

# Caractérisation mécanique de la paroi cellulaire des fibres végétales par Microscopie à Force Atomique

M. CAPRON<sup>a</sup>, D. SINISCALCO<sup>b</sup>, M. RAMONDA<sup>c</sup>, T. CUBERES<sup>d</sup>,  
R. ARINERO<sup>e</sup>, A. LE DUIGOU<sup>b</sup>, A. BOURMAUD<sup>b</sup>, C. BALEY<sup>b</sup>,  
O. ARNOULD<sup>a</sup>

a. Université de Montpellier, LMGC, CNRS, Montpellier, France  
olivier.arnould@umontpellier.fr

b. Université Bretagne Sud, IRDL, CNRS, Lorient, France

c. Université de Montpellier, LMCP, Montpellier, France

d. University of Castilla-La Mancha (UCLM) – Almadèn, Espagne

e. Université de Montpellier, IES, CNRS, Montpellier, France

## Résumé :

*Le but de ce travail est de présenter l'intérêt de la caractérisation nano-mécanique par Microscopie à Force Atomique (AFM) pour obtenir des champs de propriétés (visco)élastiques au sein des différentes couches de la paroi cellulaire de fibres végétales (e.g., lin, bois). Cet outil permet, en particulier, de réaliser des mesures « in situ » à des échelles submicrométriques et de mettre en évidence la présence, ou l'absence, des gradients de propriétés mécaniques au sein des différentes couches de la paroi cellulaire. Les applications vont de la biomécanique des plantes (cinétique de rigidification des différentes couches de la paroi cellulaire au cours de la maturation des fibres dans la plante) à l'utilisation des fibres dans les composites avec, par exemple, l'évaluation de l'impact des différents procédés d'extraction ou de mise en forme à l'échelle de la paroi.*

## Abstract:

*The goal of this work is to demonstrate the advantages of nano-mechanical characterisations using an Atomic Force Microscope (AFM) for measuring (visco)elastic properties fields within the different cell wall layers of vegetal fibres (e.g., flax, wood). This tool particularly allows for measuring “in situ” properties at the submicrometre scales and for enhancing the occurrence, or not, of mechanical properties gradients within each cell wall layers. Practical applications range from plant biomechanics (kinetic of the different cell wall layers stiffening during fibres maturation in planta) to fibres used in “green” composites with, for example, the assessment of the different extraction or forming processes effects at the cell wall scale.*

**Mots clefs : AFM, nanoindentation, fibres végétales, paroi cellulaire, lin, bois, surface, anisotropie.**

# 1 Introduction

Les fibres végétales (e.g., bois, lin) présentent des propriétés effectives exceptionnelles associées à un faible impact environnemental. C'est ce qui explique que l'intérêt industriel pour les fibres végétales, comme celles de lin, utilisées comme renforts de matériaux composites augmente, en particulier pour des applications dans les transports. Néanmoins, leur origine biologique entraîne une variabilité physico-mécanique mais aussi d'organisation au sein de la plante à toutes les échelles (tissus, cellule, paroi, matière ligno-cellulosique, macromolécules). Cette variabilité peut limiter leur utilisation. La prédiction et la compréhension fine des comportements des fibres à l'échelle macroscopique est donc complexe et il est particulièrement intéressant de les étudier à l'échelle de la paroi cellulaire.

La paroi cellulaire peut être vue comme un composite multi-couches dont les renforts sont des amas de microfibrilles de cellulose semi-cristalline (diamètre de l'ordre de 10 nm) au sein d'une matrice d'hémicellulose et, pour le bois, de lignine (Figure 1). Chacune de ces couches joue un rôle particulier dans le comportement thermo-hygro-mécanique macroscopique des fibres. En particulier, dans la direction de la fibre, la couche  $S_2$  est celle qui joue le plus grand rôle de part son épaisseur importante (plusieurs  $\mu\text{m}$ ) et le faible angle (de quelques degrés à quelques dizaines de degrés) d'inclinaison des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la fibre, dit Angle des MicroFibrilles (MFA). Les propriétés en traction des fibres élémentaires sont bien décrites dans la littérature [1], mais des informations complémentaires à l'échelle de la paroi cellulaire sont nécessaires pour mieux comprendre la relation entre leur ultrastructure, leurs performances mécaniques et les éventuels procédés de transformation que subissent les fibres (au sein de la plante lors de la maturation ou lors de leur utilisation comme renfort dans un composite de synthèse).

