



**HAL**  
open science

# Les mélanges polyamides et lignine, une alternative renouvelable pour la réalisation de nouvelles fibres organiques et de précurseurs pour fibres de carbone

Teddy Fournier

## ► To cite this version:

Teddy Fournier. Les mélanges polyamides et lignine, une alternative renouvelable pour la réalisation de nouvelles fibres organiques et de précurseurs pour fibres de carbone. Autre. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0866 . tel-01764903

**HAL Id: tel-01764903**

**<https://theses.hal.science/tel-01764903>**

Submitted on 12 Apr 2018

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**  
ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCES CHIMIQUES (SC)

SPÉCIALITÉ : Chimie - Physique

Par Teddy FOURNIER

**Les mélanges polyamides et lignines, une alternative  
renouvelable pour la réalisation de nouvelles fibres  
organiques et de précurseurs pour fibres de carbone**

Sous la direction de : Philippe POULIN  
co-directeur : Alain DERRE

Soutenue le 15 décembre 2017

Membres du jury :

M. DERAIL, Christophe	Professeur IPREM	rapporteur
M. CARROT, Christian	Professeur IMP-UJM	rapporteur / Président
M. GLOTIN, Michel	Directeur R&D Arkema	Examineur
M. GAILLARD, Patrice	Docteur CANOE	Invité

**-2017-**



# REMERCIEMENTS

La fameuse page des remerciements, alors c'est parti ! Je tiens tout d'abord à remercier M. Gaillard de m'avoir permis de suivre ce doctorat en parallèle de mon poste d'ingénieur au sein de la plateforme CANOE. Il faut dire, que malgré la charge qu'une mule comme moi pouvait endurer, pas tous les patrons oseraient faire cela ! Egalement merci à mon directeur de thèse, M. Poulin et ainsi qu'à mon co-directeur, M. Derre, qui ont bien voulu d'un immigré temporaire au sein du laboratoire du CRPP. Leurs bons conseils et leurs sagesses m'ont évité bien des ennuis lors de la rédaction de ce manuscrit. En effet, la tête dans le guidon, on aimerait raconter la moindre réaction chimique observée au coin du microscope. Merci également aux membres du jury, M. Derail, M. Carrot et M. Glotin, d'avoir bien voulu lire et digérer mon travail, mon dieu que je n'aimerais pas faire cela tous les mois !

Rentrons enfin dans le dur, ce travail serait bien plus fade si je n'avais pas été accompagné, encouragé, aidé par mes chers collègues de travail ! Merci à l'équipe Paloise avec par ordre de courtoisie Sandrine (la chipoteuse), Ludivine (Mon épaule ligneuse) et Anne-Sophie (la râleuse) ainsi qu'Axel (Le « t'es fou Teddy »), Antoine (le bras droit infallible) et Léo (La droiture en personne). Avec aussi les ouvriers de l'ombre (stagiaire) qui m'ont bien ébavuré le travail, merci donc à David et François. Sans oublier l'équipe CANOE Bordelaise, avec l'équipe d'ingénieurs avec qui l'on peut compter, Célia, Christelle, Marie<sup>2</sup>, Céline, Maxence, Thibaut, Simon, Christophe, Hubert, Loic et Jean Marie. Avec aussi les tech' qui m'ont fait, il faut le dire, pas mal d'essais, merci Mélanie, Anthony, Robin et Adrien. Merci aussi aux permanents et thésards du CRPP avec qui j'ai passé de brefs instants lors de réunions ou rencontres festives ! Merci aussi à nos voisins universitaires de Pau qui ont été de bons conseils, Merci Fabien, Frédéric et Alexandre, puis merci à tous ceux que j'aurais oublié !

Merci aux ami(e)s qui m'ont soutenu et/ou sont venus m'encourager lors de la finale, Merci Binomette pour ta constance depuis les années universitaires Niçoises. Merci Marie pour la fraîche participation Haute Alpine ! Merci Yannick pour les corrections et les conseils ! Vive les avettes ! Merci aux Tarbais Jérémy et Johanna qui m'ont permis de souffler certains week-ends.

Merci aussi à mon entourage, mes belles sœurs, mes beaux-parents merci à ma famille Mon frère, ma sœur et mes parents sans qui je ne serais probablement pas là aujourd'hui !

Enfin, merci à ma compagne Vanessa qui m'a supporté ces longs mois de rédactions tout en corrigeant mes sublimes fautes d'aurografe ! En plus de cela, elle m'a apportée en plus de la thèse trois merveilleuses petites filles, Susannah, Julianne et Athénaïs dont la dernière est venue me faire coucou durant la soutenance... Ouf ... !

*Ainsi, je dédicace ce travail à ma compagne et mes filles !*

*“Tu me dis, j'oublie. Tu m'enseignes, je me souviens. Tu m'impliques, j'apprends.”*

**Benjamin Franklin**

*Artiste, écrivain, Physicien, Scientifique (1706 - 1790)*

# Table des matières

Introduction générale et objectif .....	1
I. CHAPITRE I : Etude bibliographique et état de l'art .....	5
Le matériau Lignine .....	5
I.1.1 Les sources de lignine .....	5
I.1.2 Les procédés d'extraction / purification de la lignine .....	8
I.1.3 Propriétés physico-chimiques de quelques lignines .....	11
I.1.4 Les applications standards de la lignine .....	11
Le matériau polyamide.....	13
I.2.1 La famille des polyamides .....	13
I.2.2 Les polyamides d'origine renouvelable.....	13
Le matériau carbone sous forme de fibre .....	22
I.3.1 Historique .....	22
I.3.2 Les précurseurs pétrosourcés .....	23
I.3.3 Les précurseurs d'origine renouvelable .....	29
I.3.4 Le procédé de carbonisation industriel.....	48
I.3.5 Les propriétés des fibres de carbones.....	49
I.3.6 Contexte géo-économique de la FC .....	51
I.3.7 Domaines d'applications composite .....	54
Bibliographie.....	56
II. Etude de la lignine organosolv de hêtre.....	73
Présentation de l'extrudeuse bi-vis de laboratoire.....	73
Les propriétés physico-chimiques .....	73
Etude de la tenue thermique .....	75
II.1.1 Effet de l'étuvage .....	75
II.1.2 Effet de la thermo-oxydation et phénomène de combustion.....	80
Effet de l'extrusion sur les propriétés physico-rhéologiques de la lignine .....	87
II.2.1 Evolution du couple d'extrusion.....	87
II.2.2 Evolution de la pression d'extrusion .....	88
II.2.3 Estimation de la viscosité lors de l'extrusion .....	88
II.2.4 Evolution de la masse molaire.....	91
Etude rhéologique .....	93
II.3.1 Mesure cinétique de viscosité permanente.....	93
II.3.2 Mesure de viscosité dynamique.....	96
Bilan et problématiques .....	100
Bibliographie.....	101

III.	Etude préliminaire des mélanges lignine et polyamides.....	105
	Préparations des mélanges .....	105
III.1.1	Choix des matériaux .....	105
III.1.2	Plan de formulation.....	106
III.1.3	Conditions d'essais .....	106
	Résultats.....	106
III.2.1	Etude thermique des mélanges par calorimétrie différentielle.....	106
III.2.2	Etude thermique des mélanges par thermogravimétrie.....	110
III.2.3	Etat de dispersion des mélanges par microscopie électronique.....	113
	Bilan et problématiques.....	115
	Bibliographie.....	117
IV.	Caractérisations des mélanges binaires Lignine + PA11 et lignine + PEBA .....	121
	Préparation des mélanges Lignine/Polyamides par Extrusion bi-vis .....	121
IV.1.1	Spécificités des grades sélectionnés .....	121
IV.1.2	Préparation des échantillons.....	126
IV.1.3	Conditions d'essais .....	126
IV.1.4	Evolution de la masse volumique.....	128
	Etude thermique des mélanges par calorimétrie différentielle.....	129
IV.2.1	Mélange base lignine / PA 11 .....	129
IV.2.2	Mélange base lignine / PEBA.....	134
	Etude thermique des mélanges par thermogravimétrie.....	140
IV.3.1	Mélange base lignine / PA 11 .....	141
IV.3.2	Mélange base lignine / PEBA.....	144
	Etudes rhéologiques en régime dynamique.....	146
IV.4.1	Description des essais.....	146
IV.4.2	Mélange base lignine / PA 11 .....	147
IV.4.3	Mélange base lignine / PEBA.....	152
	Etat de dispersion des mélanges par microscopie électronique.....	155
IV.5.1	Mélange base lignine / PA 11 .....	155
IV.5.2	Mélange base lignine / PEBA.....	157
	Essais de traction sur fibres blanches.....	159
IV.6.1	Mélange base lignine / PA 11 .....	159
IV.6.2	Mélange base lignine / PEBA.....	162
	Bilan et problématiques .....	164
IV.7.1	Mélange base lignine / PA 11 .....	164
IV.7.2	Mélange base lignine / PEBA.....	165

Bibliographie.....	166
V. Stabilisation des mélanges binaires Lignine / Polyamides .....	171
Effet de cycles thermiques entre 25 et 200°C par calorimétrie .....	171
V.1.1 Mélange base LIG/40PA11 .....	171
V.1.2 Mélange base LIG/40PEBA .....	172
Effet des hautes températures par calorimétrie.....	173
V.2.1 Mélange base LIG/40PA11 .....	174
V.2.2 Mélange base LIG/40PEBA .....	175
Evaluation de la stabilisation thermo-oxydative.....	176
V.3.1 Analyse thermogravimétrique.....	177
V.3.2 Analyse calorimétrique du mélange LIG/40PA11.....	184
V.3.3 Analyse spectroscopique du mélange LIG/40PA11 .....	187
Evaluation du rendement de carbonisation.....	189
V.4.1 Mélange base LIG/40PA11 .....	189
V.4.2 Mélange base LIG/40PEBA .....	191
Essais expérimentaux de stabilisation et carbonisation de fibre .....	192
V.5.1 Réalisation de la fibre .....	192
V.5.2 Stabilisation et carbonisation fibre .....	193
V.5.3 Evaluation d'une fibre carbonisée de LIG/40PEBA.....	194
Bilan et problématiques .....	195
Bibliographie.....	197
Conclusion générale.....	198
VI. Annexes .....	201
Mélanges complémentaires .....	201
VI.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	201
VI.1.2 Analyse thermogravimétrique (TGA) .....	205
VI.1.3 Microscopie électronique en transmission (MEB) .....	208
Détermination des CTE.....	210
VI.2.1 De la lignine .....	211
VI.2.2 Du PA 11 .....	212
Essais de traction sur fibre .....	212
VI.3.1 Généralité.....	212
VI.3.2 Essais d'étirement .....	213
Analyse Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) .....	213
VI.4.1 Mélanges lignine et PA 11 .....	214
VI.4.2 Mélanges lignine et PEBA.....	216

Bibliographie.....	217
RESUME .....	222



## INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIF

Les matériaux composites peuvent se définir comme étant l'association d'une matrice avec un renfort. Les matrices tout comme les renforts peuvent être de natures diverses mais les plus communément employées sont des matrices et renforts organiques telle que la fibre de carbone (FC). Ils sont aujourd'hui couramment utilisés en tant qu'éléments de structure. Leurs propriétés leur permettent en effet d'allier des performances mécaniques optimales, des qualités en termes de légèreté et de stabilité à haute température. Ils trouvent des applications aussi bien dans le secteur de la haute technologie, comme par exemple dans l'industrie aéronautique et spatiale, que dans des domaines d'activité plus communs, tels celui des sports et loisirs et plus récemment pour des secteurs à grands volumes tels que l'automobile ou encore l'éolien. Les FC sont, généralement, obtenues par réticulation (thermo-stabilisation oxydante) puis carbonisation (pyrolyse) de fibres organiques appelées précurseurs. La FC conventionnelle telle qu'on la connaît est, dans 95% des cas, élaborée à partir d'un précurseur d'origine fossile, le Poly-acrylonitrile (PAN). Le reste comprend des précurseurs de type brai (goudrons) ou cellulosique utilisées dans des marchés de niches. Il en résulte qu'avec la raréfaction et l'augmentation certaine du coût du pétrole, le PAN qui en découle directement, risque de voir son prix stagner (le volume augmentant) alors que la demande s'accroît. Des solutions alternatives s'articulent autour de l'utilisation de nouveaux précurseurs indépendants de ces facteurs, dont les matériaux ligneux font partie.

Les récentes mises au point de procédés de raffinage de la biomasse et de leurs développements industriels permettent dorénavant l'utilisation des trois principaux composés que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La disponibilité de ces trois produits, entièrement d'origine renouvelable et utilisant des ressources considérées comme déchet par l'agriculture, permettront lentement mais sûrement de substituer une part des matériaux organiques issus du stock non renouvelable. L'une d'entre elles est encore peu sollicitée par les industriels car bien souvent assimilée comme le co-produit des industries papetières : la lignine. En effet, depuis des décennies, les grands groupes papetiers utilisent la lignine comme combustible afin de produire de l'électricité pour leur propre consommation. Les bioraffineries permettent aujourd'hui de séparer les constituants de la biomasse en quantité et qualité industrielles. La lignine, qui reste un produit peu cher et au moins valorisable au coût de l'énergie, devient une molécule d'intérêt industriel grâce à sa forte pureté. Sa structure étant proche des résines phénoliques déjà utilisées dans la confection de matériaux carbonisables, elle a été très tôt envisagée comme précurseur pour FC. Déjà dans les années 60, après l'avènement de la FC exPAN, certains industriels s'étaient lancés dans la production de fibre de carbone exLignine. Malheureusement, les lignines papetières autrefois utilisées étaient polluées par divers composés et produisaient des FC aux propriétés mécaniques encore insuffisantes pour rivaliser avec les FC exPAN. Depuis quelques années, de nombreux centres de recherche tentent de valoriser ces nouvelles lignines comme nouveaux précurseurs à faible coût. Cependant, les propriétés mécaniques intrinsèques à la lignine étant très limitées (fragile et peu flexible), et le carbone produit par pyrolyse généralement amorphe, limite ses domaines d'utilisations.

C'est pourquoi, de nombreux chercheurs tentent plutôt de produire des mélanges hybrides. Ces alliages, pouvant être divers et variés, ont pour objectif de produire des fibres blanches (non carbonisées) flexibles et manipulables mais également de pouvoir produire un carbone structuré à l'instar du PAN. Parmi les candidats déjà utilisés, on notera les polymères de grande consommation comme les polypropylènes (PP), les polyéthylènes (PE), les polyéthers (PEO) ou encore certains polyesters (PET). D'autres alliages sont plutôt portés sur l'utilisation de polymère d'origine renouvelable comme l'acide polylactique (PLA), et d'autres sont plutôt orientés sur la substitution

d'une certaine portion de PAN par de la lignine. Certaines associations restent encore à découvrir et l'une d'entre elles fait l'objet de ce manuscrit.

Les polymères de la famille des polyamides (PA également appelés nylon), font partie de ces matériaux non encore mis en confrontation avec la lignine pour la réalisation de précurseur de FC. Pourtant, lors de la course aux précurseurs alternatifs au PAN pour la FC dans les années 70/80, les polyamides ont aussi été étudiés mais rapidement oubliés. Propriétés mécaniques trop faibles et coût du polyamide élevé sont les principales raisons de cet arrêt. Néanmoins, les très bonnes propriétés de filabilité de ce type de matériaux ainsi que la très bonne résistance mécanique de la fibre de nylon en font un candidat de choix pour un mélange hybride avec de la lignine. Les travaux qui vont suivre traitent donc de mélanges d'une lignine extraite de la biomasse par un procédé 2<sup>nd</sup>e génération, l'organosolv Alcell mise en association avec différents polyamides. Le Polylaurolactam désigné par le sigle PA 12 (pétro-sourcé) et le Polyundécanamide désigné par PA 11 (biosourcé à partir de l'huile de ricin) sont rapidement identifiés comme candidats potentiels car possédant un domaine thermique de transformation compatible avec celui de la lignine. Une autre famille proche des PA, les polyéther block amide (PEBA), sont envisagés pour leur particularité d'être élaborés avec des constituants polyamides mais aussi polyéther démontré comme miscible avec la lignine. Les travaux s'orienteront alors dans des caractérisations physico-chimiques, de la lignine et des alliages en découlant par les techniques d'analyses calorimétriques, thermogravimétriques, rhéologiques et mécaniques. Différents ratios de mélanges sont évalués pour l'élaboration de fibre blanche puis dans un second temps comme fibre carbonisée.



## Table des matières

<b>Introduction générale et objectif</b> .....	<b>1</b>
<b>I. CHAPITRE I : Etude bibliographique et état de l'art</b> .....	<b>5</b>
<b>Le matériau Lignine</b> .....	<b>5</b>
I.1.1 Les sources de lignine.....	5
I.1.2 Les procédés d'extraction / purification de la lignine .....	8
Le procédé Kraft.....	8
Le procédé au sulfite.....	9
La pyrolyse .....	9
L'explosion à la vapeur.....	9
Le procédé en conditions acides.....	9
Le procédé organosolv.....	9
Le procédé SODA .....	10
I.1.3 Propriétés physico-chimiques de quelques lignines .....	11
I.1.4 Les applications standards de la lignine .....	11
<b>Le matériau polyamide</b> .....	<b>13</b>
I.2.1 La famille des polyamides .....	13
I.2.2 Les polyamides d'origine renouvelable .....	13
Synthèse et structure du Rilsan 11 .....	13
Synthèse et structure du poly (Ether-Bloc-Amides).....	16
Propriétés des PA 11 et PEBA .....	18
Applications standards des PA 11 et PEBA .....	20
Coût des polyamides.....	21
<b>Le matériau carbone sous forme de fibre</b> .....	<b>22</b>
I.3.1 Historique.....	22
I.3.2 Les précurseurs pétrosourcés .....	23
Base Acrylique.....	23
Base brai.....	27
Base Polyamide .....	28
I.3.3 Les précurseurs d'origine renouvelable .....	29
A partir de cellulose .....	29
A partir de lignine.....	32
I.3.3.1.1 Pourquoi la lignine .....	33
I.3.3.1.2 Les précurseurs riches en lignine .....	34
I.3.3.1.3 Les précurseurs dopés à la lignine .....	38
I.3.3.1.3.1 Les mélanges Lignine / Polyéther .....	38
I.3.3.1.3.2 Les mélanges Lignine / Polyester.....	40
I.3.3.1.3.3 Les mélanges Lignine / Acide Poly Lactique.....	41
I.3.3.1.3.4 Les mélanges Lignine / Polyoléfine .....	44
I.3.3.1.3.5 Les mélanges Lignine / Alcool Polyvinylique.....	45
I.3.3.1.3.6 Les mélanges Lignine / Autre thermoplastique .....	47
I.3.4 Le procédé de carbonisation industriel.....	48
I.3.5 Les propriétés des fibres de carbones.....	49
I.3.6 Contexte géo-économique de la FC .....	51
I.3.7 Domaines d'applications composite .....	54
<b>Bibliographie</b> .....	<b>56</b>

# I. CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ETAT DE L'ART

## LE MATERIAU LIGNINE

C'est le chercheur français Payen qui mit en évidence en 1838-1839 les deux composantes principales du bois : d'une part ce qu'il nomme la *cellulose*, et d'autre part une matière enrobant cette cellulose, et qu'il qualifie de « *matière spéciale, qui serait le ligneux proprement dit* » (Voir Figure I-1)[1]. En effet, la lignine joue le rôle de « ciment » entre la cellulose et les hémicelluloses. Les liens qu'elle crée avec les polymères saccharidiques assurent la rigidité et une protection contre les dégradations biologiques du matériau.

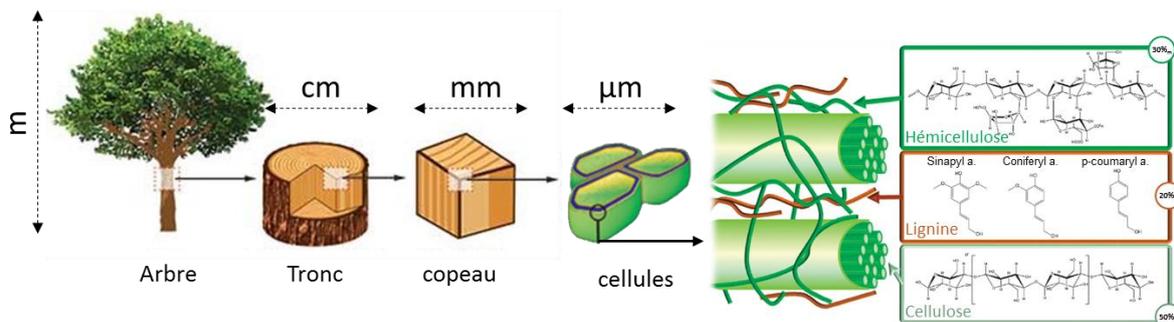


Figure I-1: La lignine est un polymère tridimensionnel aromatique, qui s'apparente à une résine phénolique. Un tissu végétal est ligneux lorsque la proportion de lignine dépasse 15 à 20 %.

Le nom français lignine a pris sa signification actuelle après un aller et retour par l'allemand qui s'écrit lignin et désignant la matière qui enrobe la cellulose. D'autre part, il s'est généralisé : lignin en anglais, lignina en italien et en espagnol... ou par exemple リグニン en japonais, ce qui se prononce à peu près comme lignine[2].

### I.1.1 Les sources de lignine

Les matériaux dits ligno-cellulosiques sont donc majoritairement composés de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Les proportions de chaque constituant dépendent de la nature de la biomasse. De manière générale, la lignine est plus abondante dans les résineux que dans les bois de feuillus et enfin que dans les graminées (plantes annuelles). Des substances minérales y sont aussi présentes tels que les oligo-éléments et la silice. Pour quantifier ces propos, la Figure I-2 donne les compositions de différentes sources de biomasses.

% massique	Paille	Épicéa	Pin	Peuplier
Cellulose	30	40	41	50
Hémicelluloses	50	31	33	28
Lignine	15	28	22	18
Autres	5	1	4	4

Figure I-2: Compositions de différents matériaux ligno-cellulosiques [3],[4]

La lignine est un polymère aromatique tridimensionnel. Il existe deux types de lignine reconnus dans la littérature : la « lignine native » ou « proto-lignine » qui correspond à la lignine telle qu'elle est présente dans la biomasse et la « lignine technique » qui est la lignine extraite de la biomasse par un procédé.

Actuellement, la structure de la « lignine native » n'est pas parfaitement définie[5] mais on sait qu'elle est générée par copolymérisation oxydative de trois monomères aromatiques ou monolignols de type phénylpropène : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Voir Figure I-3). Ils conduisent respectivement aux unités p-hydroxy-phénylpropane (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) présentes dans la lignine. Ces monolignols se différencient par leur degré de méthylation en position 3 et 5 du noyau aromatique.

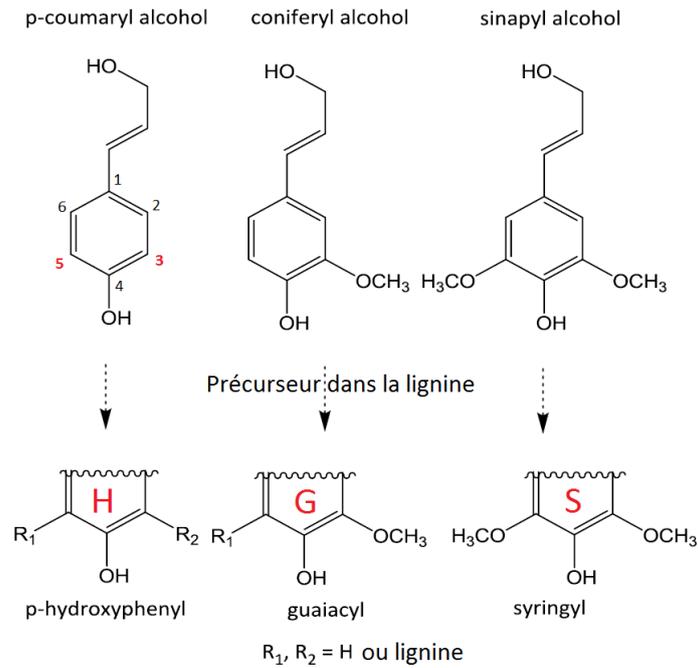


Figure I-3 : Les 3 principaux précurseurs de la lignine ainsi que leurs structures correspondantes dans la lignine (HGS)[6,7]

Les interconnexions entre les unités phénylpropènes de la lignine sont des liaisons carbone-carbone ou éther. Historiquement la lignine est connue pour être un polymère ramifié dont ses principales liaisons, identifiées par des méthodes dégradatives dans la « lignine native », sont de type  $\beta$ -1, 5'-5,  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4, 4-O-5,  $\beta$ -5 et  $\beta$ - $\beta$ .

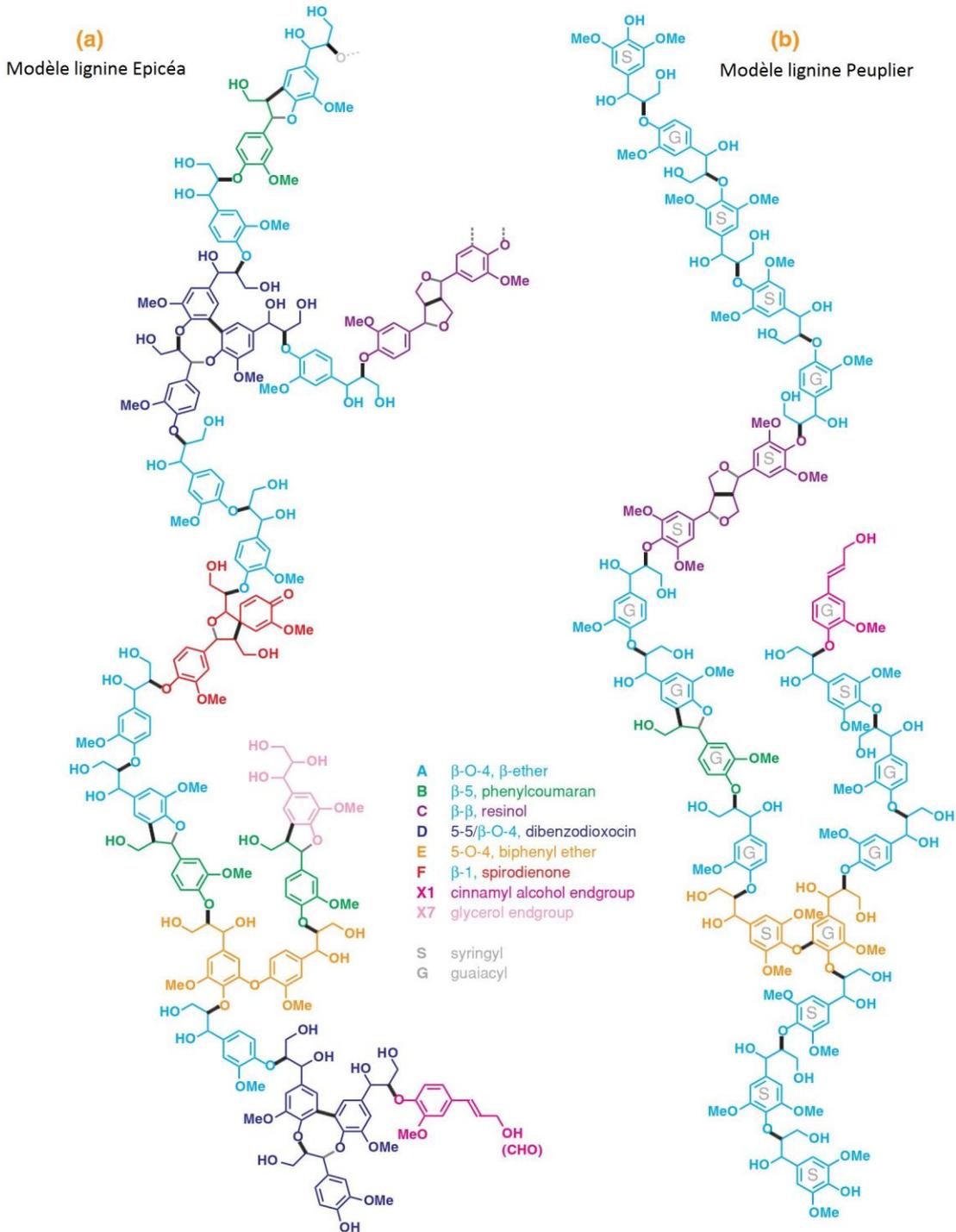


Figure I-4: Exemple d'une structure moléculaire de la lignine de résineux à gauche et de feuillu à droite[8]

Parmi ces liaisons, les plus abondantes sont les connexions de type  $\beta$ -O-4 et  $\alpha$ -O-4 (présentes sous la forme  $\beta$ -5 et 5-5'-O-4). La structure de la lignine et les proportions des différentes liaisons dépendent d'une part de l'origine botanique, de l'âge de la plante et du type de couches pariétales dans lesquelles elle se trouve mais aussi du procédé d'extraction. Le Tableau I-1 présente les proportions de liaisons pour différentes espèces botaniques.

Nom	Type de liaison	Feuillu (%)	Résineux (%)
<b><math>\beta</math>-aryl éther</b>	$\beta$ -O-4'	35-60	50-70
<b>Diaryl éther</b>	4-O-5'	<4	7
<b>Phenyl coumarane</b>	$\beta$ -5'	11-12	4-9
<b>Dihydroxy biphénol</b>	5-5'	10	$\approx$ 5
<b>Diaryl propane 1,3-diol</b>	$\beta$ -1'	1-2	1
<b>Pinorésinol</b>	$\beta$ - $\beta'$	2-3	3-4
<b>Dibenzodioxocin</b>	5-5'-O-4	4-5	Trace
<b>Spiro-dienone</b>	$\beta$ -1' $\alpha$ -O- $\alpha'$	1-3	2-3

Tableau I-1 : Abondances (en %) de quelques liaisons pour différentes espèces botaniques[9]

Notons que la forte variabilité de la ressource en biomasse et la grande variété de procédés d'extraction ne permettent pas d'établir une structure générale de la lignine.

### I.1.2 Les procédés d'extraction / purification de la lignine

De nombreux procédés visant à séparer les principaux constituants de la biomasse ont été développés. En général, leur objectif est d'isoler la cellulose pour l'utiliser dans différentes applications (papier, bioéthanol ...). Dans tous ces procédés la lignine est un produit secondaire et est parfois considérée comme déchet où elle est alors valorisée thermiquement.

#### Le procédé Kraft

Le procédé Kraft est un procédé papetier. C'est la méthode de préparation des pâtes à papier la plus utilisée dans le monde. Il permet d'isoler une fraction purement cellulosique et une fraction lignine à partir de la biomasse ligno-cellulosique. Il est basé sur l'utilisation de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) qui produit lors de la cuisson avec du bois par hydrolyse : de la soude, du NaHS et du  $\text{H}_2\text{S}$ [10]. Le sulfure de sodium est préparé directement à partir du sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  par combustion. Lors de la cuisson, le sulfure de sodium est hydrolysé en soude, en NaHS et en  $\text{H}_2\text{S}$ . De ce fait, le pH du milieu réactionnel est très basique. Le traitement est réalisé dans une gamme de température de 150 à 180°C et pendant une durée de 2 à 5 heures. A l'issue de ce procédé, la cellulose est récupérée par filtration et la majorité de la lignine reste en solution pour donner une «liqueur noire»[11]. La lignine Kraft y est précipitée en présence d'acide organique. Au cours du traitement, les différents composés soufrés présents réagissent avec la lignine pour donner des liaisons thiols (aussi appelée Thiolignine). Ainsi une certaine quantité de soufre (estimée de 1 à 3%) est présente dans la lignine, ce qui lui donne cette typique odeur de « choux ».

Le procédé entraîne aussi une modification de la structure chimique de la lignine avec notamment une dégradation des liaisons  $\beta$ -O-4 et  $\alpha$ -O-4 et une condensation des fragments de lignine par des mécanismes de type Michaël[11].

Le procédé Kraft produit une grande quantité de lignine potentiellement source de composés aromatiques. Actuellement, elle est majoritairement brûlée pour produire une partie de l'énergie nécessaire au procédé[11] ce qui permet en outre la récupération de différents sels présents dans la liqueur noire.

Cependant, des procédés complémentaires permettent de purifier la lignine par précipitation par voie acide. Le principe consiste à diminuer le pH de façon progressive pour arriver à un pH acide de l'ordre de 2 à 3 à l'aide d'acide fort tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, dans le but de précipiter la lignine. La méthode est simple, peu chère et peu énergivore. Ce principe a inspiré de nombreux brevets, le plus utilisé étant le procédé Lignoboost[12].

### **Le procédé au sulfite**

Le procédé au sulfite est aussi un procédé papetier couramment utilisé dans l'industrie[13]. Il a été développé avant le procédé Kraft et il est aujourd'hui remplacé par ce dernier. Le pH peut être compris entre 2 et 12. La plupart des traitements au sulfite ont lieu dans des conditions acides, généralement en présence de  $\text{CaSO}_3$  ou  $\text{MgSO}_3$ . De par le procédé, les lignines sont fortement sulfonées sur les chaînes aliphatiques du polymère et cela leur confère une solubilité dans l'eau. D'autre part, les lignosulfonates sont généralement fortement contaminés par les cations (sodium, ammonium et magnésium) utilisés durant le procédé (0,5 à 2%).

### **La pyrolyse**

La pyrolyse peut être utilisée pour produire de la lignine. En utilisant des conditions de pyrolyse rapide (500°C pendant 2 secondes), il est possible de générer une « bio-huile » à partir de la biomasse. Par ajout d'eau glacée sur cette dernière, une poudre peut être isolée. Elle est appelée «lignine pyrolytique»[13]. Au cours du traitement, la lignine est aussi dépolymérisée, ainsi sa masse molaire est très faible après séparation. Sa structure est aussi fortement modifiée avec la création de liaisons carbone-carbone[13].

### **L'explosion à la vapeur**

Le procédé d'explosion à la vapeur est assez rapide et permet de séparer chaque constituant d'un matériau ligno-cellulosique. Le procédé est plutôt utilisé pour préparer des fractions cellulosiques pures. Il est aussi utilisé comme prétraitement pour une dégradation enzymatique[14]. L'explosion à la vapeur est notamment étudiée pour améliorer la digestibilité des pailles céréalières délignifiées pour les ruminants[15]. Lors d'un traitement classique, le bois est exposé à une vapeur d'eau à 14 à 35 Bars et 180-230°C pendant une courte durée (1-20 minutes). Ces conditions permettent une hydrolyse et une coupure des liens reliant les hémicelluloses à la lignine[16]. Le procédé permet de retirer en moyenne 90% de la lignine présente dans le bois. La structure de la lignine subit quelques modifications : une diminution du nombre de liaisons  $\beta$ -O-4 et une apparition de formes C-C condensées issues d'une re-polymérisation de la lignine[16]. Les masses molaires des lignines sont faibles et elles sont très solubles dans les solvants organiques[13]. Une imprégnation par du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  avant l'explosion à la vapeur est utilisée pour améliorer la séparation mais conduit à une amplification des phénomènes de dégradation et de re-polymérisation de la lignine[17]. Le procédé AFEX (procédé d'explosion des fibres à l'ammoniac) est un procédé d'explosion très similaire à celui à la vapeur. Mais comme son nom l'indique, cette fois-ci l'ammoniac est utilisé pendant le traitement. Il permet d'extraire de 70 à 85% de la lignine présente dans la biomasse mais la structure après le procédé n'est pas encore déterminée[18].

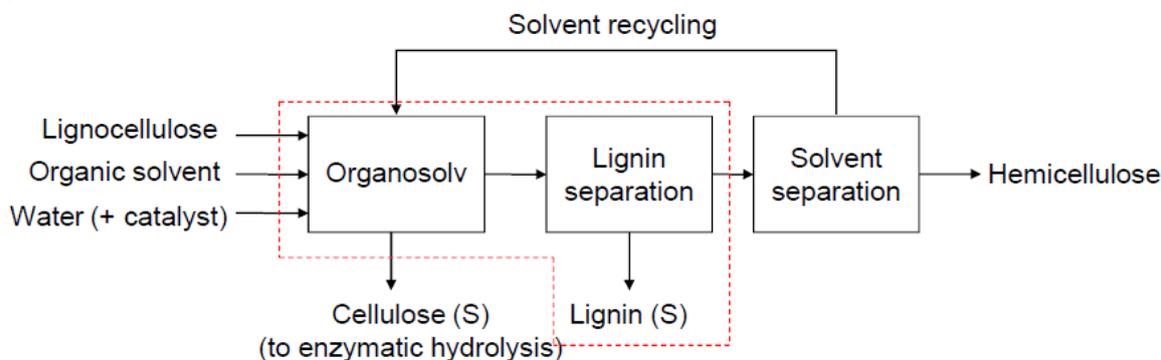
### **Le procédé en conditions acides**

La séparation des constituants de la biomasse a aussi été étudiée en présence de solutions aqueuses à pH acide. L'objectif de ce traitement est d'hydrolyser la cellulose présente dans le matériau en éthanol. La lignine en est donc un produit secondaire[3]. Lorsque l'acide est présent sous forme concentrée, la séparation est très efficace mais elle conduit rapidement à une corrosion des réacteurs[13]. Des procédés en conditions diluées ont donc été étudiés. Les rendements d'isolation de la lignine sont généralement faibles et compris entre 50 et 70%. Après séparation, la lignine n'est pas pure et est contaminée par des dérivés des sucres.

### **Le procédé organosolv**

Le procédé organosolv utilise des solvants organiques. Il permet d'isoler chaque constituant de la biomasse : la lignine, la cellulose et les hémicelluloses. Historiquement, il a été mis au point pour la fabrication du papier[19] puis des études se sont concentrées sur la fraction de lignine recueillie[20].

Lors d'un traitement classique, le matériau ligno-cellulosique est placé en contact avec un solvant et un acide ou une base puis le mélange est chauffé. Après réaction, le mélange est filtré pour isoler la cellulose. Après filtration, la lignine présente dans la solution est isolée des sucres par précipitation (Figure I-5).



*LignoValue organic solvent:*  
 • Ethanol

*Typical process conditions:*  
 • 160-200 °C, 15-120 min, 5-30 bar.

Figure I-5: Le procédé organosolv Alcell [21]

Une grande variété de solvants et de combinaisons a été étudiée. Le plus connu des procédés organosolv est le traitement Alcell qui utilise un mélange eau-éthanol comme solvant. Selon la nature du procédé, la structure de la lignine isolée est plus ou moins proche de sa structure originelle. Dans les conditions les plus dures, les liaisons β-O-4 présentes dans la lignine initiale sont dégradées. Les lignines organosolv sont généralement insolubles dans l'eau acide ou neutre mais elles sont solubles dans la plupart des solvants organiques (éthanol). Leurs masses molaires sont faibles, typiquement comprises entre 1000 et 4000 g.mol<sup>-1</sup>[13] ce qui en fait une classe de choix de par leurs élaborations propres et leurs puretés. Le procédé organosolv existe en diverses variantes selon le solvant utilisé (Tableau I-2) et peut conduire à des lignines aux propriétés physico-chimiques assez différentes.

Nom du procédé	Système solvant
Asam	Eau + sulfure alcalin
Organocell	Eau + hydroxyde de sodium + méthanol
Alcell	Eau + éthanol
Milox	Eau + acide formique + peroxyde d'hydrogène
Acetosolv	Eau + acide acétique + acide chlorhydrique
Acetocell	Eau + acide acétique
Formacell	Eau + acide acétique + acide formique
Formasolv	Eau + acide formique + acide chlorhydrique

Tableau I-2 : Les différentes voies organosolv existantes[22]

### Le procédé SODA

Le procédé SODA (ou SODA-Anthraquinone) est un procédé d'extraction alcalin de la lignine. Il a été originellement élaboré pour extraire la cellulose des plantes annuelles (paille de blé, lin, chanvre, bagasse...)[23] mais peut parfois être employé avec les bois eux-mêmes. La principale différence avec le procédé Kraft est le fait que la liqueur noire ne contient pas, ou très peu, de soufre. Un des inconvénients majeurs du traitement des essences non sylvicoles est le fort taux de silice intrinsèquement présent.

L'extraction de la lignine par ce procédé a trouvé des applications dans la production de résine phénolique, d'alimentation du bétail et de dispersants. Ces applications nécessitent une lignine de haute pureté et de biocompatibilité (toxicité pour les animaux). La lignine en résultant peut tout à fait être employée pour la synthèse de polymère et d'autres molécules d'intérêts de basse masse molaire. Comme elle est très pauvre en soufre, sa structure est proche de sa composition native en comparaison avec les lignines krafts ou les lignosulfonates. Ces lignines issues de plantes sont assez différentes de celles issues de résineux ou feuillus. En effet, elles contiennent plus d'unité p-hydroxyle, carboxyle, de silicate et d'azote.

### I.1.3 Propriétés physico-chimiques de quelques lignines

Comme nous avons pu le voir, il n'y a pas une lignine mais des lignines qui diffèrent de par leur origine botanique ou encore de par leurs procédés d'extraction. Il est donc difficile, voire impossible, de présenter un tableau exhaustif des propriétés des lignines tant leurs diversités sont grandes. La Figure I-6 présente toutefois quelques caractéristiques physico-chimiques des lignines techniques les plus usitées.

Caractéristiques	SL*	KL*	HL*	OSL*	LS*
Cendre,%	0,7 - 2,3	0,5 - 3,0	1,0 - 3,0	1,7	4,0 - 8,0
Taux Humidité, %	2,5 - 5,0	3,0 - 6,0	4,0 - 9,0	5 - 8	5,8
Carbohydrates,%	1,5 - 3,0	1,0 - 2,3	10,0 - 22,4	1 - 3	-
Lignine soluble dans l'acide, %	1,0 - 11	1 - 4,9	2,9	1,9	-
Pureté lignine, %	90 - 95	38 - 45	80	90 - 95	40 - 55
Azote %	0,2 - 1,0	0,05	0,5 - 1,4	0 - 0,3	0,02
Soufre,%	0 - 0,5	1,0 - 3,0	0 - 1,0	0	3,5 - 8,0
Masse Moléculaire $\overline{M}_w$	1000 - 3000 (Max 15 000)	1500 - 5000 (Max 25 000)	5000 - 10000	500 - 5000	1000 - 50000
Polydispersité ( $\mathcal{D} = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ )	2,5 - 3,5	2,5 - 3,5	4,0 - 11,0	1,5	4,2 - 7,0
R-OH (mol/C9 lignine) <sup>22</sup>	0,3 - 0,9	-	0,3	0,5 - 0,8	-
Arom-OH (mol/C9 lignine)	0,4 - 0,8	0,5	0,4	0,4 - 0,6	-
COOH (mol/C9 lignine)	0,3 - 0,4	0,21	-	0,04 - 0,09	-
T <sub>g</sub> , °C	120 - 180	150 - 180	120	60 - 120	120 - 200
Cout, (2014) €/kg	1,5 - 2,5	0,25 - 0,5	0,15	0,5 - 1	0,15 - 0,3

\*SL=Soda Lignin, KL=Kraft Lignin, HL=Hydrolysis Lignin, OSL=Organosolv Lignin, LS=Lignosulphonates,

Figure I-6: Comparaison de quelques propriétés selon le type de lignine[24][25][23][26]

### I.1.4 Les applications standards de la lignine

La lignine utilisée dans des applications en tant que polymère provient aujourd'hui essentiellement des liqueurs noires issues des deux principaux procédés de fabrication de pâtes papetières : le procédé kraft (au sulfate) et le procédé au sulfite. Environ 160 millions de tonnes de pâte chimique de cellulose sont produites par an conduisant à environ 50 millions de tonnes de lignine par an (Figure I-7).

