfondies. L'analyse combinée qui a révélé son efficacité à traduire les évolutions de l'ultrastructure du lin pourrait être appliquée à des essais de traction *in situ* avec des échantillons possédant des teneurs en eau différentes.

## 5.4 Conclusion

Sur la base des résultats de la caractérisation de l'ultrastructure du lin par diffraction des rayons X et d'autres travaux issus de la littérature, nous avons proposé un scénario pour expliquer le comportement mécanique non-linéaire des fibres de lin.

Les scénarios que nous avons proposés sont essentiellement basés sur l'ultrastructure et, dans une moindre mesure, sur la morphologie des fibres unitaires. Une interaction plus complexe entre

ces deux paramètres mais aussi avec la composition biochimique est sans doute à élucider afin d'avoir une compréhension plus complète du comportement mécanique non-linéaire du lin et des fibres végétales en général. Par exemple, l'analyse biochimique de l'ultrastructure de faisceaux de fibres de chanvre a montré que les modifications de la composition de la paroi cellulaire, en particulier celles de la pectine (majoritaire dans les lamelles mitoyennes), entraînent des changements dans le comportement non-linéaire des faisceaux de fibres de chanvre sous une charge de traction [99].

L'organisation hiérarchique, depuis l'ultrastructure de la fibre unitaire jusqu'aux lamelles mitoyennes des faisceaux de fibres, complique les démarches multiparamétriques (ultrastructure, morphologie et composition biochimique) en faisant intervenir plusieurs mécanismes complexes. Ces dernières années, l'utilisation de modèles numériques [230, 194, 191, 75, 76, 237] de plus en plus performants résout dans une certaine mesure cette difficulté en permettant de focaliser l'attention sur certains paramètres et aussi d'identifier les paramètres dont les variations produisent le plus d'effet sur les résultats de la modélisation. Des modélisations multi-échelles prenant en compte l'hétérogénéité radiale et longitudinale de l'AMF et de la force de texture, la phase paracrystalline et, si possible, la forme des microfibrilles, permettraient d'approfondir le rôle joué par ces paramètres dans le comportement non-linéaire à la fois des fibres unitaires et des faisceaux de fibres. Une telle étude est d'une importance cruciale car, il est nécessaire de savoir lequel du comportement en traction de la fibre unitaire ou des faisceaux de fibres (ou une combinaison des deux) influence le plus le comportement mécanique des composites biosourcés. Dans cette optique, il serait aussi judicieux d'appliquer l'analyse combinée à des mesures de diffraction réalisées sur des fibres unitaires.



## Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés dans cette thèse avaient un double objectif. D'une part, il s'agissait de caractériser la morphologie des faisceaux de fibres de lin et leur comportement mécanique, afin de ressortir l'influence que peuvent avoir les particularités morphologiques sur le comportement mécanique notamment en traction. D'autre part, il était question d'analyser l'ultrastructure du lin par diffraction des rayons X, afin d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement non-linéaire en traction, non seulement à l'échelle du faisceau de fibres de lin, mais aussi à l'échelle de la fibre unitaire. La cellulose étant l'un des principaux éléments de l'organisation hiérarchique de l'ultrastructure du lin, les détails de son organisation accessibles par diffraction des rayons X permettraient d'approfondir la réflexion sur le rôle joué par l'ultrastructure dans l'expression du comportement non-linéaire des fibres de lin.

Afin d'atteindre ces objectifs, différents moyens expérimentaux et différentes méthodologies de travail ont été adoptés. Ainsi, pour réaliser l'analyse morphologique, la diffraction de Fraunhofer a été couplée au traitement statistique des données recueillies alors que le comportement mécanique a été caractérisé en premier lieu par des essais de traction sur faisceaux de fibres. Par ailleurs, le comportement mécanique différé des faisceaux de fibres a été aussi étudié par la conduite d'essais de relaxation. En ce qui concerne l'ultrastructure, les mesures de diffraction aux rayons X ont été traitées par la technique d'analyse combinée structure/microstructure/texture via l'affinement de Rietveld, en utilisant le logiciel MAUD. Les principales conclusions ainsi obtenues sont synthétisées dans les lignes suivantes.

L'étude morphologique, réalisée au Chapitre 2, a mis en évidence la non-circularité de la section transversale des faisceaux de fibres de lin. En considérant donc un modèle elliptique pour définir la forme de la section transversale, l'analyse morphologique a révélé une forte hétérogénéité longitudinale de la section transversale des faisceaux de fibres de lin, conduisant par extension à une grande variabilité de la morphologie d'un échantillon à un autre. Il a été aussi montré que globalement, par rapport au modèle elliptique, considérer la section transversale comme circulaire surestime l'aire de la section transversale des faisceaux de fibres. De plus,

l'utilisation de moyens optiques a confirmé que l'orientation spatiale de la section transversale pouvait varier le long des échantillons conduisant au vrillage de certains faisceaux de fibres.

Dans le Chapitre 3, nous avons étudié le comportement mécanique en traction et en relaxation des faisceaux de fibres de lin. En traction, trois types de comportements ont été observés avec une forte proportion de comportements non-linéaires, notamment le comportement non-linéaire majoritaire de type  $T_3$ . Les liens entre le comportement mécanique en traction et la morphologie ont été investigués par des essais de traction filmés. Le couplage traction-torsion suggéré par le vrillage de certains faisceaux de fibres et révélé par l'analyse morphologique a été ainsi confirmé. Néanmoins, il convient de préciser que la majorité des échantillons subissent une traction pure du début de l'essai jusqu'à la rupture finale. Aussi, sur les images des essais de traction filmés, des décohésions de fibres unitaires le long du faisceau de fibres ont été constatées, rendant ainsi compte du comportement des fibres unitaires d'un faisceau de fibres de lin durant un essai de traction. Toutes ces observations poussent à conclure que le comportement d'un faisceau de fibres de lin durant un essai de traction est hautement influencé par sa morphologie initiale : degré de vrillage, état des lamelles mitoyennes entre fibres unitaires, etc.

Par la suite, dans cette partie de la thèse consacrée à l'étude du comportement mécanique, le calcul des propriétés mécaniques en traction des faisceaux de fibres a montré une variabilité importante de la contrainte à rupture, du module apparent et, dans une moindre mesure, de la déformation à rupture. L'étude des corrélations entre les propriétés mécaniques et les paramètres morphologiques indique une dépendance marquée de la contrainte à rupture et du module apparent des faisceaux de fibres à l'égard de la section et de la longueur de jauge.

Les essais de relaxation réalisés sur les faisceaux de fibres ont révélé, qu'après l'application d'une déformation considérée comme instantanée, la contrainte chute, essentiellement dès les premiers instants de la relaxation. Plus précisément, les différentes durées de relaxation testées et l'analyse du taux de relaxation révèlent qu'au-delà de 15 min d'essai, la diminution de la contrainte de relaxation est très atténuée. La modélisation de la fonction de relaxation par le modèle de Maxwell généralisé suggère que la viscoélasticité du lin peut prioritairement être reliée aux composants amorphes de son ultrastructure, avec une forte influence des polymères amorphes non-cellulosiques tels que les hémicelluloses et les pectines, auxquelles ont été attribuées les plus faibles temps de relaxation. La complexité de la modélisation pourra toutefois être améliorée pour une meilleure prise en compte de l'hétérogénéité de l'ultrastructure des fibres de lin.

Au Chapitre 4, le traitement par l'analyse combinée des premières mesures de diffraction aux rayons X réalisées sur des faisceaux de fibres de lin non déformés a permis d'apporter des

éléments de compréhension sur la structure, la microstructure, et la texture de la fibre de lin. Le modèle biphasique utilisé pour prendre en compte la semi-cristallinité de la cellulose, suggère l'existence dans l'ultrastructure du lin d'une cellulose paracristalline qui présenterait un degré d'ordre intermédiaire entre une cellulose amorphe et une cellulose cristalline. L'existence de cette phase paracristalline montrerait la complexité de l'organisation de la cellulose dans le lin en particulier, et dans les fibres végétales en général. Des efforts restent cependant à consentir pour approfondir la connaissance de la structure de la phase paracristalline. Concernant la microstructure, il ressort de nos résultats que les cristallites de cellulose possèdent une forme ellipsoïdale allongée dans le sens de l'axe  $\vec{c}$  de la maille cristalline qui définit leur orientation préférentielle. L'analyse de la texture de fibre où les microfibrilles de la phase cristalline sont inclinées par rapport à l'axe de l'échantillon a permis de remonter à la distribution de l'AMF dans la paroi cellulaire. Ainsi, les histogrammes de répartition que nous avons proposés indiquent que l'AMF varie majoritairement entre 0 et 20° environ avec un maximum de microfibrilles dont l'orientation est comprise dans l'intervalle  $[5^\circ, 10^\circ]$ .