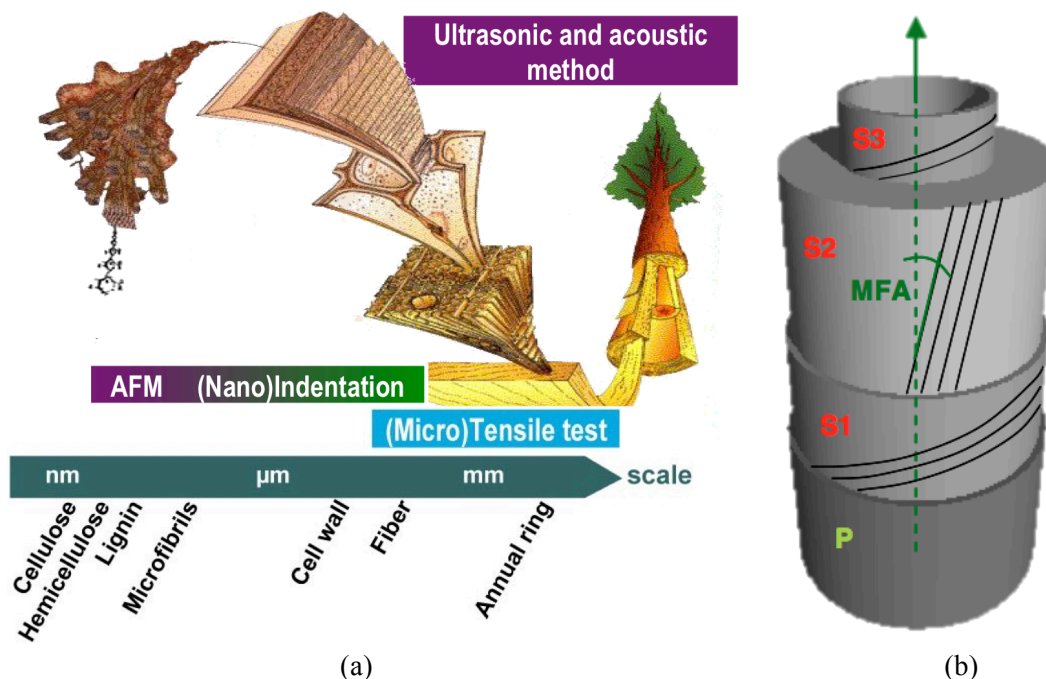


Figure. 1 – a) Les échelles caractéristiques du bois (d'après J. Harrington, 1998) et les techniques de caractérisation mécanique « classique » en science du bois à l'échelle de la paroi cellulaire et de la fibre. b) Constitution typique d'une fibre végétale (bois, lin) avec la paroi primaire P et les trois couches de la paroi secondaire :  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ . Les microfibrilles de cellulose sont représentées par des traits noirs et leur inclinaison dans la couche  $S_2$  par rapport à l'axe de la fibre notée MFA.

## 2 La Microscopie à Force Atomique (AFM)

La partie sensible d'un microscope AFM est constituée d'un levier souple (dimensions typiques :  $\approx 100\text{-}300\ \mu\text{m} \times 10\text{-}50\ \mu\text{m} \times 0,1\text{-}5\ \mu\text{m}$ , raideur allant de quelques 0,01 à quelques 100 N/m) généralement en silicium portant une pointe à son extrémité de rayon à l'apex de l'ordre de quelques nm à quelques 10 nm. La topographie de la surface peut alors être obtenue en relevant le déplacement du levier nécessaire pour maintenir un effort moyen constant (typiquement de l'ordre du nN) de la pointe en contact avec la surface de l'échantillon avec une résolution inférieure à 0,1 nm dans toutes les directions dans un volume de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  en largeur ou profondeur pour quelques  $\mu\text{m}$  en hauteur.