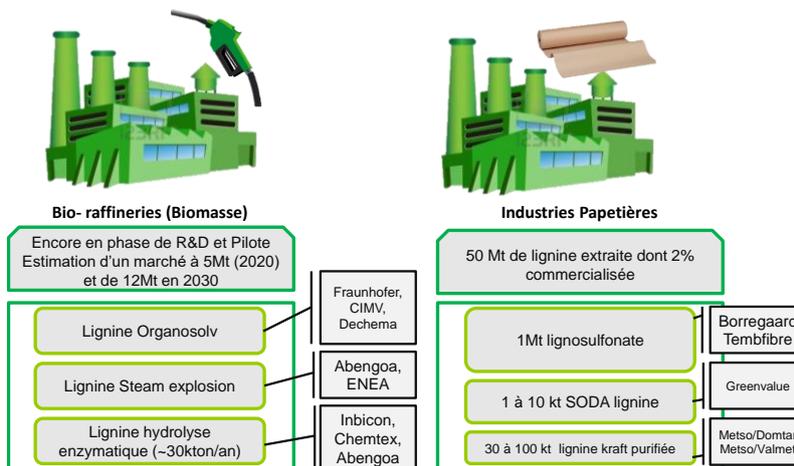


Figure I-7: Différents producteurs de lignines techniques et leurs procédés associés[27]

De cette lignine résiduelle, la plus grande partie est utilisée comme source d'énergie dans les usines de fabrication de la pâte ou rejetée sans valorisation. Aujourd'hui, la lignine, principalement sous forme de lignosulfonate, est utilisée comme liant et agent dispersant à hauteur d'environ 1 million de tonnes. La production de lignine exempte de soufre est actuellement marginale et pourrait constituer demain un débouché très intéressant surtout pour les bioraffineries de 2<sup>ème</sup> génération [22] comme le montre la Figure I-8.

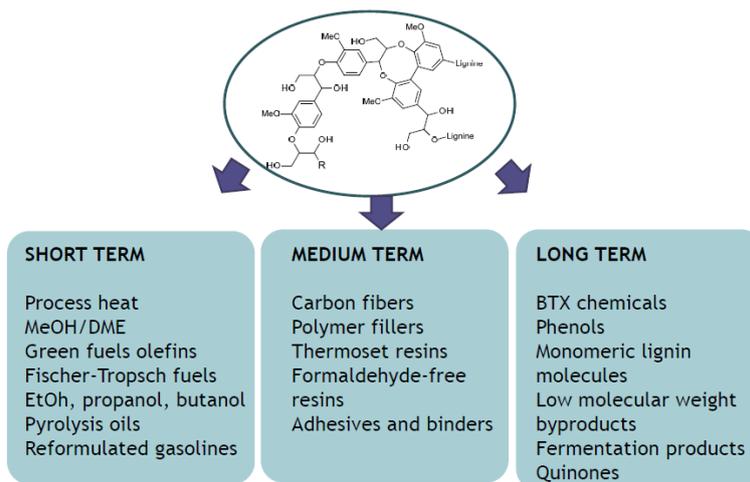


Figure I-8: Opportunités de valorisation de la lignine [5]

Il existe d'ores et déjà certaines pistes de valorisations ayant chacune leur maturité concernant les lignines issues de bio-raffinerie ou les lignines kraft purifiées via le procédé Lignoboost[12], la Figure I-8 en présente quelques exemples.

## LE MATERIAU POLYAMIDE

Loin d'être exhaustive en raison de la richesse de la bibliographie associée, cette sous-partie donne un aperçu de la chimie de la grande famille des polyamides : leur structure ainsi que les grandes réactions permettant de les obtenir. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur deux sous familles qui seront utilisées dans la partie expérimentale de cette étude, à savoir un polyamide aliphatique cristallin : Polyamide 11 (PA 11) et un polyamide aliphatique cristallin séquencé : Polyether bloc amide (PEBA).

### I.2.1 La famille des polyamides

De manière générale, les polyamides sont constitués de macromolécules linéaires, aromatiques ou encore ramifiées formées par la répétition d'unités possédant un groupe amide (-CO-NH-) comme présenté sur la Figure I-9.

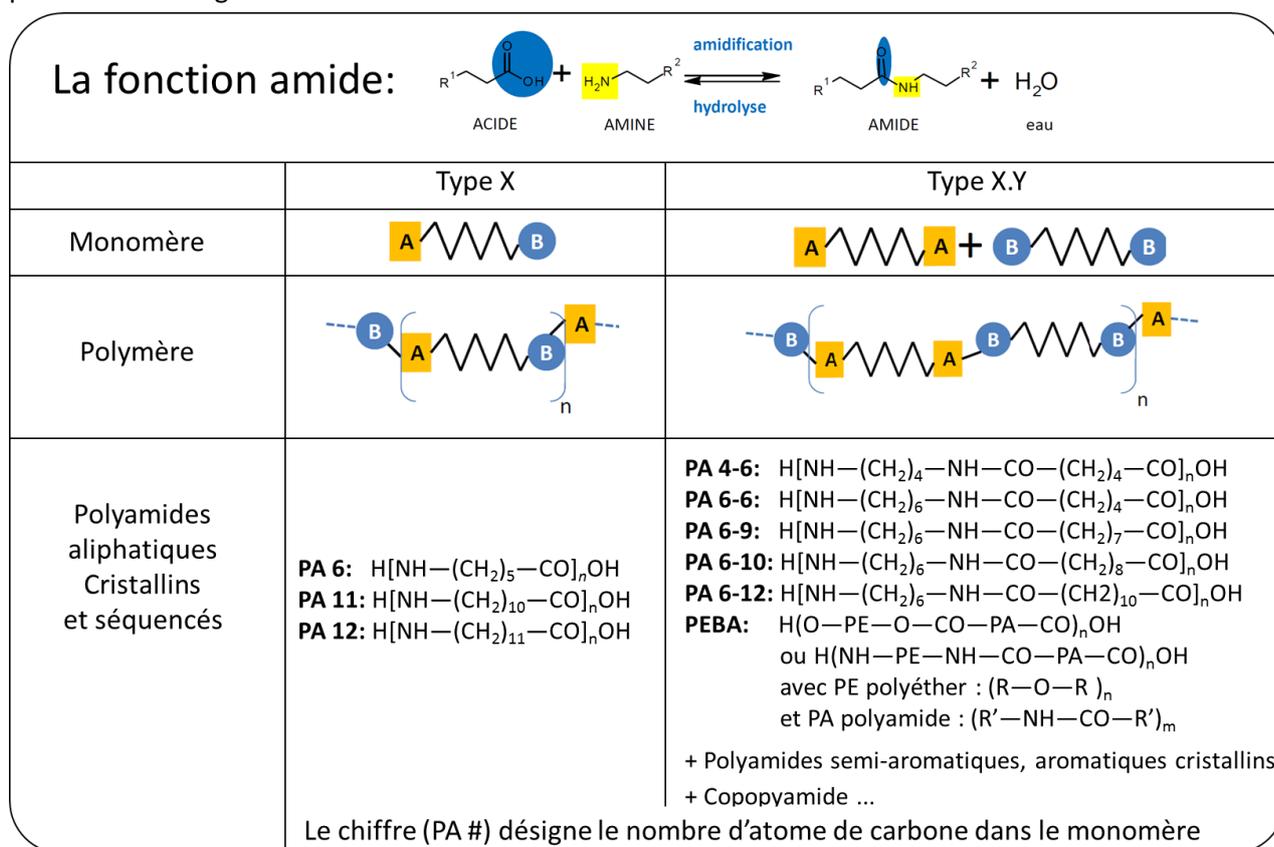


Figure I-9 : Aperçu de la synthèse et des dérivés de la famille des polyamides[28,29]

### I.2.2 Les polyamides d'origine renouvelable

Le polyamide 11 fait partie de ces rares polymères techniques d'origine renouvelable et non biodégradable. Il a été choisi dans cette étude pour son aptitude au filage et pour son origine renouvelable.

#### Synthèse et structure du Rilsan 11

L'huile de ricin (Ricinus Communis) qui est extraite de la graine (40 à 60%<sub>m</sub>) est le produit de base constituant le PA 11. Elle est cultivée généralement sur des sols pauvres (Asie, Brésil, Mexique ou encore Madagascar) et peut produire jusqu'à 2 récoltes / an. L'usine de Marseille qui produit le monomère réalise ce processus en 5 étapes clés comme le présente la Figure I-10. L'huile de ricin qui est un Triglycéride[30] contenant 80 à 85%<sub>m</sub> d'acide gras ricinoléique est trans-estérifié avec du méthanol afin d'obtenir du ricinoléate de méthyle (C18). Un co-produit de réaction est également

obtenu : la glycérine (C3). Le steam cracking du ricinoléate de méthyle permet d'obtenir deux molécules, l'undécylénate de méthyle (C11)[31] et le n-heptaldéhyde (C7)[32]. L'undécylénate de méthyle est ensuite hydrolysé pour former du méthanol (recyclé dans l'étape N°1) et de l'acide undécylénique (C10) [33]. L'étape suivante consiste en l'addition d'un bromure d'hydrogène (hydrobromuration) suivie par une substitution nucléophile d'ammoniaque (amination) qui produit le fameux acide amino-11-undécanoïque.

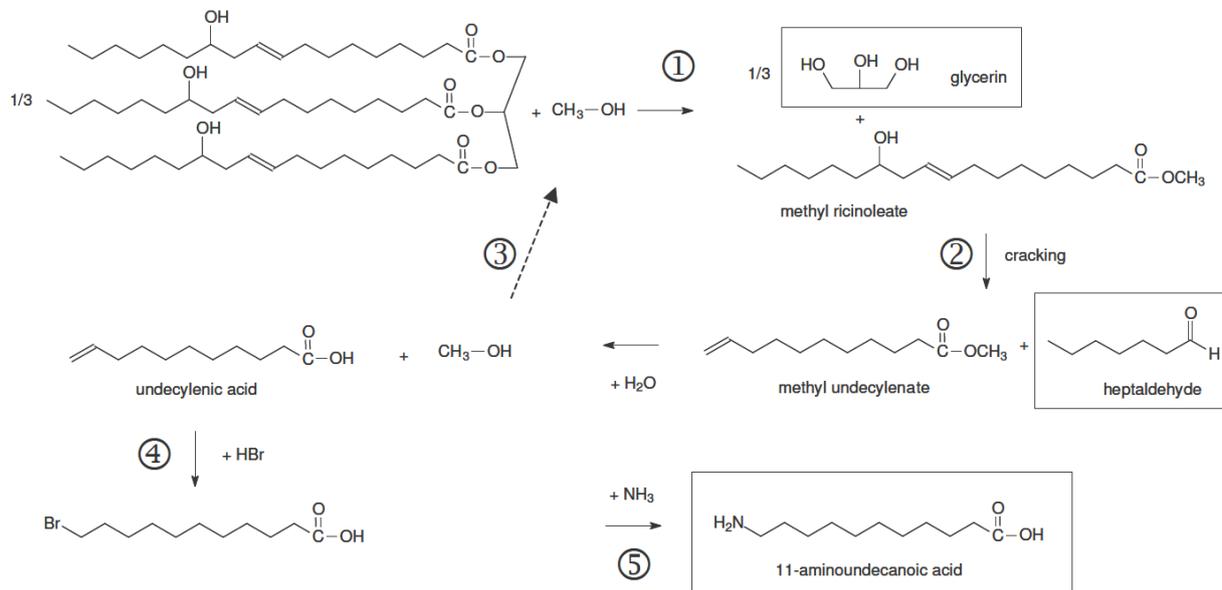


Figure I-10 : Synthèse de l'acide amino-11-undécanoïque[34]

L'acide amino-11-undécanoïque est alors polymérisé sans solvant par polycondensation (Figure I-11) afin de produire le Polyamide 11 et indirectement un bon nombre de co-polyamides dans lesquels la société Arkema s'est spécialisée.

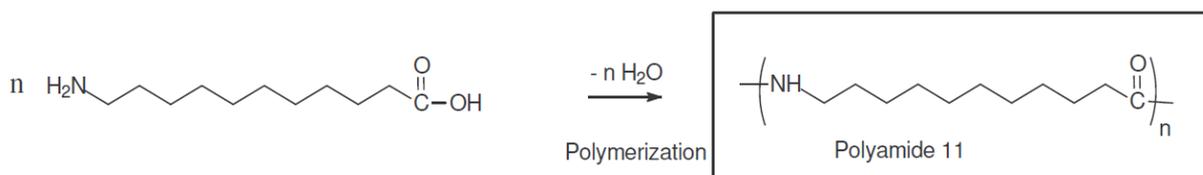


Figure I-11 : Synthèse du Polyamide 11

Les travaux de cette thèse étant inscrits dans une logique « écologique », il est notable de constater que le PA 11 fait partie des polymères techniques non biodégradables générant un minimum de  $\text{CO}_2$  lors de sa synthèse comme le montrent les résultats d'une analyse de cycle de vie (ACV) sur la Figure I-12.

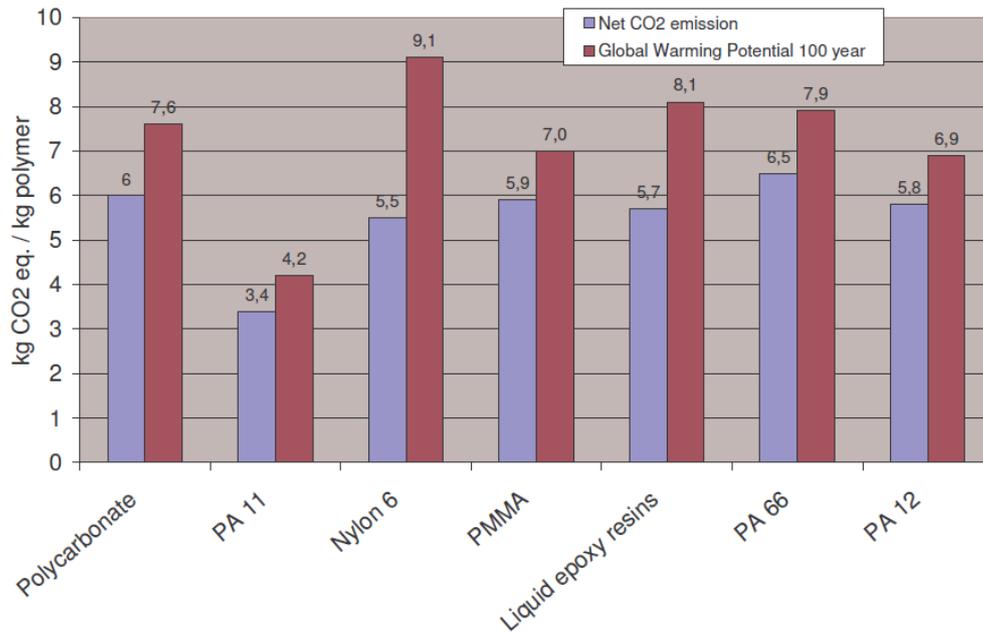


Figure I-12 : Comparaison des émissions de gaz à effet de serre par famille de polymère[34]

Par ailleurs, le groupe Arkema a su tirer parti de la mouvance écologique de ces dernières décennies en développant et commercialisant des nouveaux polyamides tels que les PA10.10, PA10.12 ou encore PA6.10 tels que présentés sur le schéma de la Figure I-13.

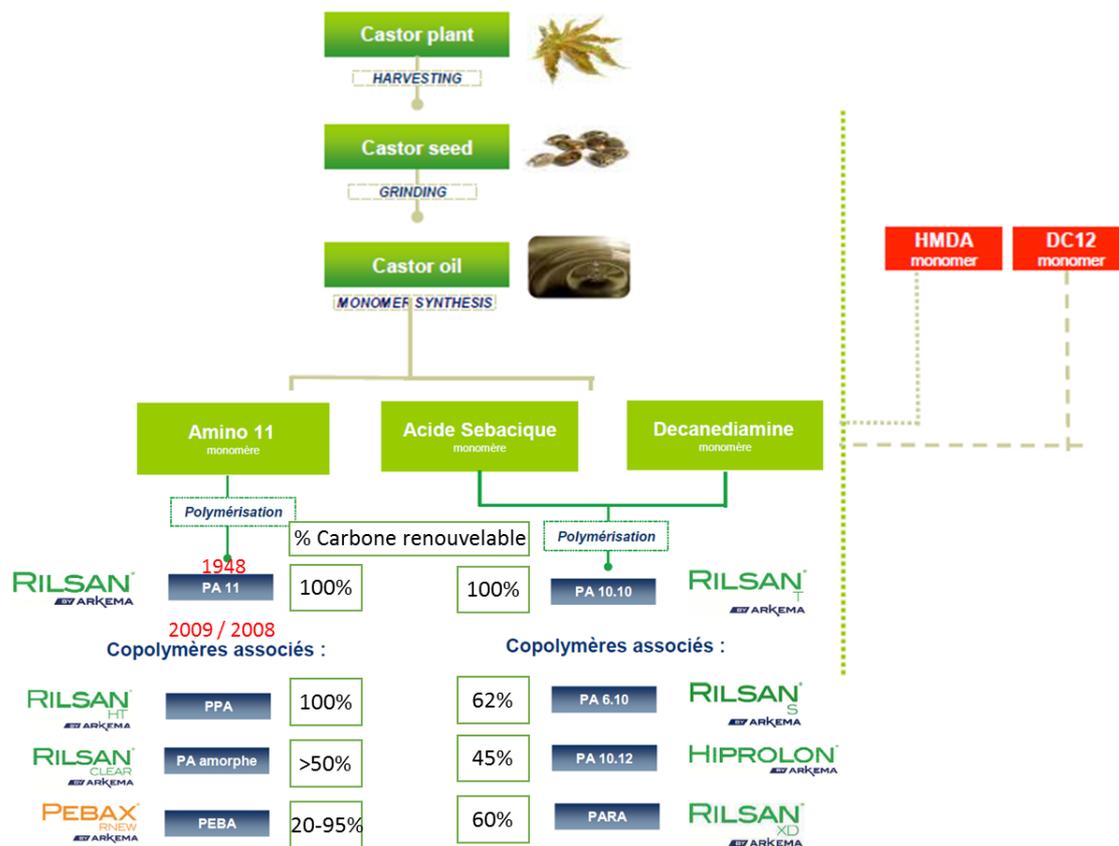


Figure I-13: Valorisation de l'huile de Ricin par le Groupe Chimique Arkema [35,36]

### Synthèse et structure du poly (Ether-Bloc-Amides)

La famille des copolymères à bloc regroupe tout un ensemble de matériaux ayant pour structure sous-jacente une architecture de type A-B ou A-B-A qui permette d'allier les avantages de chacun des deux constituants les différents types de polymère sont la plupart du temps synthétisés par polymérisation anionique. Prenons par exemple le cas d'un système tri bloc commercial, le styrène-butadiène-styrène, connu sous le nom commercial de Kraton. Les polyamides thermoplastiques élastomères (TPE-A) sont des copolymères à bloc car segmentés. Ces TPE-A (Figure I-14) contiennent une alternance de segments souples (soft) et d'autres rigides (Hard). Ils peuvent être recyclés de la même façon que les thermoplastiques standards à la différence qu'ils possèdent des propriétés intermédiaires à certaines familles d'élastomères réticulés. De manière générale les segments souples sont constitués de polyéther (PE = oxyde de polypropylène (PPO, également appelé PPG), oxyde d'éthylène (PEO, également appelé PEG) ou encore oxyde de polytétra-méthylène (PTMO, également appelé PTMG ou PTHF)) tels que décrits sur la Figure I-15[37].

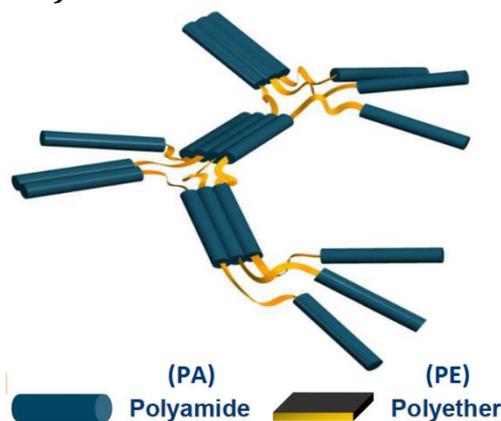


Figure I-14: Structure des polyéther-block-amides

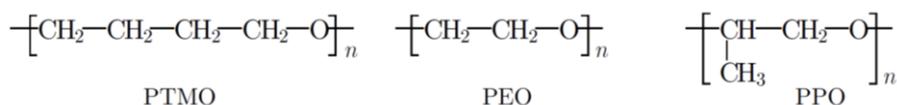


Figure I-15 : Structure des segments souples (Polyéther) les plus communément utilisés dans la synthèse des TPE-A[38]

Les segments rigides souvent utilisés par les industriels (Tableau I-3) peuvent être des PA 11, PA 12, PA 6 ou encore des co-polyamides (coPA). Les deux types de segments sont liés chimiquement (liaisons hydrogènes) par des fonctions ester créées lors d'une réaction de polycondensation des pré-polymères avec des diacides.

Société	Nom commercial	Segment rigide (PA)	Segment souple (PE)
Arkema	Pebax xx33	PA12	PTMO
Arkema	Pebax Rnew	PA 11	PTMO
Arkema	Pebax MV	PA12	PEO
Arkema	Pebax MH	PA6	PEO
Arkema	Pebax HD	PA6	PTMO
Arkema	Platamid	coPA	PEO
Arkema	Platamid Rnew	PA 11	PEO
Evonik	Vestamid E	PA12	PTMO
EMS-Grivory	Grilamid ELY	PA12	PTMO
Sanam Corp.	Pelestat	PA12	PEO
Sanam Corp.	Pelestat	PA6	PEO

Tableau I-3 : Les principaux fabricants des TPE-A de type PEBA[38,39]

Les industriels tels qu'Arkema réalisent une polymérisation thermique à des températures inférieures à 250°C tel que décrit en Figure I-16. Il est intéressant de noter que la masse molaire des pré-polymères joue sur la réactivité de la réaction de polymérisation. Ainsi, la masse molaire de la phase polyéther ne doit pas être supérieure à 2500g.mol<sup>-1</sup> et la masse molaire du polyamide ne doit pas être supérieure à 5000 g.mol<sup>-1</sup>[40]. Ce sont donc les segments souples, possédant des transitions vitreuses (T<sub>g</sub>) très basses de -50°C à -80°C, qui donnent la flexibilité d'un élastomère au matériau jusqu'à la température de fusion de la phase polyamide (T<sub>fPA</sub>).

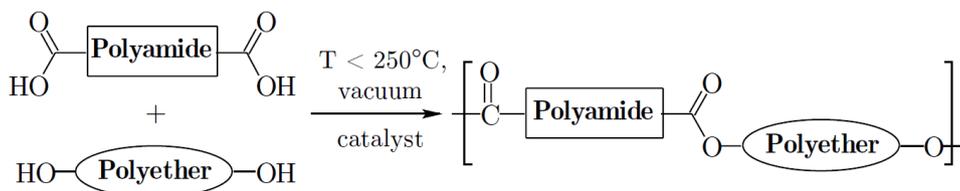


Figure I-16 : Schéma représentant le procédé de polymérisation par estérification des PEBA

Dans cette partie, nous nous consacrerons plus particulièrement sur les polyéther-bloc-amide (PEBA) vendus sous le nom commercial Pebax® par la société Arkema. Le Tableau I-4 présente quelques compositions de Pebax proposées par Arkema.

Ration PE / PA	Nom commercial	Taux de segment souple (% <sub>m</sub> )	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>fPE</sub> (°C)	T <sub>fPA</sub> (°C)	T <sub>cPA</sub> (%)
80PTMO/PA12	Pebax® 2533	80	-77	9	126	14
70PTMO/PA12	Pebax® 3533	70	-72	7	142	20
53PTMO/PA12	Pebax® 4033	53	-78	-1	159	32
30PTMO/PA12	Pebax® 5533	30	-65	20	160	30
55PEO/PA12	Pebax® 1074	55	-55	11	156	40
57PEO/PA6	Pebax® 4011	57	-53	13	201	51

Tableau I-4 : Quelques propriétés thermiques des PEBA[41-44]

## Propriétés des PA 11 et PEBA

Les propriétés des deux gammes de polyamides sélectionnées sont assez variables, puisque le PA 11 est un PA X (dans ce cas précis X=11, qui représente le nombre d'atomes de carbone dans le monomère) et que le PEBA est un PA X-b-PE séquencé. Ce dernier a par définition des propriétés intermédiaires selon le ratio des séquences PA ou PE. Les comparaisons de propriétés sont effectuées par rapport aux polyamides « historiques » et certains polymères techniques. Dans les graphiques suivants, les PA utilisés dans cette étude sont entourés d'un liseret rouge.

Dans la grande famille des polymères techniques, les PA 6 sont parmi les polymères les plus légers, mais les PA 11 et PEBA sont de 10 à 20% plus légers comme le montre la Figure I-17.

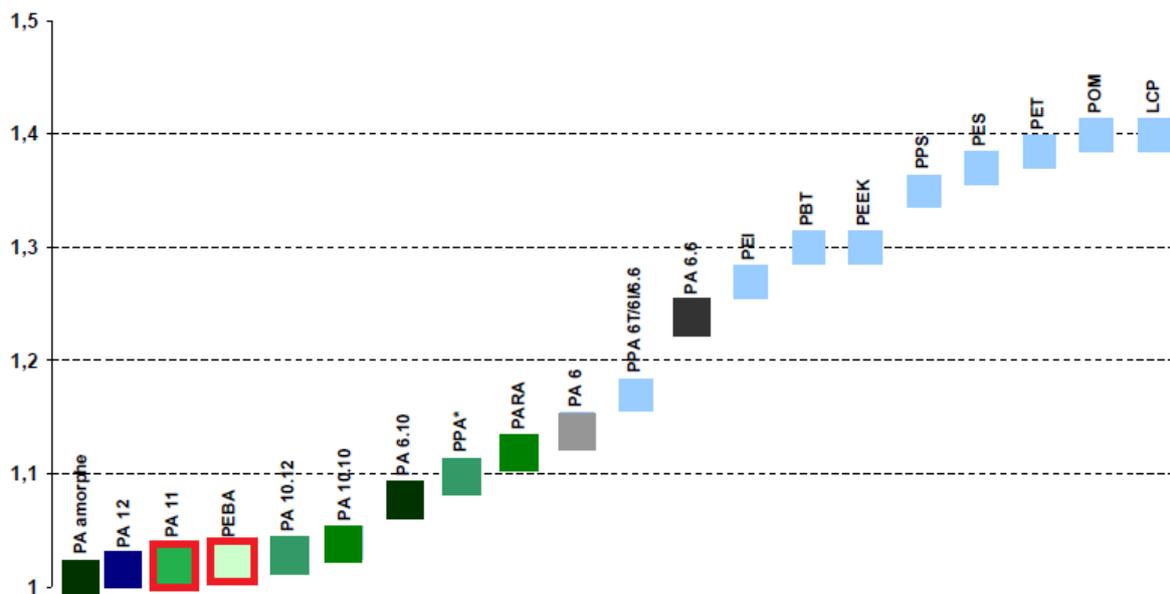


Figure I-17 : Densité à l'ambiante de différentes familles de polymères comparées au PA 11 et PEBA

Il est bien connu que les polyamides sont des polymères sensibles aux absorptions d'humidité, comme par exemple le PA 6 capable d'absorber jusqu'à 9%<sub>m</sub> d'humidité en seulement 14 jours à 23°C. A l'opposé, on constate que les PA 11 n'absorbent que 2%<sub>m</sub> et les PEBA moins d'1%<sub>m</sub> d'humidité, ce qui en fait des matériaux de choix pour certaines applications. On constate également sur la Figure I-18 que la reprise d'humidité est fortement corrélée au ratio CO-NH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>, plus le nombre d'atomes de carbone est élevé dans l'unité monomère, plus le matériau sera hydrophobe et stable au niveau dimensionnel. Le fait que le taux d'humidité soit si bas dans le PA 11 provient de la façon dont le monomère est polymérisé (polycondensation) ce qui permet l'obtention d'un équilibre avec l'eau comme il est présenté sur la Figure I-19. Cependant, si le PA 11 est transformé en présence d'un excès d'eau, la réaction d'hydrolyse se manifeste ce qui conduit à une scission des chaînes du polymère (chute des propriétés mécaniques et présence de porosité dans le matériau).



Figure I-18 : Reprise de l'humidité (% - 14 jours à 23°C) de différentes familles de polymères comparées au PA 11 et PEBA (\* Longues chaînes)

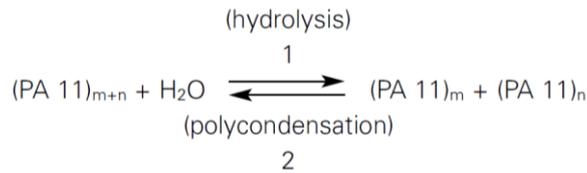


Figure I-19 : Les réactions réversibles d'hydrolyse et de polycondensation du PA 11 avec l'eau

La Figure I-20 présente les propriétés en flexion (le module) en fonction de la tenue au choc (Charpy à -30°C) de différents polyamides. On remarque que la diminution de la cristallinité et du ratio CO-NH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub> se traduit par un polymère plus résistant au choc et plus souple. Les PA 11 et les PEBA figurent parmi les matériaux les plus souples et les plus résistants au choc à basse température.

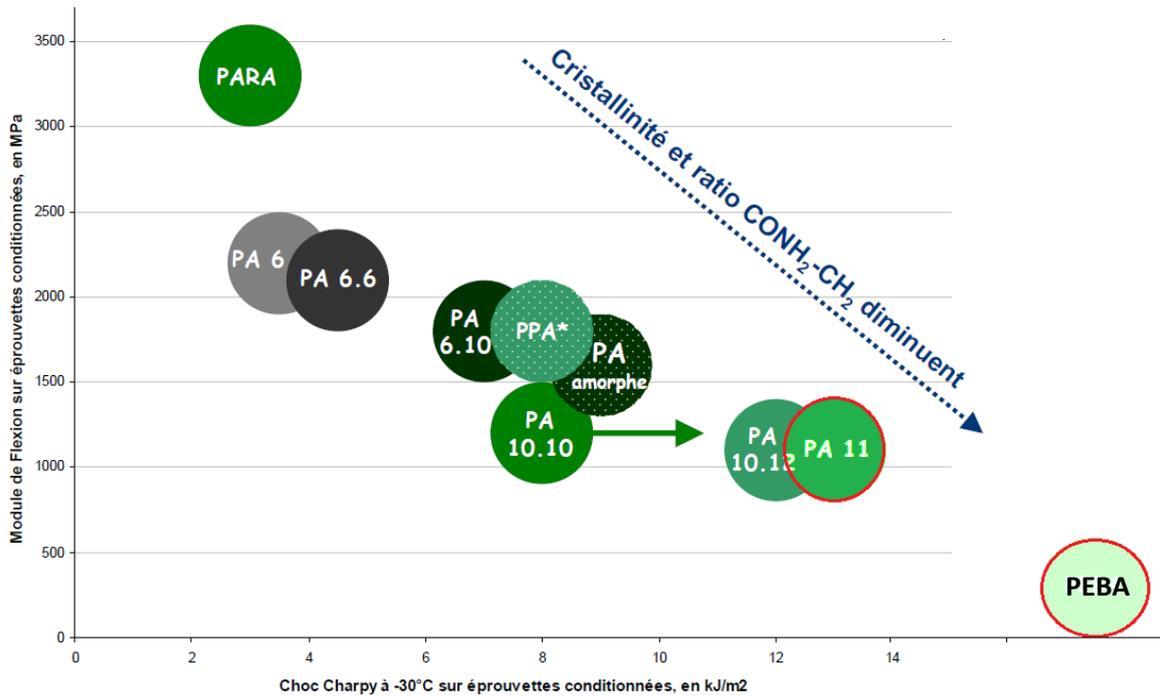


Figure I-20 : Comparaison du module de flexion (MPa) et du choc Charpy (kJ.m<sup>-2</sup>) de différentes familles de polymères comparées au PA 11 et PEBA (\* Longues chaînes)

Enfin, le module de traction, qui traduit la rigidité du matériau, est comparé à la température de fusion du polymère (Figure I-21). Comme nous l'avons déjà vu en flexion, les polyamides d'origine renouvelable sont les plus souples de la famille car ils possèdent de longues chaînes, on retrouve ce même comportement en traction. Il est par contre notable de remarquer que le PA 6 est un polyamide particulièrement rigide et que le PA 6.6 possède une T<sub>f</sub> relativement élevée vers 265°C. Le PA 11

possède une  $T_f$  avoisinant celle du PA 10.12, c'est-à-dire 185°C. La famille des PEBA est quant à elle hors échelle puisque leurs températures de fusion peuvent varier de 130 à 175°C et les modules de traction de 10 à 500 MPa.

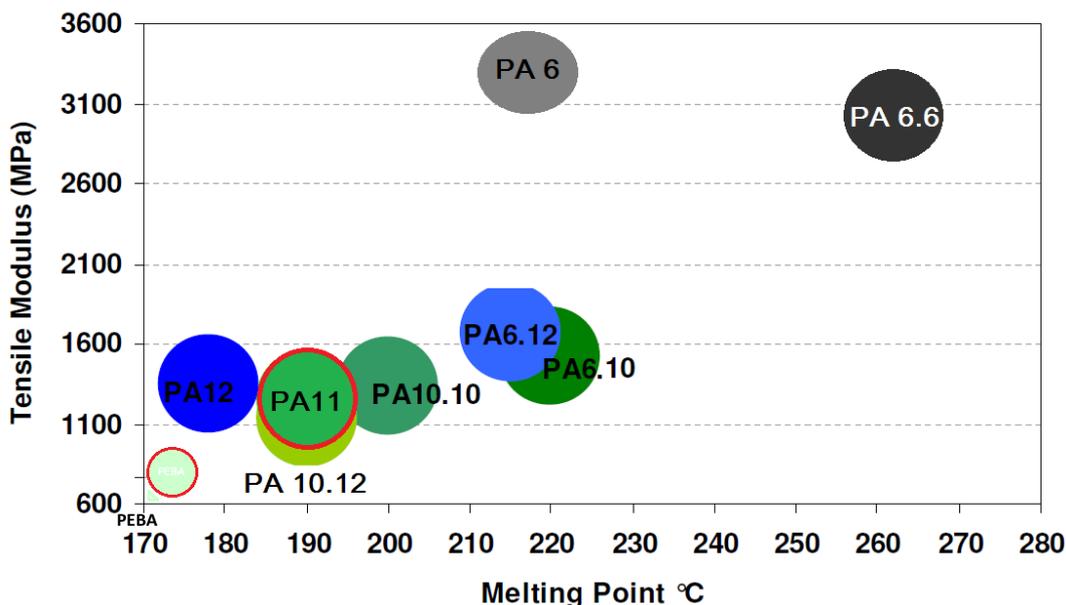


Figure I-21 : Comparaison du module de traction à 23°C/50%RH (Mpa) et de la température de fusion (°C) de différentes familles de polymères comparées au PA 11 et PEBA

### Applications standards des PA 11 et PEBA

Les premières applications des PA 11 sont apparues dans le domaine des textiles dès 1950 (Figure I-22) comme substituts de fibres naturelles. Très rapidement, d'autres applications virent le jour, comme dans l'automobile mais aussi le domaine de « l'oil & gas ».



Figure I-22 : Les premières applications du PA 11 (Rilsan) apparurent dès les années 50 / 60 [35]

Aujourd'hui, bien que le marché textile soit plutôt orienté fibre technique, on le retrouve :

- Toujours dans l'automobile grâce à des propriétés qui allient une bonne résistance chimique, à l'hydrolyse en comparaison avec les autres polyamides, à l'absorption d'humidité et une bonne résistance à l'impact à faible température. Il est donc utilisé comme flexible de transport de carburant, huile et autres connecteurs ;
- Dans « l'oil & gas » comme conduite de fluide, flexible ;
- Dans l'aérospatial comme gainage électrique et flexibles divers ;
- Dans le médical et le contact alimentaire en tant que cathéters et emballage alimentaire ;
- Avec le sport avec les raquettes de tennis (Tamis), revêtement de ski, semelle de chaussure ;
- Sur le traitement de surface grâce au PA 11 poudre qui permet d'obtenir des surfaces anticorrosion, anti abrasion, anti graffiti et résistant aux produits chimiques ;
- Enfin il est plus récemment employé en fabrication additive via la technologie « Laser Sintering ».

La gamme des PEBA étant relativement étendue en termes de propriétés mécaniques mais aussi physico-chimiques, un large panel d'applications en découle également :

- En équipement sportif : la flexibilité du PEBA et notamment à des températures inférieures à 0°C (grâce à une  $T_g$  très basse à -50°C) lui confère une place de choix ;
- Chez les équipementiers nordiques à la recherche de flexibilité en environnement polaire. Il résiste également très bien à l'abrasion et à la fatigue (chaussure) ;
- En câblerie : sa flexibilité, sa stabilité dimensionnelle et sa tenue mécanique à l'état fondu lui permettent d'être un bon candidat pour l'enrobage de câble ;
- Pour les objets moulés : partout où de la flexibilité ou de la résistance à la fatigue est nécessaire, les PEBA se transforment relativement bien par les procédés d'injection plastique ;
- En traitement de surface : La poudre de PEBA peut être projetée sur un objet (électrostatique ou encore lit fluidisé) puis être traitée thermiquement à faible température (max 200°C) permettant le recouvrement comme couche de protection ;
- Et enfin, comme additifs :
  - Ces TPE-A sont bien tolérés dans les autres polymères (PVC, SBS, Polyoléfinés ...) et peuvent augmenter de façon significative la résistance au choc de la matrice à traiter ;
  - Il est également utilisé en agent antistatique (grades PA-b-PEO) ou encore comme film imperméable à l'eau mais respirant vis-à-vis de l'humidité (ex. : écran sous toiture) ;
  - Certains grades de PEBA sont également utilisés comme support pour substance olfactive.

### Coût des polyamides

Le PA 11 étant principalement basé sur l'huile de ricin, son coût est donc intimement lié au cours de ce dernier (Figure I-23) qui dépend notamment des conditions climatiques. Le prix du polymère (PA 11) varie de 12 à 25 €/kg selon le grade (additifs, masse moléculaire), la forme (i.e. poudre, granulé...) et la quantité. Les Pebax, étant réalisés à partir de différents précurseurs (PA 12, PA 11 ou encore PA6 pour les blocs rigides et PEO et PTMG pour les blocs souples), possèdent des prix assez disparates qui oscillent entre 15 et 30€/kg.



Figure I-23 : Evolution du coût de l'huile de Ricin (Grade Technique)[45]

Comme nous pouvons le constater, ces polymères techniques sont relativement chers et dépendent pour beaucoup de la fluctuation du prix du baril de pétrole. Un intérêt certain de cette étude (mélange lignine et polyamide), est de diminuer drastiquement le coût du mélange grâce à la lignine qui est près de 10 à 20 fois moins chère qu'un polyamide. Cet enjeu économique est non négligeable, autant pour la réalisation de précurseur de fibre de carbone que pour la formulation d'un alliage polymérique aux propriétés valorisables.

## LE MATERIAU CARBONE SOUS FORME DE FIBRE

Il est surprenant de constater que la majorité du carbone terrestre soit présent sous forme de roche sédimentaire (Figure I-24).

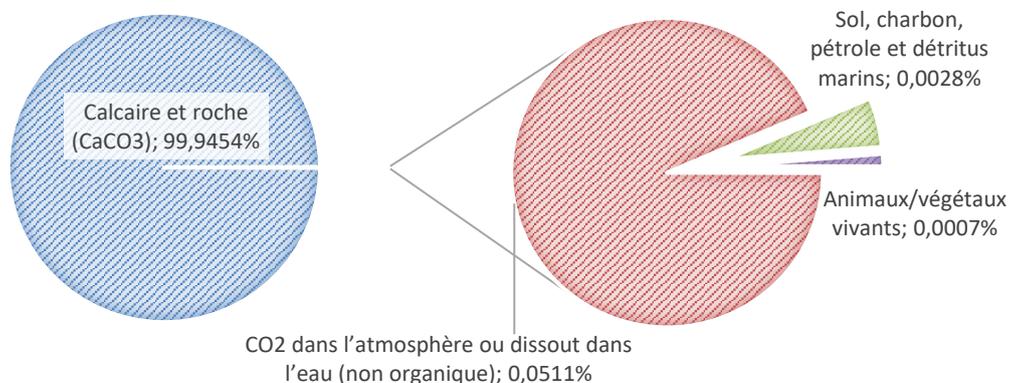


Figure I-24: Type et proportion des différents matériaux carbonés actuellement présents sur terre[46]

C'est donc des 0,0028%<sub>m</sub> de carbone fossile présent sur terre que les fibres de carbone telles que nous les connaissons sont issues. Le carbone renouvelable est la plus rare des sources de carbones mais qui possède l'avantage d'être durable et facilement exploitable.

### I.3.1 Historique

Cette fibre, originellement issue de précurseur d'origine végétale (Coton et fibre de bois) a été découverte par Thomas Edison à la fin du 19<sup>e</sup> siècle. Elle ne fût pas utilisée pour ses propriétés mécaniques ou encore sa légèreté mais plutôt pour sa conductivité électrique et thermique. En effet, c'est grâce à cette fibre de carbone que le fondateur de Général Electric a déposé le brevet N° US223898[47] de sa première lampe à incandescence en 1880 (Figure I-25).

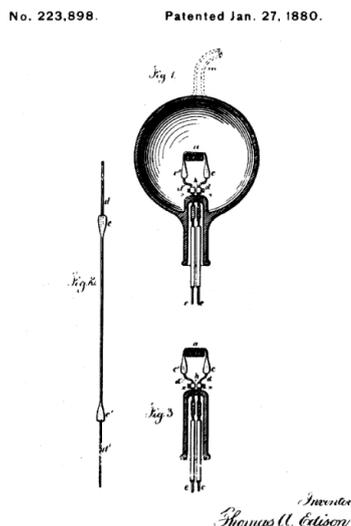


Figure I-25: Croquis de la première ampoule à incandescence avec un filament carboné

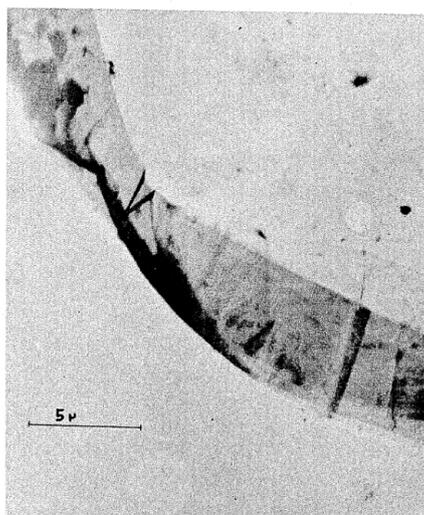


Figure I-26: Cliché obtenu au microscope électronique d'un whisker composé de couche de ruban de graphite

La véritable histoire de la fibre de carbone utilisée comme renfort pour les matériaux composites commence en 1956 quand Union Carbide (aujourd'hui Graftech International) a ouvert son centre de recherche (Parma Technical Center) à côté de Cleveland, aux U.S.A. Parmi les occupants de ce

complexe, le fraîchement diplômé Roger Bacon commence ses travaux sur la fusion du graphite à haute température et pression[48]. Suite à une expérience issue de ses travaux il s'est rendu compte de la formation de « stalactite » de fibre de carbone ayant une surprenante résistance à la traction. Ce n'est qu'en 1958 qu'il démontra les propriétés dites « haute performance » de ces fibres par rapport à leurs faibles densités. Ses mesures démontrèrent une résistance à la traction de 20 GPa et un module d'Young (E) de 700 GPa à comparer à l'acier avec sa résistance de 2 GPa et un module de 200 GPa (qui est en plus 4 fois plus dense que le carbone amorphe). Ces propriétés très supérieures à la FC technique d'aujourd'hui, s'approche plutôt des propriétés du nanotube de carbone (NTC)[49]. Il en découla un brevet[50] N° US2.957.756 expliquant la méthode de production d'une telle fibre (qu'il appelle fibre de graphite, voir Figure I-26) à partir de précurseur hydrocarboné. De nos jours, une FC est définie telle qu'il est décrit dans le livre « Carbon fibers and their composites » de Peter Morgan[51], à savoir qu'une fibre dite de carbone est constituée d'au moins 92% d'atomes de carbone et peut monter jusqu'à 100% si l'on considère l'utilisation de carbone allotrope comme les NTC[52–54] ou encore les graphènes[55]. La FC est un matériau synthétique ayant un diamètre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  (plus fin qu'un cheveu humain).