L'évolution de l'ultrastructure a ensuite été évaluée grâce à des mesures de diffraction réalisées sur trois échantillons sollicités en traction. Pour deux de ces échantillons, une évolution significative de la texture a été constatée durant les essais de traction. En effet, l'analyse des histogrammes montre une diminution globale de l'AMF lorsque la déformation de l'échantillon augmente. Cette diminution indique que les microfibrilles de cellulose se réorientent dans l'axe de l'échantillon sous l'effet de la force de traction. D'après nos résultats, cette réorientation se déroule en deux phases : une première phase entre 0 et 0,6 % de déformation, qui correspond à la chute de l'AMF lorsqu'un chargement mécanique est appliqué, et une deuxième phase au-delà de 0,6 % durant lequel la variation de l'AMF est plus atténuée. Pour le troisième échantillon, en revanche, il n'a été constaté qu'une faible diminution de l'AMF sous traction. Ces différences de comportement de la texture des échantillons sous traction, révélées par l'analyse combinée, montrent ainsi que d'un échantillon à un autre, ou d'une zone de l'échantillon à une autre, les mécanismes se déroulant dans l'ultrastructure du lin sous traction peuvent ne pas être identiques, ce qui pourrait être à l'origine de la différence de comportement macroscopique observée dans le Chapitre 3.

Enfin, dans le Chapitre 5, les informations obtenues sur l'ultrastructure des fibres de lin ont été synthétisées avec des travaux existant déjà dans la littérature, afin de proposer un scénario des divers mécanismes qui pourraient contribuer au comportement mécanique non-linéaire en traction à la fois des faisceaux de fibres de lin et des fibres unitaires. Ce scénario est essentiellement basé sur le couplage entre les effets de la morphologie des fibres unitaires, la réorientation non-

linéaire des microfibrilles, la forme allongée des cristallites de cellulose, et une hypothèse de stick-slip déjà avancée dans la littérature. Toutefois, il est primordial de rappeler que ce scénario reste perfectible sur la base d'analyse plus approfondie de la morphologie et de l'ultrastructure des fibres de lin.

Les résultats obtenus dans cette thèse ouvrent des perspectives pour des travaux futurs :

- Automatiser les mesures des paramètres morphologiques pour affiner la caractérisation de la géométrie du faisceau de fibres. Il s'agira notamment d'augmenter, d'une part, le nombre de points par section transversale pour une détermination plus précise de la forme des faisceaux de fibres et, d'autre part, le nombre de mesures longitudinales pour une meilleure caractérisation des vrillages et des hétérogénéités.
- Utiliser des techniques de corrélation d'images pour étudier plus précisément la déformation sous traction des faisceaux de fibres de lin. Cela permettrait d'étudier, d'une part, l'existence d'un champ de déformation hétérogène que suggère la forte variabilité de la section transversale et, d'autre part, le comportement de la lamelle mitoyenne durant la traction.
- Appliquer l'analyse combinée présentée ici sur des fibres unitaires de lin, si possible en environnement contrôlé, afin de vérifier l'influence de la teneur en eau sur l'évolution sous traction de l'ultrastructure du lin. Il serait aussi judicieux d'utiliser des montages expérimentaux qui permettent des mesures simultanées des efforts et des déformations pendant les mesures de diffractions aux rayons X. Cette démarche permettra d'affiner la corrélation entre les variations de l'ultrastructure et le comportement non-linéaire.
- Introduire la distribution de l'AMF dans les modèles numériques afin de mieux prendre en compte l'influence de l'orientation préférentielle des microfibrilles de cellulose sur la prédiction du comportement mécanique des fibres de lin.

## Bibliographie

- [1] M Abdelmouleh, S Boufi, M N Belgacem, and A Dufresne. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. *Compos Sci Technol*, 67(7-8):1627–1639, 2007.
- [2] U P Agarwal. Raman Spectroscopic Characterization of Wood and Pulp Fibers. *Characterization of Lignocellulosic Materials*, (March 2009):17–35, 2009.
- [3] S Ahmed and C A Ulven. Dynamic in-situ observation on the failure mechanism of flax fiber through scanning electron microscopy. *Fibers*, 6(1), 2018.
- [4] P Ahvenainen, I Kontro, and K Svedström. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*, 23(2):1073–1086, 2016.
- [5] D E Akin, W H Morrison, G R Gamble, L L Rigsby, G Henriksson, and K-E L Eriksson. Effect of Retting Enzymes on the Structure and Composition of Flax Cell Walls. *Textile Research Journal*, 67(4):279–287, 1997.
- [6] P Albersheim. The primary cell wall. In J Bonner and J E Varner, editors, *Plant biochemistry*, pages 225–274. Academic Press, 1976.
- [7] A Amiri, C A Ulven, and S Huo. Effect of chemical treatment of flax fiber and resin manipulation on service life of their Composites using time-temperature superposition. *Polymers*, 7(10):1965–1978, 2015.
- [8] C Andème-Onzighi, R Girault, I His, C Morvan, and A Driouich. Immunocytochemical characterization of early-developing flax fiber cell walls. *Protoplasma*, 213:235–245, 2000.
- [9] J Andersons, E Poriķe, and E Spārniņš. The effect of mechanical defects on the strength distribution of elementary flax fibres. *Compos Sci Technol*, 69:2152–2157, 2009.
- [10] S Andersson. A Study of the Nanostructure of the Cell Wall of the Tracheids of Conifer Xylem by X-Ray Scattering. Report serie in Physics, Helsinki, Finland, 2006.



- [11] S Andersson, R Serimaa, T Paakkari, P Saranpää, and E Pesonen. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*). *Journal of Wood Science*, 49(6):531–537, 2003.
- [12] J Z Antoniow, J-E Maigret, M Chirtoc, J Beaugrand, and P Dole. Mise en évidence par micro-analyse thermique à balayage (SThM) de gradients de température de transitions vitreuses dans les parois lignocellulosiques. In F Bataille and G Flamant, editors, *Actes du congrès SFT*, pages 77–82, Perpignan, France, May 2011.
- [13] H J Arnott. Studies of calcification in plants. In H Fleisch, H J J Blackwood, and M Owen, editors, *Third European Symposium on Calcified Tissues*, pages 152–157, Berlin, 1966. Springer-Verlag.
- [14] M Aslan, G Chinga-Carrasco, B F Sørensen, and B Madsen. Strength variability of single flax fibres. *J Mat Sci*, 46(19):6344–6354, 2011.
- [15] 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*, 2(3):672–680, 2001.
- [16] O M Astley and A M Donald. The tensile deformation of flax fibres as studied by X-ray scattering. *J Mat Sci*, 38(1):165–171, 2003.
- [17] R H Atalla and D L VanderHart. The role of solid state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 15(1):1–19, 1999.
- [18] C Baley. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Compos Part A-Appl S*, 33:939–948, 2002.
- [19] C Baley. *Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin*. Thèse d'habilitation à diriger des recherches, Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2003.
- [20] C Baley. *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, 2013.
- [21] C Baley. *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, 2020.
- [22] C Baley, M Gomina, J Breard, A Bourmaud, and P Davies. Variability of mechanical properties of flax fibres for composite reinforcement. A review. *Ind. Crop. Prod.*, 145(September 2019):111984, 2020.
- [23] C Baley, C Goudenhoft, M Gibaud, and A Bourmaud. Flax stems: From a specific architecture to an instructive model for bioinspired composite structures. *Bioinspiration and Biomimetics*, 13(2):026007, 2018.