Au-delà de l'observation topographique, l'AFM permet d'étudier les propriétés mécaniques (élasticité, adhésion, friction) à l'échelle nanométrique. Depuis ses débuts, il y a trente ans, l'ensemble de ces études a donné naissance à une discipline à part entière : la nano-mécanique. Cette discipline est de la plus grande importance dans de nombreux domaines scientifiques ou industriels (sciences des polymères, biologie cellulaire, microélectronique...). Cependant, à ce jour, la nano-mécanique fournit des résultats essentiellement qualitatifs, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'estimer l'élasticité locale. De nombreux efforts ont été développés ces dernières années afin de rendre les mesures quantitatives. Il existe à l'heure actuelle un grand nombre d'acronymes utilisés pour distinguer les nombreux modes statiques ou dynamiques de l'AFM qui diffèrent (ou pas) de manière subtile. Presque tous ont une chose en commun : ils permettent d'obtenir la raideur du contact entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon, avec des similitudes avec la nanoindentation. Il est alors nécessaire d'utiliser un modèle de contact adéquat (e.g., prise en compte de l'anisotropie) à l'échelle nanométrique (e.g., adhésion) pour extraire un module d'indentation de cette raideur. Parmi ces modes, l'AFM en mode contact-résonant (CR-AFM) et le Peak Force-Quantitative Nanoscale Mechanical characterization (PF-QNM) deviennent à juste titre de plus en plus populaires pour la détermination des propriétés mécaniques des surfaces d'origines très diverses.

## 3 Applications aux fibres végétales

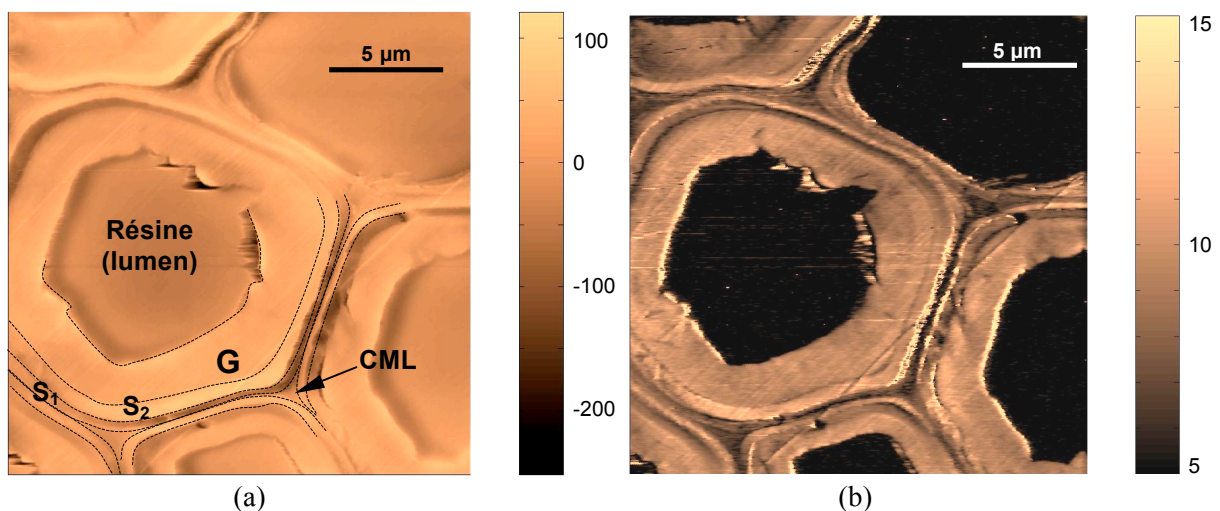


Figure. 2 – a) Image AFM en topographie (nm) en mode contact de la section droite de fibres de bois de tension de châtaignier, incluses dans une résine LR-White et coupé au microtome. CML = *compound middle lamella* qui regroupe la paroi primaire (Figure 1) et la lamelle mitoyenne entre deux cellules. b) Cartographie semi-quantitative en mode contact résonnant (CR-AFM) du module d'indentation longitudinal [2].

Le but de ce travail est de présenter l'intérêt de la caractérisation nano-mécanique par Microscopie à Force Atomique (AFM) pour obtenir des champs de propriétés (visco)élastiques au sein des différentes couches de la paroi cellulaire de fibres végétales (Figures 2 et 3). Une attention particulière sera portée sur l'impact de la préparation de l'échantillon et de sa surface et sur l'effet du comportement local anisotrope sur les mesures.

Les différents modes de caractérisation mécanique par AFM permettent, en particulier, de mettre en évidence la présence [2-4] (Figures 2 et 3), ou l'absence [4], des gradients de propriétés mécaniques au sein des différentes couches de la paroi cellulaire. Les applications vont de la biomécanique des plantes [4,5] (cinétique de rigidification des différentes couches de la paroi cellulaire au cours de la maturation des fibres dans la plante) à l'utilisation des fibres dans les composites avec, par exemple, l'évaluation de l'impact des différents procédés d'extraction ou de mise en forme à l'échelle de la paroi [6].