Aujourd'hui, toutes les FC commerciales sont produites à partir de précurseurs de type rayonne (viscose de cellulose), de PAN (Poly AcryloNitrile) ou encore de brai (mélange d'hydrocarbures aromatiques et hétérocycliques). La première production commerciale de FC date de 1959 (application militaire) mais ce n'est vraiment qu'en 1970 que le marché industriel explosa grâce au précurseur PAN. Les FC ex-brai produisent des fibres à haut module (anisotrope) avec une conductivité thermique élevée (fibre isotrope). Chaque précurseur dispose donc de son propre marché en fonction des propriétés thermomécaniques dont elles prédisposent (Figure I-27). On remarquera que la FC bien que performante et légère ne fait partie que d'un ensemble de fibres de natures différentes (Figure I-28).

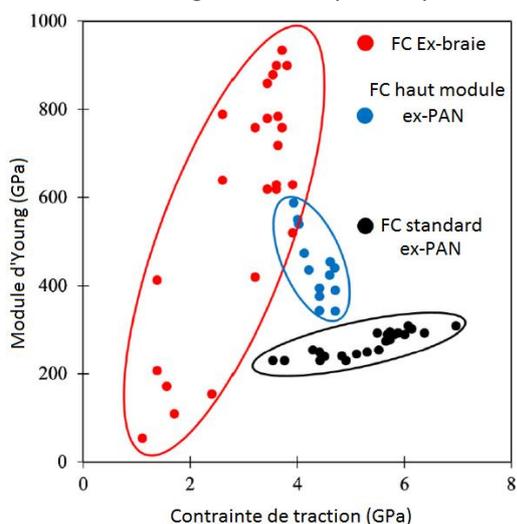


Figure I-27: Module en fonction de la contrainte de traction pour des précurseurs de FC ex-PAN et ex-Brai[56]

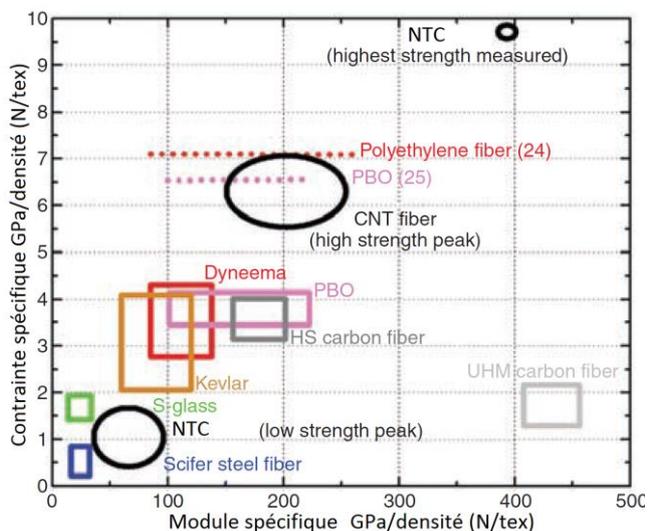


Figure I-28: Comparaison (relatif à la densité) des fibres techniques commerciales avec des fibres de NTC (cercles noirs)[53]

### I.3.2 Les précurseurs pétrosourcés

#### Base Acrylique

Le PAN (Poly-AcryloNitrile) a été l'un des premiers précurseurs de la FC reconnu comme approprié pour cette application en 1961[57,58]. En effet le précurseur historique à base de cellulose, la rayonne, a un rendement inférieur à 20%<sub>m</sub> alors que le PAN permet de réaliser un produit à rendement de carbone situé entre 40 et 60%<sub>m</sub> (68%<sub>atom</sub> théorique). Cette innovation vient du japonais Akio Shindo qui travaillait alors au sein de l'ancien « Government Industrial Research Institute » (GIRIO), situé à

Osaka, lorsqu'il fit la découverte de ce type de précurseur. Un brevet Japonais[59] fut d'ailleurs déposé décrivant une méthode permettant de produire une FC ou de graphite en chauffant une fibre de PAN jusqu'à 350°C sous air suivi d'une rampe de température montant jusqu'à 800°C. En effet, il s'est aperçu que le fait de chauffer sous atmosphère oxydante permettait de garder le PAN sous forme solide, c'est ce que l'on appelle désormais l'étape de stabilisation. Le contenu de ses travaux a été publié dans un rapport du GIRIO N° 317 (1961) en Japonais[58] qui fût largement cité dans tous les articles traitant de la FC. Depuis cette période, une course à l'innovation et à l'industrialisation de cette nouvelle fibre Ex-PAN eut lieu entre le Japon et les Etats-Unis comme le présente la Figure I-29.

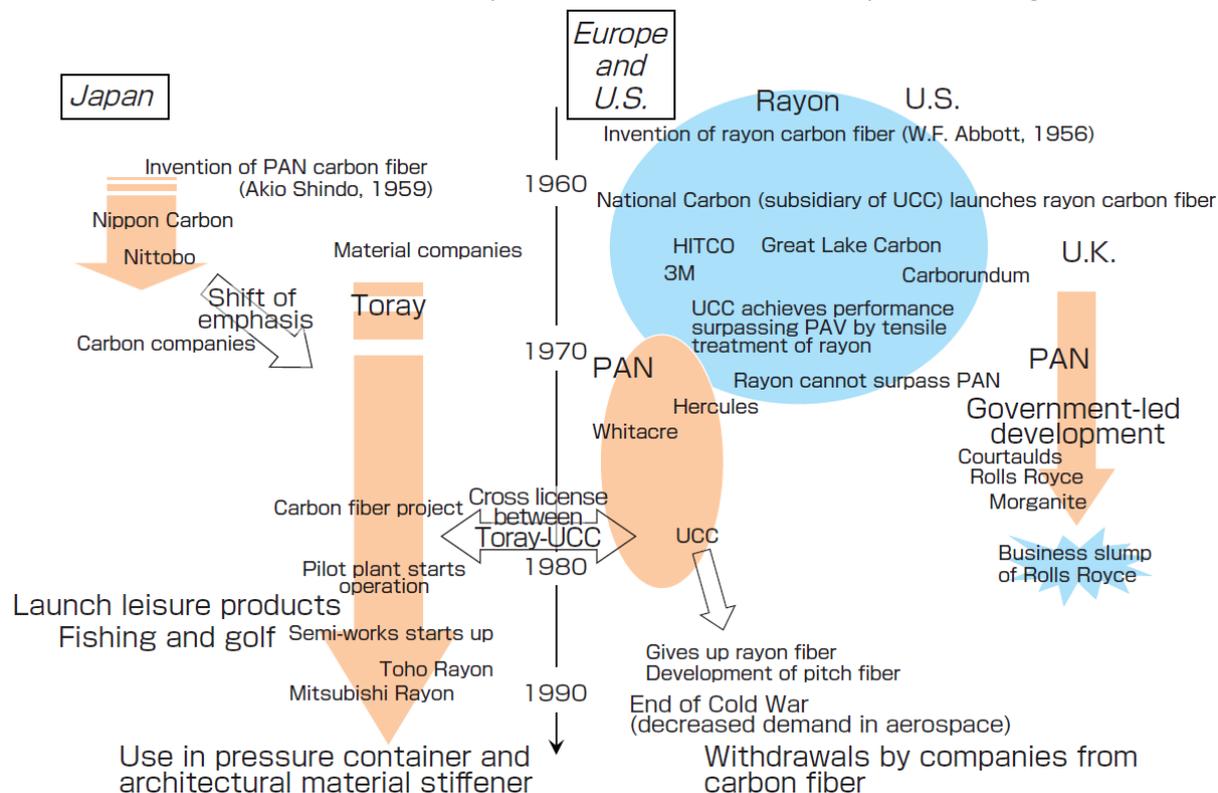


Figure I-29: Synthèse des efforts historiques liés au développement de la FC [60]

Le PAN textile[61] a donc été le premier précurseur de la FC utilisé car les industries produisaient déjà ce type de fibre dans les années 60 bien que le produit n'était pas optimisé pour la production de FC. A l'heure actuelle, il est encore un des précurseurs[62] le plus largement utilisé et produit la plupart du temps par les fabricants des FC eux-mêmes (Tableau I-5). Les solvants les plus utilisés sont les diméthylacétamide (DMAc), le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), ou des solutions aqueuses de sodium thiocyanate qui permettent de réaliser un mélange (appelé dope) directement utilisable pour le filage[63]. Il est cependant important de souligner que ces réactions en solutions sont souvent incomplètes et présentent un rendement de 50-70%. Cette solution contenant encore beaucoup d'acrylonitrile (AN) doit être raffinée avant d'être utilisée en filage. Cette dope contient encore toutefois jusqu'à 0,2-0,3% de monomère qui s'avère être une substance cancérigène et toxique[64]. En revanche, la synthèse en suspension de l'AN présente l'avantage de ne pas produire de sous-produits de réactions et permet un bon contrôle de la distribution moléculaire du PAN tout en maintenant un rendement proche de 90%.

Manufacturers	Trade name	Type of polymerization	Solvent	Typical % of polymer
Accordis	Courtelle	Continuous solution	NaCNS	10–15
Asahi	Cashmilon	Continuous aqueous dispersion	H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	8–12
Hexcel	Exlan	Continuous aqueous dispersion	H <sub>2</sub> O/NaCNS	10–15
Mitsubishi	Finel	Continuous aqueous dispersion	H <sub>2</sub> O/DMAC	22–27
Toho	Beslon	Continuous solution	ZnCl <sub>2</sub>	8–12
Toray	Toraylon	Batch solution	DMSO	20–25

Tableau I-5 : Principaux producteurs de précurseurs PAN

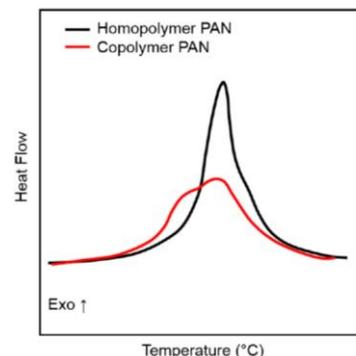


Figure I-30 : Calorimétrie à balayage différentielle (DSC) du PAN homopolymère et du PAN/MMA sous air.

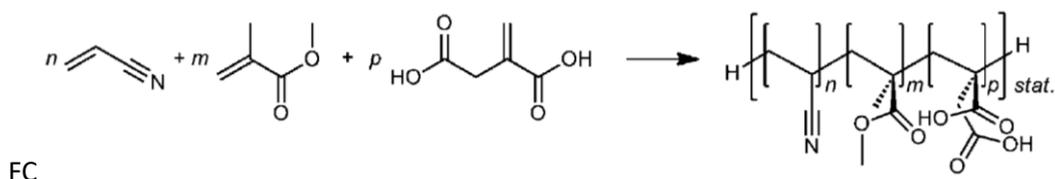


Figure I-31: Synthèse d'un précurseur de FC, ter-polymère d'acrylonitrile, de méthyl méthacrylate et d'acide itaconic (AN/MMA/IA).[65]

La fabrication des filaments de PAN (dites fibres blanches tant qu'elles ne sont pas carbonisées) n'est généralement pas réalisée en voie fondue mais en voie solvant par coagulation (appelée wet/dry jet spinning) telle que présentée en Figure I-32, pour produire des FC de bien meilleure qualité[66]. Les solvants hautement polaires utilisés en wet/dry spinning sont les DMAC, DMF, DMSO, ainsi que des solutions de ZnCl<sub>2</sub> ou NaSCN, mais également les liquides ioniques[67]. Le principe en est assez simple, la dope PAN est dissoute dans un solvant et ensuite projetée au travers d'une filière (multi trou de 40-100µm) sous une pression de 5 à 20 bars dans un bain de coagulant miscible au solvant mais pas au PAN. Dans ce cas de figure, la concentration du PAN est de l'ordre de 15-25%<sub>m</sub> (Viscosité proche de 10 à 200 Pa.s) et peut monter à 30%<sub>m</sub> en air gap, le débit de production peut atteindre jusqu'à 20 m min<sup>-1</sup>.

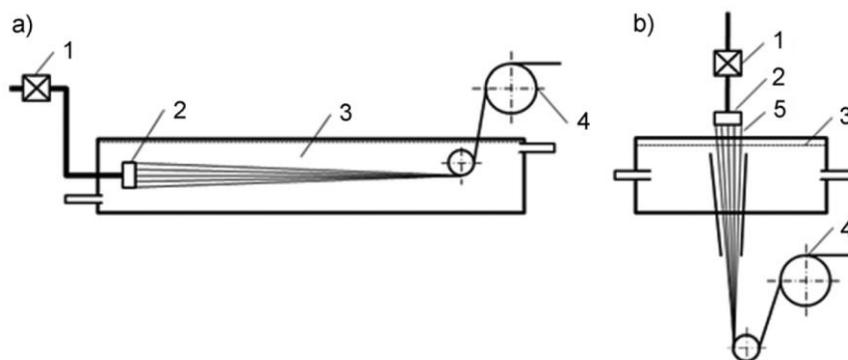


Figure I-32: procédés de filage voie solvant par coagulation horizontale (a) ou par air-gap verticale (b). (1) : pompe doseuse, (2) : filière, (3) : bain de coagulation/évaporation, (4) : bobine tireuse, (5) : espacement d'air (Air Gap)

Avant la carbonisation, la fibre blanche doit être stabilisée[68–74], c'est-à-dire être rendue infusible par chauffage en atmosphère généralement oxydante (air, ajout d'oxygène). C'est une étape relativement critique dans la confection d'une FC et qui peut durer jusqu'à plusieurs heures (cela dépend de la vitesse de chauffe utilisée, du diamètre et du type de précurseur[75]).

Une fois la fibre stabilisée thermiquement, elle peut ensuite être carbonisée[76] ou encore graphitisée en atmosphère inerte (en général de l'argon ou de l'azote moins onéreux). Durant cette étape, la fibre perd jusqu'à 50% de sa masse sous forme de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{NH}_3$ )[73] comme le présente la Figure I-33. On remarque que le départ des effluents gazeux est inversement proportionnel à l'augmentation du taux de carbone dans la fibre (Figure I-34). Des traitements à des températures supérieures à  $1800^\circ\text{C}$  et ce jusqu'à  $3000^\circ\text{C}$  permettent la production de fibres graphitisées qui constituent des fibres de carbone à très haut module[73,77] contenant près de 99%<sub>m</sub> de carbone. Les FC traditionnelles sont composées de 97%<sub>m</sub> de carbone, 1 à 2%<sub>m</sub> d'azote et 0,5%<sub>m</sub> d'oxygène[78].

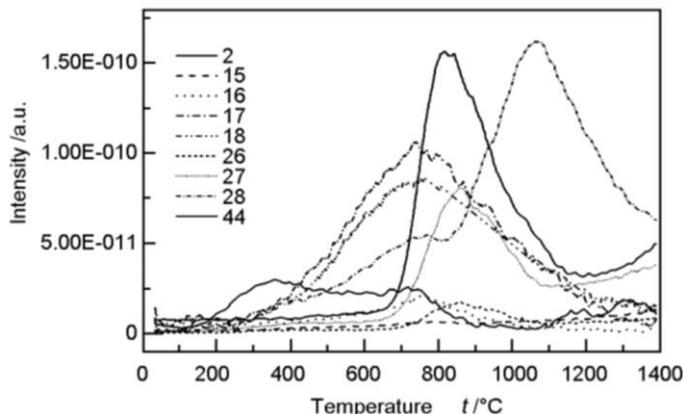


Figure I-33 : Départ des petites molécules sous forme gazeuse lors de l'étape de carbonisation du PAN[79]. Le nombre 2 correspond à  $\text{H}_2$ , 15 à  $\text{CH}_4$ , 16 aux  $\text{CH}_4/\text{NH}_3$ , 17 à  $\text{NH}_3$ , 18 à  $\text{H}_2\text{O}$ , 26 et 27 à  $\text{HCN}$ , 28 aux  $\text{N}_2/\text{CO}$ , et 44 à  $\text{CO}_2$  (Mesure Thermogravimétrique avec spectrométrie de masse (TG-MS) réalisé à  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

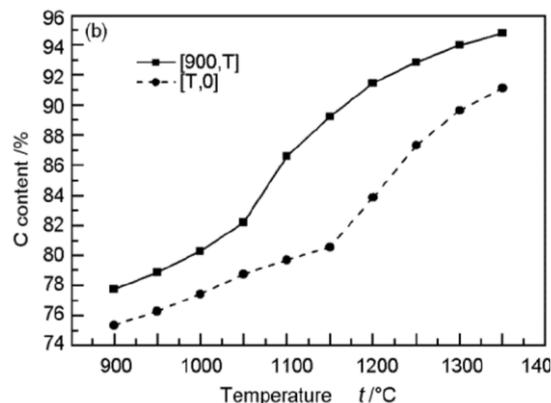


Figure I-34 : Evolution du taux de carbone en fonction de la température[79], [900,T] correspond à une FC ayant subi une forte carbonisation et la fibre [T,0] une carbonisation moins intense.

Durant cette étape de carbonisation, les fibres oxydées ex-PAN sont exposées un long moment à des températures allant de l'ambiante à  $400\text{-}500^\circ\text{C}$  maximum car c'est la zone de dégradation du PAN. C'est également dans cette zone que les groupes hydroxyles présents dans le PAN oxydé démarrent leur réaction de réticulation par condensation permettant la coalescence et la réorganisation des cycles. Vers  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  la déshydrogénation intermoléculaire se produit, suivie par de la dénitruration au-delà de  $600^\circ\text{C}$  formant ainsi les plans de graphite (Figure I-35). Vers  $1300^\circ\text{C}\text{-}1500^\circ\text{C}$ , la carbonisation pour une FC standard est réalisée puisque le taux de carbone est compris entre 96-98% (Figure I-34) mais c'est surtout la température à laquelle la résistance à la traction du filament est optimisée (Figure I-36).

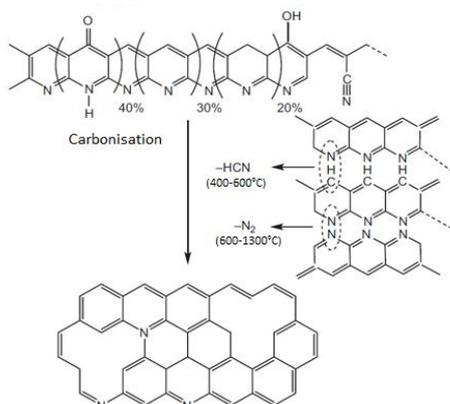


Figure I-35 : Modèle de réaction du PAN en carbone[80,81]

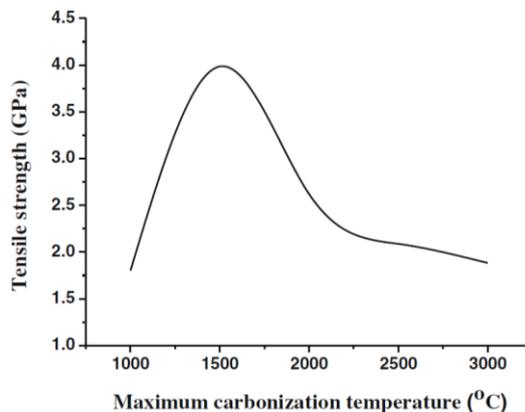


Figure I-36 : Courbe de la contrainte à la rupture (en traction) en fonction de la température maximum de carbonisation d'une fibre ex-PAN.

### Base brai

Le brai (poix), est un mélange d'hydrocarbures poly-aromatiques et poly-cycliques issus de résidus de houille, d'asphalte ou de pétrole qui permet la réalisation de fibres de carbone[82,83]. Ce précurseur est disponible en grande quantité, généralement peu coûteux et contient prêt de 80% de carbone (taux de coke). Le brai est à l'état visqueux (presque solide) à la température ambiante et est composé de molécules de faibles masses hétérogènes (environ 1000 g.mol<sup>-1</sup>). Parmi les nombreux moyens d'obtention de ces brais, ceux ayant le taux d'asphaltène (la fraction lourde des pétroles bruts - Tableau I-6) le plus important sont en général plus propices à la réalisation de fibres de carbone puisque ce sont les plus stables thermiquement.

Compound	Asphaltene (%)	Polar aromatic (%)	Naphthene aromatic (%)	Saturate (%)	Softening point (°C)
Carbon black oil	2.5	10.6	69.0	17.9	
EXXON (DAU) bottoms (refinery sludge)	14.5	41.1	18.1	26.3	29
Ashland 240 petroleum pitch	64.4	8.6	25.4	1.6	119
Ashland 260 petroleum pitch	82.7	5.9	11.4	0.0	177

Tableau I-6 : Composition de différentes sources de brais et huiles

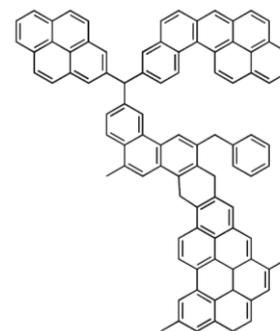


Figure I-37 : Structure type d'une précurseur brai mésophasique

Depuis les années 60, différents procédés d'obtention de brai ont été développés dans le but d'obtenir un produit optimisé pour la réalisation de FC. Il fût assez rapidement découvert que les brais dits « mésophasiques » (Figure I-37) ou également appelés anisotropies, obtenus par traitement thermique de brais isotropes sélectionnés et purifiés, conduisaient à des fibres de carbone à structure axialement orientée et de hautes performances mécaniques.

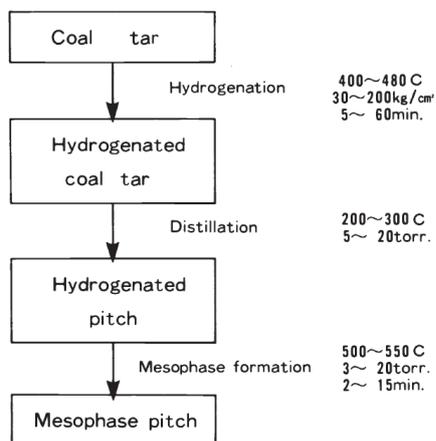


Figure I-38 : Etapes de préparations de brai à partir de goudron de houille[84](coproduit de l'industrie métallurgique)

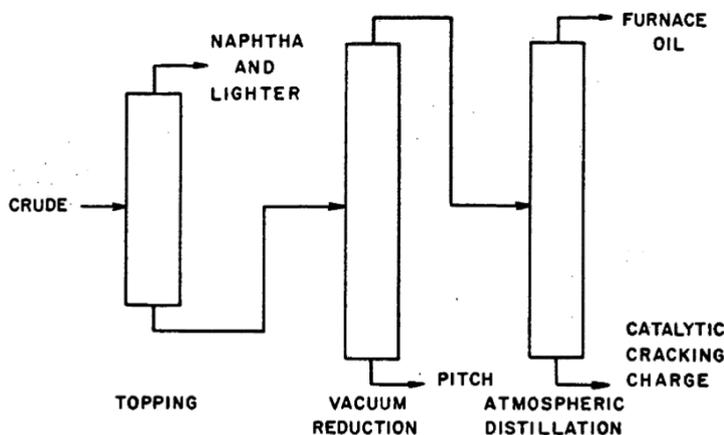


Figure I-39 : Etape de préparation de brai à partir de pétrole brut via le procédé « vacuum reduction »[85]

Le filage et l'étirage de la mésophase ont pour but l'orientation de la structure dans la direction axiale pour l'obtention de fibres. Le filage a lieu par voie fondue comme présenté sur la Figure I-40 où les propriétés d'écoulement plastique vont être déterminantes. Selon l'état de relaxation du matériau, la stabilisation et la carbonisation de ce type de précurseur est assez similaire à celui du PAN et ne sera pas abordée ici. Une des différences notables avec les fibres de carbone ex-PAN, se situe lors de la phase la stabilisation et la phase d'étirement lors de la carbonisation. En effet la FC ex-brai

mésophasique possède différentes textures (Figure I-41). Les premières FC commerciales ex-brai mésophases étaient structurées de façon « radial » et « flat-layer ». Une fibre avec une structure « random », est rendue possible lorsque le filage est dit intermittent[86]. Malgré le fait que les précurseurs brais soient plus susceptibles que le PAN à produire des défauts (structure fibrillaire aléatoire pour le PAN), ils permettent néanmoins d'obtenir des fibres ayant des modules bien plus élevés mais avec une résistance moindre (Figure I-27).

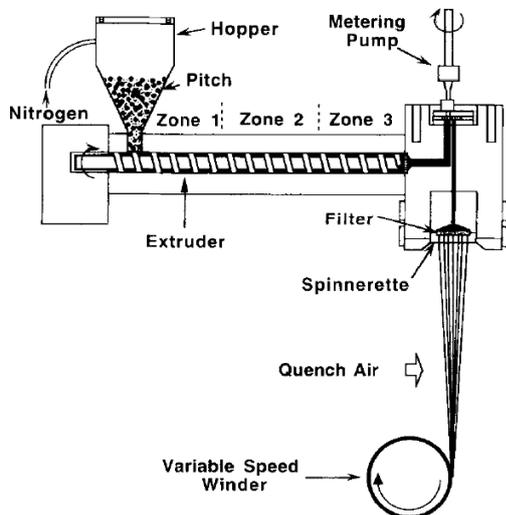


Figure I-40 : Schéma d'une extrudeuse permettant le filage en voie fondu de précurseur ex-Brai mésophasique.[87]

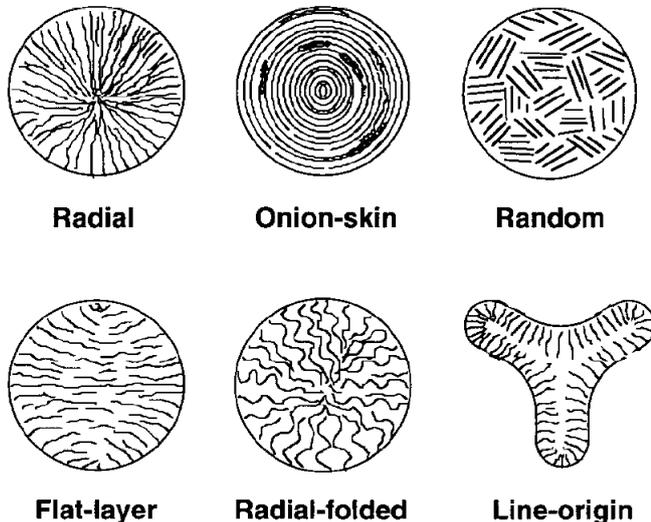


Figure I-41: Texture transverse de FC ex-Brai mésophasique[88]

### Base Polyamide

Les polyamides ont également eu droit à leur carbonisation mais de façon plus anecdotique. Les premières traces de ce type d'essais datent de 1969 [89], notamment par un brevet déposé par le gouvernement britannique qui utilise du PA 6.6 comme précurseur de FC. Le procédé est simple et fortement inspiré de celui utilisé pour les fibres de carbone ex-PAN. Notamment avec une étape rendant la fibre infusible par un chauffage lent en atmosphère oxydante (thermo stabilisation) : 25 à 220°C durant 40 h. Les fibres ainsi produites sont ensuite carbonisées jusqu'à 1000 ou 1400°C à la vitesse de 150°C/h.

T° de carbonisation (°C)	Diamètre du filament (µm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)
1000	14,1 ± 1,2	486 ± 141	122 ± 23
1400	12,1 ± 1,8	804 ± 409	169 ± 51

Tableau I-7 : Propriétés des fibres de carbone ex. PA6.6

Bien que les contraintes mesurées soient 2 à 3 fois plus faibles qu'une FC ex-PAN (Tableau I-7), il faut les contraster avec le diamètre bien plus important de ces dernières. En effet, à organisation moléculaire équivalente le diamètre d'une FC est inversement corrélé à la contrainte[90], une FC ex-PA 6.6 serait assez proche d'une FC ex-PAN en terme de rigidité. Cependant, la contrainte à la rupture en traction reste bien en deçà des FC ex-PAN et s'approche plutôt des fibres ex-cellulose.

Les auteurs ont toutefois mis en évidence que les polymères commerciaux sont adjuvés d'agents anti-oxydants. De ce fait, l'utilisation de grade absolument vierge de tout additif permet de diminuer jusqu'à 9 fois le temps de thermo-stabilisation. Malheureusement, ces types de polymères vierges ne sont habituellement pas disponibles commercialement mais, une des solutions exposées est d'utiliser un accélérateur d'oxydation. L'idée est de traiter la fibre blanche par un trempage de 30 minutes à

90°C dans une solution d'ions cuivreux (Ex. :  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ou de chlorure d'hydroxylamine (Ex. :  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H} \cdot \text{Cl}$ ).

A noter l'existence d'un autre brevet américain (Celanese) datant de 1971[136] qui met en exergue l'utilisation d'un PA 6T (fabriqué par condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide téréphtalique, exemple cité des fibres X-113). Les fibres sont stabilisées à 315°C sous air durant 90 minutes puis graphitisées jusqu'à 2500°C sous  $\text{N}_2$  durant 5 minutes. La fibre produite est partiellement poreuse avec des propriétés mécaniques (Tableau I-8) comparables au brevet cité plus haut.

T° de carbonisation (°C)	Elongation (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)
2500°C	1	690	69

Tableau I-8 : Propriétés des fibres de carbone ex. PA 6T

En 1980, le kevlar 49 (polyamide aromatique de haut module) est également étudié en tant que précurseur carboné par l'Institut National de Recherche pour le Métal Japonais[91]. La fibre blanche possède un diamètre de 13  $\mu\text{m}$  et est carbonisée sans stabilisation et sans tension jusqu'à 800°C, 2000°C et 2800°C sous  $\text{N}_2$  à différentes vitesses (0,5 et 20°C.min<sup>-1</sup>). En termes de propriétés mécaniques (Tableau I-9), la FC ex-kevlar est bien moins performante que sa version non carbonisée à priori à cause de couches graphitiques sous forme de vagues (non alignées). Malgré cela, le polyamide possède un rendement de carbonisation tout à fait acceptable si l'on considère en plus l'absence d'étape de stabilisation.

T° de carbonisation (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)	Rendement en carbone (%m)
Aucune	377	127	-
800	63	43	47
2000	40	52	40
2800	24	47	40

Tableau I-9 : Propriétés des fibres de carbone ex. Kevlar

En 2007, un groupe de recherche russe[92] réussit à carboniser une fibre de poly-E-caproamide [ $-\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$ ] possédant une masse molaire de 20 kg.mol<sup>-1</sup> et une  $T_f$  de 225°C. La fibre de départ est enrichie au palladium et possède un diamètre de 20  $\mu\text{m}$ . L'étape d'oxydation est particulièrement lente allant de 25 à 175°C à 1°C.min<sup>-1</sup> puis laissé à 175°C durant 2 jours. La fibre est ensuite carbonisée jusqu'à 800°C à la vitesse de 50°C h<sup>-1</sup>. Le rendement après carbonisation est de 26%<sub>m</sub> avec un taux de carbone de 87%<sub>m</sub>. Le but étant de réaliser une mousse de carbone pour le stockage de l'hydrogène et du méthane. Dans ce cas, aucune propriété mécanique n'est étudiée.

### I.3.3 Les précurseurs d'origine renouvelable

#### A partir de cellulose

Comme discuté dans l'historique de la FC, cette dernière peut être produite à partir de simples fibres de coton ou de bambou mais elle est rapidement dépassée par les fibres synthétiques ex-PAN ou ex-brai produisant des FC bien plus performantes. Depuis, elles ne sont plus réalisées à partir de fibres naturelles mais à partir de fibres de cellulose "artificielles" ou « régénérées » (rayonne : viscose). C'est le cas depuis 1965[93] où Union-Carbide[94] produit des fibres de carbone ex-cellulose sous les dénominations Thornel 25,50,75 aux Etats-Unis. Il est historiquement intéressant de noter que l'ex-URSS lançait au même moment le développement de telles fibres. Ces fibres ont en général des résistances à la rupture en traction de 1,25 GPa et des modules d'Young de 170 GPa. Les techniques

de filage utilisées depuis lors sont aussi nombreuses qu'il existe de types de celluloses mais les plus couramment employés sont les procédés Rayon (Figure I-42) et Lyocell (Figure I-43).

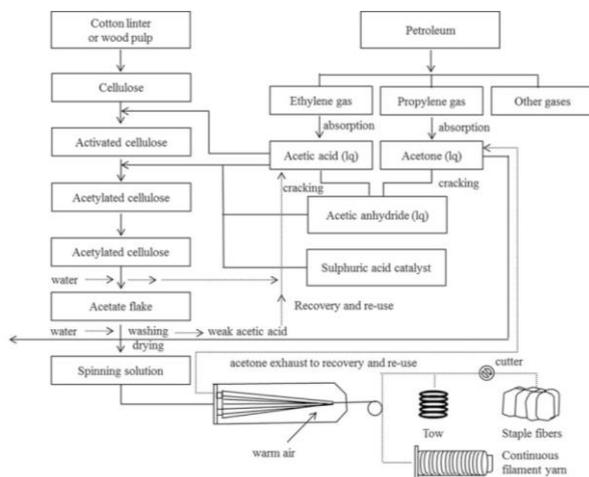


Figure I-42: Exemple de procédé de réalisation de fibre de cellulose acétate (rayon cupramonium)[95]

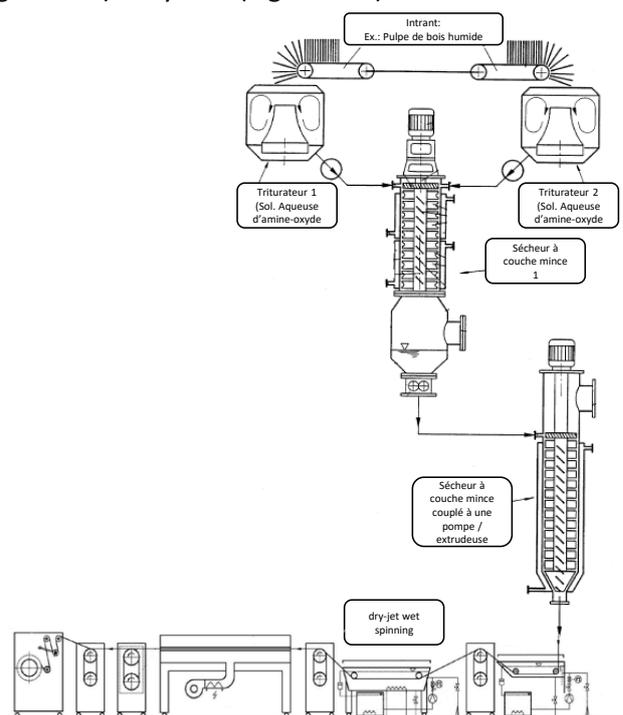


Figure I-43 : Exemple d'un procédé Lyocell : Fibre Tensel de Lensing [96,97]

La cellulose, le polymère d'origine renouvelable le plus abondant sur terre, est un polymère organique constitué d'enchainements d'unités linéaires de glucose, connectées par des liaisons  $\beta$ -(1-4) glycosidiques telles que deux unités glucoses consécutives sont inversées l'une par rapport à l'autre de  $180^\circ$  suivant l'axe de la chaîne. La cellulose peut être décrite comme un polymère linéaire stéréorégulier de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$  tel que représenté sur la Figure I-44. Elle existe sous deux formes de structure cristalline, celle de la cellulose naturelle (forme I) et celle de la cellulose régénérée par NaOH (forme II) (Figure I-45). Cette dernière présente un degré de cristallisation élevé et permet le filage de fibre relativement résistante (procédé Lyocell). De plus, elle peut être raffinée suivant différents traitements chimiques (estérification, éthérification, hydropropoxylation) pour des applications diverses (Figure I-46).

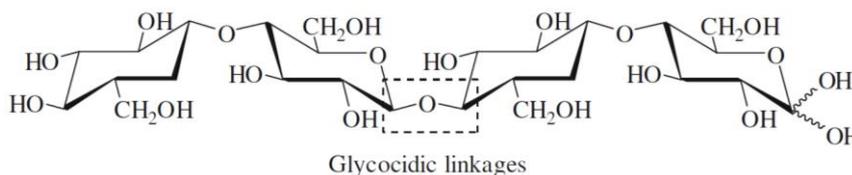


Figure I-44 : Structure chimique d'une chaîne de cellulose

La présence de nombreuses liaisons hydrogène (Figure I-44) intra et intermoléculaires lui confère une structure semi-cristalline et une texture supramoléculaire fibreuse [98] relativement rigide. Il s'agit en outre d'un matériau infusible qui évolue vers la formation d'un résidu carbone constitué d'un réseau bidimensionnel de structures poly-aromatiques. Le résidu solide conserve sa forme fibreuse sans qu'il

soit nécessaire d'effectuer une étape préalable d'oxydation. Cette particularité a été reliée à la forte teneur en oxygène du motif chimique initial de la cellulose [99].

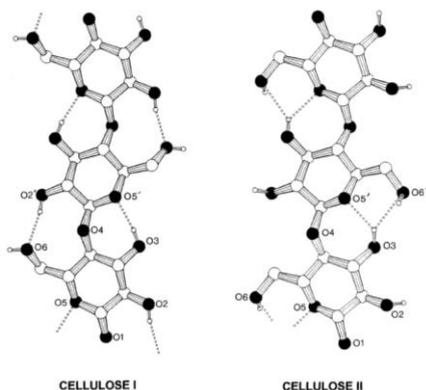


Figure I-45 : Structure d'une chaîne de cellulose de type I et II[100]

Cellulose derivatives	DS range	Solubility	Product applications
<b>Cellulose esters</b>			
Nitrate	1.5–3.0	MeOH, PhNO <sub>2</sub> , ethanol-ether	Films, fibers, explosives
Acetate	1.0–3.0	Acetone	Films, fibers, coatings, heat and rot resistant fabrics
<b>Cellulose ethers</b>			
Methyl	1.5–2.4	Hot H <sub>2</sub> O	Food additives, films, cosmetics, greaseproof paper
Carboxymethyl	0.5–1.2	H <sub>2</sub> O	Food additives, fibers, coatings, oil-well drilling muds, paper size, paints, detergents
Ethyl	2.3–2.6	Organic solvents	Plastics, lacquers
Hydroxyethyl	Low DS	H <sub>2</sub> O	Films
Hydroxypropyl	1.5–2.0	H <sub>2</sub> O	Paints
Hydroxypropylmethyl	1.5–2.0	H <sub>2</sub> O	Paints
Cyanoethyl	2.0	Organic solvents	Products with high dielectric constants, fabrics with heat and rot resistances

Figure I-46 : Grade d'ester et éther de cellulose commerciale disponible depuis les années 1990 [101]

La pyrolyse de la cellulose (coton, viscose), sous vide, de 250°C à 400°C montre que le produit de dégradation principal (jusqu'à 35%<sub>m</sub>[102]) est le lévoglucosan (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) [103–105] qui peut être utilisé pour synthétiser des polymères chiraux comme les polymères de glucose non hydrolysables. Bien qu'infusible, un traitement sous air à 230°C pendant 2 heures, permet d'augmenter le rendement massique de carbone de 18%<sub>m</sub> à 24%<sub>m</sub> [106] à 850°C sachant que le rendement théorique est de 44%<sub>m</sub>. Sa carbonisation, avec des procédés relativement comparables à celui du PAN, semble définie telle que décrit par la Figure I-47 :

- Stage I : désorption physique de l'eau entre 25 et 150°C ;
- Stage II : déshydratation des unités cellobiose avec élimination des groupes -OH entre 150 et 240°C. Il s'agirait d'une réaction intramoléculaire, avec formation de liaisons C=O et C=C ;
- Stage III : dépolymérisation par scission thermique des liens glycosidiques C<sub>1</sub>- O-C<sub>4</sub>' et rupture d'autres liaisons C-O et C-C par un mécanisme radicalaire entre 240 et 400°C ;
- Stage IV : aromatisation du résidu carboné à partir de 400°C. Il se formerait un résidu carboné comportant 4 des 6 atomes de carbone contenus initialement dans un motif glucopyranose.

Les deux réactions prédominantes sont donc la déshydratation et la dépolymérisation. Le rendement carboné peut encore être augmenté si la vitesse de carbonisation est lente, par exemple pour des vitesses de 2 et 600°C.h<sup>-1</sup>, le rendement carboné est respectivement de 20%<sub>m</sub> et 28%<sub>m</sub>[107]. La vitesse de traitement thermique influe également sur la densification, la porosité et la micro structuration du produit fini. De manière générale, plus la vitesse est lente, meilleures seront ses propriétés. Enfin une étape de graphitisation (jusqu'à 3000°C) peut aussi être conduite sous tension afin de réaliser des fibres de haut module.

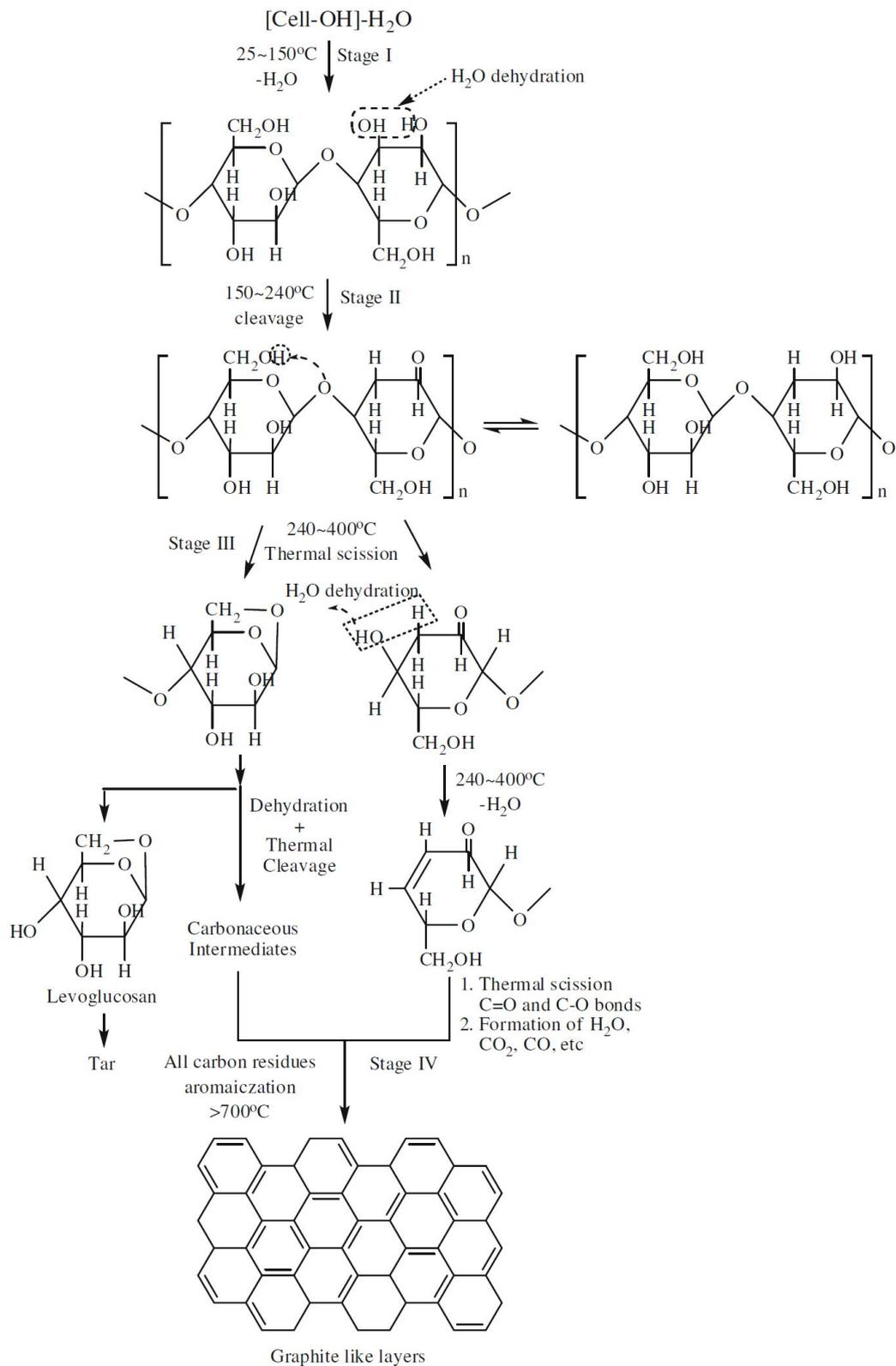


Figure I-47 : Mécanisme de conversion de la cellulose en carbone tel que décrit par Bacon en 1964 [108]

### A partir de lignine

En partie au cœur de cette présente étude, la lignine est le second matériau polymère d'origine renouvelable le plus abondant sur terre (représentant 15 à 30%<sub>m</sub> du bois). La lignine possède une structure aromatique à haut poids moléculaire et est disponible industriellement sous différentes

formes en grande quantité, notamment à cause des procédés papetiers qui génèrent la lignine comme co-produit.