- [24] C Baley, A Le Duigou, A Bourmaud, and P Davies. Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Compos Part A-Appl S*, 43:1226–1233, 2012.
- [25] C Baley, C Morvan, and Y Grohens. Influence of the absorbed water on the tensile strength of flax fibers. *Macromolecular Symposia*, 222:195–202, 2005.
- [26] A Barbulée. *Compréhension des effets du défibrage sur la morphologie, les propriétés et le comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin : étude d'un composite dérivé lin/époxyde*. Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 2015.
- [27] A Barbulée and M Gomina. Variability of the mechanical properties among flax fiber bundles and strands. *Procedia Engineering*, 200:487–493, 2017.
- [28] A Barbulée, J-P Jernot, J Breard, and M Gomina. Damage to flax fibre slivers under monotonic uniaxial tensile loading. *Compos Part A-Appl S*, 64:107–114, 2014.
- [29] J R Barnett and V A Bonham. Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 79(2):461–472, 2004.
- [30] S K Batra and M Lewin. Other long vegetable fibers: abaca, banana, sisal, henequen, flax, ramie, hemp, sunn, and coir. In *Handbook of Fiber Chemistry*, volume 16 of *International Fiber Science and Technology*, pages 453–520. 3e edition, 2007.
- [31] H Batzer and U T Kreibich. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides. *Polymer Bulletin*, 5(11-12):585–590, 1981.
- [32] T Baudin, D Chateigner, C Esling, L Lutterotti, and M Morales. Analyse des textures cristallographiques et des microstructures. *Reflats de la physique*, (44-45):80–85, 2015.
- [33] E A Bayer, H Chanzy, R Lamed, and Y Shoham. Cellulose, cellulases and cellulosomes. *Current Opinion in Structural Biology*, 8(5):548–557, 1998.
- [34] A Bergander and L Salmén. Cell wall properties and their effects on the mechanical properties of fibers. *J Mat Sci*, 37(1):151–156, 2002.
- [35] L Berreur, B De Maillard, and S Nösperger. L'industrie française des matériaux composites. Technical report, 2002.
- [36] A Berthereau and É Dallies. Fibres de verre de renforcement, January 2008.
- [37] A K Bledzki and J Gassan. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci*, 24:221–274, 1999.
- [38] H L Bos. *The Potential of Flax Fibres as Reinforcement for Composite Materials*. PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands, 2004.

- [39] H L Bos and A M Donald. In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres. *J Mater Sci*, 34:3029–3034, 1999.
- [40] V Bossuyt. *Étude la structure et des propriétés mécaniques de la fibre de lin*. Thèse de doctorat en Sciences physiques, Université de Lille, Lille, France, 1941.
- [41] A Bourmaud and C Baley. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6):1034–1045, 2007.
- [42] A Bourmaud and C Baley. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. *Polymer Degradation and Stability*, 94(3):297–305, 2009.
- [43] A Bourmaud, J Beaugrand, D U Shah, V Placet, and C Baley. Towards the design of high-performance plant fibre composites. *Progress in Materials Science*, 97(May):347–408, 2018.
- [44] 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. Crop. Prod.*, 66(1):27–37, 2015.
- [45] A Bourmaud, C Morvan, and C Baley. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. *Ind. Crop. Prod.*, 32:662–667, 2010.
- [46] 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.*, 44:343–351, 2013.
- [47] A Bourmaud, D Siniscalco, L Foucat, C Goudenhoft, X Falourd, B Pontoire, O Arnould, J Beaugrand, and C Baley. Evolution of flax cell wall ultrastructure and mechanical properties during the retting step. *Carbohydr. Polym.*, 206(May 2018):48–56, 2019.
- [48] B G Bowes. *A color atlas of plant structure*. Iowa State University Press, 1996.
- [49] C T Brett and K W Waldron. *Physiology and biochemistry of plant cell walls*. Topics in Plant Physiology. Springer, Dordrecht, 2 edition, 1996.
- [50] L Bu, M E Himmel, and M F Crowley. The molecular origins of twist in cellulose I-beta. *Carbohydr. Polym.*, 125:146–152, 2015.
- [51] I Burgert. Exploring the micromechanical design of plant cell walls. *American Journal of Botany*, 93(10):1391–1401, 2006.

- [52] I Burgert, K Frühmann, J Keckes, P Fratzl, and S Stanzl-Tschegg. Properties of chemically and mechanically isolated fibres of spruce (*Picea abies* [L.] Karst.). Part 2: Twisting phenomena. *Holzforschung*, 59(2):247–251, 2005.
- [53] F Busnel. *Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin : influence des traitements chimiques sur la liaison interfaciale fibre-matrice*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2006.
- [54] F Capel, T Nicolai, D Durand, P Boulenger, and V Langendorff. Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin. *Food Hydrocolloids*, 20(6):901–907, 2006.
- [55] N C Carpita and D M Gibeaut. Structural models of primary cell walls in flowering plants : Consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. *Plant Journal*, 3(1):1–30, 1993.
- [56] I D Cave. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood Part 1. The condition for reflection X-ray diffraction by materials with fibre type symmetry. *Wood Science and Technology*, 31(3):143–152, 1997.
- [57] I D Cave. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood: Part 2. The diffraction diagram X-ray diffraction by materials with fibre type symmetry. *Wood Science and Technology*, 31(4):225–234, 1997.
- [58] K Charlet. *Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques*. Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, Caen, France, 2008.
- [59] 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 S*, 38:1912–1921, 2007.
- [60] K Charlet, B Gaillard-Martinie, and A Béakou. Comportement mécanique et modélisation numérique de la lamelle mitoyenne de lin. *Annales de Chimie : Science des Matériaux*, 37(2-4):341–350, 2012.
- [61] K Charlet, J-P Jernot, J Bréard, and M Gomina. Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres. *Ind. Crop. Prod.*, 32:220–224, 2010.
- [62] K Charlet, J-P Jernot, S Eve, M Gomina, and J Bréard. Multi-scale morphological characterisation of flax : From the stem to the fibrils. *Carbohydr. Polym.*, 82(1):54–61, 2010.
- [63] D Chateigner. *Combined analysis*. Willey, 2010.

- [64] D Chateigner, L Lutterotti, and M Morales. Quantitative texture analysis and combined analysis. In C J Gilmore, J A Kaduk, and H Schenk, editors, *Powder diffraction*, volume H of *International Tables for Crystallography*, pages 555–580. 2019.
- [65] O Cissé. *Caractérisation du comportement hygro-mécanique des fibres libériennes élémentaires issues du chanvre*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, 2014.
- [66] B Clair, A Déjardin, G Pilate, and T Alméras. Is the G-layer a tertiary cell wall? *Frontiers in Plant Science*, 9(May):8–11, 2018.
- [67] G Coroller, A Lefeuvre, A Le Duigou, A Bourmaud, G Ausias, T Gaudry, and C Baley. Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite. *Compos Part A-Appl S*, 51 :62–70, August 2013.
- [68] D J Cosgrove. Growth of the plant cell wall. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 6(11):850–861, 2005.
- [69] W J Cousins. Young’s modulus of hemicellulose as related to moisture content. *Wood Science and Technology*, 12(3):161–167, 1978.
- [70] A David. *Étude de dérivés d’amidon: relation entre la structure et le comportement thermomécanique*. Thèse de doctorat, Université de Lille, 2017.
- [71] G C Davies and D M Bruce. Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers. *Textile Research Journal*, 68(9) :623–629, 1998.
- [72] A Day, K Ruel, G Neutelings, D Crônier, H David, S Hawkins, and B Chabbert. Lignification in the flax stem: evidence for an unusual lignin in bast fibers. *Planta*, 222(2) :234–245, 2005.
- [73] M M De Souza Lima and R Borsali. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(7) :771–787, 2004.
- [74] A Del Mastro. *Transition d’échelle entre fibre végétale et composite UD: propagation de la variabilité et des non-linéarités*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, Besançon, France, 2018.
- [75] A Del Mastro, F Trivaudey, V Guicheret-Retel, V Placet, and L Boubakar. Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres: a numerical investigation of the relationships between 3D geometry and tensile behaviour. *J Mat Sci*, 52(11), 2017.
- [76] A Del Mastro, F Trivaudey, V Guicheret-Retel, V Placet, and L Boubakar. Investigation of the possible origins of the differences in mechanical properties of hemp and flax

- fibres: A numerical study based on sensitivity analysis. *Compos Part A-Appl S*, 124(March):105488, 2019.
- [77] D Depuydt, K Hendrickx, W Biesmans, J Ivens, and A W Van Vuure. Digital image correlation as a strain measurement technique for fibre tensile tests. *Compos Part A-Appl S*, 99:76–83, 2017.
- [78] P M Dey and J B Harborne. *Plant biochemistry*. Academic Press, 1997.
- [79] S Y Ding and M E Himmel. The maize primary cell wall microfibril: A new model derived from direct visualization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(3):597–606, 2006.
- [80] S Y Ding, S Zhao, and Y Zeng. Size, shape, and arrangement of native cellulose fibrils in maize cell walls. *Cellulose*, 21(2):863–871, 2014.
- [81] L Donaldson. Microfibril angle: Measurement, variation and relationships - A review. *IAWA Journal*, 2008.
- [82] L Donaldson and Ping Xu. Microfibril orientation across the secondary cell wall of Radiata pine tracheids. *Trees - Structure and Function*, 19(6):644–653, 2005.
- [83] C Driemeier. Two-dimensional Rietveld analysis of celluloses from higher plants. *Cellulose*, 21(2):1065–1073, 2014.
- [84] C Driemeier and G A Calligaris. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose materials. *Journal of Applied Crystallography*, 44(1):184–192, 2011.
- [85] C Driemeier, W D Santos, and M S Buckeridge. Cellulose crystals in fibrovascular bundles of sugarcane culms: Orientation, size, distortion, and variability. *Cellulose*, 19(5):1507–1515, 2012.
- [86] B Duchemin. Size, shape, orientation and crystallinity of cellulose I $\beta$  by X-ray powder diffraction using a free spreadsheet program. *Cellulose*, 24(7):2727–2741, 2017.
- [87] B Duchemin, A Thuault, A Vicente, B Rigaud, C Fernandez, and S Eve. Ultrastructure of cellulose crystallites in flax textile fibres. *Cellulose*, 19(6):1837–1854, December 2012.
- [88] A Duval, A Bourmaud, L Augier, and C Baley. Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers. *Materials Letters*, 65(4):797–800, 2011.
- [89] 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 Science and Technology*, 42(8):679–689, 2008.