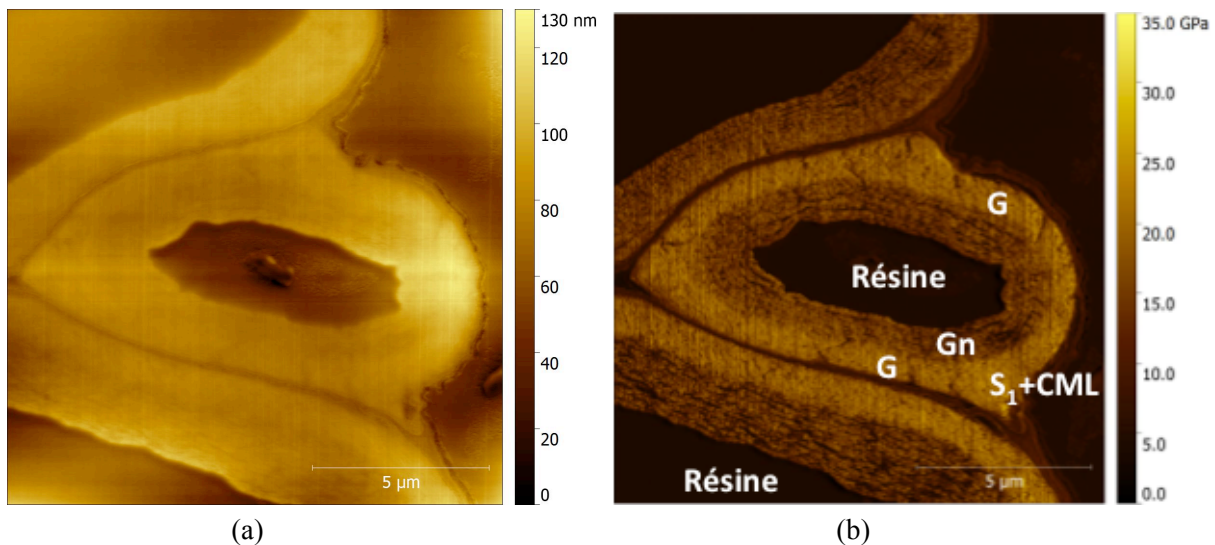


Figure. 3 – a) Image AFM en topographie (nm) en mode « tapping » de la section droite de fibres de lin en cours de développement dans la tige, incluses dans une résine LR-White et coupé à l'ultramicrotome. b) Cartographie semi-quantitative en mode Peak Force-QNM du module d'indentation longitudinal [3].

## Références

- [1] M. Eder, O. Arnould, J.W.C. Dunlop, J. Hornatowska, L. Salmén, Experimental micromechanical characterisation of wood cell walls, *Wood Science and Technology* 47 (2013) 163–182
- [2] O. Arnould, R. Arinero, Towards a better understanding of wood cell wall characterisation with contact resonance atomic force microscopy, *Composites Part A—Applied Science* 74 (2015) 69–76
- [3] O. Arnould, T. Cuberes, Mechanical characterization of the wood cell wall by CR-AFM and UFM: sample preparation and comparison of data, in: Workshop COST FP0802 “Micro-Characterisation of Wood Material & Properties”, Edinburgh, Scotland, 2011, 2 p.
- [4] O. Arnould, D. Siniscalco, A. Bourmaud, A. Le Duigou, C. Baley, Better insight into the nano-mechanical properties of flax fibre cell walls, *Industrial Crops and Products* 97 (2017) 224–228
- [5] M. Capron, M. Ramonda, F. Laurans, B. Clair, T. Alméras, O. Arnould, Mechanical characterization of developing tension wood fibre wall by atomic force microscopy, in: Proceedings of The 8<sup>th</sup> Plant Biomechanics International Conference, Nagoya, Japon, 2015, pp. 224-225.
- [6] D. Siniscalco, O. Arnould, A. Bourmaud, A. Le Duigou, C. Baley, Thermal process effect on flax cell wall mechanical properties within a composite material using AFM, submitted to *Composites Part A—Applied Science*.