### I.3.3.1.1 Pourquoi la lignine

L'intérêt de ce précurseur réside essentiellement en son faible coût estimé de 0,9[109] à 1,1[110]€ kg<sup>-1</sup>, sa disponibilité, son caractère renouvelable et carbonisable. Ces avantages en font un produit de choix pour les industriels du carbone qui n'hésitent pas à déposer des brevets sur la confection de fibres à base de lignines (Toho Tenax[111,112], Graftech[113,114]) ou encore les industriels de la papeterie qui y voient une opportunité de valoration de leurs co-produits ligneux (Weyerhaeuser[115,116], Lignol[117], Stora Enso[118]) et enfin des universitaires et autres centres de recherches qui y voient une future révolution sectorielle[119–130]. Afin d'expliquer cet engouement, il faut remarquer que certains facteurs comme le coût du baril de pétrole sont corrélés à l'utilisation de matériaux d'origine renouvelable. La partie droite de la Figure I-48 montre bien une forte corrélation (85%) entre l'évolution du coût du pétrole et la dépose de brevets liés à l'utilisation de la lignine.

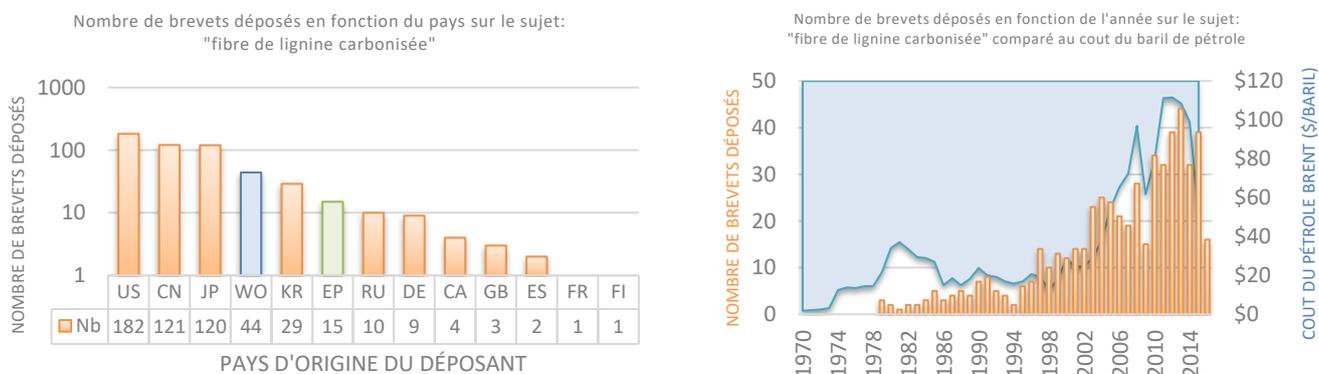


Figure I-48 : Dépôt de brevet portant sur la réalisation de fibre de lignine carbonisée en fonction du pays et de la date de publication. Recherche effectuée sur la base de donnée Google patent[131].

On peut également observer sur la figure ci-dessus (à gauche), que les plus gros acteurs sur le dépôt de brevets liés à l'utilisation de précurseur ligneux sont les USA, la Chine et le Japon, deux d'entre eux étant les producteurs historiques. L'Allemagne est le premier pays européen à apparaître avec la France en bout de file. Les sigles WO signifiant : Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) et EP : Office Européen des Brevets. La Figure I-49 permet en outre de constater que les USA sont en dépose croissante de brevets depuis 1970, le Japon après une pause dans les années 2005, semble réacquérir un intérêt pour les précurseurs ligneux. La Chine n'est réellement entrée en jeu qu'à partir des années 2000 mais vient d'ores et déjà concurrencer les leaders américains. A noter que la Corée du Sud semble également un acteur émergent sur ce type de marché.

Evolution chronologique du nombre de brevets déposés en fonction du pays sur le sujet: "fibre de lignine carbonisée"

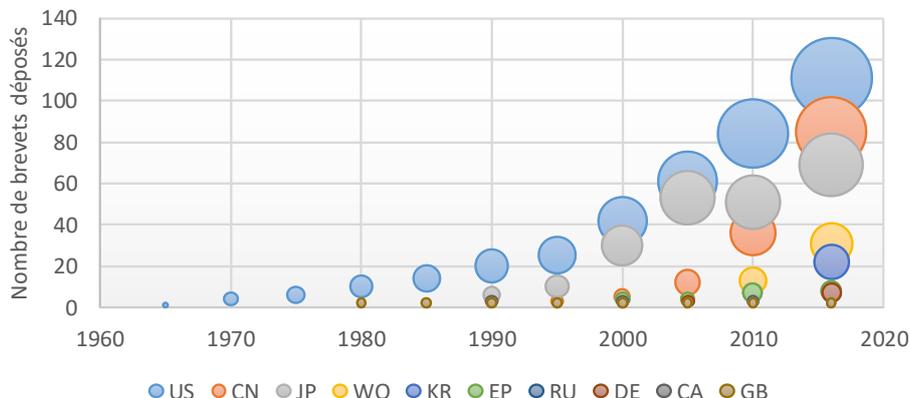


Figure I-49: Evolution des dépôts de brevets portant sur la réalisation de fibre de lignine carbonisée en fonction du pays et de la date de publication. Recherche effectuée sur la base de donnée Google patent[131].

Il est bien démontré l'intérêt croissant d'industriels à s'intéresser à ce type de précurseur. Nous discuterons cependant dans la suite de ce document des couples matériaux/procédés permettant la conception de filament carbonisable ex-lignine.

### I.3.3.1.2 Les précurseurs riches en lignine

Il est connu depuis les années 70, que la lignine seule est difficilement filable, que ce soit par voie fondue (melt spinning) ou par voie liquide (wet/dry spinning). La lignine a donc besoin d'un agent plastifiant lui apportant tenue et flexibilité lors de cette étape.

Le premier et unique brevet commercial de la FC ex-lignine a vu le jour peu de temps après la découverte du précurseur PAN. En effet, la société Japonaise, Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, a breveté en 1965[132] des FC ex-lignine possédant des propriétés mécaniques tout juste convenables (Voir Tableau I-10) avec une conductivité électrique de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ . Elles étaient produites à partir de thiolignin (dénomination des lignines kraft ou encore sulfate) de feuillus mais s'est rapidement vu détrônée par la FC ex-PAN et n'est plus produite aujourd'hui.

T° de carbonisation (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)	Déformation à rupture (%)	Diamètre (µm)
1500	250	27	1	13
2000	290	24	1	13

Tableau I-10 : Propriétés des fibres de carbone ex Lignine (Kayacarbonate)[133]

Quelques années plus tard, Bayer[134] dépose un brevet sur l'utilisation de lignine (lignosulfonate) avec ajout de quelques pourcents de plastifiants de type Poly Ethylene Oxyde (PEO) ou encore un copolymère d'acide acrylique et acrylamide. Le mélange présente l'avantage d'être facilement filable mais possède un rendement carboné de 18 à 40%<sub>m</sub>. Les propriétés mécaniques en contrainte avoisinaient les 600-800 MPa et les modules de 8 à 33 GPa.

Un des premiers brevets expliquant ce besoin de « filabilité » date de 1973 et est déposé une fois de plus par Bayer [135]. Ces agents de filabilité (aussi appelés plastifiants) sont d'ailleurs appelés « formateur de filament » dans le brevet. Ces derniers sont caractérisés par leur pouvoir à former une certaine longueur de filament via le procédé kolloid-zeitschrift[136]. L'auteur stipule que pour une fibre économiquement viable, l'ajout de telles substances (oxyde de polyéthylène, polyacrylamide, copolymère d'acide acrylique / acrylamide, polystyrène, polyisobutylène polyisoprène ou encore du poly méthacrylate de méthyle) ne doit pas dépasser un dosage de 5 à 10%<sub>m</sub>, idéalement 2,5%<sub>m</sub>. La

masse molaire de ces molécules a aussi un rôle important, ainsi il est montré qu'un degré de polymérisation ( $\overline{DP}_n$ ) élevé augmente la filabilité du mélange (Tableau I-11), et ceci en mélange ou non avec de la lignine.

Préparation du PEO	Viscosité limite ( $\eta$ ) à 35°C dans de l'eau avec une tension de cisaillement de 1,25Pa	Degré de polymérisation ( $\overline{DP}_n$ )	Filabilité de la solution à 2% <sub>m</sub> (en cm)
A	2	5450	30
B	4,81	17000	130
C	7,1	68200	225
D	9,15	136400	>300

Tableau I-11 : Relation entre la masse molaire et la filabilité d'une solution d'Oxyde de Polyéthylène à 2%<sub>m</sub>

La viscosité de la solution aqueuse de lignine plastifiée se situe aux alentours de 0,1 à 1 Pa.s<sup>-1</sup> qui peut être ajustée soit par le taux de plastifiant introduit ou alors par modification du pH de la solution (ex. ajout d'ammoniac gazeux). Les fibres sont réalisées par dry spinning vers 80-100°C grâce à une filière multi-filaments de 400 µm produisant des fibres ayant un diamètre de 1 à 50 µm (procédé exempt de solvant organique). La fibre blanche est composée à 98% de ligno-sulfonate qui est ensuite stabilisée sous air de 100 à 250°C en une heure. Les fibres stabilisées sont ensuite carbonisées de 250 à 400°C sous N<sub>2</sub> à 40°C.h<sup>-1</sup> puis de 400 à 1000°C à 150°C.h<sup>-1</sup>. Le rendement carboné est de l'ordre de 36%<sub>m</sub> mais aucune indication sur les propriétés mécaniques des fibres n'est mentionnée.

Il est intéressant de noter l'utilisation de dextrine (glucide amorphe - (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> - issue de l'amidon peu cher : 850€/t), d'amidon ou encore de gélatine comme précurseur analogue à la lignine, elle est aussi testée avec un plastifiant de type copolymère d'acide acrylique/acrylamide produisant une FC avec un rendement respectif de 18%<sub>m</sub> et 21%<sub>m</sub>.

Moins de deux ans plus tard, en 1974[137] en Grande Bretagne, un brevet décrivant également l'utilisation de lignine purifiée (via extraction alcoolique) comme précurseur pour FC est également publié. La lignine est traitée à l'iodure d'hydrogène afin de la dé-méthoxyler. La stabilisation a lieu en atmosphère oxydante de 140 à 240°C ou suivant un traitement irradiant (Rayon X ou Béta) jusqu'à l'obtention d'une viscosité adéquate lui permettant de passer au travers une filière. La carbonisation (voir graphitisation) va de 180 à 1800°C à la vitesse de 5°C.min<sup>-1</sup>. Aucune propriété mécanique n'est mentionnée dans le document.

En 1994, l'Institut de Recherche sur la Sylviculture Japonaise dépose un brevet utilisant à 100% une lignine provenant du procédé de "steam explosion" par voie fondu[130]. La lignine est chauffée dans un solvant phénolique (créosote, méthyle créosole ou encore xylénol) permettant la phénolisation de l'ensemble. La réaction de polycondensation menant à la densification de la lignine se réalise à 180°C durant 3 à 4 heures sous agitation. La lignine phénolisée est ensuite filée à une vitesse de 100m.min<sup>-1</sup> à une température comprise entre 180 et 300°C. Le temps de filage varie de 30 minutes à 6 heures, ce qui permet de rendre infusible la fibre. La carbonisation a lieu sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) de 250 à 1000°C à la vitesse de 100°C.h<sup>-1</sup>. Les propriétés mécaniques sont listées dans le Tableau I-12 et sont relativement bonnes au regard du diamètre important des fibres.

T° de carbonisation (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)	Elongation (%)	Diamètre de la fibre (µm)	Rendement carboné (%m)
1000°C	518	49	1,06	21,4	30

Tableau I-12 : Propriétés des fibres de carbone ex. Lignine - phénolisée

Plus récemment, le Laboratoire National d'Oak Ridge (ORNL) a montré un vif regain d'intérêt pour les précurseurs bas coûts dont la lignine fait partie. En effet, en 2007 un premier brevet est déposé [138] sur la conception d'une FC activée à partir de lignine. Le précurseur de type lignine au sens large est

mélangé à un acide phosphorique puis ensuite filé par voie fondue. La fibre une fois carbonisée (taux de carbone < 85%<sub>m</sub>) contient différentes tailles de pores augmentant ainsi sa surface d'échange.

En 2011[139], le même établissement brevète l'incorporation de NTC (0,5 à 1,5%<sub>m</sub>) dans une lignine de type organosolv durant une extrusion en voie fondue (150°C). La matière fondue passe au travers d'une filière multi-trou de 150 µm de diamètre puis est étirée et bobinée à la vitesse de 600 à 1200 m.min<sup>-1</sup> sur un support situé à 2 m de la filière. La fibre blanche ainsi produite possède un diamètre de 5 à 15 µm. Cependant, aucune donnée sur les propriétés des fibres carbonisées n'est reportée dans le brevet.

L'avantage des NTC serait de permettre en outre :

- D'augmenter le temps de refroidissement des fibres lors du filage, limitant ainsi la casse de filaments trop rapidement refroidis (lorsque  $T_{\text{fibre}} < T_g$ ) ;
- D'augmenter la vitesse de filage ;
- De rendre conductrice la fibre blanche de lignine comme en témoignent des clichés MEB initialement non métallisés ;
- D'améliorer la résistance mécanique puisque les NTC semblent majoritairement alignés suivant l'axe de la fibre (appréciable pour une fibre de lignine généralement très fragile).

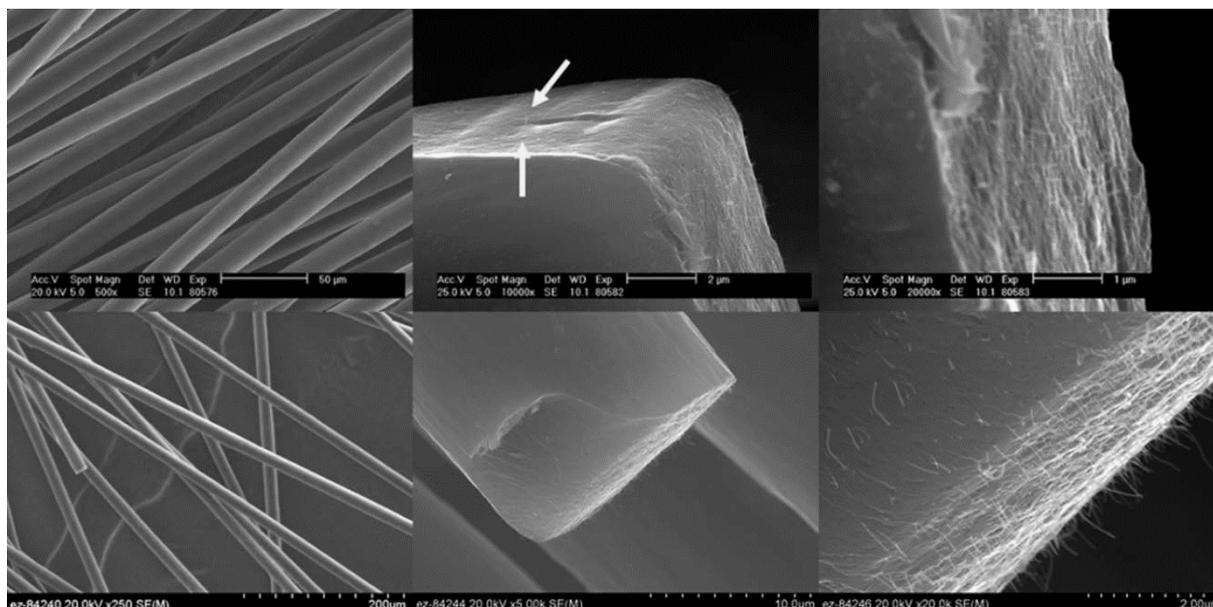


Figure I-50 : Image MEB de fibres de lignine carbonisées à 1000°C contenant des NTC (1%<sub>m</sub> en haut, 2,5%<sub>m</sub> en bas)

Néanmoins, un complément de ces travaux est décrit par les mêmes auteurs en 2013[140], affirmant une amélioration de 20% sur la contrainte à la rupture en traction des fibres de carbone contenant des NTC et de 50% pour le module. Ils soulignent toutefois la faible affinité NTC et matrice (lignine carbonisée) puisque l'on peut observer des déchaussements de NTC sur le cliché MEB (Voir flèche blanche sur la Figure I-50).

L'intégration de NTC fonctionnalisés a cependant été réalisée en 2016 par un groupe de recherche chinois[141], en greffant des unités lignine sur des nanotubes multiparois. Ces renforts ont été dispersés grâce à un mélangeur interne à 225°C dans une lignine kraft de feuillu purifiée à des taux de 0,5, 1, 2 et 3%<sub>m</sub>. Le filage a été réalisé par extrusion bi-vis en voie fondue (225°C). Les NTC greffés lignines ajoutés à de faibles taux (0,5%<sub>m</sub>) semblent améliorer le rendement de carbonisation et la tenue à la dégradation du composite mais améliorent également la tenue mécanique des FC qui en résultent (Figure I-51). Par contre les NTC non fonctionnalisés conduisent à des FC plus performantes lorsqu'ils sont introduits à l'optimum de 2%<sub>m</sub> (surtout grâce à la plus faible présence de porosité dans ces dernières).

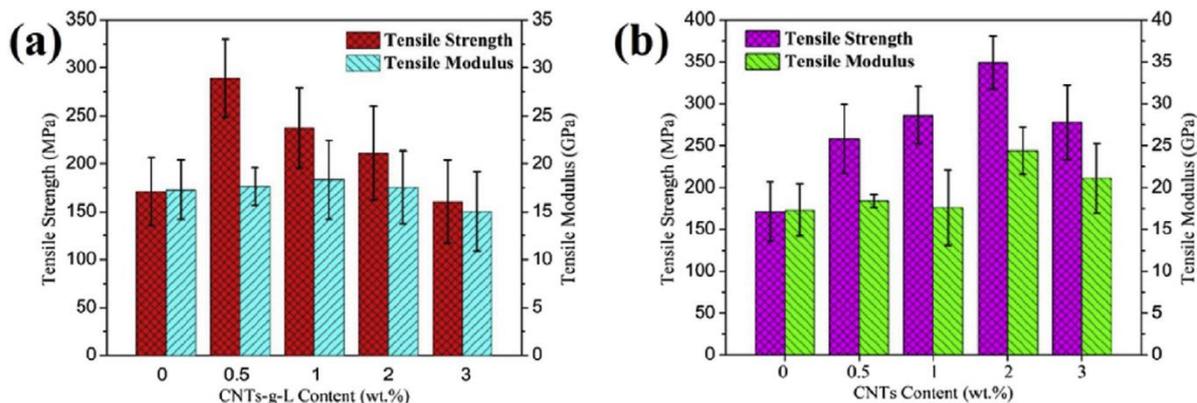


Figure I-51 : Propriétés mécaniques des FC contenant les « NTC fonctionnalisés » (à gauche), et « NTC non traités » (à droite)

En 2012[142], c'est Innventia AB, institut suédois agissant dans le secteur de la R&D papetière, qui dépose un brevet découlant de travaux de thèse [143,144] avec l'utilisation d'un nouveau plastifiant pour lignine de résineux qui permet de faciliter le filage. Le plastifiant en question est une ultra filtration de lignine Lignoboost[12]. Pour y parvenir l'utilisation d'une membrane céramique (15 kDa) à 120°C est nécessaire et permet l'obtention d'un rendement de 40%<sub>m</sub>. Une fois purifiée et séchée, le plastifiant ligneux passe d'une T<sub>g</sub> de 139 à 114°C, et d'une masse molaire de 3500 (Đ = 3,2) à 1700 (Đ = 2,2) g.mol<sup>-1</sup> (respectivement carré bleu et rouge de la Figure I-52).

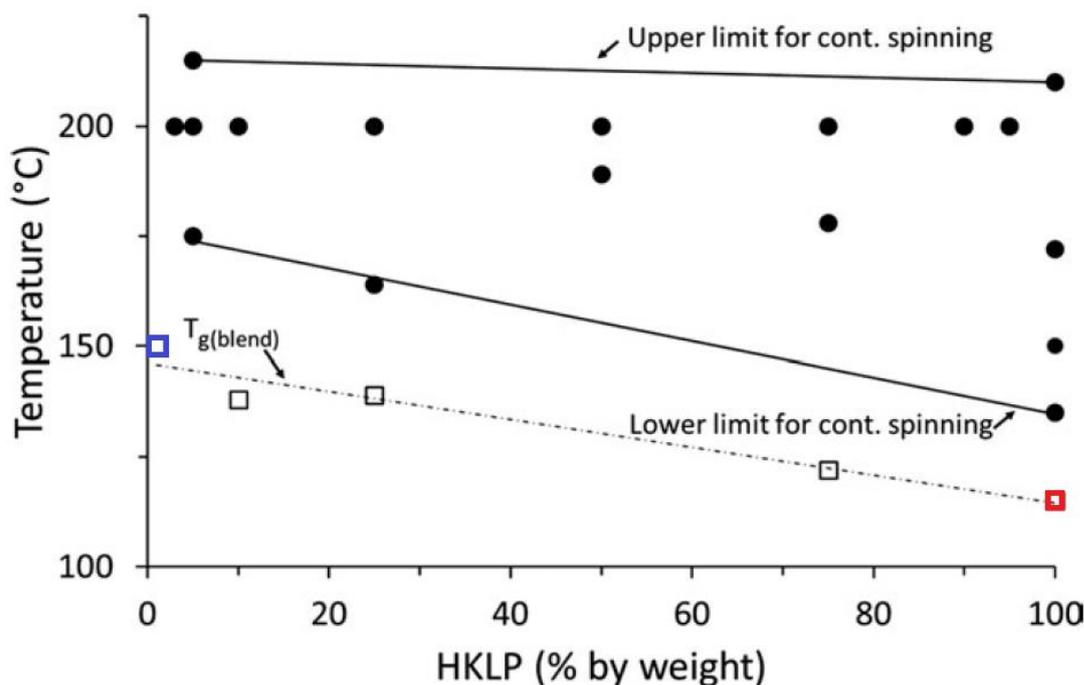


Figure I-52 : Températures limites pour le filage des mélanges de lignine (Feuillus/Résineux) en fonction du taux d'incorporation du filtrat de lignine feuillu (HKLP). Les carrés blancs représentent la mesure de la T<sub>g</sub> des mélanges (Pour comparaison).

Les fibres ainsi produites avec une température de filage et un taux de HKLP (Hardwood Kraft Lignin Permeate) spécifiques, sont stabilisées sous air, de l'ambiante à 250°C avec des vitesses de 0,2 à 70°C.min<sup>-1</sup> en intégrant un plateau de 30 à 60 minutes à 250°C en fin de cycle. La carbonisation se réalise sous N<sub>2</sub> suivant 2 rampes de température, une première à 1°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 600°C puis une seconde à 3°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1000°C. Des fibres contenant près de 93 à 97%<sub>atom</sub> de carbone (Figure I-53) sont produites mais avec un diamètre encore important (35 à 80µm).

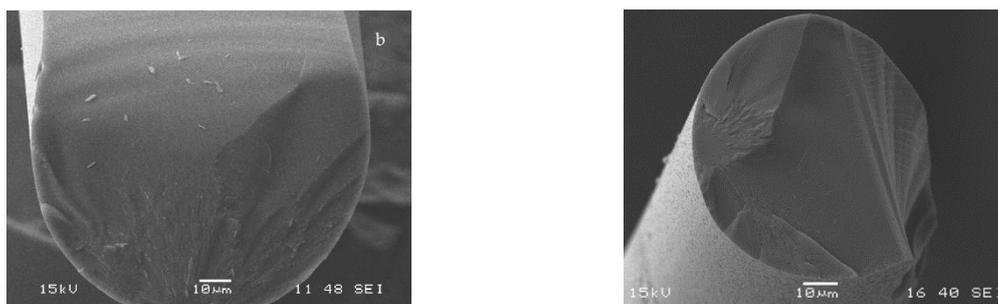


Figure I-53 : Cliché MEB d'une fibre de lignine de résineux contenant 5%<sub>m</sub> de filtrat de lignine de feuillu (A gauche) et d'une FC contenant 10%<sub>m</sub> de filtrat de lignine feuillu (A droite).

Des essais mécaniques ont été effectués sur des fibres carbonisées de lignine de résineux contenant 10%<sub>m</sub> de plastifiant (filtrat lignine feuillu) et sont présentés dans le Tableau I-13.

T° de carbonisation (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)	Elongation (%)	Diamètre de la fibre (μm)	Longueur échantillon (mm)
1000	330	32,9	1,01	36	20
1000	274	30,7	0,90	64	20
1000	274	31,4	0,87	78	20

Tableau I-13 : Propriétés mécaniques de fibres de lignines de résineux contenant 10% de filtrat de lignine de feuillu

Enfin en 2013[145], le même groupe dépose un nouveau brevet sur une méthode de stabilisation d'une fibre ex-lignine découlant également de travaux de thèse[9]. Le brevet reprend essentiellement les mêmes points que précédemment, la différence provenant de la stabilisation qui est plus ou moins rapide selon les ratios de lignine résineux/ feuillu utilisés. Il est stipulé que la lignine de résineux s'oxyde jusqu'à 26 fois plus vite que celle d'origine feuillu, permettant également la stabilisation sous N<sub>2</sub> (évitant ainsi l'étape d'oxydation).

### I.3.3.1.3 Les précurseurs dopés à la lignine

Sans être utilisée seule, certains travaux ont montré l'intérêt de l'ajout de lignine dans des précurseurs « standard » pour la FC ou encore dans des thermoplastiques souvent utilisés pour leur aptitude à faire du fil. Dans ce dernier cas, la technologie la plus couramment utilisée est le filage en voie fondu. Les mélanges de lignines avec le PAN[146–155] ou encore le brai présentent un fort intérêt car la lignine sert à baisser le coût du précurseur. Mais ce coût reste malheureusement élevé compte tenu des faibles teneurs en lignine et la recherche d'autres précurseurs reste un objectif primordial.

#### I.3.3.1.3.1 Les mélanges Lignine / Polyéther

Sûrement le binôme le plus étayé dans les publications puisqu'il est également décrit dans les premiers brevets datant des années 70 mais en filage par voie liquide. L'application de ce couple de matériau pour du filage de précurseur en voie fondu date de 2002 [156] grâce aux travaux de Kadla et Kubo (USA). Dans leur première publication, ils utilisent deux types de lignine, une organosolv ( $\overline{M}_w = 3600$  g.mol<sup>-1</sup>) et une lignine kraft purifiée ( $\overline{M}_w = 4100$  g.mol<sup>-1</sup>) en combinaison avec des oxydes de polyéthylènes (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> de 100 à 600 kg.mol<sup>-1</sup>. Le filage des précurseurs se réalise via extrusion à une température variant de 130 à 240°C. Les taux de PEO utilisés de 5, 12,5 et 25%<sub>m</sub>, montrent une bonne filabilité des mélanges avec toutefois un aspect pégué des fibres dès que le taux atteint 25%<sub>m</sub> du fait que la T<sub>g</sub> du mélange est proche de l'ambiante (Tableau I-14).

Taux de Lignine/PEO (% <sub>m</sub> )	T <sub>g</sub> (°C) des mélanges Lignine kraft de feuillu	T <sub>g</sub> (°C) des mélanges Lignine organosolv Alcell
100 / 0	83,3	68,2
95 / 5	68,1	50,9
87,5 / 12,5	48,9	36,1
75 / 25	24,9	12,4

Tableau I-14 : Température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des mélanges lignines / PEO déterminée en DSC (20°C/min sous N<sub>2</sub>)

On peut souligner que l'évolution d'une unique T<sub>g</sub> (Figure I-54) sur les mélanges indique une bonne miscibilité des espèces chimiques présentes. Cette constatation est de nouveau exposée par des études menées par les mêmes auteurs en 2004[157] et en 2005[158] sur un couple lignine (Alcell ou kraft résineuse) et PEO (100K) sur tout le domaine de mélange. Il est également montré que le caractère semi-cristallin du PEO s'estompe dès lors qu'il est introduit à un ratio inférieur à 50%<sub>m</sub> dans une lignine Alcell et 62,5%<sub>m</sub> dans une lignine kraft.

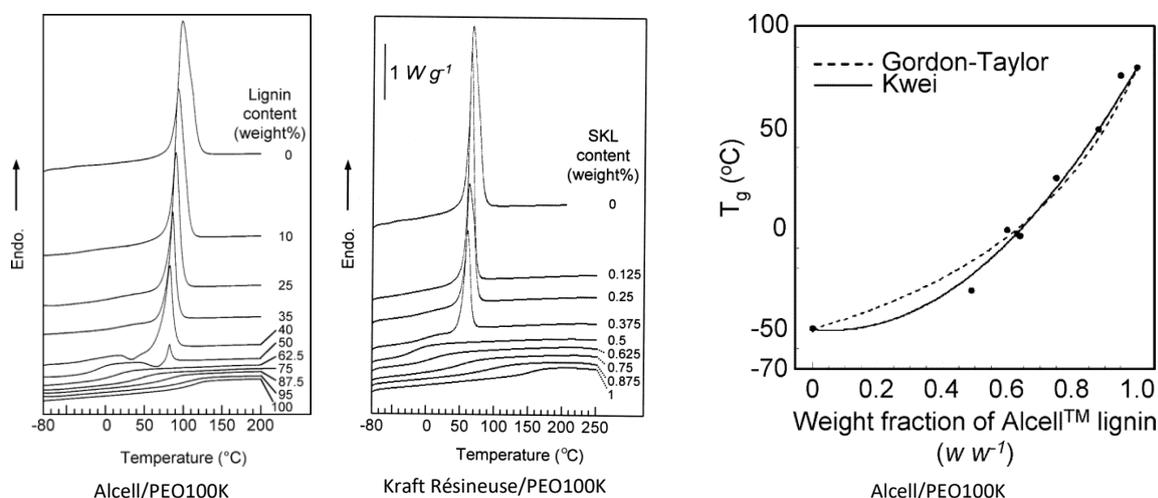


Figure I-54 : Evolution des T<sub>f</sub> et T<sub>g</sub> de mélanges de lignines en fonction du taux de PEO (DSC 20°C.min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>)

Les étapes de stabilisation des fibres ont été réalisées en tension à des vitesses de 12 (Alcell) à 120°C.h<sup>-1</sup> (kraft) sous air jusqu'à 250°C avec un plateau de 1h à 250°C. Il est remarqué que plus le taux de PEO est faible et/ou plus la masse molaire du PEO est grande, plus les fibres stabilisent rapidement sans collage. L'étape de carbonisation n'est étonnamment pas décrite dans l'étude et les propriétés mécaniques de fibres carbonisées proviennent essentiellement des mélanges Lignine kraft/PEO (Tableau I-15). Il est néanmoins notable de constater que la masse molaire du PEO semble peu influente sur les propriétés mécaniques des fibres une fois carbonisées.

Taux de Lignine/PEO (% <sub>m</sub> )	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)	Elongation (%)	Diamètre de la fibre (µm)	Rendement carbonisation (% <sub>m</sub> )
100/0	422	40	1,12	46	51,6
97/3	448	51	0,92	34	49,3
95/5	396	38	1,06	46	51,0
0/100	388	40	1,00	31	46,2

Tableau I-15 : Propriétés mécaniques de fibres de lignines kraft avec du PEO

Le PEO semble donc être un plastifiant de choix pour différents types de lignines, il a notamment été étudié en :

- 2013[159] en mélange à chaud (5 à 20%<sub>m</sub>) avec des lignines SODA de résineux ( $\overline{M}_w = 4000$  g.mol<sup>-1</sup>, T<sub>g</sub> = 126°C) ;

- 2015[160] en mélange en solution (3 et 5%<sub>m</sub>) avec des lignines kraft de résineux ( $\overline{M}_w = 2700$  g.mol<sup>-1</sup>) et mis en forme par electro-spinning ;
- 2015[161] en mélange à chaud (5 à 40%<sub>m</sub>) avec des lignines Alcell et kraft de résineux sous forme de grossiers filaments de 1 à 3mm ;
- 2016[162] en mélange en solution (DMSO) à 10 et 20%<sub>m</sub> avec des lignines Alcell, Formacell et kraft (Respectivement,  $\overline{M}_w = 1000, 1634$  et  $2360$  g.mol<sup>-1</sup> et  $T_g = 99, 172$  et  $153^\circ\text{C}$ ) ;

1.3.3.1.3.2 Les mélanges Lignine / Polyester

En 2005 le Département des Forêts Canadien conduit une étude sur le mélange de lignine kraft de feuillu purifiée avec un polymère thermoplastique de la famille des polyesters, le polytéréphtalate d'éthylène (PET : (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>)[163]. Ce dernier a la particularité d'avoir une T<sub>f</sub> relativement haute (265°C), une T<sub>g</sub> de 75°C et une masse molaire de 18 000 g.mol<sup>-1</sup>. La lignine utilisée a été étuvée 30 minutes à 160°C puis mélangée au PET à différentes concentrations (de 0 à 100%<sub>m</sub>) par extrusion à une température de 240°C afin de produire des granulés. Ces derniers ont ensuite été filés sur la même machine à des températures allant de 230 à 270°C. Malgré les hautes températures de transformation fleurant avec la température de dégradation de la lignine, on peut observer une bonne miscibilité du mélange avec une évolution unique de la T<sub>g</sub> (Figure I-55) ainsi que de la T<sub>f</sub> du PET. Il est remarquable de constater que la stabilisation des fibres semble donner des résultats satisfaisants jusqu'à des vitesses de 120°C/h lorsque le PET est ajouté à hauteur de 25%<sub>m</sub>.

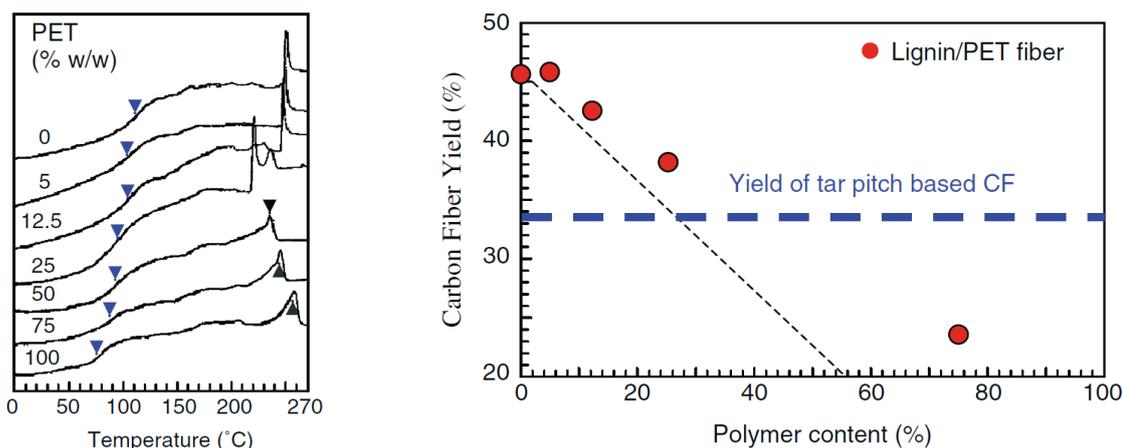


Figure I-55 : Evolution de la T<sub>g</sub> par DSC (20°C/min sous N<sub>2</sub> - à gauche) et le rendement carboné (à droite) des mélanges Lignine/PET

On remarque que le rendement carboné diminue avec le taux de polymère (Figure I-55 – droite), mais plus notablement il diminue de façon non linéaire, le PET semblant apporter, ou en tout cas favoriser, la carbonisation du mélange. Enfin, les propriétés mécaniques des fibres carbonisées montrent que le PET améliore de 15% la contrainte à la rupture et de 50% le module (Tableau I-16) par rapport à une lignine vierge.

Taux de Lignine/PET (% <sub>m</sub> )	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)	Elongation (%)	Diamètre de la fibre (µm)	Rendement carbonisation (% <sub>m</sub> )
100/0	605	61	1,44	46	45,0
95/5	669	84	1,10	31	45,5
87,5/12,5	682	84	1,13	45	42,8
75/25	703	94	1,06	34	38,1

Tableau I-16 : Propriétés mécaniques de fibres de lignines kraft avec du PET

En 2007[164], un groupe de recherche italien étudie l'état de dispersion d'une lignine dans un PET ayant une T<sub>f</sub> de 249°C. Les mélanges sont effectués par extrusion bi-vis à 260°C sous N<sub>2</sub> à des taux de lignine variant de 0 à 20%<sub>m</sub>. Le mélange hétérogène des deux composés, comme en témoigne le cliché

microscopique (Figure I-56), est composé de particules de lignine, résultat contraire de l'étude précédente (miscibilité). Ceci peut s'expliquer par la nature de la lignine qui est largement différente. L'inclusion de cette lignine dans le PET agit comme un agent nucléant, augmentant de ce fait la cristallinité du mélange, plutôt que comme un agent plastifiant.

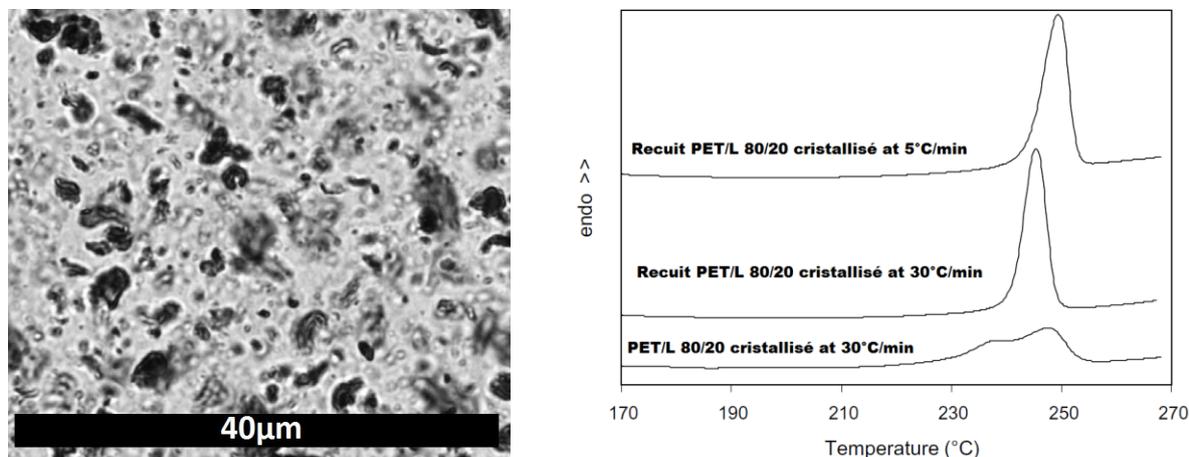


Figure I-56 : Observation au microscope polarisé d'un mélange PET/5% Lignine (à gauche) et des historiques thermiques de mélanges PET/20% Lignine (DSC à 20°C/min sous N<sub>2</sub>)

Enfin, plus récemment en 2016[165], une équipe du Département Chimique et Pétrole des Émirats Arabes Unis a étudié un mélange lignine / PET avec une mise en forme par electro-spinning. La lignine utilisée est une lignine kraft ( $\overline{M}_w = 10000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et un PET recyclé (Melt Flow Index (MFI) = 72 g.10min<sup>-1</sup> à 265°C). Une solution à 20% de ces composés est préparée avec de l'acide trifluoroacétique à température ambiante durant 6 heures. Le ratio de lignine dans le polymère varie de 20, 35 et 50%<sub>m</sub>. L'étude est particulièrement axée sur l'optimisation des paramètres procédé afin d'obtenir un diamètre de filament minimum. Ce diamètre de 200 nm est atteint avec le ratio de lignine de 50%<sub>m</sub>.

#### 1.3.3.1.3.3 Les mélanges Lignine / Acide Poly Lactique

Comme nous l'avons vu précédemment les PET de la famille des polyesters peuvent être de bons candidats pour les mélanges miscibles avec la lignine mais avec toutefois un inconvénient majeur qui est sa température de fusion trop élevée. Un autre candidat de cette famille, disponible en grande quantité, à coût raisonnable et d'origine renouvelable est l'acide polylactique (PLA : (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>). Celui-ci possède en effet une T<sub>f</sub> vers 150°C et une T<sub>g</sub> vers 60°C ce qui en fait un candidat potentiellement intéressant pour la lignine. Les premières activités avec ce type de mélange pour la confection de FC, datent de 2011[166] avec les travaux de l'Université de l'Etat de l'Iowa (USA). L'idée est de purifier et de fonctionnaliser une lignine afin d'en optimiser son affinité avec le PLA. La thèse[167,168] et le brevet[169] en découlant utilisent une lignine kraft de résineux modifiée avec de l'anhydride butyrique afin de transformer de manière irréversible les groupes alcool de la lignine en groupes ester (suite à cette opération, on multiplie par environ 8 la quantité de terminaison de type -CH<sub>3</sub>).

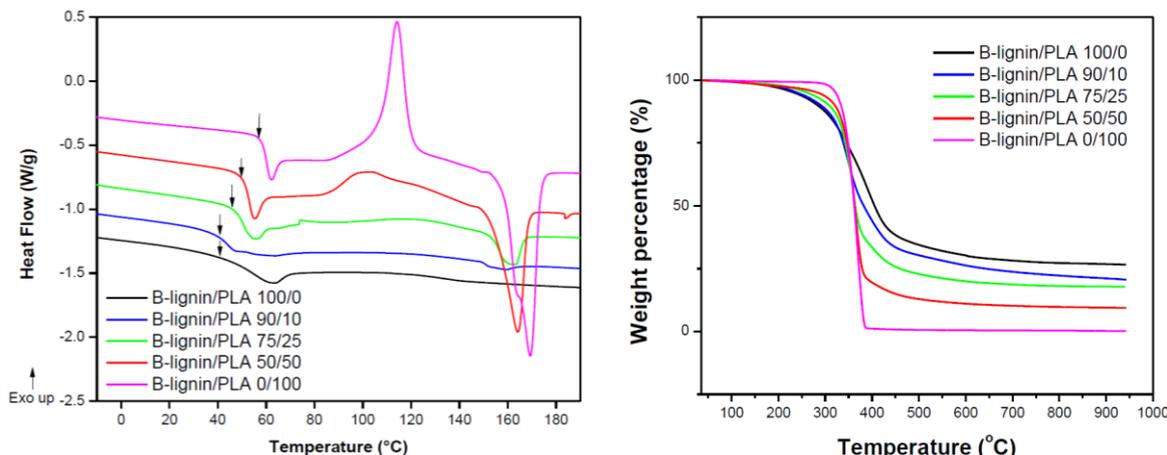


Figure I-57 : Analyses thermiques des mélanges Lignine modifiée/PLA, DSC (gauche) et TGA (droite) à 20°C/min sous N<sub>2</sub>

L'objectif est de créer des ponts entre les deux composants. La lignine ainsi modifiée possède une T<sub>g</sub> relativement basse de 55,9°C (Figure I-57 à gauche) tout en étant assez proche de celle du PLA (60,9°C). Les différentes concentrations utilisées dans l'étude font évoluer la T<sub>g</sub> des mélanges en suivant la loi de Flory-Fox (confirmée par des mesures de T<sub>g</sub> par DMA). Ce constat semble montrer une certaine miscibilité des mélanges. Toutefois, des observations au MEB (Figure I-58 – 2) montrent une réelle hétérogénéité des composés, où la phase PLA semble être présente sous forme de fibrilles dans les mélanges à fort taux de lignine (Figure I-58 – 1). Des essais mécaniques en traction montrent que la modification chimique de la lignine n'a pas d'apport significatif sur la résistance à la contrainte mais augmente et stabilise le module.