- [90] S J Eichhorn, C A Baillie, N Zafeiropoulos, L Y Mwaikambo, M P Ansell, A Dufresne, K M Entwistle, P J Herrera-Franco, G C Escamilla, L Groom, M Hughes, C Hill, T G Rials, and P M Wild. Current international research into cellulosic fibres and composites. *J Mater Sci*, 36:2107–2131, 2001.
- [91] H U Endress, C Döschl-Volle, and K Dengler. Rheological methods to characterize pectins in solutions and gels. *Progress in Biotechnology*, 14(C):407–423, 1996.
- [92] B Feigel, H Robles, J W Nelson, J M S Whaley, and L J Bright. Assessment of mechanical property variation of as-processed bast fibers. *Sustainability (Switzerland)*, 11(9), 2019.
- [93] D Fengel and G Wegner. *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. W. de Gruyter, New York, 1989.
- [94] H P Fink, D Hofman, and H J Purz. On the fibrillar structure of native cellulose. *Acta Polymerica*, 41(2):131–137, 1990.
- [95] H P Fink, E Walenta, and J Kunze. Structure of natural cellulosic fibres. Part 2. The supermolecular structure of bast fibres and their changes by mercerization as revealed by X-ray diffraction and <sup>13</sup>C-NMR-spectroscopy. *Papier*, 53(9):534–542, 1999.
- [96] E W Fischer and S Fakirov. Structure and properties of polyethyleneterephthalate crystallized by annealing in the highly oriented state: Part 1 Morphological structure as revealed by small-angle X-ray scattering. *J Mat Sci*, 11(6):1041–1065, 1976.
- [97] B Focher, M T Palma, M Canetti, G Torri, C Cosentino, and G Gastaldi. Structural differences between non-wood plant celluloses: Evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. *Ind. Crop. Prod.*, 13(3):193–208, 2001.
- [98] P Fratzl and R Weinkamer. Nature’s hierarchical materials. *Prog. Mater. Sci.*, 52(8):1263–1334, 2007.
- [99] C A Fuentes, P Willekens, J Petit, C Thouminot, J Müssig, L M Trindade, and A W Van Vuure. Effect of the middle lamella biochemical composition on the non-linear behaviour of technical fibres of hemp under tensile loading using strain mapping. *Compos Part A-Appl S*, 101:529–542, 2017.
- [100] M Fujita and H Harada. Ultrastructure and Formation of Wood Cell Wall. In *Wood and cellulosic chemistry*, pages 3–57. M. Dekker Inc., New York, USA, 2000.
- [101] W Garat. *Contribution à l’analyse dimensionnelle et mécanique des fibres végétales en environnement humide contrôlé*. Thèse de doctorat, École des Mines d’Alès, 2018.
- [102] 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 re-

- liable assessment of the cross-sectional area. *Compos Part A-Appl S*, 108(February):114–123, 2018.
- [103] J Gassan. *Naturfaserverstärkte Kunststoffe - Korrelation zwischen Struktur und aften der Fasern und deren Composites*. PhD Thesis, University of Kassel, Kassel, Allemagne, 1997.
- [104] J Gassan, A Chate, and A K Bledzki. Calculation of elastic properties of natural fibers. *J Mat Sci*, 36(15):3715–3720, 2001.
- [105] GFP. *Les polymères naturels: structure, modifications, applications*, volume 13 of *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*. Groupe français d'études et applications des polymères, 1e edition, 2000.
- [106] N Gierlinger, S Luss, C König, J Konnerth, M Eder, and P Fratzl. Cellulose microfibril orientation of *Picea abies* and its variability at the micron-level determined by Raman imaging. *Journal of Experimental Botany*, 61(2):587–595, 2010.
- [107] R Girault, F Bert, C Rihouey, A Jauneau, C Morvan, and M Jarvis. Galactans and cellulose in flax fibres: putative contributions to the tensile strength. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21:179–188, 1997.
- [108] K Gogoli. Analysis of morphological variations of flax fibres bundles by Fraunhofer diffraction. In *3rd EuroMaghreb Conference of BioComposites*, Rouen, France, October 2020.
- [109] K Gogoli, F Gehring, C Poilâne, and M Morales. Analysis of morphological variations of flax fibre bundles by Fraunhofer diffraction. *Ind. Crop. Prod.*, 171:113856, July 2021.
- [110] D A Goring and T E Timell. Molecular weight of native cellulose. *TAPPI J.*, (45):454–459, 1962.
- [111] T Gorshkova, N Brutch, B Chabbert, M Deyholos, T Hayashi, S Lev-Yadun, E J Mellerowicz, C Morvan, G Neutelings, and G Pilate. Plant fiber formation: state of the art, recent and expected progress, and open questions. *Crit Rev Plant Sci*, 31(3):201–228, 2012.
- [112] T Gorshkova, T Chernova, N Mokshina, M Ageeva, and P Mikshina. Plant 'muscles': fibers with a tertiary cell wall. *New Phytologist*, 218(1):66–72, 2018.
- [113] T A Gorshkova, O P Gurjanov, P V Mikshina, N N Ibragimova, N E Mokshina, V V Salnikov, M V Ageeva, S I Amenitskii, T E Chernova, and S B Chemikosova. Specific type of secondary cell wall formed by plant fibers. *Russian Journal of Plant Physiology*, 57(3):328–341, 2010.



- [114] T A Gorshkova, S E Wyatt, V V Salnikov, D M Gibeaut, M R Ibragimov, V V Lozovaya, and N C Carpita. Cell-wall polysaccharides of developing flax plants. *Plant Physiology*, 110(3):721–729, 1996.
- [115] C Goudenhoft, 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. *Frontiers in Plant Science*, 10(April):1–23, 2019.
- [116] C Gourier. *Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne-Sud, Lorient, France, 2016.
- [117] 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 S*, 64:159–166, 2014.
- [118] A A Griffith. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philos Trans R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 221:163–198, 1921.
- [119] 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. Crop. Prod.*, 23(3):273–287, 2006.
- [120] R Guinebretière. La diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins. Quels instruments pour quelles mesures? *L'actualité chimique*, (387-388-389):114–120, 2014.
- [121] K Haag and J Müssig. Scatter in tensile properties of flax fibre bundles: influence of determination and calculation of the cross-sectional area. *J Mat Sci*, 51(17):7907–7917, 2016.
- [122] W Y Hamad and T Q Hu. Structure-process-yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(3):392–402, 2010.
- [123] T Hänninen, A Thygesen, S Mehmood, B Madsen, and M Hughes. Mechanical processing of bast fibres: The occurrence of damage and its effect on fibre structure. *Ind. Crop. Prod.*, 39(1):7–11, 2012.
- [124] J W S Hearle. The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 7(4):1207–1223, 1963.
- [125] R J Hill and H D Flack. The use of the Durbin–Watson d statistic in Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 20(5):356–361, 1987.
- [126] W E Hillis and A N Rozsa. The Softening Temperatures of Wood. *Holzforschung*, 32(2):68–73, 1978.

- [127] R Hosemann and A M Hindeleh. Structure of crystalline and paracrystalline condensed matter. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 34(4):327–356, 1995.
- [128] F Ilczyszyn. *Caractérisation expérimentale et numérique du comportement mécanique des agro-composites renforcés par des fibres de chanvre*. PhD thesis, Université de Technologie de Troyes, Troyes, France, 2013.
- [129] M Jarvis. Cellulose stacks up. *Nature*, 426(6967):611–612, 2003.
- [130] N Karaki. *Impact de la fonctionnalisation enzymatique de la pectine par des composés phénoliques sur la structure et les propriétés physicochimiques du polymère*. Thèse de doctorat en Procédés Biotechnologiques et Alimentaire, Université de Lorraine, Nancy, France, 2015.
- [131] J Keckes, I Burgert, K Frühmann, M Müller, K Kölln, M Hamilton, M Burghammer, S V Roth, S Stanzl-Tschegg, and P Fratzl. Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. *Nat Mater*, 2(12):810–814, December 2003.
- [132] 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 S*, 68:219–225, 2015.
- [133] H P S A Khalil, H D Rozman, M N Ahmad, and H Ismail. Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composites: A study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polym-Plast Technol*, 39(4):757–781, 2000.
- [134] M Khennache. *Influence des conditions de culture et de transformation du lin sur les caractéristiques chimique, physique et mécanique de la fibre technique de lin pour une application en matériaux composites biosourcés*. Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, Rouen, FRANCE, 2020.
- [135] K Kölln, I Grotkopp, M Burghammer, S V Roth, S S Funari, M Dommach, and M Müller. Mechanical properties of cellulose fibres and wood. Orientational aspects in situ investigated with synchrotron radiation. *J Synchrotron Radiat*, 12:239–244, 2005.
- [136] K E Koumi. *Modélisation du contact entre matériaux hétérogènes: Application au contact Aube/Disque 333*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 2015.
- [137] K-H Kromer. Physical properties of flax fibre for non-textile-use. *Research in Agricultural Engineering*, 55(2):52–61, 2009.

- [138] H Kühne, U Leukens, J Sell, and O Wälchli. Investigations on weathered wood surfaces—Part I: Scanning electron-microscope observations on mold-fungi causing grey stain. *European Journal of Wood and Wood Industries*, 28(6):223–229, 1970.
- [139] K Kulasinski, S Keten, S V Churakov, D Derome, and J Carmeliet. A comparative molecular dynamics study of crystalline, paracrystalline and amorphous states of cellulose. *Cellulose*, 21(3):1103–1116, 2014.
- [140] A K Kulshreshtha, N B Patil, N E Dweltz, and T Radhakrishnan. Axial order in ramie. *Textile Research Journal*, 39(12):1158–1161, 1969.
- [141] E Kvavadze, O Bar-Yosef, A Belfer-Cohen, E Boaretto, N Jakeli, Z Matskevich, and T Meshveliani. 30,000-Year-Old Wild Flax Fibers. *Science*, 325(5946):1359, 2009.
- [142] I Lapierre and P Belmont. Bilan écologique du lin de la graine au tissu. Mémoire de fin d'étude, École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles de Roubaix, Roubaix, France, 1994.
- [143] A Le Bail. Modelling the silica glass structure by the Rietveld method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183(1-2):39–42, 1995.
- [144] A Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*, 20(4):316–326, 2005.
- [145] A Lefeuvre, A Bourmaud, C Morvan, and C Baley. Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition. *Ind. Crop. Prod.*, 52:762–769, 2014.
- [146] A Lefeuvre, A Bourmaud, C Morvan, and C Baley. Tensile properties of elementary fibres of flax and glass: Analysis of reproducibility and scattering. *Materials Letters*, 130:289–291, 2014.
- [147] 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.*, 76:1039–1048, 2015.
- [148] J Lehtiö, J Sugiyama, M Gustavsson, L Fransson, M Linder, and T T Teeri. The binding specificity and affinity determinants of family 1 and family 3 cellulose binding modules. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(2):484–489, 2003.
- [149] H Lennholm, T Larsson, and T Iversen. Determination of cellulose I $\alpha$  and I $\beta$  in lignocellulosic materials. *Carbohydrate Research*, 261(1):119–131, 1994.

- [150] F Léon. *Développement de l'analyse quantitative de texture utilisant des détecteurs bidimensionnels : application à la texture magnétique*. Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 2009.
- [151] 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*, 16(6):999–1015, December 2009.
- [152] Z Ling, T Wang, M Makarem, M Santiago Cintrón, H N Cheng, X Kang, M Bacher, A Potthast, T Rosenau, H King, C D Delhom, S Nam, J Vincent Edwards, S H Kim, F Xu, and A D French. Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose. *Cellulose*, 26(1):305–328, 2019.
- [153] J M Long, A B Conn, W J Batchelor, and R Evans. Comparison of methods to measure fibril angle in wood fibres. *APPITA Annual General Conference*, 1(May 2000):23–26, 1998.
- [154] L Lutterotti. Quantitative phase analysis : Method developments. *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, pages 233–242, 2012.
- [155] L Lutterotti, M Bortolotti, G Ischia, I Lonardelli, and H R Wenk. Rietveld texture analysis from diffraction images. *Zeitschrift fur Kristallographie, Supplement*, 1(26):125–130, 2007.
- [156] L Lutterotti, S Matthies, H R Wenk, A S Schultz, and J W Richardson. Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra. *Journal of Applied Physics*, 81(2):594–600, 1997.
- [157] L Lutterotti, R Vasin, and H R Wenk. Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images. I. Calibration and basic analysis. *Powder Diffraction*, 29(1):76–84, 2014.
- [158] N Martin. *Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin. Corrélation avec les propriétés de matériaux composites*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne-Sud, Lorient, France, 2014.
- [159] 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. Crop. Prod.*, 49:755–767, 2013.
- [160] R O Marts. Fluorescence microscopy for measuring fibril angles in pine tracheids. *Biotechnic and Histochemistry*, 30(5):243–248, 1955.
- [161] S Matthies, K Helming, T Steinkopff, and K Kunze. Standard Distributions for the Case of Fibre Textures. *Physica Status Solidi (B)*, 150(1):K1–K5, 1988.

- [162] C Mattrand, A Beakou, and K Charlet. Numerical modeling of the flax fiber morphology variability. *Compos Part A-Appl S*, 63:10–20, 2014.
- [163] G J McDougall, I M Morrison, D Stewart, J D B Weyers, and J R Hillman. Plant fibres : botany, chemistry and processing for industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62(1):1–20, 1993.
- [164] T Mekonnen, P Mussone, H Khalil, and D Bressler. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(43):13379–13398, 2013.
- [165] 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*, 25(3), 2020.
- [166] A Melelli, S Durand, O Arnould, E Richely, S Guessasma, F Jamme, J Beaugrand, and A Bourmaud. Extensive investigation of the ultrastructure of kink-bands in flax fibres. *Ind. Crop. Prod.*, 164(February), 2021.
- [167] 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. Crop. Prod.*, 156(April):112847, 2020.
- [168] B A Meylan. Measurement of microfibril angle by X-Ray diffraction. *Forest Products Journal*, 7:51–58, 1967.
- [169] C Morvan, C Andème-Onzighi, R Girault, D S Himmelsbach, A Driouich, and D A Akin. Building flax fibres : more than one brick in the walls. *Plant Physiol Bioch*, 41:935–944, 2003.
- [170] M Mosiniak and R Prat. *Du végétal au textile*, 2005.
- [171] M Müller, C Czihak, M Burghammer, and C Riekell. Combined X-ray microbeam small-angle scattering and fibre diffraction experiments on single native cellulose fibres. *Journal of Applied Crystallography*, 33(3 I):817–819, 2000.
- [172] M Muller, C Czihak, G Vogl, P Fratzl, H Schober, and C Riekell. Direct observation of microfibril arrangement in a single native cellulose fiber by microbeam small-angle X-ray scattering. *Macromolecules*, 31:3953–3957, 1998.
- [173] M Müller, B Murphy, M Burghammer, C Riekell, M Roberts, M Papiz, D Clarke, J Gunneweg, and E Pantos. Identification of ancient textile fibres from Khirbet Qumran caves using synchrotron radiation microbeam diffraction. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 59(10-11):1669–1674, 2004.

- [174] M Müller, B Murphy, M Burghammer, I Snigireva, C Riekel, J Gunneweg, and E Pantos. Identification of single archaeological textile fibres from the cave of letters using synchrotron radiation microbeam diffraction and microfluorescence. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 83(2):183–188, 2006.
- [175] J Mussig. *Industrial Applications of Natural Fibres*. Renewable Resources. J.Wiley & Sons, Chichester, 2010.
- [176] P Näslund, R Vuong, H Chanzy, and J C Jésior. Diffraction contrast transmission electron-microscopy on flax fiber ultrathin cross-sections. *Text Res J*, 58(7):414–417, 1988.
- [177] R H Newman. Estimation of the lateral dimensions of cellulose crystallites using <sup>13</sup>C NMR signal strengths. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 15(1):21–29, 1999.
- [178] R H Newman, S J Hill, and P J Harris. Wide-angle X-ray scattering and solid-state nuclear magnetic resonance data combined to test models for cellulose microfibrils in mung bean cell walls. *Plant Physiology*, 163(4):1558–1567, 2013.
- [179] T Nilsson and P J Gustafsson. Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres. *Compos Part A-Appl S*, 38:1722–1728, 2007.
- [180] Y Nishiyama, P Langan, and H Chanzy. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I beta from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc*, 124(31):9074–9082, August 2002.
- [181] Y Nishiyama, J Sugiyama, H Chanzy, and P Langan. Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J Am Chem Soc*, 125(47):14300–14306, 2003.
- [182] R Ntenga and A Beakou. Structure, morphology and mechanical properties of *Rhectophyllum camerunense* (RC) plant-fiber. Part I: Statistical description and image-based reconstruction of the cross-section. *Computational Materials Science*, 50(4):1442–1449, 2011.
- [183] D P Oehme, M S Doblin, J Wagner, A Bacic, M T Downton, and M J Gidley. Gaining insight into cell wall cellulose macrofibril organisation by simulating microfibril adsorption. *Cellulose*, 22(6):3501–3520, 2015.
- [184] P O Olesen and D V Plackett. Perspectives on the Performance of Natural Plant Fibres. In *Proceeding of Natural Fibres Performance Forum*, Copenhagen, Denmark, May 1999.
- [185] R P Oliveira and C Driemeier. CRAFS: A model to analyze two-dimensional X-ray diffraction patterns of plant cellulose. *Journal of Applied Crystallography*, 46(4):1196–1210, 2013.