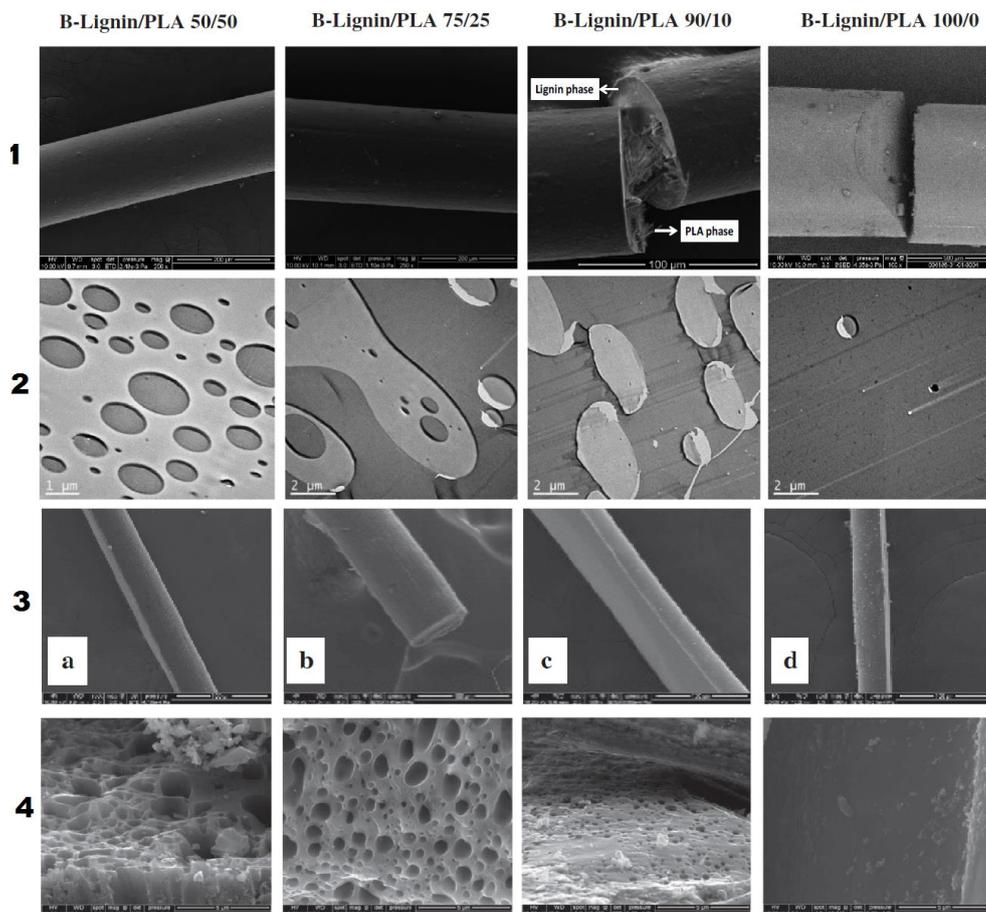


Figure I-58 : Images MEB des mélanges Lignine modifiée/PLA, 1 & 2 sur fibres blanches – 3 et 4 sur fibres carbonisées.

Le rendement carboné étudié en ATG (Figure I-57 à droite) indique que le PLA n'apporte aucun taux de coke et provoquerait même par des effets d'oxydation du PLA, la dégradation précoce de la lignine dans les mélanges. On remarque que le taux de coke de la lignine modifiée est lui-même relativement faible avec un taux de 27%<sub>m</sub> à 1000°C contre 39%<sub>m</sub> pour une lignine non modifiée[170].

La stabilisation des fibres blanches est réalisée en atmosphère riche en oxygène en suivant deux profils de température :

- Le premier permettant l'évaporation de l'eau résiduelle de 25 à 105°C à 1°C.min<sup>-1</sup> ;
- Le second, plus lent se réalise à 0,25°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 250°C ;
- Enfin, un plateau de 5h est appliqué à 250°C.

Les images MEB des fibres carbonisées (Figure I-58 – 4) mettent en évidence la porosité créée par la dégradation gazeuse du PLA lors du processus de carbonisation (25→1000°C à 180°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>). Il est détaillé dans le brevet que la porosité du mélange contenant 75%<sub>m</sub> de lignine (mesuré par BET) possède un volume de pore de 0,323 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> à comparer avec celui d'une FC ex-PAN qui vaut 7,68 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Ce dernier constat permettrait de valoriser ce type de mélange pour des applications « carbone actif ».

Afin d'améliorer l'affinité PLA et lignine, il a été envisagé de directement greffer du PLA sur la lignine via une polymérisation par ouverture de cycle en utilisant un catalyseur de type triazabicyclodécène (TBD) à 135°C durant 4h[171] ou encore par une condensation azéotrope du PLA sur la lignine[172]. Cependant les auteurs n'ont pas poursuivi la réalisation de FC avec ce type de fonctionnalisation.

Plus récemment en 2015 des chercheurs de l'Université de Donghua en Chine[173], ont utilisé une lignine kraft de feuillu (Brésil) qu'ils ont purifiée puis mélangée par extrusion à 220°C avec différents taux de PLA. Les analyses thermiques par DSC ne parviennent pas à déceler des T<sub>g</sub> intermédiaires des différents ratios utilisés. Le filage de filament est cependant possible ainsi que la stabilisation des fibres (sous air de 60 à 280°C à 0,25°C.min<sup>-1</sup> suivi d'un plateau d'une heure). La carbonisation est achevée sous N<sub>2</sub> jusqu'à 1200°C à la vitesse de 3°C.min<sup>-1</sup>. Les fibres carbonisées possèdent un diamètre uniforme de 30 à 60 µm et une porosité bien moindre (Figure I-59) que l'étude précédente. Des essais mécaniques ont pu être menés (Figure I-60) et on observe :

- Une augmentation du module avec le taux de PLA avec un maximum de 11,6 GPa ;
- Une diminution de la contrainte à la rupture avec le taux de PLA plafonnant vers 160 MPa.

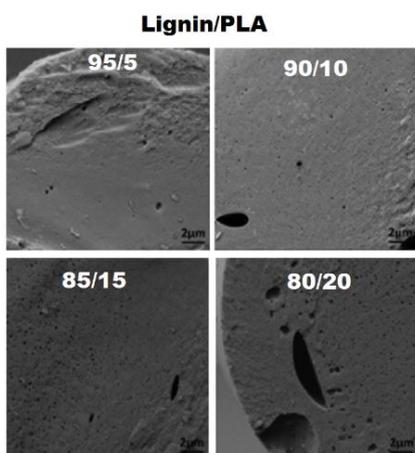


Figure I-59 : MEB sur FC ex-Lignin/PLA (2µm)

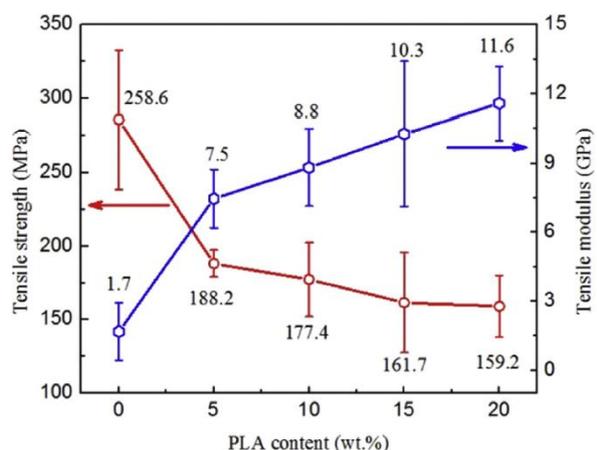


Figure I-60 : Essais de traction sur fibre de FC ex-Lignin/PLA

L'utilisation du PLA semble donc assez restreinte en termes de compatibilité avec la lignine et les propriétés des FC en résultant sont encore insuffisantes pour une utilisation commerciale.

*1.3.3.1.3.4 Les mélanges Lignine / Polyoléfine*

Parmi les premiers polymères à avoir été testés en voie fondue pour réaliser de la FC avec de la lignine figurent les polyoléfines (polyalcènes). En 2002 Kadla et Kubo (USA) présentent des mélanges de polypropylène (PP) avec une lignine Kraft de feuillus purifiée. L'objectif des auteurs est de réaliser des FC creuses (Figure I-61) en utilisant le PP comme polymère fugitif. En effet, lignine et polyoléfine sont des mélanges non homogènes[174–179], d'ailleurs visibles sur les thermogrammes DSC (Figure I-62 de gauche) grâce aux  $T_g$  distinctes observables de la phase PP (triangle orange) et lignine (triangle vert). De plus, les images MEB (Figure I-62 – cliché du milieu) montre une séparation totale de phase avec la présence de fibrilles de PP enrobées de lignine.

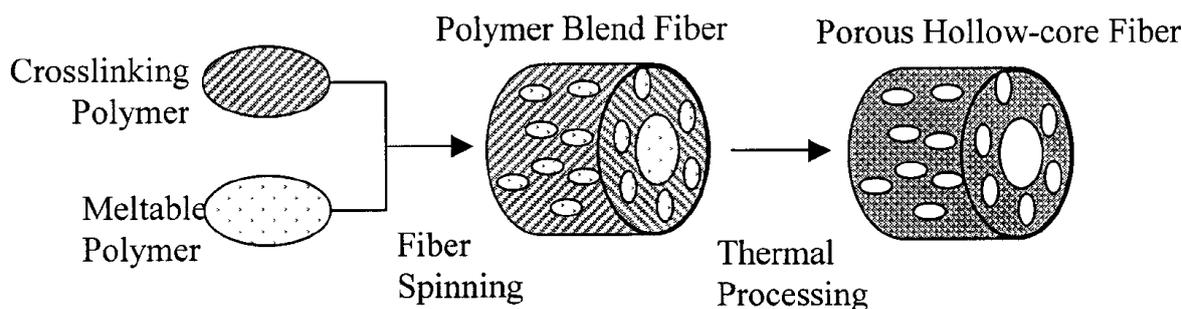


Figure I-61 : Principe de réalisation d'une fibre poreuse mélange d'une lignine stabilisée et d'un polymère fusible (fugitif)

Les composés sont mélangés puis filés par extrusion à 220°C, à la suite de quoi la fibre est chauffée à 250°C afin d'éliminer le PP à une vitesse optimum de 1,5°C.min<sup>-1</sup>. Une observation au microscope électronique à balayage permet de mettre en évidence la présence de porosité ouverte (Figure I-62 – Cliché de droite).

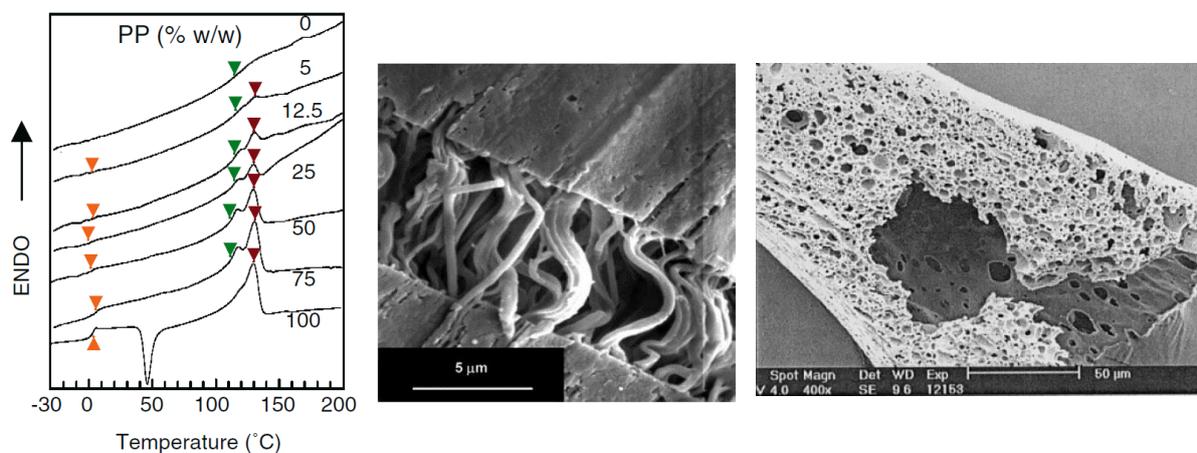


Figure I-62 : Analyses thermiques (DSC) des mélanges Lignine/PP (gauche) et MEB d'un mélange contenant 25%<sub>m</sub> d'une fibre blanche (cliché de gauche) et d'une fibre traitée thermiquement (cliché de droite).

Les mêmes auteurs retentèrent l'expérience en 2005 avec le même type de lignine mais avec différents grades de PP (isotactic et syndiotactic (SPP) de différentes masses molaires)[163]. Les températures d'extrusion minimum et maximum des mélanges sont de 170 et 226°C. Le ratio 75/25 (Lignin/PP) est envisagé pour la réalisation de FC. Le SPP semble présenter les meilleures propriétés de stabilisation jusqu'à des vitesses de 30°C.h<sup>-1</sup>.

Les fibres sont par la suite carbonisées jusqu'à 1000°C à la vitesse de 180°C.h<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>. Il est une fois de plus notable de constater que 25%<sub>m</sub> de SPP apporte un gain en carbone de l'ordre de 13%. Les propriétés mécaniques sur les FC en résultant présentent des mesures assez moyennes (Tableau I-17) s'expliquant par la présence de porosités à l'intérieur des fibres. Ces caractéristiques sont entre autres comparables à des FC activées ex-brai commerciales. D'autres travaux du même groupe de travail sont

d'ailleurs dirigés vers la réalisation de FC activées[180] ou encore vers l'utilisation de la lignine comme une charge ignifugeante dans les polyoléfines[181–183].

Taux de Lignine/SPP (% <sub>m</sub> )	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (GPa)	Elongation (%)	Diamètre de la fibre (µm)	Rendement carbonisation (% <sub>m</sub> )
100/0	605	61	1,44	46	46,0
95/5	332	57	0,89	47	47,8
87,5/12,5	437	54	0,85	44	45,0
75/25	155	29	0,59	76	37,2
50/50	167	28	0,63	63	26,8

Tableau I-17 : Propriétés mécaniques de fibres de lignines kraft avec du SPP

### 1.3.3.1.3.5 Les mélanges Lignine / Alcool Polyvinylique

L'alcool polyvinylique souvent appelé PVA (à ne pas confondre avec l'acétate de polyvinyle appelé PVAc) est un polymère hydrosoluble de formule  $-(CH_2CHOH)_n-$ . Il a été l'un des premiers matériaux à être mélangé à la lignine afin de réaliser des fibres de carbone [132] en combinaison avec des lignines infusibles, par wet/dry spinning. En 2003, Kubo et Kadla[184] entreprennent le mélange de lignine kraft de feuillu purifiée ( $\overline{M}_w = 2400 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $T_g = 114^\circ\text{C}$ ) avec deux grades de PVA (forte et faible masse molaire) en mélange à chaud avec une extrudeuse (220-230°C). Le filage des mélanges lignine et PVA de forte masse molaire ont montré une inaptitude à produire du filament. Quelques images des fibres produites avec le PVA de faible masse molaire sont présentées sur la Figure I-63. On remarquera notamment la polarisation des fibres diminuant avec le taux de lignine indiquant une diminution de la structure cristalline du mélange.

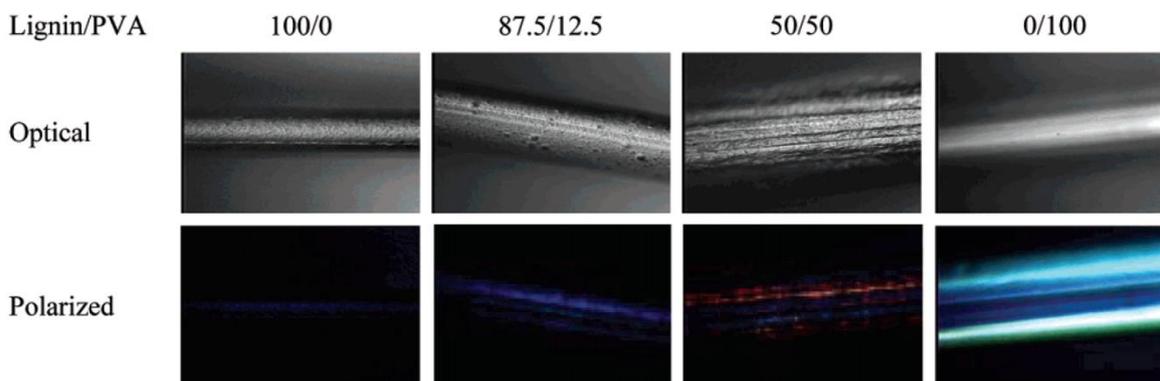


Figure I-63 : Observation au microscope optique des fibres de lignine/PVA faible masse molaire

Les mesures enthalpiques des mélanges lignine avec les deux grades de PVA sont présentées sur la Figure I-64. Il est important de noter une évolution de la  $T_g$  du PVA en fonction du taux de lignine. CPour la majorité des mélanges, on discerne deux  $T_g$ : une associée à la lignine, l'autre au PVA. Cette observation tend à prouver la non miscibilité des deux composés. Toutefois, les  $T_g$  de la phase PVA semblent augmenter avec le taux de lignine (Figure I-64 – à droite) ce qui semble indiquer la présence de lignine dans certaines parties de la phase PVA. L'évolution de la  $T_g$  du PVA de faible masse étant linéaire, cela induit de faibles interactions entre les deux composés. A contrario, pour les mélanges avec le PVA de forte masse molaire, l'interaction intermoléculaire (liaison hydrogène) avec la lignine devient importante lorsqu'elle est introduite à un ratio supérieur à 50%<sub>m</sub>. Cette observation est également faite sur des grades de PVA de degrés d'hydrolyse différents [185].

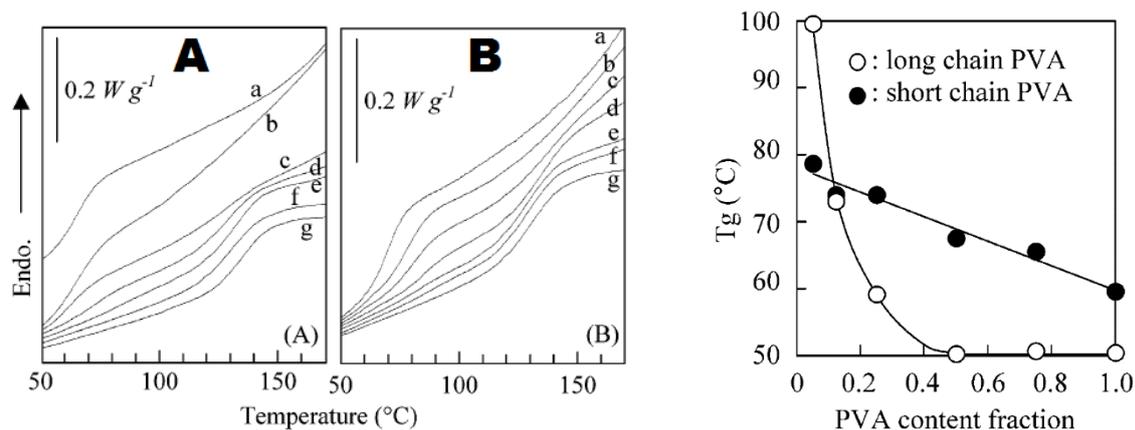


Figure I-64 : Mesure DSC des mélanges Lignine / PVA ( $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$ ) avec A : PVA de haute masse molaire et B : PVA de basse masse molaire. Les ratios de (lignine/PVA) sont (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 75/25, (e) 82.5/12.5, (f) 95/5 et (g) 100/0. A droite est représentée l'évolution de la mesure de la  $T_g$  en fonction du ratio massique de PVA.

A noter que les auteurs n'ont pas poussé leurs investigations jusqu'à la stabilisation et la carbonisation des fibres issues de ces mélanges. Néanmoins d'autres travaux, comme ceux de l'Université Estadual de Maringá au Brésil en 2005[186], ont étudié la décomposition thermique de mélanges de lignine kraft modifiée avec un PVA ( $\overline{M}_w = 13\text{-}23 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Les mélanges à 25%<sub>m</sub> de lignine sont réalisés en solution dans du DMSO puis séchés à 40°C de façon à obtenir des films. On peut observer sur la Figure I-65, graphique de gauche, que le taux de coke de la lignine modifiée varie en fonction de la vitesse de chauffe, avec un optimum à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Etonnamment, les auteurs ne présentent pas de courbes thermogravimétriques des mélanges Lignine / PVA. Dans une autre étude, l'Université Northeast Forestry en Chine[187] a réalisé un film contenant 20%<sub>m</sub> d'une lignine de plante annuelle purifiée dans un PVA ( $\overline{M}_w = 72\text{-}81 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dont les ATG sont présentées en Figure I-65 sur le graphique de droite. Le taux de coke du PVA vierge étant nul, l'ajout de lignine permet d'augmenter le rendement de carbonisation. Les auteurs de cette dernière étude ont également montré une légère diminution de 72 à 68°C de l'unique  $T_g$  du mélange avec la présence de 20%<sub>m</sub> de lignine (Résultat contraire aux mesures de Kadla).

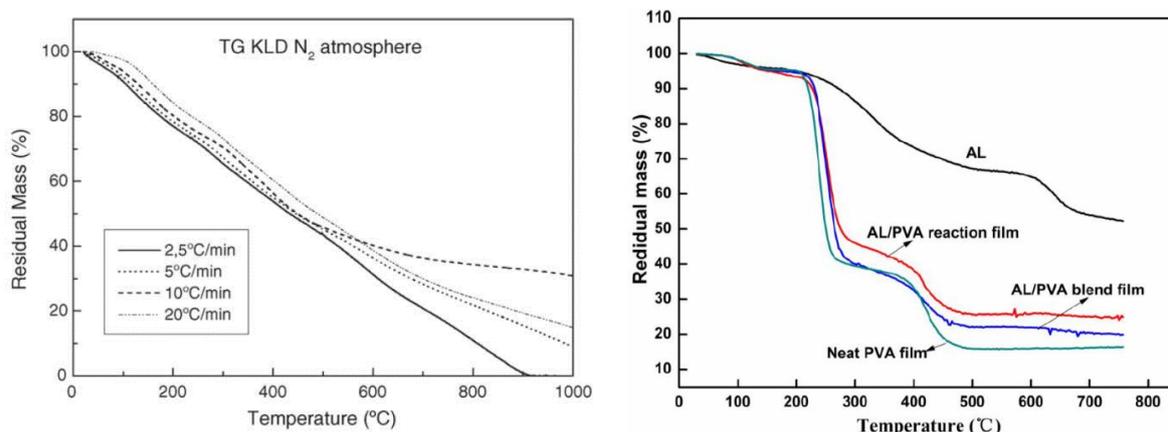


Figure I-65 : Analyse thermogravimétrique de la lignine modifiée (KLD) à différentes vitesses (à gauche) et des mélanges Lignines/ PVA avec une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$  (à droite)

Comme nous pouvons le constater, le PVA est un plastifiant pour lignine intéressant mais seulement en voie de filage liquide comme initialement décrit dans les travaux datant des années 60-70[188-190] mais encore étudié de nos jours [191]. La voie fondu est de ce fait assez contraignante de par le manque de filabilité des mélanges et de miscibilité entre composés.

### 1.3.3.1.3.6 Les mélanges Lignine / Autre thermoplastique

Les mélanges de lignines et thermoplastiques ne s'arrêtent évidemment pas au domaine de la FC. L'association de ce dérivé sylvicole avec différents polymères est intéressante sur bien des points : effet anti-oxydant de la lignine [192,193], agent biodégradable [194–196] et nombre des formulations ainsi réalisées peuvent conduire à des matériaux à rendement carboné non nul. Les cas les plus favorables étant de choisir un polymère plastifiant plutôt miscible, à défaut compatible avec la lignine. Pour aider dans cette tâche, quelques paramètres comme la solubilité [197] peuvent guider les choix (Figure I-66). En effet, on retrouve dans ce graphique les tendances précédemment décrites comme la non miscibilité de polyoléfines, et la miscibilité des polyéthers.

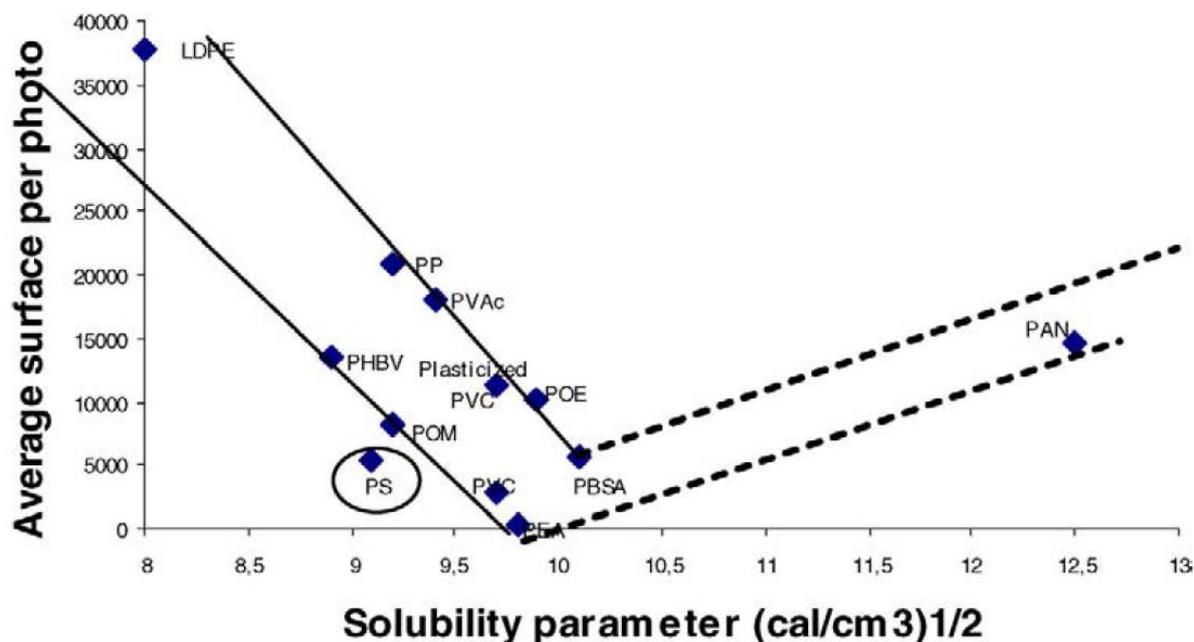


Figure I-66 : Corrélation entre surface d'homogénéité de la lignine (issue de clichés microscopiques) en fonction du paramètre de solubilité

Par exemple, des travaux de l'Université de Delhi en Inde (2006) [198], ont montré la bonne miscibilité du polychlorure de vinyle (PVC :  $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$ ) avec une lignine papetière purifiée puisque une seule  $T_g$  est détectée lors des mesures calorimétriques (de 108°C pour la lignine vierge jusqu'à 67°C avec un mélange 50/50).

Ou encore l'utilisation du polystyrène (PS :  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Phényle}))_n-$ ), en mélange avec une lignine lignosulfonate ( $T_g=65-95^\circ\text{C}$ ,  $\overline{M}_w=26-38 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [199] qui présente une certaine hétérogénéité entre composés (Figure I-67 : image de gauche). Les auteurs ont testé différents taux de 10 à 50%<sub>m</sub> de lignine avec l'ajout de compatibilisant, cependant aucune caractérisation mécanique n'est réalisée afin d'en évaluer l'efficacité. Une autre étude de l'Université de Laval au Canada (2012) [200,201] utilise une lignine kraft de résineux purifiée à hauteur de 20 à 80%<sub>m</sub> dans un PS adjuvé de compatibilisant de type styrène et éthylène/butylène (SEBS). Les images MEB (Figure I-67 : image de droite) conduisent à la même conclusion que précédemment à savoir la différenciation entre une phase continue de PS et discontinue de lignine.

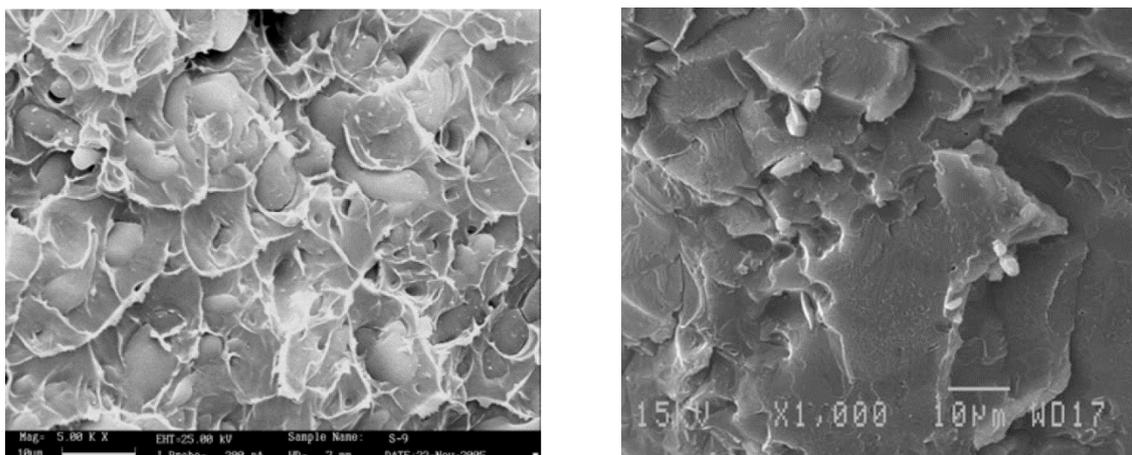


Figure I-67 : Image MEB d'un mélange Lignosulfonate/PS (10µm) à gauche et de lignine kraft/ PS chargé à 60%<sub>m</sub> (10µm) à droite

Des mesures d'analyse mécanique dynamique ont montré que la lignine améliore les modules de flexion et de cisaillement en fonction de son taux d'incorporation. De façon inverse, les résultats d'essais de traction statique montrent une chute de propriétés lorsque le taux de lignine augmente. Cependant l'introduction de 1 à 2%<sub>m</sub> de SEBS semble améliorer l'interface lignine/matrice et de ce fait les propriétés mécaniques.

Bien que la liste des plastifiants potentiels pour la lignine soit encore bien longue, les polymères conventionnels complètement miscibles à la lignine sont par contre relativement rares et presque tous déjà étudiés / brevetés. La plupart des recherches sur ce domaine ont recours à la modification chimique de la lignine, ou à l'utilisation de compatibilisants qui permettent une meilleure affinité entre matrice polymérique de synthèse et lignine.

### I.3.4 Le procédé de carbonisation industriel

Les fibres blanches (non carbonisées), qu'elles soient ex-PAN, ex-brai ou encore ex-cellulose, doivent subir un traitement thermique afin de produire un filament de pureté supérieure à 95% de carbone. Les procédés industriels se doivent d'être continus contrairement à ce qui est réalisé en recherche où les fours de stabilisation et carbonisation sont statiques.

Comme nous l'avons précédemment vu, certaines fibres blanches doivent subir un traitement d'oxydation les rendant ainsi infusibles. Ce qui n'est pas le cas de la cellulose qui est déjà une fibre blanche infusible. De manière générale, la stabilisation s'effectue dans un four régulé sous air (pour l'oxydation), à des températures se situant entre 100 et 400 °C, pour une durée pouvant varier de 30 min à 3 h, selon les profils temps/ températures propres à chaque procédé (Figure I-68).

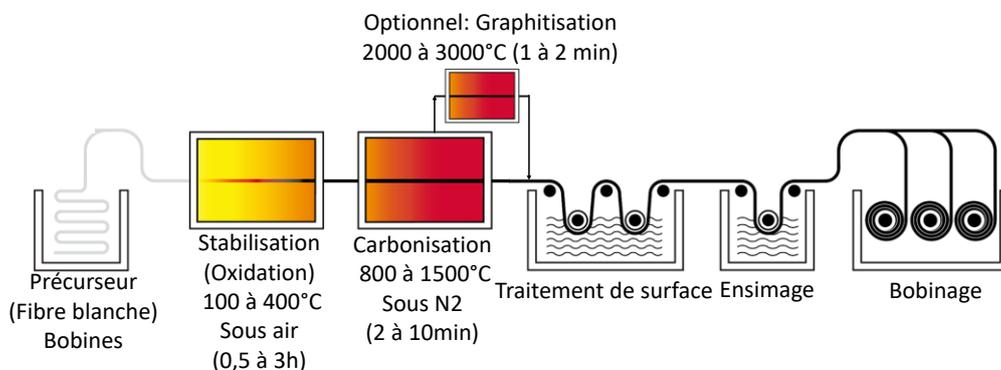


Figure I-68 : Principe du procédé industriel de fabrication des fibres de carbone ex-PAN

Le précurseur une fois stabilisé, est carbonisé sous atmosphère inerte jusqu'à des températures de 800 à 1 500 °C pendant un temps qui peut varier de 2 à 10 minutes. Dans cette étape, environ 50 % de

la masse du PAN oxydé sont éliminés sous forme de gaz. Ces gaz sont essentiellement constitués de la vapeur d'eau, des dérivés carbonés  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et azotés  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

La graphitisation se réalise à partir de la fibre carbonisée, toujours sous gaz inerte durant quelques minutes à une température de 2 000 à 3 000 °C sous une tension contrôlée. Cette fibre contient alors plus de 99 % de carbone grâce à l'élimination des atomes d'azote et d'oxygène de sa structure. Cette opération permet d'obtenir une fibre dite « haut module ». Comparée à la fibre carbonisée, la fibre graphitisée possède une structure où l'unité structurale de base contient un nombre de couches polyaromatiques plus élevé.

La fibre carbonisée est ensuite physiquement ou chimiquement traitée en surface, le but étant de créer une certaine rugosité de surface permettant la bonne mouillabilité des fibres dans le traitement d'ensimage en aval.

### **I.3.5 Les propriétés des fibres de carbones**

Avec un marché croissant depuis la découverte de la carbonisation du PAN, les fabricants de FC ont su diversifier leurs gammes afin de combler tous les segments de leurs marchés. On se trouve alors face à de grands producteurs qui peuvent proposer jusqu'à une vingtaine de grades de FC différentes. Dans le domaine de la FC, on les différencie selon leur module (de bas à très élevé) ou encore par la conductivité électrique ou thermique.

Le Tableau I-18 présente différents types de fibres classées selon fabricants, type de précurseurs et gamme de fibres. Le tableau n'est évidemment pas exhaustif mais représente les grades « type » de fibres de carbone par fabricant et par type de fibre.

Précurseur	Fabricant	Marque	Grade	Type	Contrainte à la rupture (GPa)	Module Traction (GPa)	Diamètre (µm)	Elongation à rupture (%)	Densité	Conductivité thermique (W/m/K)	Résistivité (Ω.cm)	Prix (\$/kg)
Ex-PAN	Hexcel	Hextow	AS4	HS	4,47	231	7,1	1,8	1,79	6,8	1,7E-03	-
Ex-PAN	Hexcel	Hextow	IM10	IM	6,96	303	4,4	2,1	1,79	6,1	1,3E-03	\$65
Ex-PAN	Hexcel	Hextow	HM63	HM	4,69	441	4,9	1,0	1,83	55,0	9,0E-04	\$90
Ex-PAN	Toray	Torayca	T300	SM	3,53	230	7,0	1,5	1,76	10,5	1,7E-03	\$55
Ex-PAN	Toray	Torayca	M35J	HM	4,70	343	5,0	1,4	1,75	39,1	1,1E-03	\$90
Ex-PAN	Toray	Torayca	T800H	IM	5,49	294	5,0	1,9	1,81	35,1	1,4E-03	\$65
Ex-PAN	Toray	Torayca	T700S	HS	4,90	230	7,0	2,1	1,80	9,4	1,6E-03	-
Ex-PAN	Teijin	Toho Tenax	HTS40	SM	4,30	240	7,0	1,8	1,77	10,0	1,6E-03	\$55
Ex-PAN	Teijin	Toho Tenax	IMS65	IM	6,00	290	5,0	1,9	1,78	-	1,5E-03	\$65
Ex-PAN	Teijin	Toho Tenax	UMS45	HM	4,50	430	4,8	1,1	1,81	-	-	\$90
Ex-PAN	Toray	Zoltek	PX35	SM	4,14	242	7,2	1,5	1,81	-	1,6E-03	\$55
Ex-PAN	Hyosung	Tansome	H2550	SM	4,90	250	7,0	2,0	1,78	-	-	\$55
Ex-PAN	Hyosung	Tansome	H3055	IM	5,50	290	5,0	1,9	1,78	-	-	\$65
Ex-PAN	SGL	Sigrafil	C T50-4.4	SM	4,40	255	7,0	1,7	1,80	-	1,7E-03	\$55
Ex-PAN	Solvay (Ex Cytec)	Thornel	T50	HM	2,90	390	6,5	0,6	1,81	70,0	-	\$90
Ex-PAN	Solvay (Ex Cytec)	Thornel	T300	HS	3,75	231	7,0	1,6	1,76	8,0	1,8E-01	-
Ex-brai	Nippon NFC	Granoc	YSH-50A	HM	3,83	520	7,0	0,7	2,10	120,0	7,0E-04	\$90
Ex-brai	Nippon NFC	Granoc	YS-90A	UHM	3,53	880	7,0	0,3	2,18	500,0	3,0E-04	\$2 000
Ex-brai	Nippon NFC	Granoc	XN-05	HE	1,10	54	10,0	2,0	1,65	7,4	2,8E-03	-
Ex-brai mésophase	Solvay (Ex Cytec)	Thornel	P-30	HM	1,38	207	10,0	0,8	2,00	62,0	1,0E-03	\$90
Ex-brai mésophase	Solvay (Ex Cytec)	Thornel	P-55	HM	1,38	414	10,0	0,5	2,00	120,0	8,5E-04	\$90
Ex-brai mésophase	Solvay (Ex Cytec)	Thornel	P-75	HM	0,93	320	10,0	-	1,70	110,0	-	\$90
Ex-brai mésophase	Solvay (Ex Cytec)	Thornel	P-120	UHM	1,21	520	10,0	-	1,80	400,0	-	\$2 000
Ex-brai mésophase	Solvay (Ex Cytec)	Thornel	ThermalGraph	UG	1,38	758	10,0	-	2,17	525,0	3,0E-07	-
Ex-Rayon technical yarn	Sohim	UVG	22-K ECHO	LM	0,75	60	5,0	-	1,40	-	1,0E+01	\$20
Ex-Rayon technical yarn	Sohim	UVG	22-C/A	LM	0,45	60	8,0	-	1,40	-	2,0E+01	\$20
ex. Rayon Viscose	Sohim	Carbopon	B-22	UG	1,35	60	-	-	1,40	0,3	-	-
ex. Rayon Viscose	Solvay (Ex Cytec)	MX	4926N	UG	0,14	17	-	1,2	1,47	0,5	-	-

**Haute Résistance (HS), Module Standard (SM), module intermédiaire (IM), haut module (HM), très haut module (UHM), Grande Déformation (HE), Bas module (LM) et usage thermique (UG).**

Tableau I-18 : Propriétés des principaux types de FC ex-PAN, ex-brai et ex-cellulose (Source : Fiches techniques fabricants 2017)

Grâce au Tableau I-18, il est possible de déterminer graphiquement des domaines privilégiés des FC selon le type de précurseurs mais aussi selon l'orientation du marché des fabricants. En effet, la Figure I-69 représente les modules et contraintes spécifiques, c'est-à-dire normalisés vis-à-vis de leur densité, et montre l'étendue de certains domaines tels que celui des FC ex-brai allant des bas vers de très haut modules mais ayant des contraintes relativement faibles (entouré d'un cercle noir). Les FC ex-PAN avec des modules plutôt intermédiaires possèdent des résistances à la rupture en traction parmi les plus élevées (entouré d'un cercle bleu). Enfin, quelques fabricants de FC ex-cellulose (Rayonne ou viscosé) produisent des FC aux propriétés mécaniques modestes mais qui ont l'avantage d'être particulièrement légères (masse volumique de  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et des conductivités thermiques extrêmement faibles.

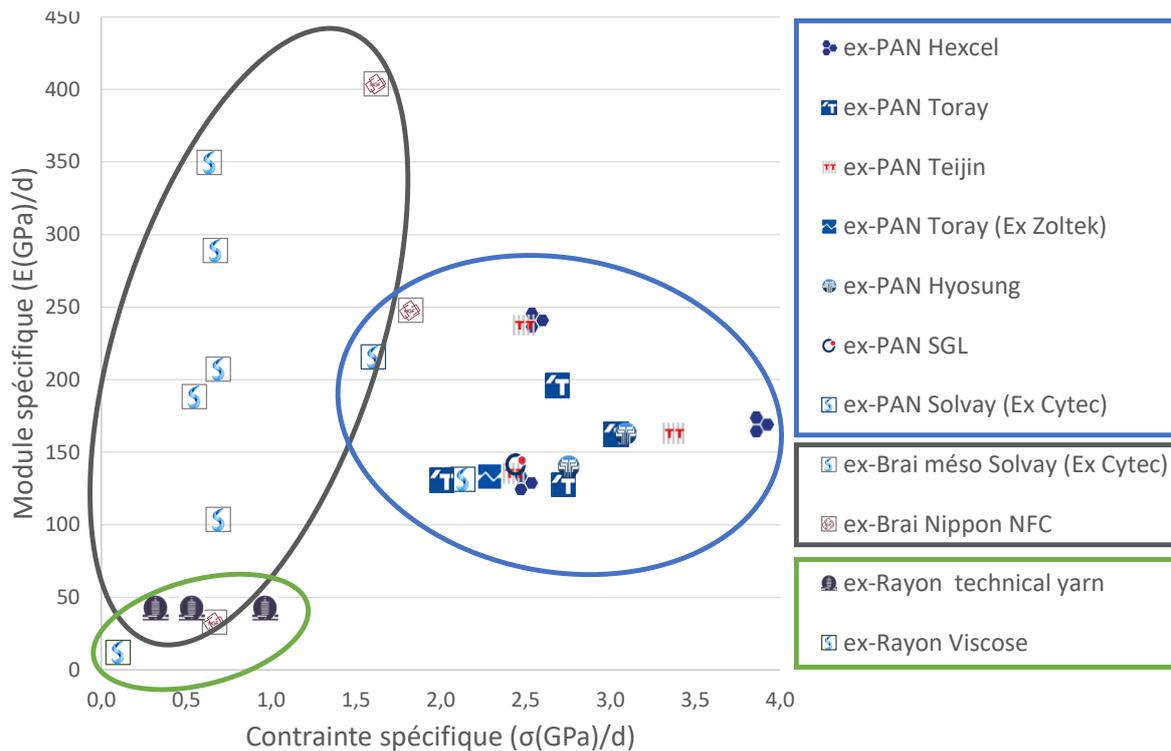


Figure I-69 : Représentation graphique des contraintes et modules spécifiques selon le fabricant

On peut aussi constater que certains fabricants comme Solvay, après avoir racheté Cytec, ont désormais une gamme de fibres de carbone parmi les plus polyvalentes. Mais le japonais Toray reste un des producteurs les plus polyvalents sur les fibres ex-PAN.

### I.3.6 Contexte géo-économique de la FC

Comme on a pu le constater, la FC est un matériau alliant légèreté et très bonne résistance mécanique (Figure I-28). Le précurseur le plus largement employé est de toute évidence le PAN qui est, rappelons-le, d'origine fossile. Le marché de la FC étant en perpétuelle augmentation (environ + 10%/an) comme le montre la Figure I-70 il n'en reste pas moins que la production totale mondiale en 2016 se situe aux environs de 64 kT pour une capacité maximale de 133 kT. Ce chiffre, bien qu'élevé, reste relativement faible en comparaison à d'autres ressources pétrolières comme le marché mondial des polymères de commodité qui se situe à 322 millions de tonnes en 2015[202]. En contraste, la croissance relativement rapide de la FC (9-12% par an) est largement supérieure à celle des polymères (3-5% par an). Cette hausse mène les fabricants de FC à se déployer et développer rapidement comme le montre la Figure I-71 avec la notable acquisition en 2014 de Zoltek par Toray ou encore l'apparition de nouveaux sites de production en 2015 (Figure I-72).

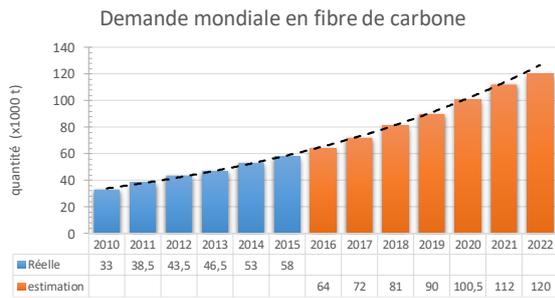


Figure I-70 : Demande mondiale en FC[203]

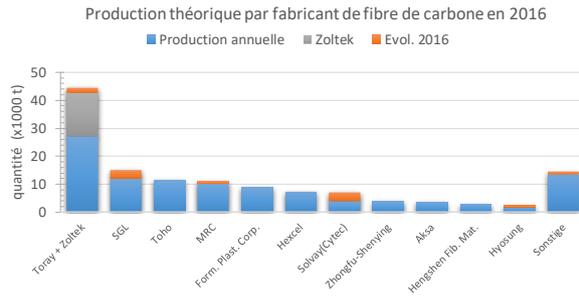


Figure I-71: Capacité de production de FC en 2016[203]

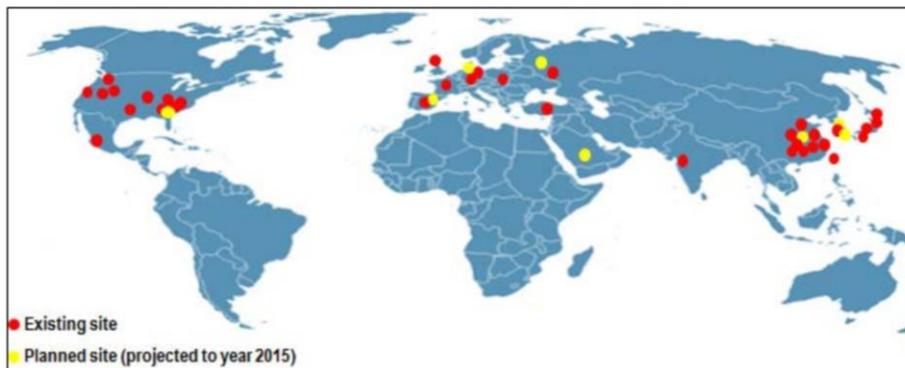


Figure I-72: Distribution géographique des sites de production des fibres de carbone[204]

Une telle croissance peut s'expliquer par la diversification des marchés comme nous le verrons plus tard mais aussi par le prix. Si la FC ex-PAN ne pâtira jamais de la raréfaction de ressources pétrolières (1,1 milliard de barils en 2015 où un baril  $\approx$  130kg) comme le présente le graphique de la Figure I-73, son prix peut par contre largement augmenter si le coût du baril de pétrole augmente.

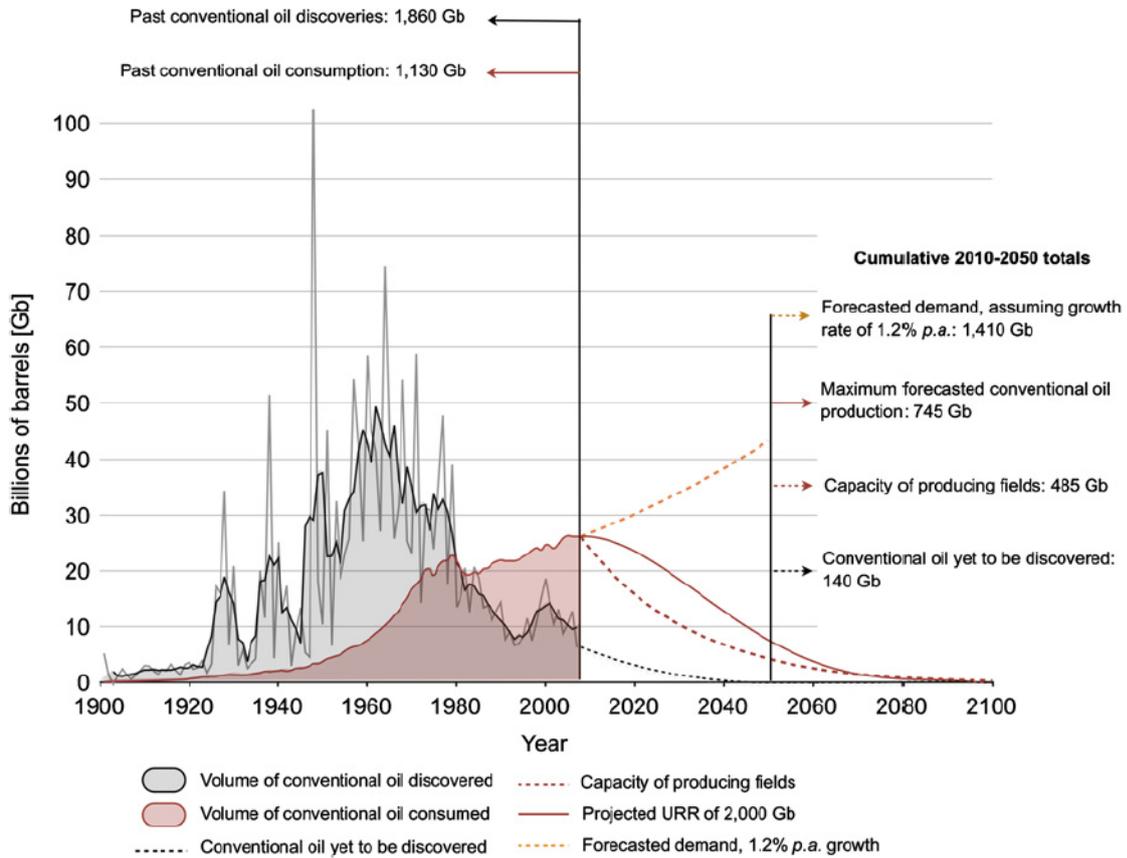
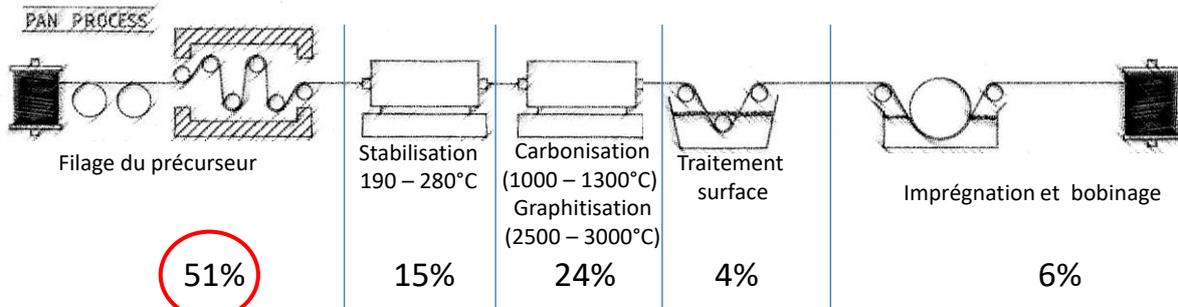


Figure I-73: Archives et prédictions de découverte de site pétrolière et de consommation de pétrole brut à travers le monde[205]

En effet, le coût d'une FC ex-PAN dépend au moins à 50% du coût de la matière première, à savoir le PAN lui-même fabriqué à partir de propène tel qu'indiqué sur la Figure I-74.



51%

Plus de 50% du cout de la réalisation de la fibre de carbone passe par le prix du précurseur



$$\text{Prix du précurseur} = \frac{\text{coût de la matière première} \times \text{coût du filage}}{\text{rendement}}$$

Figure I-74 : Détail du cout (€/kg) de fabrication de la FC ex-PAN[206,207]

### I.3.7 Domaines d'applications composite

Pour des raisons de facilité de mise en œuvre (manipulation à l'ambiante), ce sont les polymères transformés à l'état liquide qui ont été initialement choisis pour servir de matrices et qui continuent à être le plus souvent employés. Depuis, on peut dire que, tous les plastiques ont été utilisés avec plus ou moins de succès pour la fabrication des différents composites à fibres courtes ou longues qui s'injectent, s'extrudent ou encore se moulent comme les résines vierges. Parmi les fibres, une se démarque des autres de par ses propriétés mécaniques alliant légèreté et résistance mécanique : la FC. Les composites utilisant ce type de renfort sont appelés PRFC en français et plus communément CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) en anglais. Il est fait autant allusion aux matrices thermoplastiques que thermodurcissables mais on reste dans le monde des composites organiques (exempt de béton, d'autres matrices métalliques ainsi que le domaine des composites carbone/carbone).

Quelques études marketing récentes montrent l'intérêt croissant de ce type de matériaux. Excepté les classiques secteurs de l'aéronautique ou encore du spatial utilisant ce matériau depuis des décennies, on peut voir émerger d'autres secteurs à plus fort potentiel de production comme l'automobile ou encore l'éolien (Figure I-75).

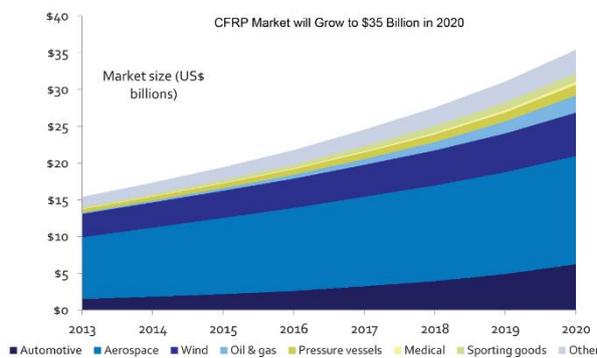


Figure I-75 : Marché mondial des composites à base de FC en fonction des marchés[208]

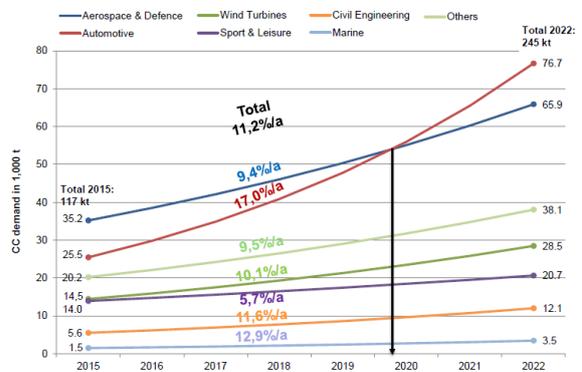


Figure I-76 : Estimation de la demande en FC selon les marchés jusqu'en 2022[203]

Le marché total du CFRP en constante augmentation devrait peser près de 35 milliard de dollars en 2020. Cette estimation corrobore la demande croissante de FC (Figure I-76) qui devrait atteindre les 100 000 tonnes de production en 2020.

Pour expliquer cette tendance à l'utilisation accrue des CFRP, plusieurs facteurs rentrent en jeu selon les domaines. Pour le secteur aéronautique, la Figure I-77 montre que le passage de 3 à 50%<sub>m</sub> de CFRP sur un avion modèle (le 787) permet de réduire la masse de l'appareil de 20%<sub>m</sub>. Il en découle une baisse de la consommation en carburant pour le même chargement utile. Pour le secteur automobile, la Figure I-78 montre que l'intégration des CFRP dans un véhicule terrestre (à hauteur de 17%<sub>m</sub>) permet de réduire la masse totale de 30%<sub>m</sub> (substitution à l'acier). En 2011, l'institut américain Oak Ridge, estime qu'une baisse de 10%<sub>m</sub> du poids d'un véhicule permet un gain de 6 à 7% en terme de consommation de carburant[209]. Enfin, le secteur éolien (Figure I-79), malgré différents scénarios d'évolution possibles, pourrait doubler sur ces 5 prochaines années, ce qui en ferait un des plus gros consommateurs de FC. Les pales d'éolienne sont actuellement réalisées avec des renforts en fibres de verre pour des raisons économiques, mais si le coût de la FC venait à diminuer, sa substitution à la fibre de verre deviendrait rentable. En effet, les pales pourraient devenir plus grandes pour un poids équivalent et donc produire d'avantage d'électricité.

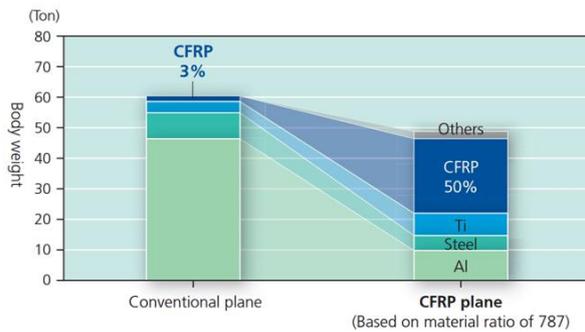


Figure I-77: Utilisation jusqu'à 50% de composite structurel pour le secteur aéronautique réduisant le poids de 20%[210]

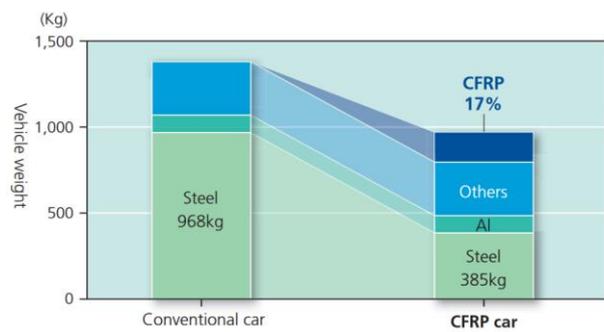


Figure I-78 : Utilisation jusqu'à 17% de composite structurel pour le secteur automobile réduisant le poids de 30%[210]

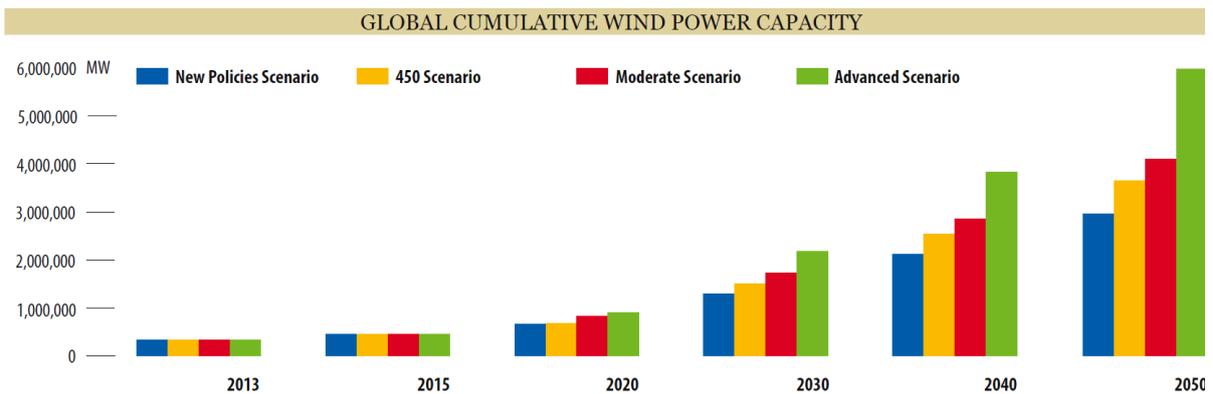


Figure I-79: Capacité mondiale ( $\overline{M}_w$ ) du marché éolien suivant différents scénarios[211]

Si la recherche d'une FC bas coût est aujourd'hui un domaine de recherche plébiscité, c'est à l'évidence pour des raisons économiques à cause de l'augmentation du baril de pétrole. Le principal gain apporté par la FC, est le couple (propriété/masse) favorable dans les CFRP pour les marchés à gros volumes tels que l'automobile et l'éolien.

Bien que les recherches menées depuis des décennies par les grands fabricants de FC s'orientent plutôt sur l'optimisation « procédé », la diminution du prix d'une FC ex-PAN proviendra soit d'une augmentation du volume de production (i.e. marché demandeur) ou d'une technologie de rupture sur l'étape de stabilisation / carbonisation. Le coût du précurseur étant lié à l'évolution du coût du baril dans le cas du PAN.

En parallèle, des recherches plus fondamentales sur l'utilisation d'autres précurseurs d'origine renouvelable s'articulent pour essentiellement s'affranchir de l'évolution du coût du pétrole. La cellulose déjà employée depuis les années 70 possède déjà des marchés de niches qui produisent des fibres au ratio coût/performance encore discutable (l'augmentation du marché et donc du volume de production pourrait faire pencher la balance). La lignine, précurseur déjà envisagé par les industriels, revient sur les devants puisque certaines technologies d'extraction de lignines purifiées sont désormais disponibles industriellement. C'est bien grâce à ces technologies, aujourd'hui matures, que l'on peut prétendre utiliser la lignine comme ressource renouvelable, de qualité et peu chère pour le secteur de la fibre de carbone. Son mariage nécessaire avec des polymères filables, tels que les polyamides biosourcés, présente une opportunité unique d'allier coût et rendement de carbonisation avec les aptitudes plastifiantes et de filabilité des polyamides.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Pierre Avenas, A propos de la lignine.pdf, (2014).
- [2] Google Traduction du mot lignine en Japonais, (n.d.). <https://translate.google.fr/?hl=fr#en/ja/lignin> (accessed May 25, 2017).
- [3] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 1–11.
- [4] R.C. Pettersen, The chemical composition of wood, *Chem. Solid Wood.* 207 (1984) 57–126.
- [5] Joseph Marton, *Lignin\_Structure\_and\_Reactions*, 1965.
- [6] H. Nimz, Beech lignin—proposal of a constitutional scheme, *Angew. Chem. Int. Ed.* 13 (1974) 313–321.
- [7] Dr Aurore Richel, *La lignine, une molécule d'intérêt issue du bioraffinage lignocellulosique*, (2012).
- [8] J. Ralph, G. Brunow, P.J. Harris, R.A. Dixon, P.F. Schatz, W. Boerjan, Lignification: are lignins biosynthesized via simple combinatorial chemistry or via proteinaceous control and template replication, *Recent Adv. Polyphenol Res.* 1 (2008) 36–66.
- [9] I. Norberg, Carbon fibres from kraft lignin, KTH, 2012. <http://kth.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:513032> (accessed November 19, 2013).
- [10] M. PETIT-CONIL, *Procédés papetiers: Fabrication des pâtes*, Ed. Techniques Ingénieur, 1999.
- [11] F.S. Chakar, A.J. Ragauskas, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 131–141. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.016.
- [12] F. OEHMAN, H. THELIANDER, P. TOMANI, P. AXEGARD, F. ÖHMAN, H. THELIANDER, P. TOMANI, P. AXEGARD, Method for Separating Lignin from Black Liquor, EP1794363 (B1) Abstract of corresponding document: WO2006031175 (A1), 2012. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20120201&DB=&locale=&CC=EP&NR=1794363B1&KC=B1&ND=1> (accessed May 1, 2017).
- [13] J.E. Holladay, J.J. Bozell, J.F. White, D. Johnson, Top value-added chemicals from biomass, Vol. II—Results Screen. Potential Candidates Biorefinery Lignin Rep. Prep. Memb. NREL PNNL Univ. Tenn. (2007). <https://hydrogen.gov/bioenergy/pdfs/pnnl-16983.pdf> (accessed January 21, 2015).
- [14] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3713–3729. doi:10.1021/ie801542g.
- [15] E. Viola, F. Zimbardi, M. Cardinale, G. Cardinale, G. Braccio, E. Gambacorta, Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 681–689. doi:10.1016/j.biortech.2007.02.001.
- [16] J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt, Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3061–3068. doi:10.1016/j.biortech.2006.10.018.

- [17] J. Li, G. Gellerstedt, K. Toven, Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2556–2561. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.004.
- [18] T.H. Kim, J.S. Kim, C. Sunwoo, Y.. Lee, Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia, *Bioresour. Technol.* 90 (2003) 39–47. doi:10.1016/S0960-8524(03)00097-X.
- [19] M.J. Díaz, A. Alfaro, M.M. García, M.E. Eugenio, J. Ariza, F. López, Ethanol Pulping from Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp *palmensis*). A New Promising Source for Cellulose Pulp, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1875–1881. doi:10.1021/ie030611a.
- [20] M.M. Hepditch, R.K. Thring, Alkaline cupric oxide and nitrobenzene oxidation of Alcell® lignin, *Can. J. Chem. Eng.* 75 (1997) 1108–1114.
- [21] W.J.J. Huijgen, P.J. de Wild, J.H. Reith, Lignin Production by Organosolv Fractionation of Lignocellulosic Biomass, in: *Present. Int. Biomass Valoris. Congr.*, 2010: p. 15. <ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2010/l10083.pdf> (accessed January 21, 2015).
- [22] J.-L. Wertz, La lignine, *Rapp. Synthèse Doc. ValBiom-Gembloux AgroBio Tech* Novembre 2010. (n.d.). <http://valbiom.be/files/gallery/rapportlignine2411101294320328.pdf> (accessed May 19, 2014).
- [23] A.G. Vishtal, A. Kraslawski, Challenges in industrial applications of technical lignins, *BioResources.* 6 (2011) 3547–3568.
- [24] P. Kaparaju, C. Felby, Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pre-treatment processes of wheat straw and corn stover, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3175–3181. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.008.
- [25] T.N. Trinh, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, N.O. Knudsen, H.R. Sørensen, S. Hvilsted, Comparison of Lignin, Macroalgae, Wood, and Straw Fast Pyrolysis, *Energy Fuels.* 27 (2013) 1399–1409. doi:10.1021/ef301927y.
- [26] J.H. Lora, Characteristics, industrial sources, and utilization of lignins from non-wood plants, in: *Chem. Modif. Prop. Usage Lignin*, Springer, 2002: pp. 267–282. [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-0643-0\\_14](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-0643-0_14) (accessed May 28, 2014).
- [27] R.J.A. Gosselink, Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry, Wageningen University, 2011. [http://www.wageningenur.nl/upload\\_mm/d/7/f/35cbaa28-e1d6-4d6a-88f1-bfa1265b9af0\\_Mini-symp%206-12-2011%20Gosselink\\_Lignin%20as%20a%20renewable%20aromatic%20resource%20for%20the%20chem%20ind.pdf](http://www.wageningenur.nl/upload_mm/d/7/f/35cbaa28-e1d6-4d6a-88f1-bfa1265b9af0_Mini-symp%206-12-2011%20Gosselink_Lignin%20as%20a%20renewable%20aromatic%20resource%20for%20the%20chem%20ind.pdf) (accessed January 17, 2014).
- [28] Dominique APPERT, Les Polyamides de nombreux atouts autorisant un large spectre d'usages, (2015). [http://www.innovdays-plasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2014/20141120\\_polyamides/Article\\_Presse-20nov14-POLYAMIDES.pdf](http://www.innovdays-plasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2014/20141120_polyamides/Article_Presse-20nov14-POLYAMIDES.pdf) (accessed March 25, 2017).
- [29] B. Guérin, Polyamides PA, Ed. Techniques Ingénieur, 1994.
- [30] Oleris® Esterol A - Blend of natural methyl esters of linear fatty acids (essentially in C18), (n.d.). <http://www.arkema.com/en/products/product-finder/product-viewer/Oleris-Esterol-A/> (accessed March 31, 2017).

- [31] L'Undécylénate de méthyle Oleris® par Arkema - L'ester méthylique de l'acide undécylénique, issu de l'huile de ricin., (n.d.). <http://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-produit/Undecylenate-de-methyle-Oleris/> (accessed March 31, 2017).
- [32] Heptaldéhyde Oleris® d'Arkema- Aldéhyde biosourcé, issu du craquage de l'huile de ricin, (n.d.). <http://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-produit/n-Heptaldehyde-Oleris/> (accessed March 31, 2017).
- [33] Acide undécylénique Oleris® - Acide gras naturel en C10 dérivé de l'huile de ricin., (n.d.). <http://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-produit/Acide-undecylenique-Oleris/> (accessed March 31, 2017).
- [34] J.-F. Devaux, G. Lê, B. Pees, Application of eco-profile methodology to polyamide 11, Arkema Unpubl. <http://www.arkema.com/pdfENproductstechnicalpolymersrilsanrilsanwebsite2011rilsanecoprofilearticle> Pdf. (n.d.). [http://www.extremematerials-arkema.com/export/sites/technicalpolymers/.content/medias/downloads/article-reprints/rilsan-article-reprints/RilsanFamily\\_eco-profile\\_article.pdf](http://www.extremematerials-arkema.com/export/sites/technicalpolymers/.content/medias/downloads/article-reprints/rilsan-article-reprints/RilsanFamily_eco-profile_article.pdf) (accessed March 31, 2017).
- [35] Patrice Perret, From castor oil to Specialty Polyamides: the success of the diversification, (2014).
- [36] SARRAZIN LAure, Le Ricin, une source renouvelable pour les polyamides de performance..., (2015). [http://www.innovdays-plasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2015/20150611\\_biosources/6-ARKEMA-11juin2015.pdf](http://www.innovdays-plasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2015/20150611_biosources/6-ARKEMA-11juin2015.pdf) (accessed March 31, 2017).
- [37] J.R. Flesher, Pebax® Polyether Block Amide — A New Family of Engineering Thermoplastic Elastomers, in: R.B. Seymour, G.S. Kirshenbaum (Eds.), High Perform. Polym. Their Orig. Dev., Springer Netherlands, Dordrecht, 1986: pp. 401–408. [http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-011-7073-4\\_38](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-011-7073-4_38) (accessed January 16, 2017).
- [38] S. Fakirov, Handbook of condensation thermoplastic elastomers, John Wiley & Sons, 2006.
- [39] Arkema, Pebax at 4th PLASTIC Japan, (2015). <http://www.arkema.co.jp/export/sites/japan/.content/medias/downloads/plastic-japan-2015-pebax-jp.pdf> (accessed April 1, 2017).
- [40] G. Deleens, P. Foy, E. Maréchal, Synthèse et caractérisation de copolycondensats séquences poly (amide-seq-ether)—III. Etude de la réaction de polycondensation du polyamide-11  $\omega$ ,  $\omega'$  dicarboxylique et du polyoxyéthylène  $\omega$ ,  $\omega'$  dihydroxy. Détermination des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation, Eur. Polym. J. 13 (1977) 353–360.
- [41] V.I. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas sorption and characterization of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 37 (1999) 2463–2475.
- [42] V.I. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas transport properties of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 38 (2000) 2051–2062.
- [43] J.H. Kim, S.Y. Ha, Y.M. Lee, Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, J. Membr. Sci. 190 (2001) 179–193.

- [44] M.E. Rezac, T. John, P.H. Pfromm, Effect of copolymer composition on the solubility and diffusivity of water and methanol in a series of polyether amides, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 1983–1993. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970906)65:10<1983::AID-APP16>3.0.CO;2-Y.
- [45] » OPW Trend Check for May 2017 – Castor oil and castor oil derivatives, (n.d.). <https://blog.opw-ingredients.com/en/opw-trend-check-for-may-2017-castor-oil-and-castor-oil-derivatives/> (accessed June 4, 2017).
- [46] G. Borvon, *Histoire du carbone et du CO<sub>2</sub>*, Vuibert, 2013.
- [47] T.A. Edison, Electric lamp, US223898 A, 1880. <http://www.google.fr/patents/US223898> (accessed January 25, 2017).
- [48] High Performance Carbon Fibers - National Historic Chemical Landmark, Am. Chem. Soc. (n.d.). <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html> (accessed January 25, 2017).
- [49] B. Vigolo, Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes, *Science*. 290 (2000) 1331–1334. doi:10.1126/science.290.5495.1331.
- [50] Filamentary graphite and method for producing the same, n.d. <http://www.google.com/patents/US2957756> (accessed January 25, 2017).
- [51] P. Morgan, *Carbon fibers and their composites*, CRC press, 2005.
- [52] K.K. Koziol, D. Janas, E. Brown, L. Hao, Thermal properties of continuously spun carbon nanotube fibres, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*. 88 (2017) 104–108. doi:10.1016/j.physe.2016.12.011.
- [53] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett, A. Windle, High-Performance Carbon Nanotube Fiber, *Science*. 318 (2007) 1892–1895. doi:10.1126/science.1147635.
- [54] M. Motta, A. Moisala, I.A. Kinloch, A.H. Windle, High Performance Fibres from ‘Dog Bone’ Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3721–3726. doi:10.1002/adma.200700516.
- [55] Z. Xu, H. Sun, X. Zhao, C. Gao, Ultrastrong Fibers Assembled from Giant Graphene Oxide Sheets, *Adv. Mater.* 25 (2013) 188–193. doi:10.1002/adma.201203448.
- [56] B.A. Newcomb, Processing, structure, and properties of carbon fibers, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 91 (2016) 262–282. doi:10.1016/j.compositesa.2016.10.018.
- [57] A. SHINDO, Some Properties of PAN-Based Carbon Fiber, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 69 (1961) C195–C199.
- [58] A. Shindo, Study of carbon fiber – Growth of crytallite in heat treatment, Osaka, 1961. [https://www.aist.go.jp/pdf/aist\\_e/synthesiology\\_e/vol2\\_no2/vol2\\_02\\_p154\\_p164.pdf](https://www.aist.go.jp/pdf/aist_e/synthesiology_e/vol2_no2/vol2_02_p154_p164.pdf) (accessed February 27, 2017).
- [59] A. Shindo, *Method of manufacturing carbon or graphite materials*, 304892, 1959.
- [60] O. Nakamura, T. Ohana, M. Tazawa, S. Yokota, W. Shinoda, O. Nakamura, J. Itoh, Study on the PAN carbon-fiber-innovation for modeling a successful R&D management, *Synth. Engl. Ed.* 2 (2009) 154–164. doi:10.5571/syntheng.2.154.

- [61] L.L. Estes, H. Sattler, H. Berg, K.-H. Wolf, M. Kausch, H. Schröer, A. Pellegrini, P. Olivieri, W. Schoene, A. Nogaj, others, *Fibers*, 4. Synthetic Organic, Ullmanns Encycl. Ind. Chem. (2000). [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10\\_567/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10_567/full) (accessed February 28, 2017).
- [62] P. Rajalingam, G. Radhakrishnan, POLYACRYLONITRILE PRECURSOR FOR CARBON FIBERS, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* 31 (1991) 301–310. doi:10.1080/15321799108021925.
- [63] T. Nakajima, K. Kajiwara, eds., *Advanced fiber spinning technology <engl.>*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 1994.
- [64] INRS, Acrylonitrile - Fiche toxicologique n°105, (2016). [http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX\\_105-2/FicheTox\\_105.pdf](http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_105-2/FicheTox_105.pdf) (accessed February 28, 2017).
- [65] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Spörl, M.R. Buchmeiser, Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 5262–5298. doi:10.1002/anie.201306129.
- [66] D.D. Edie, The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, *Carbon*. 36 (1998) 345–362.
- [67] D. Ingildeev, F. Hermanutz, K. Brederick, F. Effenberger, Novel Cellulose/Polymer Blend Fibers Obtained Using Ionic Liquids, *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012) 585–594. doi:10.1002/mame.201100432.
- [68] O.P. Bahl, L.M. Manocha, Characterization of oxidised pan fibres, *Carbon*. 12 (1974) 417–423.
- [69] A. Ju, Z. Liu, M. Luo, H. Xu, M. Ge, Molecular design and pre-oxidation mechanism of acrylonitrile copolymer used as carbon fiber precursor, *J. Polym. Res.* 20 (2013). doi:10.1007/s10965-013-0318-y.
- [70] Z. Zhang, J.D. Atkinson, B. Jiang, M.J. Rood, Z. Yan, Nitric oxide oxidation catalyzed by microporous activated carbon fiber cloth: An updated reaction mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 573–581. doi:10.1016/j.apcatb.2013.10.050.
- [71] P.C. Kang, G.Q. Chen, B. Zhang, G.H. Wu, S. Mula, C.C. Koch, Oxidation protection of carbon fibers by a reaction sintered nanostructured SiC coating, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 305–311. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.07.016.
- [72] S. Dalton, F. Heatley, P.M. Budd, Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres, *Polymer*. 40 (1999) 5531–5543.
- [73] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1421–1432. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023.
- [74] J.D. Moskowitz, Polyacrylonitrile copolymers: Effects of molecular weight, polydispersity, composition, and sequencing on thermal ring-closing stabilization, 2015. <http://aquila.usm.edu/dissertations/173/> (accessed February 28, 2017).
- [75] H. Kumar, Temperature: Stabilization in Oxidation stage during Carbon Fibre production, (n.d.). [http://www.ijesi.org/papers/Vol\(3\)8/Version-1/D0381023027.pdf](http://www.ijesi.org/papers/Vol(3)8/Version-1/D0381023027.pdf) (accessed January 29, 2017).

- [76] G. Dupupet, *Fibres de carbone*, Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [77] J. Mittal, R.B. Mathur, O.P. Bahl, M. Inagaki, Post spinning treatment of PAN fibers using succinic acid to produce high performance carbon fibers, *Carbon*. 36 (1998) 893–897. doi:10.1016/S0008-6223(97)00198-X.
- [78] X. Huang, *Fabrication and Properties of Carbon Fibers*, *Materials*. 2 (2009) 2369–2403. doi:10.3390/ma2042369.
- [79] Q. Ma, A. Gao, Y. Tong, Z. Zhang, The densification mechanism of polyacrylonitrile carbon fibers during carbonization, *New Carbon Mater.* 31 (2016) 550–554. doi:10.1016/S1872-5805(16)60031-8.
- [80] E. Frank, F. Hermanutz, M.R. Buchmeiser, *Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties*, *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012) 493–501. doi:10.1002/mame.201100406.
- [81] W. Watt, W. Johnson, Mechanism of oxidisation of polyacrylonitrile fibres, *Nature*. 257 (1975) 210–212. doi:10.1038/257210a0.
- [82] O. Sugio, *Production of Carbon Filaments from Low-Priced Pitches*, US3629379 (A), 1971. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19711221&DB=&locale=en\\_EP&CC=US&NR=3629379A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19711221&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=3629379A&KC=A&ND=4) (accessed March 1, 2017).
- [83] *Procédé de production de filament de carbone ou de graphite à partir de poix*, FR1465030 (A), 1967. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19670106&DB=&locale=en\\_EP&CC=FR&NR=1465030A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19670106&DB=&locale=en_EP&CC=FR&NR=1465030A&KC=A&ND=4) (accessed March 1, 2017).
- [84] T. Matsumoto, Mesophase pitch and its carbon fibers, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985). doi:10.1351/pac198557111553.
- [85] Harold Beuther, Richard G. Goldthwait, *Manufacture and Use of Solid Petroleum Pitch*, Gulf Research & Development Company, Pittsburgh; Pennsylvania, 1962. [http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/06\\_2\\_ATLANTIC%20CITY\\_09-62\\_0001.pdf](http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/06_2_ATLANTIC%20CITY_09-62_0001.pdf) (accessed March 1, 2017).
- [86] F. Nazem, Apparatus for controlling the cross-sectional structure of mesophase pitch derived fibers, US4480977 (A), 1984. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19841106&DB=&locale=en\\_EP&CC=US&NR=4480977A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19841106&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=4480977A&KC=A&ND=4) (accessed March 1, 2017).
- [87] D.D. Edie, M.G. Dunham, Melt spinning pitch-based carbon fibers, *Carbon*. 27 (1989) 647–655.
- [88] D.D. Edie, N.K. Fox, B.C. Barnett, C.C. Fain, Melt-spun non-circular carbon fibers, *Carbon*. 24 (1986) 477–482.
- [89] William Johnson, Farnborough, *Perfectionnements aux procédés pour la production de fibre carbonisable*, FR2062005 (A5), 1971. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19710625&DB=&locale=en\\_EP&CC=FR&NR=2062005A5&KC=A5&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19710625&DB=&locale=en_EP&CC=FR&NR=2062005A5&KC=A5&ND=4) (accessed February 27, 2017).

- [90] B. Clau?, E. Fitzer, *Fibers*, 11. Inorganic Fibers, Survey, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. doi:10.1002/14356007.a11\_001.pub3.
- [91] I. Tomizuka, Y. Isoda, Y. Amamiya, Carbon fibre from a high-modulus polyamide fibre (Kevlar), *Tanso*. 1981 (1981) 93–101.
- [92] A.V. Tovmash, A.K. Budyka, V.G. Mamagulashvili, V.A. Rykunov, A.D. Shepelev, B.I. Ogorodnikov, Adsorption of hydrogen and methane by carbon foam based on carbonized polyamide fibres, *Fibre Chem.* 39 (2007) 450–453.
- [93] D.W. Gibson, K.B. Mcghee, R.C. Stroup, Graphite cloth laminates, US3174895 (A), 1965. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19650323&DB=&locale=&CC=US&NR=3174895A&KC=A&ND=1> (accessed March 1, 2017).
- [94] W.C. Beasley, Shredded carbonaceous fiber compactions and method of making the same, US3407038 A, 1968. <http://www.google.ch/patents/US3407038> (accessed March 1, 2017).
- [95] P.K. Jangala, H. Rong, Making Rayon Fiber 1999, (n.d.). <http://www.eng.auburn.edu/~drmillis/mans382/Rayon/Making%20Rayon%20Fiber.pdf> (accessed March 2, 2017).
- [96] S. Zikeli, B. Wolschner, D. Eichinger, R. Jurkovic, H. Firgo, Process and arrangement for preparing a solution of cellulose, US5094690 (A), 1992. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19920310&DB=&locale=fr\\_EP&CC=US&NR=5094690A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19920310&DB=&locale=fr_EP&CC=US&NR=5094690A&KC=A&ND=4) (accessed March 2, 2017).
- [97] S. Zikeli, Process of and apparatus for making cellulose products, US5603883 (A), 1997. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19970218&DB=&locale=fr\\_EP&CC=US&NR=5603883A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19970218&DB=&locale=fr_EP&CC=US&NR=5603883A&KC=A&ND=4) (accessed March 2, 2017).
- [98] D. Klemm, ed., *Comprehensive cellulose chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 1998.
- [99] A. Oberlin, M. Villey, A. Combaz, Influence of elemental composition on carbonization: pyrolysis of kerosene shale and kuckersite, *Carbon*. 18 (1980) 347–353.
- [100] M. Northolt, The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution, *Polymer*. 42 (2001) 8249–8264. doi:10.1016/S0032-3861(01)00211-7.
- [101] V.K. Varshney, S. Naithani, Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources, in: S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur (Eds.), *Cellul. Fibers Bio- Nano-Polym. Compos.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 43–60. doi:10.1007/978-3-642-17370-7\_2.
- [102] C.M. Lakshmanan, H.E. Hoelscher, Production of Levoglucosan by Pyrolysis of Carbohydrates Pyrolysis in Hot Inert Gas Stream, *Starch-Stärke*. 22 (1970) 261–264.
- [103] A.M. Emsley, G.C. Stevens, Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose, *Cellulose*. 1 (1994) 26–56.
- [104] S.L. Madorsky, V.E. Hart, S. Straus, Thermal degradation of cellulosic materials, National Bureau of Standards, 1958. <http://archive.org/details/jresv60n4p343> (accessed March 2, 2017).

- [105] S.L. Madorsky, V.E. Hart, S. Straus, Pyrolysis of cellulose in a vacuum, National Bureau of Standards, 1956. <http://archive.org/details/jresv56n6p343> (accessed March 2, 2017).
- [106] A.C. Pastor, F. Rodriguez-Reinoso, H. Marsh, M.A. Martinez, Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures, *Carbon*. 37 (1999) 1275–1283.
- [107] P.H. Brunner, P.V. Roberts, The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose, *Carbon*. 18 (1980) 217–224.
- [108] M.M. Tang, R. Bacon, Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis, *Carbon*. 2 (1964) 211N1215–214220.
- [109] Frederick (Fred) S. Baker, Low Cost Carbon Fiber from Renewable Resources, (2010). [http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2010/lightweight\\_materials/lm005\\_baker\\_2010\\_o.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2010/lightweight_materials/lm005_baker_2010_o.pdf) (accessed November 27, 2013).
- [110] I. Norberg, Y. Nordström, R. Drougge, G. Gellerstedt, E. Sjöholm, A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 3824–3830. doi:10.1002/app.38588.
- [111] B. Wohlmann, M. Woelki, S. Stuesgen, Thermoplastic lignin for producing carbon fibers, TW201219457 (A), 2012. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20120516&DB=&locale=&CC=TW&NR=201219457A&KC=A&ND=1> (accessed March 7, 2017).
- [112] B. Wohlmann, S. Stuesgen, Meltable Lignin Derivative and Lignin Derivative Fiber Produced Therefrom, WO2013144123 (A1), 2013. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20131003&DB=&locale=en\\_EP&CC=WO&NR=2013144123A1&KC=A1&ND=6](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20131003&DB=&locale=en_EP&CC=WO&NR=2013144123A1&KC=A1&ND=6) (accessed April 15, 2017).
- [113] O.L. Adrianowycz, B.K. Alnasleh, C.-F. Chang, O. Gul, A.A. Hausner, R.E. Miller, Carbon fibers derived from lignin/carbon residue, CN104797750 (A), 2015. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20150722&DB=&locale=en\\_EP&CC=CN&NR=104797750A&KC=A&ND=8](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20150722&DB=&locale=en_EP&CC=CN&NR=104797750A&KC=A&ND=8) (accessed May 26, 2017).
- [114] C.-F. Chang, B. Alnasleh, O. Gul, R. Miller, A. Hausner, O. Adrianowycz, C. Chen, B. Askey, Carbon Fibers Derived from Lignin, WO2014046826 (A1), 2014. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140327&DB=&locale=en\\_EP&CC=WO&NR=2014046826A1&KC=A1&ND=8](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140327&DB=&locale=en_EP&CC=WO&NR=2014046826A1&KC=A1&ND=8) (accessed May 26, 2017).
- [115] Robert C Eckert,, Zia Abdullah, CARBON FIBERS FROM KRAFT SOFTWOOD LIGNIN, 2008.
- [116] R. Eckert, Z. Abdullah, Process of Forming Carbon Fibers from Kraft Softwood Lignin, EP2160485 (A1) Abstract of corresponding document: US2008317661 (A1), 2010. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20100310&DB=EPO DOC&locale=en\\_EP&CC=EP&NR=2160485A1&KC=A1&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20100310&DB=EPO DOC&locale=en_EP&CC=EP&NR=2160485A1&KC=A1&ND=4) (accessed May 26, 2017).
- [117] A. Berlin, Carbon Fibre Compositions Comprising Lignin Derivatives, CA2798268 (A1), 2011. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20110818&DB=EPO DOC&locale=en\\_EP&CC=CA&NR=2798268A1&KC=A1&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20110818&DB=EPO DOC&locale=en_EP&CC=CA&NR=2798268A1&KC=A1&ND=4) (accessed May 26, 2017).
- [118] A. Lehmann, H. Ebeling, H.-P. Fink, Method for the production of lignin-containing precursor fibres and also carbon fibres, NZ617199 (A), 2017.