- [186] A-M Olsson and L Salmén. The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 339(4):813–818, 2004.
- [187] I Omrani, A Ahmadi, A Farhadian, H K Shendi, N Babanejad, and M R Nabid. Synthesis of a bio-based plasticizer from oleic acid and its evaluation in PVC formulations. *Polymer Testing*, 56:237–244, 2016.
- [188] D H Page, F El-Hosseiny, and K Winkler. Behaviour of single wood fibres under axial tensile strain. *Nature*, 229(5282):252–253, 1971.
- [189] V Placet, A Bouali, C Garcin, J M Cote, and P Perré. Suivi par DRX des réarrangements microstructuraux induits par sollicitations mécaniques dans les fibres végétales tirées du chanvre. In *CFM 2011 - 20ème Congrès Français de Mécanique*, pages 1–8, Besançon, France, 2011. Association Française de Mécanique.
- [190] V Placet, A Bouali, and P Perré. The possible role of microfibril angle of Hemp fibre during fatigue tests and its determination using Wide-Angle X-ray diffraction. *Materiaux et Techniques*, 99(6):683–689, 2011.
- [191] V Placet, O Cissé, and L 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 S*, 56:319–327, 2014.
- [192] V Placet, F Trivaudey, and M L Boubakar. Fibre végétale isolée, microstructure, caractérisation expérimentale, et modélisation. pages 1–10, Aussois, France, 2014.
- [193] V. Placet, F. Trivaudey, O. Cisse, and M.L. Boubakar. What are the possible origins of the nonlinear tensile behaviour of hemp fibres? In *ICCM International Conferences on Composite Materials*, volume 2013-July, pages 5981–5988, Montréal, Canada, 2013.
- [194] V Placet, F Trivaudey, O Cisse, V Gucheret-Retel, and M L Boubakar. Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect? *Compos Part A-Appl S*, 43(2):275–287, 2012.
- [195] C Poilâne, Z E Cherif, F Richard, A Vivet, B Ben Doudou, and J Chen. Polymer reinforced by flax fibers as a viscoelastoplastic material. *Compos. Struct.*, 112:100–112, 2014.
- [196] C Poilâne, A Vivet, L Momayez, B Ben Doudou, M Ayachi, and J Chen. Traction de fibre unitaire et mesure des déformations en champ complet. Application à la fibre de lin. In *Comptes Rendus des JNC 16*, Toulouse, France, June 2009. HAL.
- [197] N C Popa. Texture in Rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 25(5):611–616, 1992.

- [198] N C Popa. The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 31(2):176–180, 1998.
- [199] R D Preston. *The Physical Biology of Plant Cell Walls*. Chapman and Hall, London, 1974.
- [200] J R Rajohnson. *Étude expérimentale et modélisation du traitement thermique de ré-tification du bois massif sous gaz convectif en vue d'améliorer ses propriétés physico-chimiques*. Thèse de doctorat en Génie des Procédés, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint Étienne, France, 1996.
- [201] S Ramarad. *Preparation and properties of kenaf bast fiber filled (plasticized) poly(lactic acid) composites*. Master of Science, Universiti Sains Malaysia, Penang , Malaysia, 2008.
- [202] R Rastogi, W P Vellinca, S Rastogi, C Schick, and H E H Meijer. The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42(11 SPEC. ISS.):2092–2106, 2004.
- [203] A Reiterer, H Lichtenegger, P Fratzl, and S E Stanzl-Tschegg. Deformation and energy absorption of wood cell walls with different nanostructure under tensile loading. *J Mat Sci*, 36(19):4681–4686, 2001.
- [204] E Richely, A Bourmaud, V Placet, S Guessasma, and J Beaugrand. A critical review of the ultrastructure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects. *Progress in Materials Science*, (July):100851, 2021.
- [205] E Richely, S Durand, A Melelli, A Kao, A Magueresse, H Dhakal, T Gorshkova, Franck Callebert, Alain Bourmaud, Johnny Beaugrand, and Sofiane Guessasma. Novel insight into the intricate shape of flax fibre lumen. *Fibers*, 9(4):1–17, 2021.
- [206] C Riekkel, T Dieing, P Engström, L Vincze, C Martin, and A. Mahendrasingam. X-ray microdiffraction study of chain orientation in poly(p-phenylene terephthalamide). *Macromolecules*, 32(23):7859–7865, 1999.
- [207] H M Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.
- [208] C Rihouey, F Paynel, T Gorshkova, and C Morvan. Flax fibers: assessing the non-cellulosic polysaccharides and an approach to supramolecular design of the cell wall. *Cellulose*, 24(5):1985–2001, 2017.
- [209] P A Roelofsen. Contradictory data on spiral structures in the secondary cell wall of fibers of flax, hemp, and ramie. *Text Res J*, 21(6):412–418, 1951.



- [210] F Roig. *Transitions et dynamique relaxationnelle de polymères issus de la paroi végétale*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France, 2011.
- [211] J C Roland, M Mosiniak, and D Roland. Dynamique du positionnement de la cellulose dans les parois des fibres textiles du lin (*Linum usitatissimum*). *Acta Botanica Gallica*, 142(5):463–484, 1995.
- [212] C Romão, P Vieira, F Peito, A T Marques, and J L Esteves. Single filament mechanical characterisation of hemp fibres for reinforcing composite materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 418, 2004.
- [213] G Romhány, J Karger-Kocsis, and T Czigány. Tensile Fracture and Failure Behavior of Technical Flax Fibers. *J Appl Polym Sci*, 90:3638–3645, 2003.
- [214] M Rouch. *Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin*. Thèse de doctorat, Université de Caen Normandie, Caen, France, 2018.
- [215] J Ruelle. *Analyse de la diversité du bois de tension de 3 espèces d'angiospermes de forêt tropicale humide de Guyane Française*. Thèse de doctorat, Université Antilles Guyane, Les Antilles, France, 2006.
- [216] P Saad. Modélisation et identification du comportement non linéaire des cales en caoutchouc. *Revue des composites et des mat*, 13(3):241–250, 2003.
- [217] F Saint-Antonin. Essais de relaxation isotherme, 1997.
- [218] L Salmén. Micromechanical understanding of the cell-wall structure. *Comptes Rendus - Biologies*, 327(9-10):873–880, 2004.
- [219] L Salmén and E L Back. The influence of water on the glass transition temperature of cellulose. *TAPPI J.*, (60):137–140, 1977.
- [220] I Saxena and R M Jr Brown. Cellulose biosynthesis : current views and evolving concepts. *Annals of botany*, 96 1:9–21, 2005.
- [221] F W M R Schwarze. Wood decay under the microscope. *Fungal Biology Reviews*, 21(4):133–170, 2007.
- [222] G Scurfield, A J Michell, and S R Silva. Crystals in woody stems. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 66(4):277–289, 1973.
- [223] D Sedan, C Pagnoux, T Chotard, A Smith, D Lejolly, V Gloaguen, and P Krausz. Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres. *J Mater Sci*, 42(22):9336–9342, 2007.

- [224] D U Shah. Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review. *J Mater Sci*, 48:6083–6107, September 2013.
- [225] D U Shah, R K Nag, and M J Clifford. Why do we observe significant differences between measured and ‘back-calculated’ properties of natural fibres? *Cellulose*, 23(3):1481–1490, 2016.
- [226] L Szcześniak, A Rachocki, and J Tritt-Goc. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, 15(3):445–451, 2008.
- [227] L H Thomas, V Trevor Forsyth, A Šturcová, C J Kennedy, R P May, Clemens M. Altaner, David C. Apperley, Timothy J. Wess, and Michael C. Jarvis. Structure of cellulose microfibrils in primary cell walls from collenchyma. *Plant Physiology*, 161(1):465–476, 2013.
- [228] J L Thomason, J Carruthers, J Kelly, and G Johnson. Fibre cross-section determination and variability in sisal and flax and its effects on fibre performance characterisation. *Compos Sci Technol*, 71:1008–1015, 2011.
- [229] J L Thomason, M A Vlug, G Schipper, and H G L T Krikor. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 3. Strength and strain at failure. *Compos Part A-Appl S*, 27(11):1075–1084, 1996.
- [230] A Thuault. *Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin*. Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, Caen, France, 2011.
- [231] A Thuault, B Domengès, I Hervas, and M Gomina. Investigation of the internal structure of flax fibre cell walls by transmission electron microscopy. *Cellulose*, 22(6):3521–3530, 2015.
- [232] A Thygesen, J Oddershede, H Lilholt, A B Thomsen, and K Ståhl. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 12(6):563–576, 2005.
- [233] L G Thygesen, J B Bilde-Sørensen, and P Hoffmeyer. Visualisation of dislocations in hemp fibres: A comparison between scanning electron microscopy (SEM) and polarized light microscopy (PLM). *Ind. Crop. Prod.*, 24(2):181–185, 2006.
- [234] 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 Mat Sci*, 42(2):558–564, 2007.
- [235] 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*, 20(2):633–643, 2013.

- [236] E Treiber. *Die Chemie der Pflanzenzellwand*. Springer Berlin Heidelberg, 1957.
- [237] F Trivaudey, V Placet, V Guicheret-Retel, and L Boubakar. Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part II: Modelling using an anisotropic viscoelastic constitutive law in a material rotating frame. *Compos Part A-Appl S*, 68:346–355, 2015.
- [238] I Van de Weyenberg, J Ivens, A De Coster, B Kino, E Baetens, and I Verpoest. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Compos Sci Technol*, 63:1241–1246, 2003.
- [239] P Verrier. Plastifiant, February 1992.
- [240] R J Viëtor, K Mazeau, M Lakin, and S Pérez. A priori crystal structure prediction of native celluloses. *Biopolymers*, 54(5):342–354, 2000.
- [241] M Viljanen, J A Suomela, and K Svedström. Wide-angle X-ray scattering studies on contemporary and ancient bast fibres used in textiles – ultrastructural studies on stinging nettle. *Cellulose*, 0123456789, 2022.
- [242] A S Virk. Numerical models for natural fibre composites with stochastic properties. *PQDT - UK & Ireland*, page 1, 2010.
- [243] 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. *Journal of Natural Fibers*, 17(7):1001–1010, 2020.
- [244] A B Wardrop and R D Preston. Organisation of the cell walls of tracheids and wood fibres. *Nature*, 160(4078):911–913, 1947.
- [245] M A Webb. Cell-mediated crystallization of calcium oxalate in plants. *Plant Cell*, 11(4):751–761, 1999.
- [246] D Weidmann. *Technologie des textiles. De la fibre à l'article*. Dunod, Mlalkoff, FRANCE, 4e edition, 2020.
- [247] S Witayakran, W Smitthipong, R Wangpradid, R Chollakup, and P L Clouston. Natural Fiber Composites: Review of Recent Automotive Trends. In S Hashmi and I A Choudhury, editors, *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, pages 166–174. Elsevier, Oxford, 2017.
- [248] P Wojciechowska. The Effect of Concentration and Type of Plasticizer on the Mechanical Properties of Cellulose Acetate Butyrate Organic-Inorganic Hybrids. *Recent Advances in Plasticizers*, (March 2012), 2012.

- [249] M Wojcieszak. *La soie, modèle de polymère naturel fibreux: analyse vibrationnelle et nano/micromécanique, de la fibre au composite*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, FRANCE, 2014.
- [250] G Wypych. *Handbook of Plasticizers*. Elsevier Amsterdam, 2017.
- [251] H Yue, J C Rubalcaba, Y Cui, J P Fernández-Blázquez, C Yang, and P S Shuttleworth. Determination of cross-sectional area of natural plant fibres and fibre failure analysis by in situ SEM observation during microtensile tests. *Cellulose*, 26(8):4693–4706, 2019.
- [252] N E Zafeiropoulos, C A Baillie, and F L Matthews. Study of transcristallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. *Compos Part A-Appl S*, 32(3-4):525–543, 2001.
- [253] A Zini and M Scandola. Green composites: An overview. *Polymer Composites*, 32(12):1905–1915, 2011.
- [254] G Zuckerstätter, G Schild, P Wollboldt, T Röder, H K Weber, and H Sixta. The elucidation of cellulose supramolecular structure by <sup>13</sup>C CP-MAS NMR. *Lenzinger Berichte*, 87(January):38–46, 2009.



## Annexe A

### Histogrammes de répartition de l'AMF

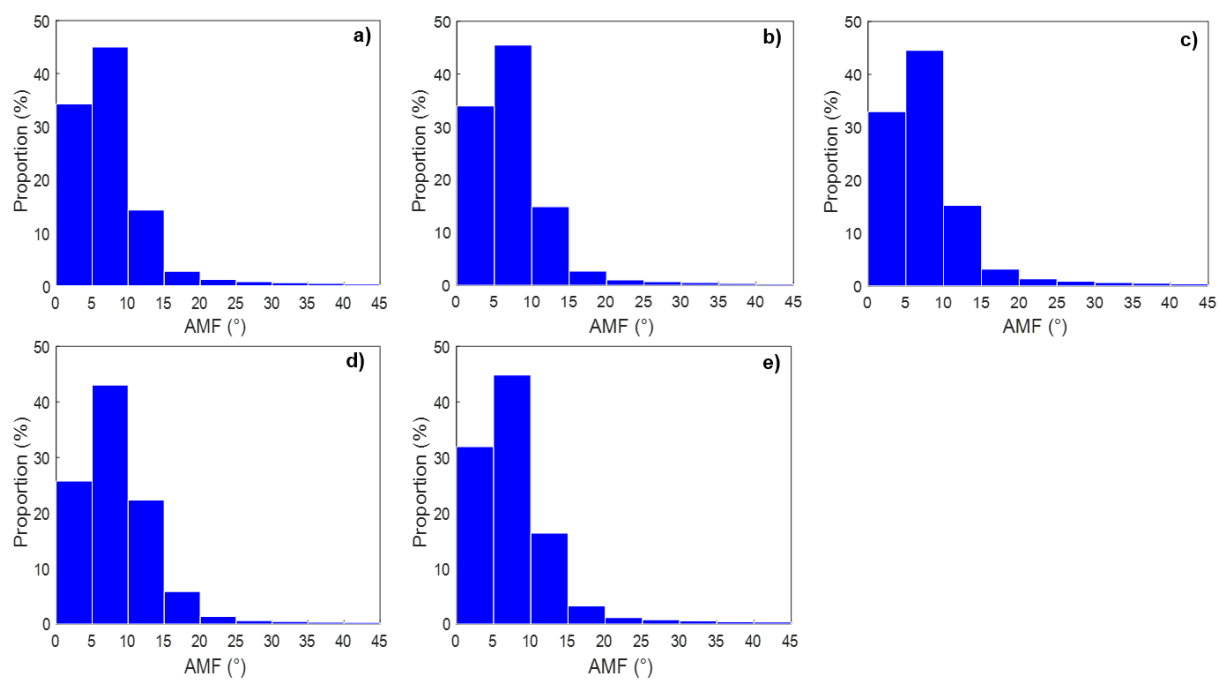


FIG. A.1 – Histogrammes de répartition de l'AMF pour les échantillons non déformés - a) F1; b) F2; c) F3; d) L5; e) L15