- [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20170331&DB=EPO DOC&locale=en\\_EP&CC=NZ&NR=617199A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20170331&DB=EPO DOC&locale=en_EP&CC=NZ&NR=617199A&KC=A&ND=4) (accessed May 26, 2017).
- [119] D. a Baker, O. Hosseinaei, High Glass Transition Lignins and Lignin Derivatives for the Manufacture of Carbon and Graphite Fibers, US2014271443 (A1), 2014. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140918&DB=&locale=&CC=US&NR=2014271443A1&KC=A1&ND=4> (accessed April 29, 2017).
- [120] A.K. Naskar, T. Saito, J.M. Pickel, F.S. Baker, C.C. Eberle, R.E. Norris, J.R. Mielenz, Lignin-derived thermoplastic co-polymers and methods of preparation, 2014. <http://www.google.com/patents/US20140045996> (accessed April 7, 2014).
- [121] F.S. Baker, D. a Baker, P.A. Menchhofer, Carbon Nanotube (cnt)-Enhanced Precursor for Carbon Fiber Production and Method of Making a Cnt-Enhanced Continuous Lignin Fiber, US2011285049 (A1), 2011. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20111124&DB=&locale=&CC=US&NR=2011285049A1&KC=A1&ND=1> (accessed April 29, 2017).
- [122] F.S. Baker, Activated carbon fibers and engineered forms from renewable resources, 2007. <http://www.google.com/patents/US7727932> (accessed April 7, 2014).
- [123] DROUGGE, Rickard, BRODIN, Ida, NORDSTROM, Ylva, Method for producing a lignin fiber, 2012.
- [124] E. SJOHOLM, G. GELLERSTEDT, R. DROUGGE, I. NORBERG, Y. NORDSTROM, E. Sjöholm, G. Gellerstedt, R. Drougge, I. Norberg, Y. Nordstrom, Method for Producing a Lignin Fiber, US2014219909 (A1), 2014. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140807&DB=&locale=&CC=US&NR=2014219909A1&KC=A1&ND=4> (accessed April 15, 2017).
- [125] S.-J. Liou, J.-H. Yeh, C.-C. Shih, Carbon Fiber Composite Material and Method for Preparing the Same, US2014154456 (A1), 2014. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140605&DB=&locale=&CC=US&NR=2014154456A1&KC=A1&ND=4> (accessed April 29, 2017).
- [126] Dimitris s-Argyropoulos, High value lignin derivatives, polymers, and copolymers and use thereof in thermoplastic, thermoset, composite, and carbon fiber applications, 2013.
- [127] A. Berlin, Carbon Fibre Compositions Comprising Lignin Derivatives, US2013211056 (A1), 2013. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20130815&DB=&locale=en\\_EP&CC=US&NR=2013211056A1&KC=A1&ND=6](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20130815&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=2013211056A1&KC=A1&ND=6) (accessed April 15, 2017).
- [128] E. Sjoeholm, G. Gellerstedt, R. Drougge, I. Norberg, Method for Stabilizing Lignin Fiber for Further Conversion to Carbon Fiber, WO2013112100 (A1), 2013. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20130801&DB=&locale=&CC=WO&NR=2013112100A1&KC=A1&ND=1> (accessed March 7, 2017).
- [129] LEHMANN, Andre, deEBELING,, FINK, Hans-Peter, Method for the production of lignin-containing precursor fibres and also carbon fibres, 2012.
- [130] K. Sudo, K. Shimizu, Method for manufacturing lignin for carbon fiber spinning, US5344921 (A), 1994. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19940906&DB=&locale=en\\_EP&CC=US&NR=5344921A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19940906&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=5344921A&KC=A&ND=4) (accessed March 7, 2017).

- [131] carbon, carbonized, lignin, fiber, fibre - Google Patents, (n.d.). <https://patents.google.com/?q=carbon&q=carbonized&q=lignin&q=fiber&q=fibre> (accessed March 3, 2017).
- [132] Sugio Otani, Kiryu-shi, Yoshihiko Fukuoka, Bunjiro, Igarashi, Kesao Sasaki, Takasaki-shi, METHOD FOR PRODUCING CARBONIZED LIGNIN FIBER, 1964.
- [133] V. Davé, A. Prasad, H. Marand, W.G. Glasser, Molecular organization of lignin during carbonization, *Polymer*. 34 (1993) 3144–3154.
- [134] Process for the production of carbon fibers, 1970. <https://patents.google.com/patent/US3723609A/en> (accessed March 3, 2017).
- [135] M. Mansmann, G. Winter, G. Pampus, N. Schon, Process for the Production of Carbon Fibers, US3723609 (A), 1973. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19730327&DB=&locale=&CC=US&NR=3723609A&KC=A&ND=1> (accessed April 15, 2017).
- [136] A.W. Hochloff, Eine elastometrische Methode zur Quellungsmessung, *Colloid Polym. Sci.* 61 (1932) 364–365.
- [137] Alan Montague Gould, Manufacture of Carbon Fibre, GB1358164 (A), 1974. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19740626&DB=EPODOC&locale=en\\_EP&CC=GB&NR=1358164A&KC=A&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19740626&DB=EPODOC&locale=en_EP&CC=GB&NR=1358164A&KC=A&ND=4) (accessed April 29, 2017).
- [138] F.S. Baker, Activated carbon fibers and engineered forms from renewable resources, 2007. <http://www.google.com/patents/US7727932> (accessed April 7, 2014).
- [139] D.A. Baker, F.S. Baker, P.A. Menchhofer, Carbon nanotube (cnt)-enhanced precursor for carbon fiber production and method of making a cnt-enhanced continuous lignin fiber, 2010. <http://www.google.com/patents/US20110285049> (accessed April 7, 2014).
- [140] D.A. Baker, T.G. Rials, Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 713–728. doi:10.1002/app.39273.
- [141] S. Wang, Z. Zhou, H. Xiang, W. Chen, E. Yin, T. Chang, M. Zhu, Reinforcement of lignin-based carbon fibers with functionalized carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 128 (2016) 116–122. doi:10.1016/j.compscitech.2016.03.018.
- [142] DROUGGE, Rickard, BRODIN, Ida, NORDSTROM, Ylva, Method for producing a lignin fiber, 2012.
- [143] Y. Nordström, Development of softwood kraft lignin based carbon fibers, 2012.
- [144] Y. Nordström, I. Norberg, E. Sjöholm, R. Drougge, A new softening agent for melt spinning of softwood kraft lignin, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 1274–1279. doi:10.1002/app.38795.
- [145] Elisabeth SJÖHOLM, Göran Gellerstedt, Rickard DROUGGE, Ida Norberg, Method for stabilizing lignin fiber for further conversion to carbon fiber, WO 2013112100 A1, 2013.
- [146] A. Oroumei, B. Fox, M. Naebe, Thermal and Rheological Characteristics of Biobased Carbon Fiber Precursor Derived from Low Molecular Weight Organosolv Lignin, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 758–769. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00097.

- [147] H.C. Liu, A.-T. Chien, B.A. Newcomb, Y. Liu, S. Kumar, Processing, Structure, and Properties of Lignin- and CNT-Incorporated Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 1943–1954. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00562.
- [148] S.P. Maradur, C.H. Kim, S.Y. Kim, B.-H. Kim, W.C. Kim, K.S. Yang, Preparation of carbon fibers from a lignin copolymer with polyacrylonitrile, *Synth. Met.* 162 (2012) 453–459. doi:10.1016/j.synthmet.2012.01.017.
- [149] H. Jaeger, M. Heine, F. Effenberger, Precursor Fibres Based on Renewable Resources, WO2013020919 (A1), 2013. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20130214&DB=&locale=&CC=WO&NR=2013020919A1&KC=A1&ND=4> (accessed April 15, 2017).
- [150] X. Dong, C. Lu, P. Zhou, S. Zhang, L. Wang, D. Li, Polyacrylonitrile/lignin sulfonate blend fiber for low-cost carbon fiber, *RSC Adv.* 5 (2015) 42259–42265. doi:10.1039/C5RA01241D.
- [151] P.J. Bissett, C.W. Herriott, Lignin/Polyacrylonitrile-Containing Dopes, Fibers, and Methods of Making Same, US2014302315 (A1), 2014. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20141009&DB=&locale=&CC=US&NR=2014302315A1&KC=A1&ND=4> (accessed April 15, 2017).
- [152] H. Nitz, H. Semke, R. Mülhaupt, Influence of Lignin Type on the Mechanical Properties of Lignin Based Compounds, *Macromol. Mater. Eng.* 286 (2001) 737–743. doi:10.1002/1439-2054(20011201)286:12<737::AID-MAME737>3.0.CO;2-2.
- [153] A.K. Naskar, C.D. Tran, High Performance Lignin-Acrylonitrile Polymer Blend Materials, US2017015828 (A1), 2017. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20170119&DB=EPO DOC&locale=en\\_EP&CC=US&NR=2017015828A1&KC=A1&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20170119&DB=EPO DOC&locale=en_EP&CC=US&NR=2017015828A1&KC=A1&ND=4) (accessed April 29, 2017).
- [154] G. Husman, Development and commercialization of a novel low-cost carbon fiber, in: Present. 2012 DOE Hydrog. Fuel Cells Program Veh. Technol. Program Annu. Merit Rev. Peer Eval. Meet., 2012. [http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2012/lightweight\\_materials/lm048\\_husman\\_2012\\_o.pdf](http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2012/lightweight_materials/lm048_husman_2012_o.pdf) (accessed May 28, 2014).
- [155] M.Ö. Seydibeyoğlu, A Novel Partially Biobased PAN-Lignin Blend as a Potential Carbon Fiber Precursor, *J. Biomed. Biotechnol.* 2012 (2012) 1–8. doi:10.1155/2012/598324.
- [156] J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, A.L. Compere, W. Griffith, Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, *Carbon.* 40 (2002) 2913–2920.
- [157] S. Kubo, J.F. Kadla, Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior, *Macromolecules.* 37 (2004) 6904–6911. doi:10.1021/ma049052.
- [158] S. Kubo, J.F. Kadla, Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1437–1444. doi:10.1002/app.22245.
- [159] A. Awal, M. Sain, Characterization of soda hardwood lignin and the formation of lignin fibers by melt spinning, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 2765–2771. doi:10.1002/app.38911.

- [160] V. Poursorkhabi, A.K. Mohanty, M. Misra, Electrospinning of aqueous lignin/poly(ethylene oxide) complexes, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/app.41260.
- [161] Q. Yu, A. Bahi, F. Ko, Influence of Poly(ethylene oxide) (PEO) Percent and Lignin Type on the Properties of Lignin/PEO Blend Filament: Influence of Poly(ethylene oxide) (PEO) Percent..., *Macromol. Mater. Eng.* 300 (2015) 1023–1032. doi:10.1002/mame.201500045.
- [162] A.E. Imel, A.K. Naskar, M.D. Dadmun, Understanding the Impact of Poly(ethylene oxide) on the Assembly of Lignin in Solution toward Improved Carbon Fiber Production, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 3200–3207. doi:10.1021/acsami.5b10720.
- [163] S. Kubo, J.F. Kadla, Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties, *J. Polym. Environ.* 13 (2005) 97–105. doi:10.1007/s10924-005-2941-0.
- [164] M. Canetti, F. Bertini, Supramolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 3151–3157. doi:10.1016/j.compscitech.2007.04.013.
- [165] E. Svinterikos, I. Zuburtikudis, Tailor-Made Electrospun Nanofibers of Biowaste Lignin/Recycled Poly(Ethylene Terephthalate), *J. Polym. Environ.* (2016). doi:10.1007/s10924-016-0806-3.
- [166] Keke Chen, Bio-renewable Carbon Fiber Precursor from Lignin, (2011). [http://www.ccur.iastate.edu/news/newsletters/2011/nov\\_dec/studentposters.pdf](http://www.ccur.iastate.edu/news/newsletters/2011/nov_dec/studentposters.pdf) (accessed December 3, 2013).
- [167] Keke Chen, Bio-renewable fibers extracted from lignin/ polylactide (PLA) blend, 2012.
- [168] M. Thunga, K. Chen, D. Grewell, M.R. Kessler, Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers, *Carbon.* 68 (2014) 159–166. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.075.
- [169] M. Thunga, K. Chen, M.R. Kessler, Compositions Including Esterified Lignin and Poly(lactic Acid) and Carbon Fibers Produced Therefrom, US2014099505 (A1), 2014. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140410&DB=&locale=en\\_EP&CC=US&NR=2014099505A1&KC=A1&ND=6](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140410&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=2014099505A1&KC=A1&ND=6) (accessed April 15, 2017).
- [170] Michael R. Kessler, Mahendra Thunga, Low Cost, Bio-Renewable Carbon Fibers from Lignin/PLA Blends and Graft Copolymers, (2014).
- [171] Y.-L. Chung, J.V. Olsson, R.J. Li, C.W. Frank, R.M. Waymouth, S.L. Billington, E.S. Sattely, A Renewable Lignin–Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 1231–1238. doi:10.1021/sc4000835.
- [172] R. Chen, New Engineered Materials from Biobased Plastics and Lignin, 2013. <http://atrium.lib.uoguelph.ca/xmlui/handle/10214/5294> (accessed May 6, 2017).
- [173] S. Wang, Y. Li, H. Xiang, Z. Zhou, T. Chang, M. Zhu, Low cost carbon fibers from bio-renewable Lignin/Poly(lactic acid) (PLA) blends, *Compos. Sci. Technol.* 119 (2015) 20–25. doi:10.1016/j.compscitech.2015.09.021.
- [174] J. Wang, R.S.J. Manley, D. Feldman, Synthetic polymer-lignin copolymers and blends, *Prog. Polym. Sci.* 17 (1992) 611–646.

- [175] P. Alexy, B. Košíková, G. Podstránska, The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties, *Polymer*. 41 (2000) 4901–4908.
- [176] L. Dehne, C. Vila Babarro, B. Saake, K.U. Schwarz, Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends, *Ind. Crops Prod.* 86 (2016) 320–328. doi:10.1016/j.indcrop.2016.04.005.
- [177] G. Cazacu, M.C. Pascu, L. Profire, A.I. Kowarski, M. Mihaes, C. Vasile, Lignin role in a complex polyolefin blend, *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 261–273. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.030.
- [178] R. Pucciariello, V. Villani, C. Bonini, M. D'Auria, T. Vetere, Physical properties of straw lignin-based polymer blends, *Polymer*. 45 (2004) 4159–4169. doi:10.1016/j.polymer.2004.03.098.
- [179] P. Alexy, B. Košíková, G. Podstránska, The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties, *Polymer*. 41 (2000) 4901–4908.
- [180] S. Kubo, T. Yoshida, J.F. Kadla, Surface Porosity of Lignin/PP Blend Carbon Fibers, *J. Wood Chem. Technol.* 27 (2007) 257–271. doi:10.1080/02773810701702238.
- [181] A. De Chirico, M. Armanini, P. Chini, G. Cioccolo, F. Provasoli, G. Audisio, Flame retardants for polypropylene based on lignin, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 139–145.
- [182] M. Canetti, F. Bertini, A. De Chirico, G. Audisio, Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 494–498. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.052.
- [183] A. Gregorová, Z. Cibulková, B. Košíková, P. Šimon, Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 89 (2005) 553–558. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.007.
- [184] S. Kubo, J.F. Kadla, The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin, *Biomacromolecules*. 4 (2003) 561–567. doi:10.1021/bm025727p.
- [185] E. Corradini, E.A.G. Pineda, A.A.W. Hechenleitner, Lignin-poly (vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 66 (1999) 199–208.
- [186] D.M. Fernandes, A.A.W. Hechenleitner, E.A.G. Pineda, Kinetic study of the thermal decomposition of poly(vinyl alcohol)/kraft lignin derivative blends, *Thermochim. Acta.* 441 (2006) 101–109. doi:10.1016/j.tca.2005.11.006.
- [187] L. Su, G. Fang, Characterization of Cross-linked Alkaline Lignin/Poly (Vinyl Alcohol) Film with a Formaldehyde Cross-linker, *BioResources*. 9 (2014) 4477–4488. doi:10.15376/biores.9.3.4477-4488.
- [188] O. Sugio, F. Yoshihiko, I. Bunjiro, S. Kesao, Method for Producing Carbonized Lignin Fiber, US3461082 (A), 1969. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19690812&DB=&locale=&CC=US&NR=3461082A&KC=A&ND=1> (accessed April 15, 2017).
- [189] Tomizuka I., Kurita T., Tanaka Y., Watanabe O., Voids in the Carbon Fibers Produced from Lignin and PVA, *J. Ceram. Assoc. Jpn.* 79 (1971) 460–469. doi:10.2109/jcersj1950.79.916\_460.

- [190] D.J. Johnson, I. Tomizuka, O. Watanabe, The fine structure of lignin-based carbon fibres, *Carbon*. 13 (1975) 321–325.
- [191] C. Lu, C. Blackwell, Q. Ren, E. Ford, Effect of the Coagulation Bath on the Structure and Mechanical Properties of Gel-Spun Lignin/Poly(vinyl alcohol) Fibers, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 2949–2959. doi:10.1021/acssuschemeng.6b02423.
- [192] M. Azadfar, A.H. Gao, S. Chen, Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol, *Int. J. Biol. Macromol.* 75 (2015) 58–66. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.12.049.
- [193] Y. Qian, X. Qiu, S. Zhu, Sunscreen Performance of Lignin from Different Technical Resources and Their General Synergistic Effect with Synthetic Sunscreens, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 4029–4035. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00934.
- [194] S. Sahoo, M. Misra, A.K. Mohanty, Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1710–1718. doi:10.1016/j.compositesa.2011.07.025.
- [195] V.K. Thakur, M.K. Thakur, P. Raghavan, M.R. Kessler, Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 1072–1092. doi:10.1021/sc500087z.
- [196] T. Saito, R.H. Brown, M.A. Hunt, D.L. Pickel, J.M. Pickel, J.M. Messman, F.S. Baker, M. Keller, A.K. Naskar, Turning renewable resources into value-added polymer: development of lignin-based thermoplastic, *Green Chem.* 14 (2012) 3295. doi:10.1039/c2gc35933b.
- [197] C. Pouteau, S. Baumberger, B. Cathala, P. Dole, Lignin–polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis, *C. R. Biol.* 327 (2004) 935–943. doi:10.1016/j.crv.2004.08.008.
- [198] S.B. Mishra, A.K. Mishra, N.K. Kaushik, M.A. Khan, Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride, *J. Mater. Process. Technol.* 183 (2007) 273–276. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.10.016.
- [199] J. Zhou, X.G. Luo, X.Y. Lin, Studies on rheological property and miscibility of lignosulfonate/polystyrene blends, *Mater. Sci. Forum.* 544 (2007) 463–466.
- [200] M. Reza Barzegari, A. Alemdar, Y. Zhang, D. Rodrigue, Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin, *Polym. Compos.* 33 (2012) 353–361. doi:10.1002/pc.22154.
- [201] D. Schorr, Caractérisation et modification des lignines industrielles, Université Laval, 2014. <http://oatd.org/oatd/record?record=oai%5C%3Atheses.ulaval.ca%5C%3A2014%5C%2F31091> (accessed May 25, 2017).
- [202] Global plastic production, Statista. (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed March 18, 2017).
- [203] Michael Kühnel, Thomas Kraus, CFRP market report ICC 2016, (2016). <http://elib.dlr.de/109625/1/CFRP%20market%20report%20ICC%202016%20K%C3%BChnel.pdf> (accessed March 18, 2017).
- [204] Red, C., P. Zimm., Global Market for Carbon Fiber Composites: Maintaining Competitiveness in the Evolving Materials Market, in: La Jolla, CA, 2012.

- [205] N.A. Owen, O.R. Inderwildi, D.A. King, The status of conventional world oil reserves—Hype or cause for concern?, *Energy Policy*. 38 (2010) 4743–4749. doi:10.1016/j.enpol.2010.02.026.
- [206] Amit K Naskar, Carbon Fiber Composites Presentation to the Bridging the Gap Conference at ORNL, (2013). [http://web.ornl.gov/adm/partnerships/events/2013\\_BTG/Presentations/7\\_Naskar\\_Carbon%20fiber%20composites.pdf](http://web.ornl.gov/adm/partnerships/events/2013_BTG/Presentations/7_Naskar_Carbon%20fiber%20composites.pdf) (accessed December 13, 2013).
- [207] Cliff Eberle, ORNL Carbon Fiber R&D Update, (2012). [http://www.cfcomposites.org/PDF/cliff\\_day1.pdf](http://www.cfcomposites.org/PDF/cliff_day1.pdf) (accessed December 13, 2013).
- [208] CFRP demand to grow at 13% CAGR 2020 to \$35B in 2020; faster growth in automotive, (n.d.). <http://www.luxresearchinc.com/news-and-events/in-the-news/cfrp-demand-grow-13-cagr-2020-35b-2020-faster-growth-automotive> (accessed March 18, 2017).
- [209] C. David (Dave) Warren, Low Cost Carbon Fiber Overview, (2011). [http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2011/lightweight\\_materials/lm002\\_warren\\_2011\\_o.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2011/lightweight_materials/lm002_warren_2011_o.pdf) (accessed February 17, 2014).
- [210] Project “ecochallenge”: new growth strategies focusing on global environment, (2009). [http://www.toray.com/ir/pdf/lib/lib\\_a279.pdf](http://www.toray.com/ir/pdf/lib/lib_a279.pdf) (accessed March 3, 2017).
- [211] GWEC, Global Wind Energy Outlook 2016, 2016. [http://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/global\\_wind\\_energy\\_outlook\\_2016.pdf](http://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/global_wind_energy_outlook_2016.pdf) (accessed March 24, 2017).



Table des matières

<b>II. Etude de la lignine organosolv de hêtre .....</b>	<b>73</b>
<b>Présentation de l'extrudeuse bi-vis de laboratoire.....</b>	<b>73</b>
<b>Les propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>73</b>
<b>Etude de la tenue thermique.....</b>	<b>75</b>
II.1.1 Effet de l'étuvage .....	75
Par analyses thermogravimétriques .....	75
Par analyses calorimétriques .....	78
II.1.2 Effet de la thermo-oxydation et phénomène de combustion.....	80
<b>Effet de l'extrusion sur les propriétés physico-rhéologiques de la lignine .....</b>	<b>87</b>
II.2.1 Evolution du couple d'extrusion .....	87
II.2.2 Evolution de la pression d'extrusion .....	88
II.2.3 Estimation de la viscosité lors de l'extrusion .....	88
II.2.4 Evolution de la masse molaire .....	91
<b>Etude rhéologique .....</b>	<b>93</b>
II.3.1 Mesure cinétique de viscosité permanente.....	93
II.3.2 Mesure de viscosité dynamique.....	96
<b>Bilan et problématiques.....</b>	<b>100</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>101</b>

## II. ETUDE DE LA LIGNINE ORGANOSOLV DE HETRE

Le mélange de polymères via le procédé d'extrusion est un moyen conventionnel rapide et efficace permettant d'homogénéiser deux matériaux fusibles. La lignine semblerait avoir cette capacité à devenir fluide lorsqu'on la chauffe. Ce chapitre vise donc à étudier le comportement de la lignine pour les procédés de transformation à chaud.

### PRESENTATION DE L'EXTRUDEUSE BI-VIS DE LABORATOIRE

L'appareil utilisé pour les premiers mélanges est une extrudeuse de paillasse (Figure II-1) ayant une capacité de 7 cm<sup>3</sup> avec un couple maximal de 5N.m par vis. La température des deux blocs chauffants est ajustable jusqu'à 420°C et la vitesse des vis peuvent monter jusqu'à 360RPM (Rotation Par Minute) par pas de 1 RPM. Les vis équipant cet appareil sont coniques (( $\varnothing$  (mm) = 5/14, L (mm) = 109,5)) en acier inoxydable 1,4122 possédant une profondeur et largeur de filet respectivement de 1,5 et 10mm

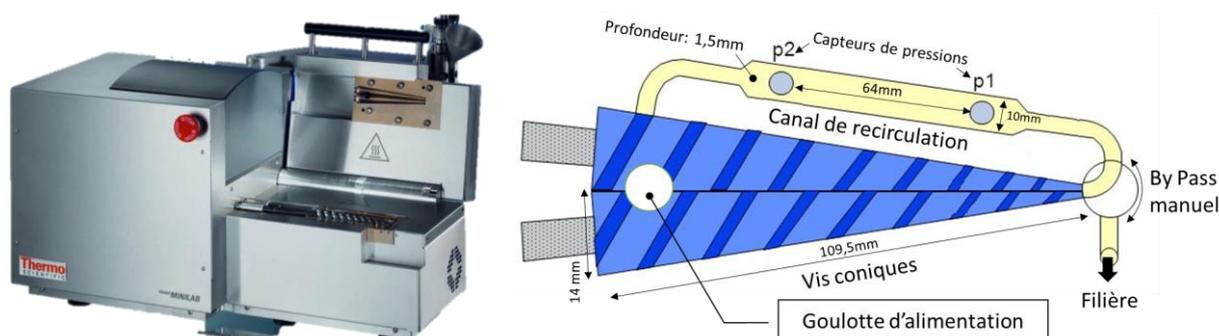


Figure II-1 : Extrudeuse Minilab II Thermo Scientifique

Le protocole de mélange des matériaux est le suivant :

- Micronisation des polymères par broyage cryogénique centrifuge lorsque cela est nécessaire (la lignine étant intrinsèquement sous forme de poudre), obtention d'une poudre d'environ 500 $\mu$ m de diamètre ;
- Pesage des proportions de chacun des constituants (poudre/poudre) grâce à une microbalance ;
- Homogénéisation des poudres par secouements mécaniques ;
- Introduction du mélange dans la trémie d'alimentation à une température correspondant au matériau ayant la plus haute  $T_f + 20^\circ\text{C}$  ;
- Une fois les 7cm<sup>3</sup> de mélange introduits, un temps de séjour de 5min est réalisé grâce au canal de recirculation ;
- Le déchargement de l'extrudeuse se réalise par le passage du by pass dans sa position « direct flush » permettant à l'extrudât de sortir et d'être récupéré sous forme de filament de 1mm de diamètre à l'aide d'une bande transporteuse.

### LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

La lignine utilisée est donc une lignine organosolv de feuillu (hêtre), élaborée par le centre Fraunhofer Chemical-Biotechnological Processes (CBP) de Leuna (Allemagne). Le procédé organosolv utilisé est la variante Alcell utilisant comme solvant un mélange d'eau et d'éthanol à 170°C sous 20 bars tel que décrit dans la Figure II-2[1–3].

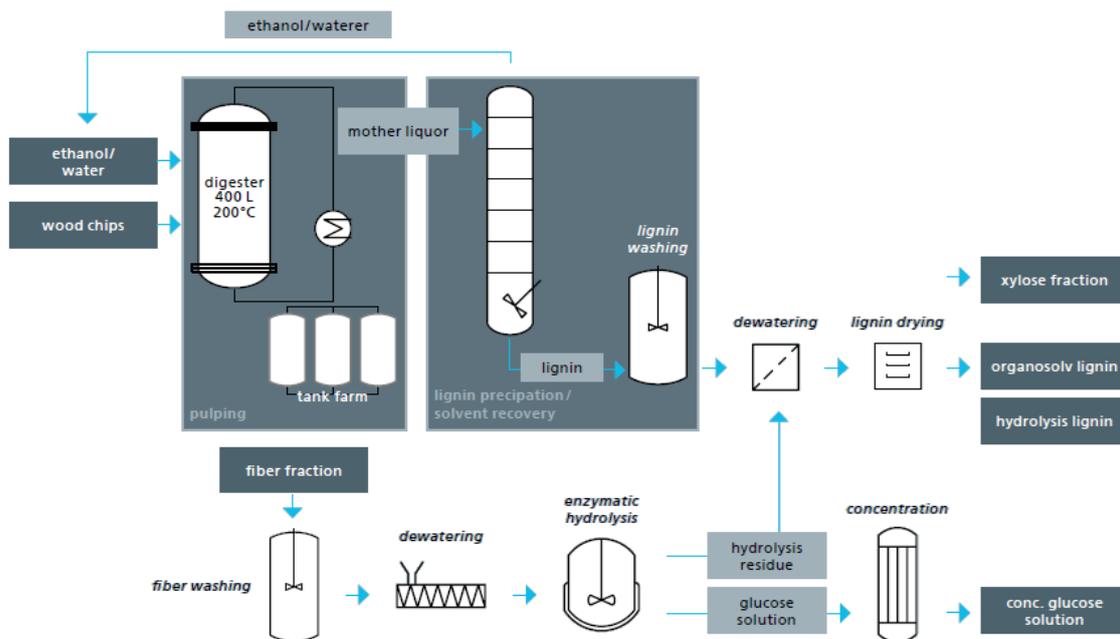


Figure II-2 : Schéma simplifié du pilote de bio raffinerie de 400L du Fraunhofer CBP

La lignine ainsi obtenue est relativement pure (Tableau II-1) en termes de polluant par exemple que l'on peut retrouver dans les lignines krafts (sels minéraux, soufre...). Elle possède un taux de carbone de près de 63%<sub>atom</sub> ce qui sera la limite théorique pour les rendements de carbonisation.

Analyse élémentaire CHNO (%)				Spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) (%)					
C	H	O	N	Ca	K	Na	P	S	Si
63,6	6,2	29,9	0,3	< 0,001	0,0013	< 0,001	< 0,001	0,027	< 0,0005

Tableau II-1 : Composition élémentaire de la lignine Organosolv de hêtre

Le rendement ligneux est également très intéressant puisqu'il est de plus de 90%<sub>m</sub>, avec seulement 2%<sub>m</sub> de sucre et moins de 0,1%<sub>m</sub> de matière inorganique (Tableau II-2).

Lignine Klason[4]	Lignine soluble dans acide	Σ Total lignine	Σ Total sucre	Taux de cendre	M <sub>w</sub> (g/mol)	Polydispersité (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	T <sub>g</sub> (°C)
90%	1,47%	91,47%	1,99%	0,06%	3900	3,7	123

Tableau II-2 : Propriétés physico chimiques de la lignine Organosolv de hêtre

La lignine est constituée de différentes populations de masse moléculaire comme le présente la Figure II-3. En effet, sur cette figure on peut remarquer que la distribution laisse apparaître par déconvolution au moins 3 différentes populations de masse molaire (notées par les points A, B et C) où B et C semblent majoritaires. La  $\overline{M}_w$  de la lignine vierge étant de 3900 g.mol<sup>-1</sup>, celui de la déconvolution B à 690 g.mol<sup>-1</sup> et celui du point C à 2830 g.mol<sup>-1</sup>. Par commodité et simplification, on assimilera ces deux principales populations comme étant une masse molaire globale.

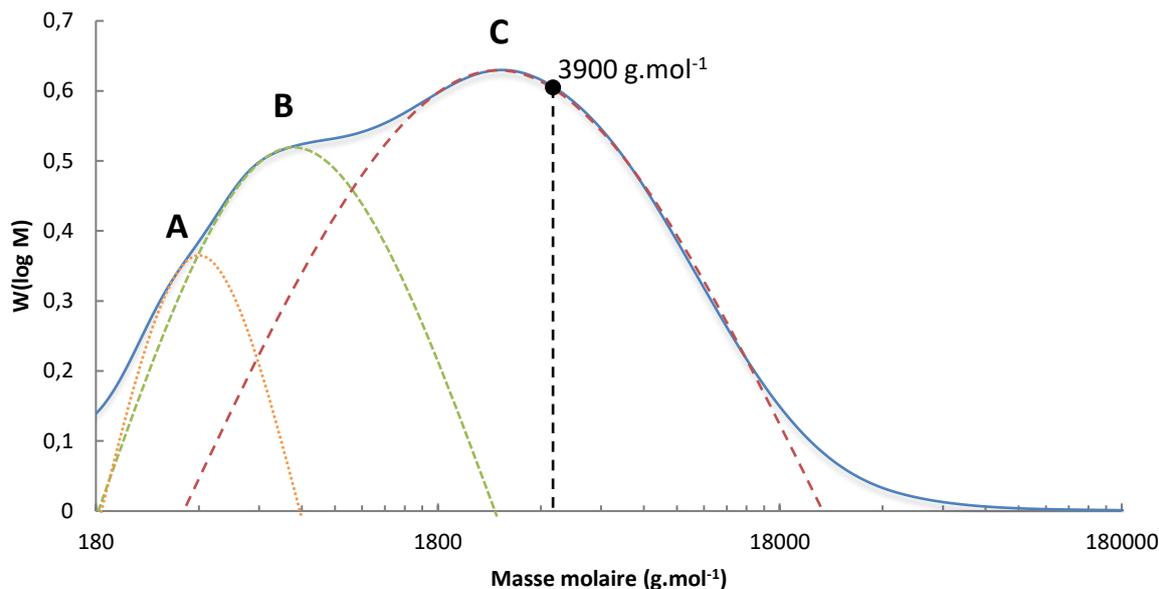


Figure II-3 : Distribution de la masse moléculaire de la lignine vierge de hêtre d'une mesure SEC (Size Exclusion Chromatography)

Les lignines d'essences de feuillues, sont ce que l'on appelle des lignines GS car principalement composée d'aromatiques de type Syringyl (S) et Guaiacyl (G). Cependant, bien que la lignine de cette étude soit feuillue, elle possède un taux non négligeable de H(p-hydroxy-phénylpropane) comme montré dans le Tableau II-3. Les essences résineuses sont principalement de type G et les plantes annuelles possèdent un taux comparable de HGS[5].

Aliphatique OH	Acide carboxylique COOH	Syringyl OH (S)	Guaiacyl OH (G)	p-hydroxyphenyl OH (H)	Σ Total aromatique
2,6 - 2,8	0,06	0,14	0,38	0,25	2,25 – 2,44

Tableau II-3 : Concentrations (mmol.g<sup>-1</sup>) des types de liaisons présentes dans la lignine organosolv de hêtre déterminées par spectroscopie P NMR[6]

## ETUDE DE LA TENUE THERMIQUE

### II.1.1 Effet de l'étuvage

#### Par analyses thermogravimétriques

La lignine est un produit naturel et reste sujette à dégradation lorsqu'elle est exposée à des températures trop élevées. De par le procédé organosolv, la lignine reçue en l'état est en partie souillée de résidus volatils (eau, éthanol). Il est bien connu que la présence d'eau lors d'un mélange à chaud par extrusion peut engendrer des défauts physiques (bulles, porosités) ou encore des modifications chimiques (hydrolyse, réticulation...). C'est pourquoi les produits sont généralement étuvés à faible température (de 80 à 105°C) durant plusieurs heures (cela dépendant de la quantité de matériaux à traiter). Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont effectuées sur un appareil Mettler-Toledo LF 1100 (Schwerzenbach, Suisse). Les échantillons (5 à 10 mg) ont été placés dans des creusets céramiques de 70 ml puis chauffés de l'ambiante jusqu'à 1100°C à une vitesse constante de 10°C.min<sup>-1</sup> sous air ou sous azote à un débit de 50 ml.min<sup>-1</sup>. La lignine brute (telle que reçue) et la lignine étuvée à 80°C durant 24 heures ont ainsi été analysées, les résultats sont présentés dans la Figure II-4 ci-dessous.

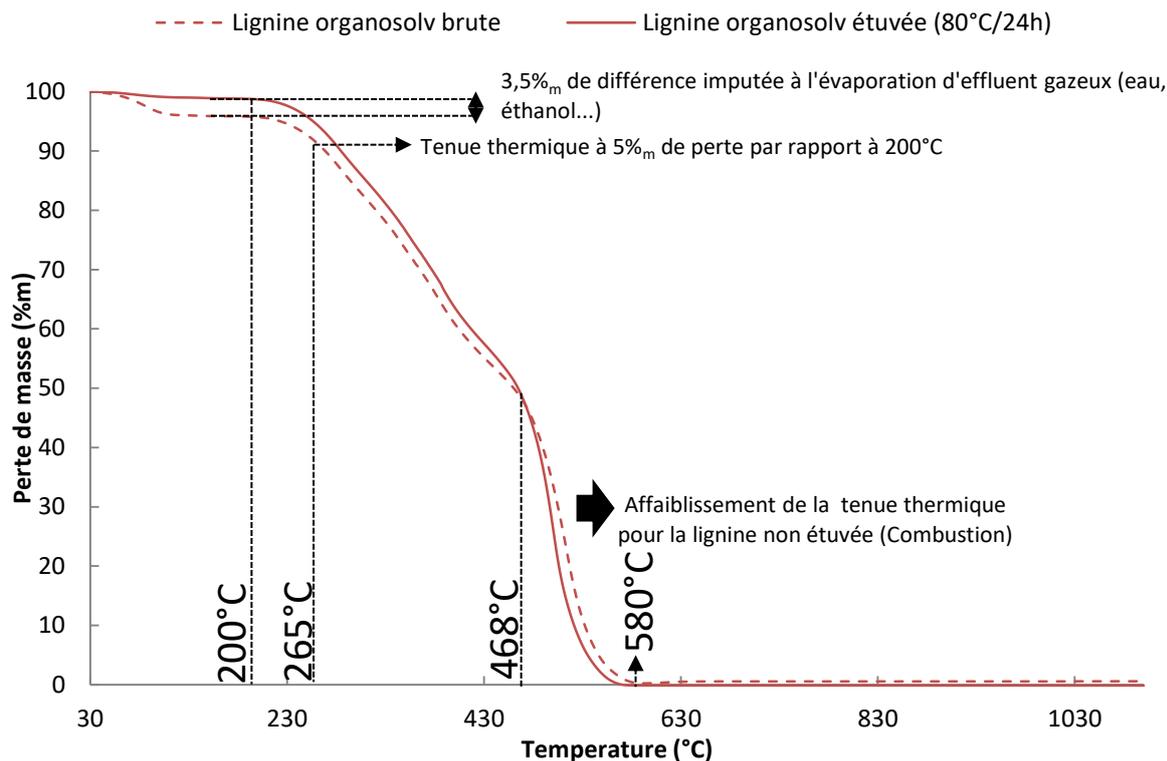


Figure II-4 : Courbe thermogravimétrique de lignine organosolv sous air à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (de 25 à  $1100^{\circ}\text{C}$ )

On remarque immédiatement sur la courbe correspondant à la lignine brute (vierge) une perte de  $3,5\%_m$  sur le domaine de 25 à  $200^{\circ}\text{C}$  principalement imputables à des volatils. Il a été montré que la lignine laisse s'évaporer une partie de l'eau qu'elle contient lorsqu'elle est chauffée à des températures inférieures à  $200^{\circ}\text{C}$  (Figure II-6). Il est également probable que des volatils d'éthanol (solvant de séparation) s'échappent lors du premier étuvage. Si l'on compare cette perte de masse à celle d'une simple pesée différentielle de 1 ou de 2kg de lignine avant et après étuvage à  $80^{\circ}\text{C}$  durant 24 heures, on trouve respectivement une perte de  $3,85$  et  $3,78\%_m$ .

En allant un peu plus loin dans les pertes sur le domaine de 30 à  $250^{\circ}\text{C}$ , les dérivées thermogravimétriques présentées sur la Figure II-5 nous renseignent sur plusieurs événements :

- Que les principales pertes sur le domaine de 0 à  $200^{\circ}\text{C}$  correspondent au pic correspondant au départ d'eau tel qu'il a été montré sur la Figure II-6. Cette observation est confirmée par les essais d'étuvages ( $80^{\circ}\text{C}/24$ heures) où le pic associé à l'eau est bien plus proéminent sur la lignine vierge (brute) contenant de l'eau résiduelle ;
- Sur ce domaine de température, peu de différences sont observable selon que l'essai soit conduit sous azote ou sous air ;
- Le faible pic aux alentours de  $150^{\circ}\text{C}$  peut correspondre à une émission de radicaux de type alkyles comme le montre la Figure II-7 sur une lignine de feuillu organosolv ;
- La montée intervenant au-delà de  $200^{\circ}\text{C}$  est un début de dégradation avec la production de différents gaz carboniques et autres volatils tel que décrit sur la Figure II-7.

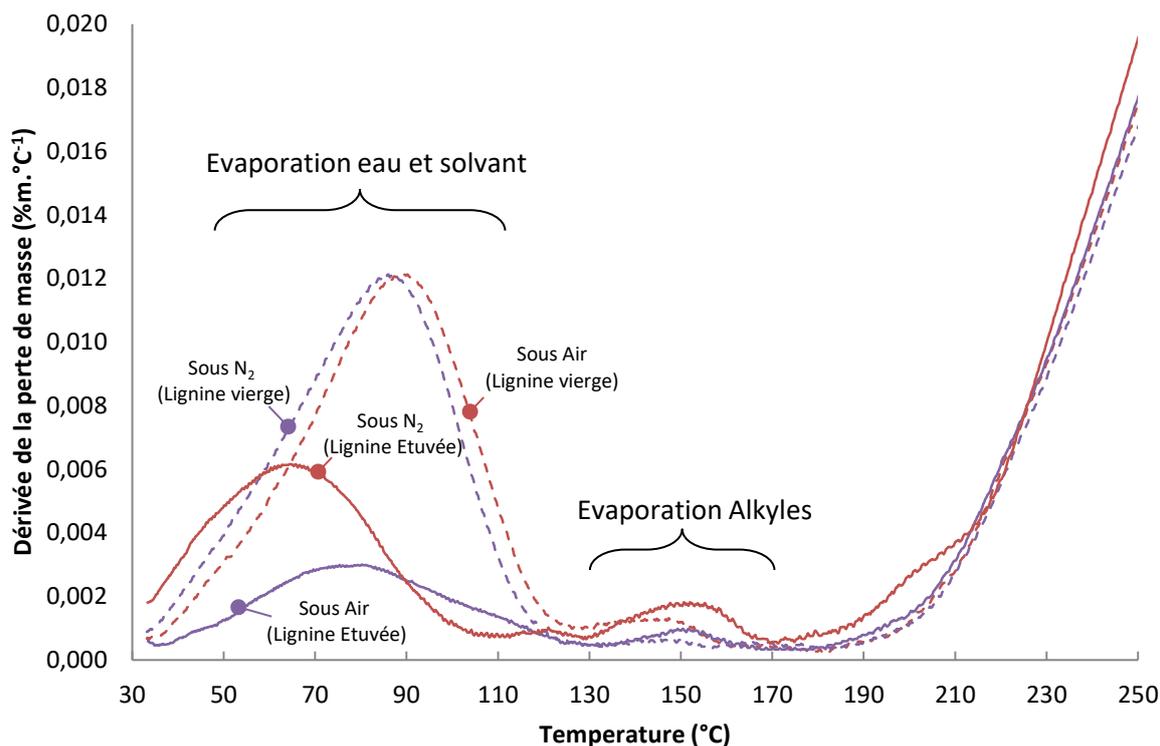


Figure II-5 : Dérivée thermogravimétrique de lignine organosolv vierge (trait plein) et étuvée (pointillé) selon l'atmosphère ( $N_2$  : courbes rouges), AIR : courbes violettes) sur le domaine de 30 à 250°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>

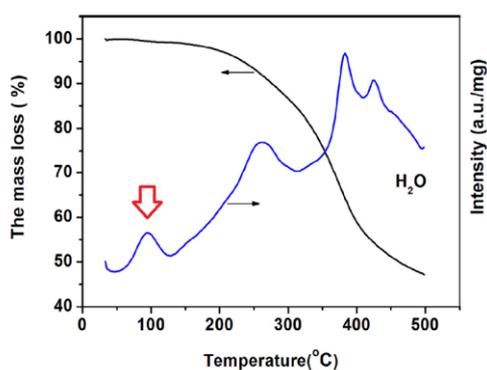


Figure II-6 : Analyse ATG couplée à de la spectroscopie de masse ( $H_2O$ ) d'une lignine SODA chauffée à 10°C.min<sup>-1</sup> sous air[7]

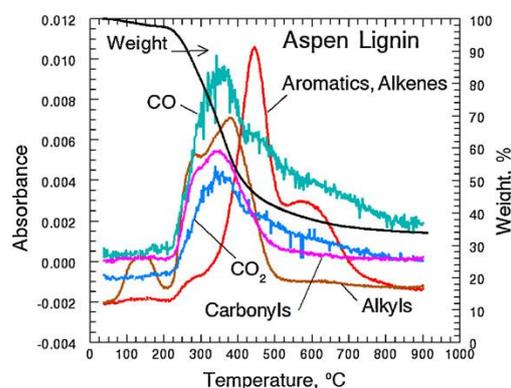


Figure II-7 : Analyse ATG sous  $N_2$  couplée à de la spectroscopie Infra rouge des effluents de lignine organosolv de tremble[8]

La lignine contient donc bel et bien des volatils qu'il convient de chasser avant de futures transformations. Il se pose alors la question de la cinétique de reprise d'humidité de la lignine lorsqu'elle est exposée à l'atmosphère ambiante (laboratoire à température contrôlée de 25°C mais à hygrométrie non stabilisée). La Figure II-8 présente l'évolution massique de 45g de lignine déposée en condition ambiante de laboratoire sur une balance de précision avec enregistrement des données. On constate, que le matériau est particulièrement hydrophile puisqu'il absorbe en 60 heures environ 3,2%<sub>m</sub> d'eau présent dans l'air ce qui semble correspondre à sa saturation. C'est par ailleurs quasiment le même taux de volatils préalablement chassés lors des essais d'étuvage.