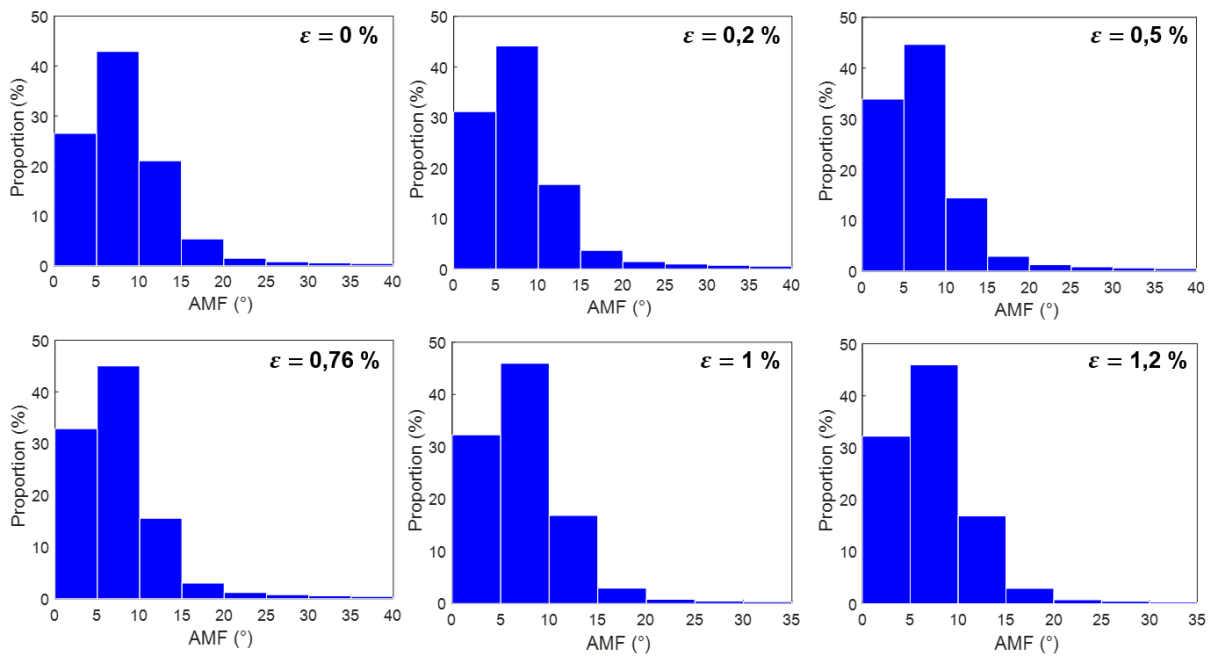


FIG. A.2 – Évolution sous traction de la répartition de l'AMF (échantillon F7).

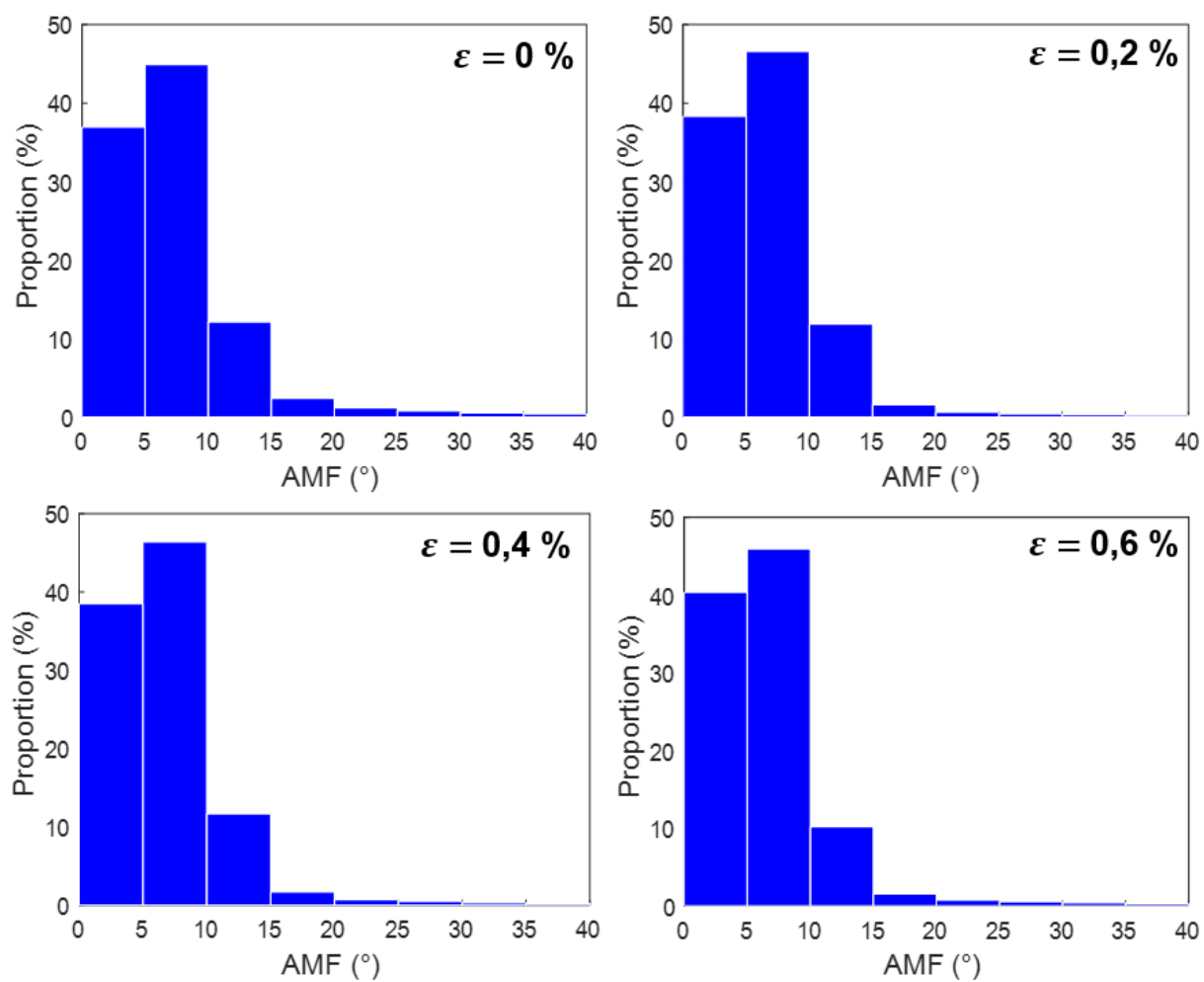


FIG. A.3 – Évolution sous traction de la répartition de l'AMF (échantillon F5).



## **Contribution à l'étude des faisceaux de fibres de lin : analyse des relations morphologie-comportement mécanique-ultrastructure**

### **Résumé**

Afin de réduire l'impact écologique des processus industriels, on assiste à un intérêt croissant dans l'industrie pour les fibres végétales. En effet, en plus d'être biodégradables, ces fibres possèdent des propriétés mécaniques capables de concurrencer celles des fibres synthétiques. Cependant, leur usage est limité notamment par la variabilité de leurs propriétés mécaniques. De plus, ces fibres présentent un comportement mécanique non-linéaire qu'il convient d'élucider. Dans ce contexte, cette thèse se propose dans une première partie d'étudier l'influence de la morphologie des faisceaux de fibres de lin sur leur comportement mécanique. Les résultats révèlent une forte hétérogénéité de la morphologie et une dépendance du comportement mécanique par rapport aux paramètres morphologiques comme le vrillage des échantillons, l'état des lamelles mitoyennes ou la section transversale. Dans une deuxième partie, il est proposé une caractérisation par diffraction des rayons X de l'ultrastructure du lin afin d'améliorer la compréhension du comportement mécanique non-linéaire des fibres de lin. Le traitement des mesures de diffraction par la technique d'analyse combinée « structure/microstructure/texture » a rendu possible, entre autres, la détermination de la distribution de l'Angle Micro-Fibrillaire et la forme des cristallites de cellulose. Cette méthode a ensuite permis de suivre l'évolution sous traction de l'ultrastructure de la fibre de lin. Nous avons pu ainsi proposer un scénario susceptible d'expliquer le comportement mécanique non-linéaire des fibres de lin.

**Mots clés :** Faisceau de fibres de lin, morphologie, comportement mécanique, diffraction des rayons X, ultrastructure, analyse combinée, analyse de Rietveld.

### **Abstract**

In order to reduce the ecological impact of industrial processes, there is a growing interest in the industry for plant fibres. Indeed, in addition to being biodegradable, these fibres have remarkable mechanical properties, making them very competitive with synthetic fibres. However, the use of plant fibres is currently limited, in particular by the variability observed in their mechanical properties. In addition, these fibres have a non-linear mechanical behaviour that needs to be elucidated. In this context, this work proposes in a first part to study the influence of the morphology of flax fibre bundles on their mechanical behaviour. The results reveal a strong heterogeneity in the morphology and a dependence of the tensile mechanical behaviour on morphological parameters such as the twisting of the samples, the state of the middle lamellae or the cross-section. In a second part, an X-ray diffraction characterisation of the flax ultrastructure is proposed to improve the understanding of the non-linear mechanical behaviour of flax fibres. The use of the so-called combined analysis « structure/microstructure/texture » approach for the X-ray diffraction data fit allows the determination of the Micro-Fibrillar Angle distribution and the shape of the cellulose crystallites. This method then made it possible to follow the evolution of the ultrastructure of flax fibres under tensile loading. Finally, this allowed us to propose a scenario that could explain the non-linear mechanical behaviour of flax fibres.

**Keywords:** Flax fibre bundle, morphology, mechanical behaviour, X-ray diffraction, ultrastructure, combined analysis, Rietveld analysis.