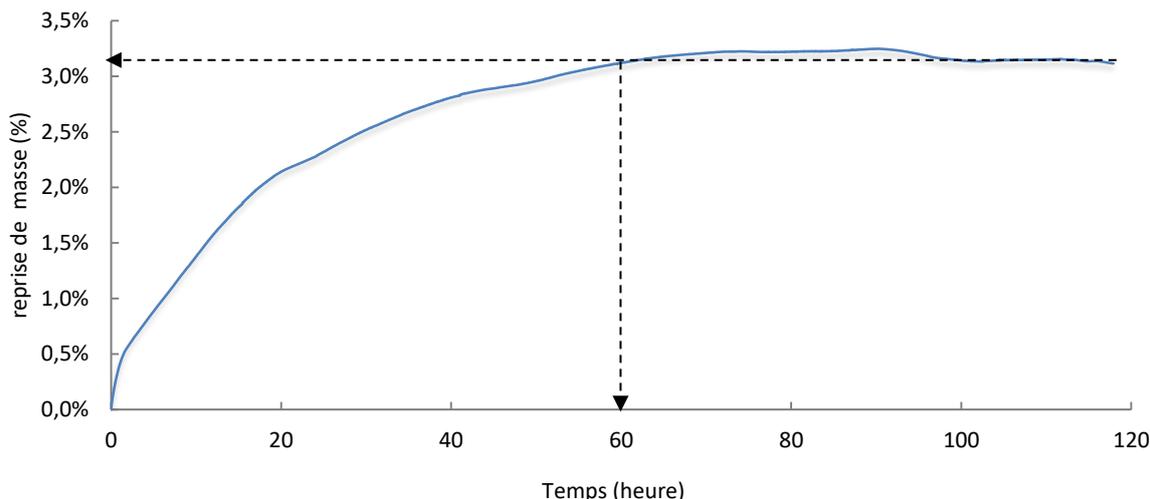


Figure II-8 : Cinétique de reprise d'humidité d'une lignine organosolv préalablement étuvée puis entreposée à l'ambiante

On constate également sur la Figure II-4, que l'étuvage n'est pas anodin sur la tenue thermique de la lignine. En effet, même à faible température (80°C) mais avec des temps suffisamment longs (24h), l'ATG montre une meilleure tenue thermique de la lignine étuvée sur le domaine de 468 à 580°C. Comme nous avons pu l'apprendre dans le chapitre précédent, la lignine est un produit pouvant réagir avec la température pour initier des réactions de condensations conduisant à une augmentation de sa masse molaire jusqu'à rendre le matériau infusible (principe de la stabilisation thermo-oxydative). Il est montré dans la littérature que la stabilisation d'une lignine de type Alcell, produit lors de sa stabilisation des réactions chimiques conduisant à la formation de cétones, d'acide carbonique, auto-oxydation d'aldéhyde et la formation d'un réseau tridimensionnel [9–11]. De ce constat, les lignines ne seront étuvées qu'une seule fois avant utilisation afin d'éviter une évolution structurale du matériau au cours de l'étude.

Il faut bien faire la distinction entre la température à partir de laquelle la lignine organosolv commence à se dégrader (i.e. : 200°C), et la température à partir de laquelle la lignine perd 5%<sub>m</sub> de sa masse sèche (i.e. : T<sub>5%<sub>m</sub></sub> = 265°C). Cette dernière température correspondant en général à l'exposition maximale en température d'un polymère avant dégradation majeure. Pour éviter toute dégradation, on se limitera à une température de mise en œuvre de 200°C maximum ce qui correspond au début de la dégradation majeure (Figure II-5). Enfin, sous air, on observe que la lignine organosolv est complètement volatilisée à 580°C.

### Par analyses calorimétriques

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) est effectuée sur des échantillons de lignines avant et après étuvage. L'appareil utilisé est une DSC Jade Perkin Elmer (Shelton, USA) utilisée avec 5-6 mg d'échantillon, conditionnée dans des capsules aluminium percées. L'analyse est conduite sous atmosphère neutre (N<sub>2</sub>) de la façon suivante :

- 1<sup>er</sup> chauffage depuis l'ambiante jusqu'à 200°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> ;
- 1<sup>er</sup> refroidissement de 200°C jusqu'à 0°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> ;
- 2<sup>nd</sup> chauffage de 0 jusqu'à 350°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> ;
- 2<sup>nd</sup> refroidissement de 350°C jusqu'à 30°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> ;
- Les plateaux isothermes de début et fin de cycle sont de 5min.

Les thermogrammes de la première chauffe de lignine étuvée et non étuvée sont présentés sur la figure ci-après :

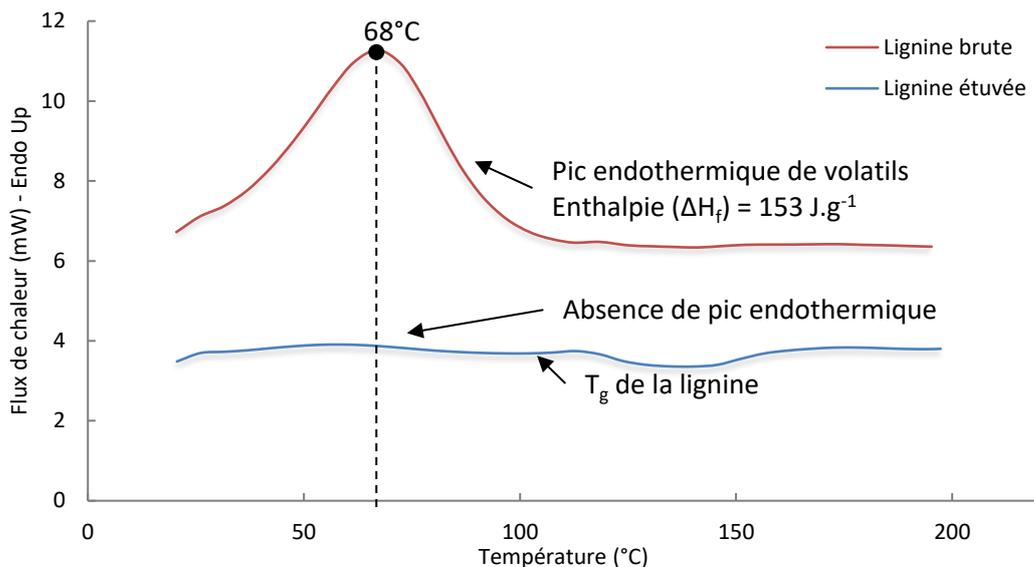


Figure II-9 : Première chauffe d'une analyse DSC sur une lignine organosolv avant et après étuvage à 80°C/24h

On constate sur la Figure II-9 un pic endothermique conséquent sur l'échantillon de lignine non étuvée (courbe rouge). Ce pic correspondant à l'évaporation de l'eau absorbée sur la lignine [12,13]. En comparant avec l'enthalpie d'évaporation de l'eau pure ( $\Delta H_f = 2256,8 \text{ J.g}^{-1}$ ), la teneur en eau peut être évaluée à environ (6,8%<sub>m</sub>). Ce taux correspond au double du taux déterminé par ATG ou par pesée différentielle. Il est possible que le pic ne soit pas seulement constitué d'eau mais aussi d'éthanol qui est un des solvants utilisés dans le procédé d'élaboration du matériau. Par ailleurs, on remarquera que l'étuvage est effectif puisqu'aucun pic endothermique entre 25 et 100°C n'est observé sur la lignine étuvée (courbe bleue - Figure II-9).

La littérature nous apprend que l'eau est un agent plastifiant de la lignine (Figure II-11), cependant une comparaison de la mesure de  $T_g$  d'une lignine sèche et d'une lignine brute à taux d'hygrométrie saturé (3-4%<sub>m</sub>) sont à peu près identiques (Figure II-10) avec une valeur de :  $T_g^{DSC} = 122^\circ\text{C}$  (395°K).

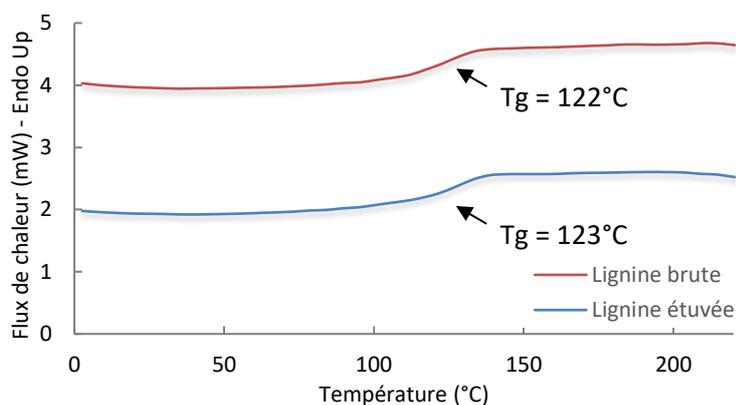


Figure II-10: Seconde chauffe d'une analyse DSC sur une lignine organosolv avant et après étuvage à 80°C/24h à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>

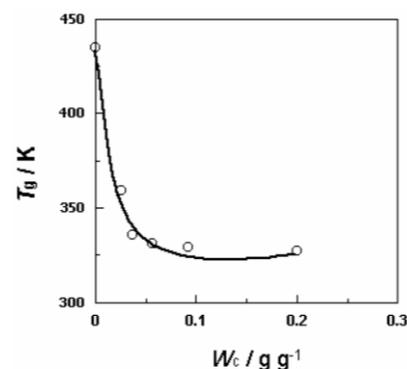


Figure II-11: Relation entre  $T_g$  (DSC à 10°C.min<sup>-1</sup>) et taux d'humidité ( $W_c$ ) d'une lignine dioxane[14]

Soit l'eau a un effet sur la  $T_g$  de la lignine mais à des taux au moins supérieurs à 5%<sub>m</sub>. Soit l'eau résiduelle est a priori totalement chassée ce qui peut expliquer l'absence de variation notable. En effet, la détermination de la  $T_g$  ne peut efficacement se réaliser que lors de la seconde chauffe car le pic endothermique de l'eau cache la transformation du second ordre de la  $T_g$ . Cependant, l'objectif de l'étude étant de concevoir une fibre de lignine qui sera carbonisée, la présence d'eau dans la matrice n'est pas souhaitable car elle générera des porosités (altération des propriétés mécaniques finales des FC) ce qui rend les fibres cassantes.

### II.1.2 Effet de la thermo-oxydation et phénomène de combustion

Connaissant les paramètres de préparation de la lignine et les températures limites d'exposition, il reste encore à vérifier la cinétique de dégradation du produit une fois exposé à une hausse de température. Pour cela, une étude préliminaire par ATG sous air est réalisée suivant les conditions suivantes :

- chauffage de l'ambiante jusqu'à 105°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> ;
- plateau isotherme de 15min simulant un étuvage d'effluent. 15 minutes étant suffisant compte tenue de la quantité de matière mis en jeux ;
- chauffage rapide de 105°C jusqu'à une température de consigne variable (de 150 à 450°C) à la vitesse de 20°C.min<sup>-1</sup> ;
- Plateau isotherme de 120min simulant le procédé d'extrusion ou à postériori de stabilisation.

Il est évident que le procédé d'extrusion n'exposera pas la lignine à des temps de séjours en températures aussi longs. En général elle est variable de 1 à 20min mais cela permet néanmoins de s'assurer sur le long terme du comportement thermique d'une lignine qui stagnerait dans une zone morte du procédé d'extrusion. Les hautes températures expérimentées ici sont également des paramètres qui ne seront pas appliqués en extrusion mais elle permettent de simuler les forts cisaillements du procédé d'extrusion qui engendre localement des montées en température pouvant être élevées[15]. En parallèle, l'étape de stabilisation qui dure en général plusieurs heures, est ici analysée non pas en dynamique mais par palier isotherme. L'essai est conduit sous air afin d'être comparable aux expériences qui seront également menées en atmosphère ambiante (assujettis à la thermo-oxydation).

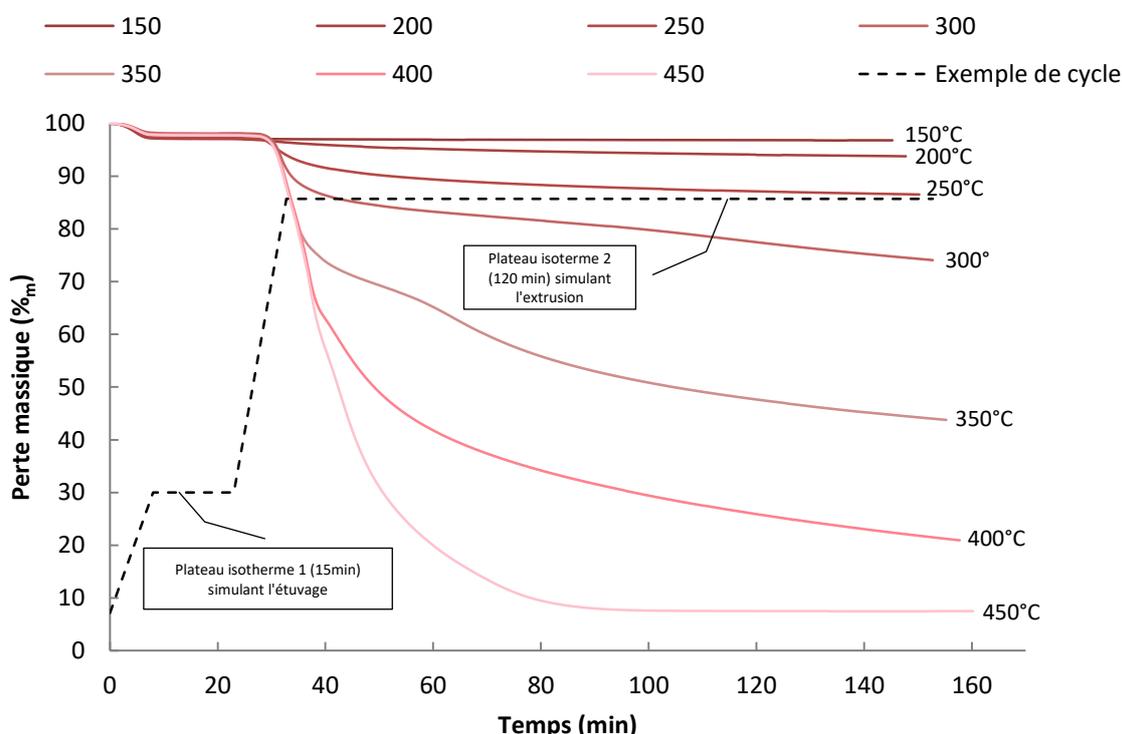


Figure II-12 : ATG de la lignine organosolv suivant différentes isothermes de 150 à 450°C

Le plateau isotherme 1 de la Figure II-12, simulant les conditions d'étuvage de la lignine, nous montre que la lignine laisse s'échapper  $2,4 \pm 0,8\%_m$  de volatil (résultat comparable à un étuvage standard). Le

plateau isotherme 2, simulant la température et l'atmosphère du procédé d'extrusion ainsi que les conditions de thermo-oxydation, laisse apparaitre plusieurs comportements :

1. A 150°C, la perte en masse de lignine (exempte d'eau) n'évolue que très peu durant les 120min d'exposition avec une perte de seulement 0,31%<sub>m</sub> (probablement des hydrocarbures légers de type alkyles). Dans ces conditions la lignine est pratiquement stable, ce qui permet d'affirmer que ce domaine de température est propice à la transformation par voie fondu ;
2. A 200°C, qui est la température à partir de laquelle la lignine commence à se dégrader, elle perd près de 3%<sub>m</sub> de matière sèche. A cette température, la lignine n'a pas encore subi de dégradation majeure mais ne sera pas transformée au-delà de ce domaine ;
3. A 250°C, assez proche du T<sub>5%<sub>m</sub></sub> (265°C), la lignine perd jusqu'à 9,3%<sub>m</sub> de matière sèche lors des 120 min du plateau simulant l'extrusion. Il est clair qu'à cette température la lignine ne peut rester qu'un laps de temps restreint sous peine d'être trop dégradée ;
4. Pour les températures supérieures à 250°C, la lignine perd beaucoup de matière sèche lors du plateau simulant l'extrusion. Par exemple, il ne reste que 7,45%<sub>m</sub> de lignine à la fin du processus à 450°C sous air, il s'agit ni plus ni moins de la combustion de la lignine. La précédente Figure II-4 nous ayant appris que la combustion totale de la lignine est effective à 580°C.

Si l'on trace la perte massique de matière sèche selon les températures des plateaux isothermes N°2, on obtient la Figure II-13 :

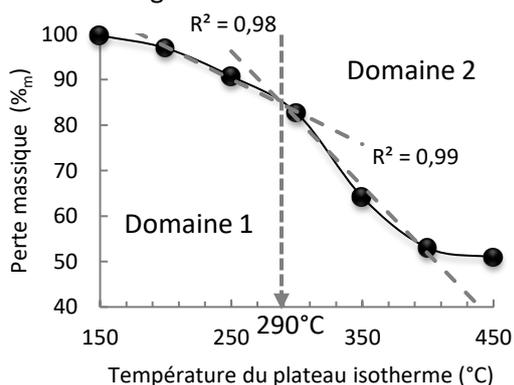


Figure II-13: Evolution de la perte massique (pour t=120min) en fonction de la température du plateau isotherme N°2 de la lignine organosolv sous air

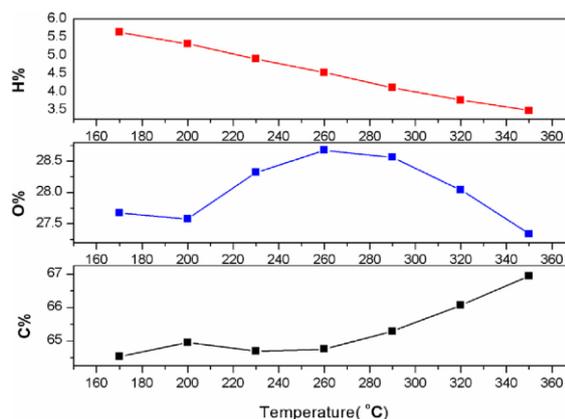


Figure II-14: suivi par analyse élémentaire du taux de C (carbone), de O (oxygène) et de H (hydrogène) contenu dans une lignine Alcell lors d'une étape de stabilisation sous air[7]

La Figure II-13 permet de mettre en évidence les différentes pertes massiques de la lignine en fonction de la température de plateau. De 150 à 300°C, la dégradation est plutôt faible avec principalement la génération de vapeur d'eau comme le suggère la Figure II-7 précédemment évoquée. On comprend bien la perte de l'eau résiduelle déjà présente dans la lignine mais l'apparition d'eau au delà de 200°C peut provenir de la combinaison de la perte d'hydrogène de la lignine (courbe rouge de la Figure II-14) avec de l'oxygène présent dans l'air. Cette réaction (produit de combustion standard) produisant alors un excédent d'eau alors que la matière est « sèche ». Cependant, de 300 à 400°C la pente de la régression linéaire est bien plus importante ce qui implique une accélération du phénomène de dégradation du matériau (emanation de gaz carboniques, hydrocarbures ...). Il est alors possible de récupérer une température de transition entre ces deux modes de dégradations qui est d'environ 290°C. La littérature nous permet grâce à la Figure II-14 d'entrevoir le type de transformation subie vers 290°C et semblerait correspondre au pic maximum d'oxygène présent dans la lignine. Cette augmentation du taux d'oxygène dans la lignine peut

signifier l'apogée de son oxydation [7]. Cependant avec des pertes de presque 25%<sub>m</sub> à cette température, il est peu souhaitable de stabiliser à une température si élevée.

Si l'on regarde maintenant les dérivées par rapport au temps de la Figure II-12, en considérant T<sub>0min</sub> le début du plateau isotherme n°2, on obtient le graphique suivant :

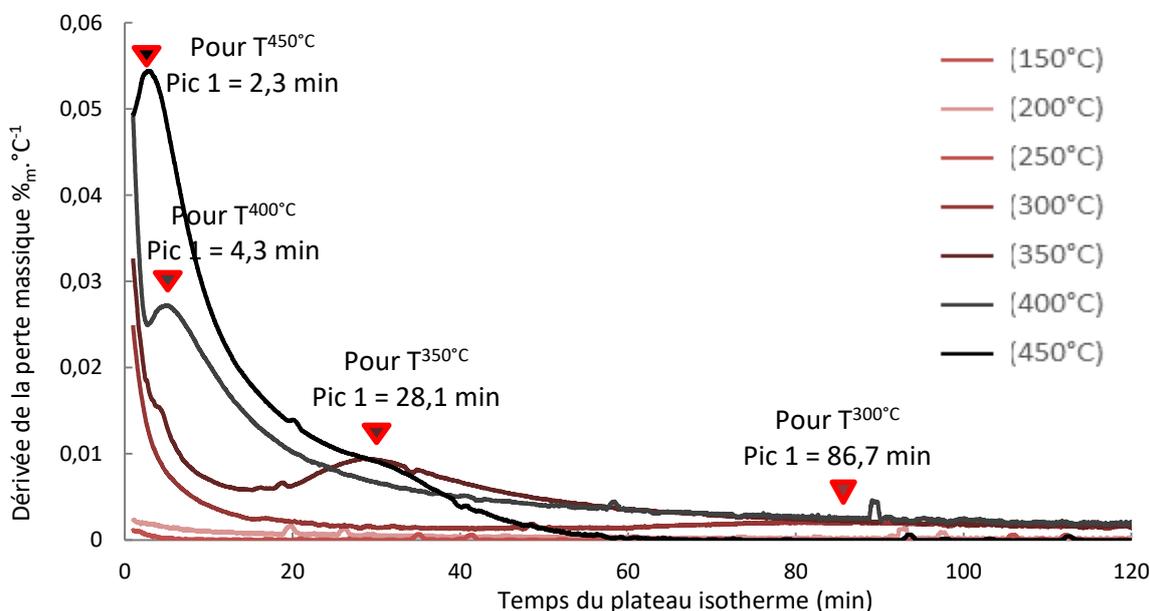


Figure II-15: Dérivée en fonction du temps de la courbe ATG pour différentes isothermes de 150 à 450°C

La Figure II-15 permet de vérifier les vitesses de dégradations de la lignine selon la température et la durée. Il est alors possible de discerner des réactions spécifiques représentées par un pic (vitesse maximum de dégradation). Il est rappelé que cette mesure est réalisée sous air et est donc sujette aux phénomènes d'oxydations et combustions. A partir du plateau isotherme de 300°C, on observe alors que la lignine produit un pic de dégradation au bout de 86,7 minutes d'exposition. Ce temps est divisé par 3 pour le plateau à 350°C, puis encore divisé par 6 pour le plateau suivant. Ce phénomène est tracé sur la Figure II-16 et permet de mettre en évidence une loi de type Arrhenius (Équation II-1) avec un coefficient de détermination exponentiel de 96,7%.

Avec :

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

ou

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

- $k$  : constante de vitesse de la réaction ;
- $A$  : facteur pré-exponentiel de fréquence ;
- $E_a$  : l'énergie d'activation de la réaction ( $J \cdot mol^{-1}$ ) ;
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;
- $T$  : température de réaction (K).

Équation II-1 : Expression de la loi d'Arrhenius

Selon la littérature [7], la perte de masse enregistrée au-delà de 290°C correspondrait au début de la génération d'effluent de type de CO<sub>2</sub> (Figure II-17), d'alkènes (Figure II-7), et de méthanol (CH<sub>3</sub>OH - Figure II-18). A 350°C on constate le début de production de méthane (CH<sub>4</sub> - Figure II-19). Les espèces et les températures variants sensiblement d'un type de lignine à l'autre.

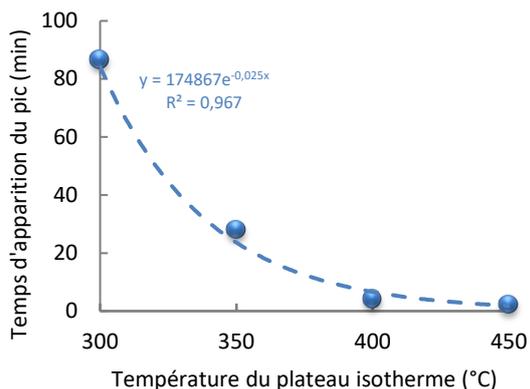


Figure II-16 : Evolution d'un pic de dégradation en fonction du plateau isotherme appliqué à la lignine exposée sous air

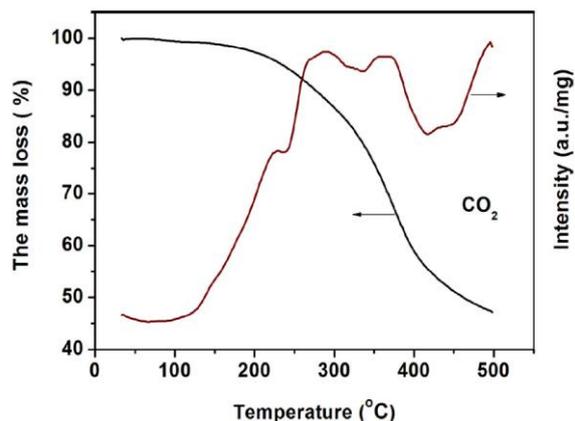


Figure II-17: Analyse ATG couplée à de la spectroscopie de masse (CO<sub>2</sub>) d'une lignine SODA chauffée à 10°C.min<sup>-1</sup> sous air[7]

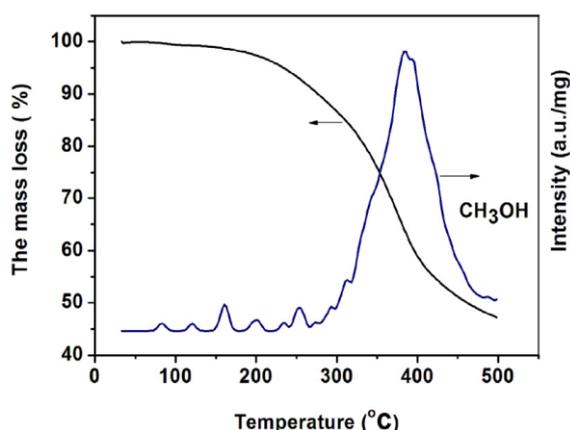


Figure II-18: Analyse ATG couplée à de la spectroscopie de masse (CH<sub>3</sub>OH) d'une lignine SODA chauffée à 10°C.min<sup>-1</sup> sous air[7]

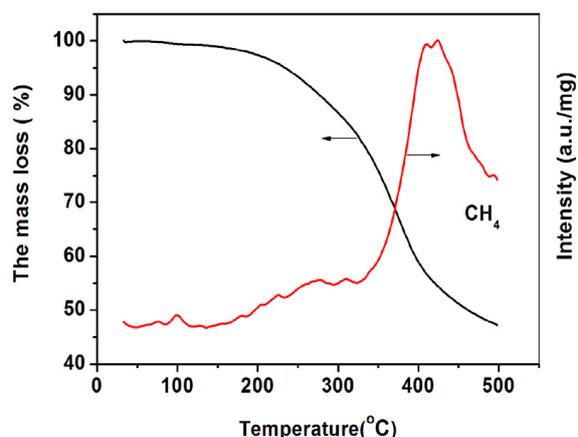


Figure II-19: Analyse ATG couplée à de la spectroscopie de masse (CH<sub>4</sub>) d'une lignine SODA chauffée à 10°C.min<sup>-1</sup> sous air[7]

Ces essais de dégradation isotherme sur la lignine organosolv en atmosphère naturelle permettent en outre de pouvoir récupérer les valeurs d'énergie d'activation. En effet, la cinétique de dégradation d'un solide peut être décomposée telle que présentée sur l'Équation II-2 :

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} = \frac{\Delta m}{m_i}$$

avec

- $\alpha$  : fraction de matériau solide décomposé au temps  $t$  ;
- $m_i$  : masse initiale de lignine au début du plateau isotherme 2 (%<sub>m</sub>) ;
- $m_f$  : masse finale de lignine à un temps infini, soit  $m_f = 0$  (%<sub>m</sub>) ;
- $m_t$  : masse au temps  $t$  de lignine au cours du plateau isotherme 2 (%<sub>m</sub>).

Équation II-2 : Calcul du paramètre  $\alpha$

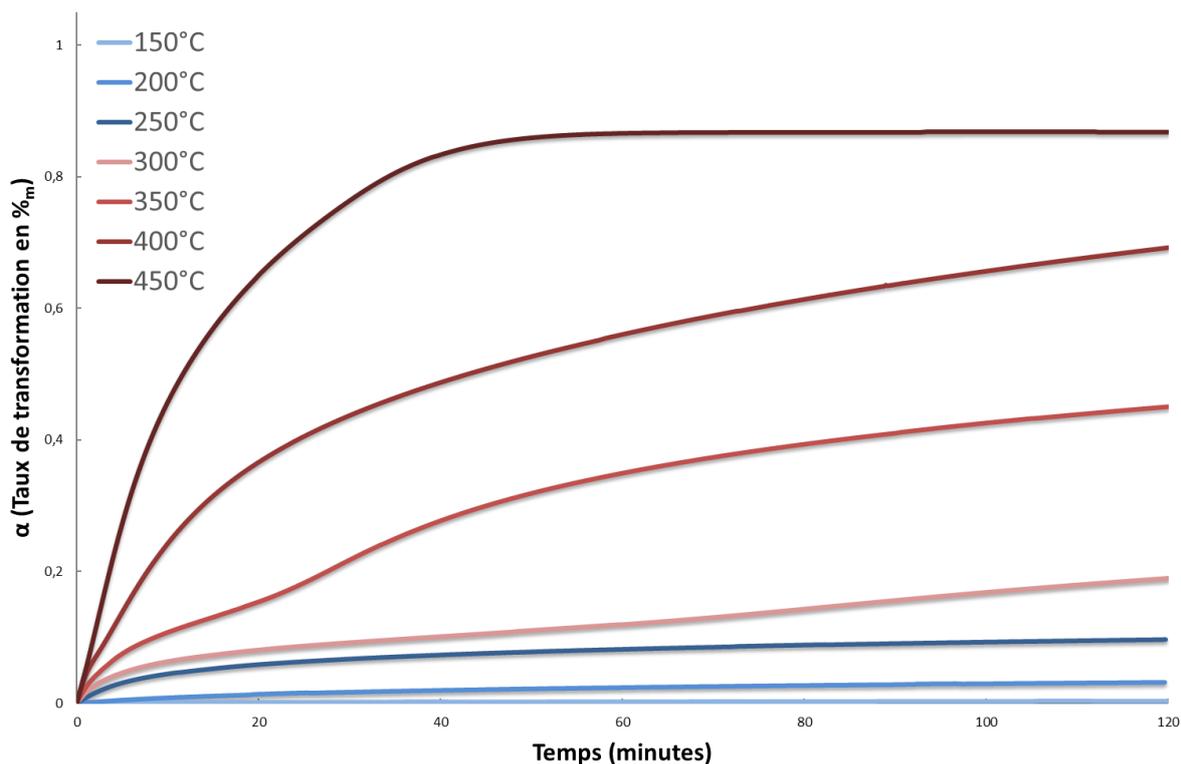


Figure II-20 : Taux de transformation  $\alpha$  en fonction du temps et de la température des plateaux isothermes (Avec  $m_f=0$ )

Les paramètres cinétiques de la pyrolyse isotherme sont calculés grâce à l'équation suivante [16]:

$$-\ln(1 - \alpha)^n = k \cdot t \text{ avec}$$

- $n$  : ordre de la réaction, avec  $n = 1$  ;
- $k$  : constante de vitesse de la réaction ;
- $t$  : le temps (s) ;

Équation II-3 : équation modélisant la cinétique de combustion de la lignine

A partir de l'Équation II-3, si on trace  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  pour chaque plateau isotherme on obtient les Figure II-21 à la Figure II-27. Elles suivent toutes une loi quasi linéaire et permettent de calculer le paramètre cinétique  $k$  comme présenté<sup>2</sup> dans le Tableau II-4.

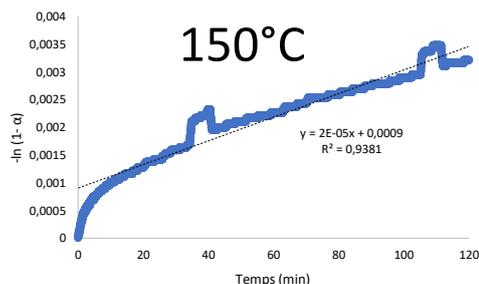


Figure II-21 :  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  à 150°C

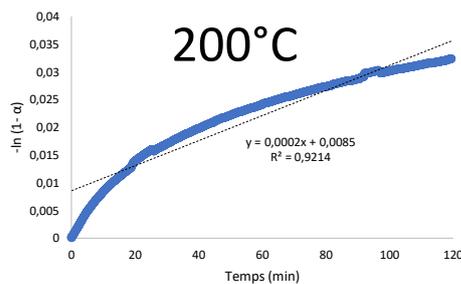


Figure II-22:  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  à 200°C

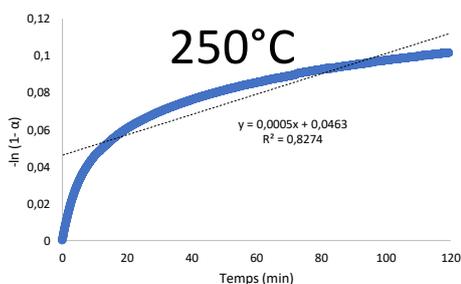


Figure II-23:  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  à 250°C

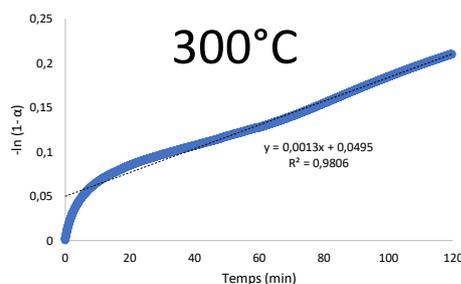


Figure II-24:  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  à 300°C

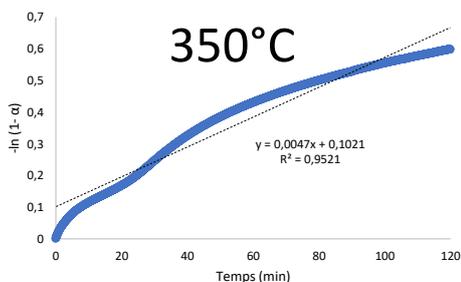


Figure II-25:  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  à 350°C

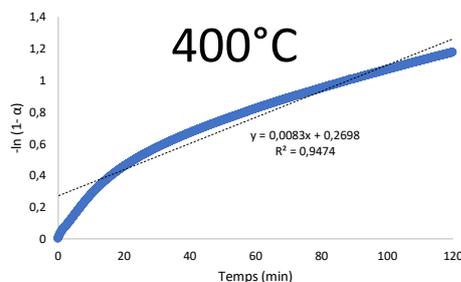


Figure II-26:  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  à 400°C

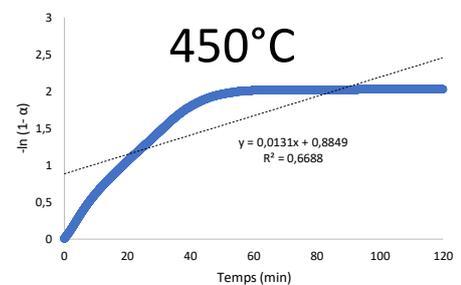


Figure II-27:  $-\ln(1 - \alpha) = f(t)$  à 450°C

T(°C)	k=	R²=
150°C	2,1E-05	0,87
200°C	2,3E-04	0,92
250°C	5,5E-04	0,98
300°C	1,3E-03	0,83
350°C	4,7E-03	0,86
400°C	8,3E-03	0,90
450°C	1,3E-02	0,90

Tableau II-4 : Valeurs de k et R²

Grâce à la loi d'Arrhenius précédemment énoncée (Équation II-1) il est alors possible en traçant  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  de récupérer les valeurs de A et Ea avec T la température du plateau isotherme n°2, et  $\ln k$  issue du Tableau II-4.

Le graphique correspondant est présenté sur la Figure II-28 avec le  $R^2$  représentant le coefficient de détermination calculé suivant l'Équation II-4.

$$\text{correl}(X, Y) = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}} \quad R^2(X, Y) = (\text{correl}(X, Y))^2$$

Avec :  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  moyennes des échantillons X et Y

Équation II-4 : Calcul des coefficients de corrélation (à gauche) et de détermination (à droite)

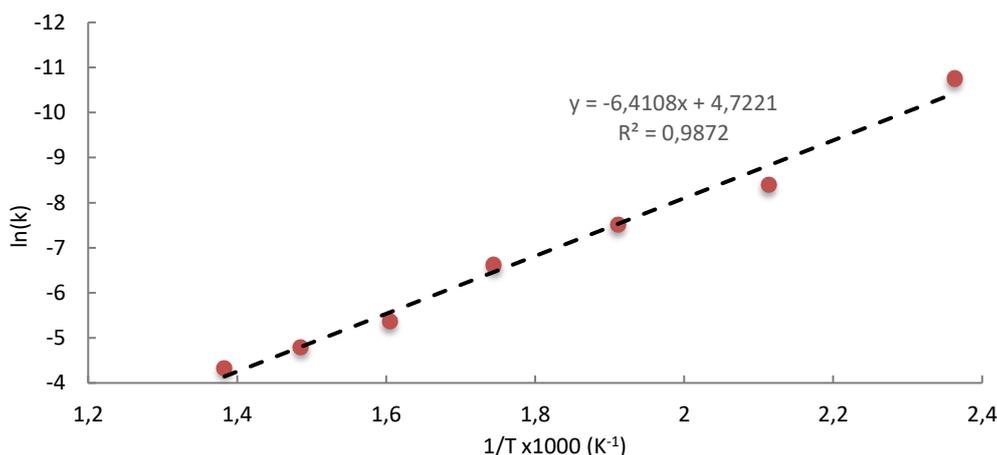


Figure II-28 :  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour la lignine organosolve de feuillu sous atmosphère oxydante (Air)

Les points ainsi tracés sur la Figure II-28 permettent de tracer une régression linéaire sur la plage de 150 à 450°C. Il est alors possible de déterminer les paramètres suivants :

- $E_a = 53,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- le facteur pré-exponentiel A de 112 ;
- $R^2 = 98,7\%$ .

La littérature est abondamment fournie en  $E_a$ [17–19] de lignines organosolv pour des pyrolyses en atmosphère inerte et réalisées par des essais thermogravimétriques en mode dynamique mais assez peu pour des dégradations oxydatives (combustion) en mode isotherme. Une d'entre elles présente néanmoins des résultats analogues en mode isotherme mais en atmosphère inerte [20]. Elle permet toutefois une comparaison avec les résultats obtenus ici. Le matériau utilisé dans l'étude citée est une lignine de feuillu originaire d'Argentine du Nord ayant des valeurs d'énergie d'activation de 12 à 42  $\text{kJ mol}^{-1}$  sur la gamme de température de 226 à 435°C avec un ordre de réaction de 0,5.

## EFFET DE L'EXTRUSION SUR LES PROPRIETES PHYSICO-RHEOLOGIQUES DE LA LIGNINE

### II.2.1 Evolution du couple d'extrusion

Comme il a été précédemment démontré, cette lignine peut être transformée sans perte majeure jusqu'à 200°C. L'essai d'extrusion sur la Minilab II a été réalisé à la température de 175°C et permet de produire des joncs tels que présentés sur la Figure II-29. À la vue des essais précédent, il est attendu que la lignine ne perde qu'entre 1 et 3%<sub>m</sub> de matière sèche au maximum sur les 60 minutes que dure l'essai présenté sur la Figure II-30.

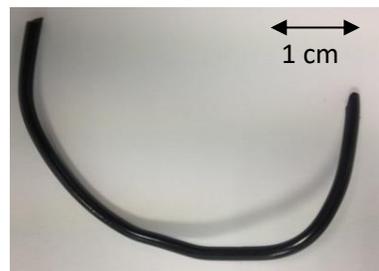


Figure II-29: Aspect d'une lignine extrudée après un cycle de 2min à 175°C

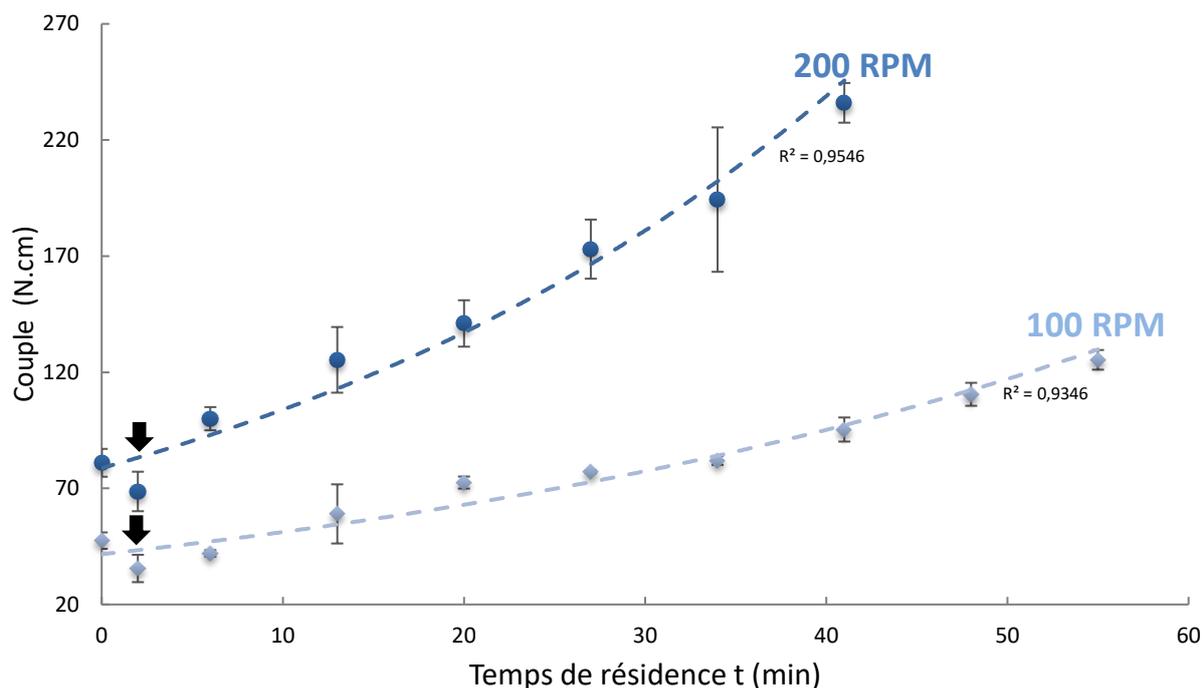


Figure II-30 : Evolution du couple d'extrusion de la lignine organosolv à 175°C selon la vitesse de vis et le temps de séjour

À  $t = 0$  min, la totalité de la matière (soit environ 7 g de lignine) a été introduite dans la trémie de l'extrudeuse. On peut alors observer deux phénomènes particuliers :

Vers 2 minutes, une diminution du couple est enregistrée lors des essais à 100 et 200RPM (flèches noires) ce qui correspond au temps de remplissage complet du canal de recirculation[21]. Dans les chapitres suivants, un temps de séjour minimum de 5 minutes sera observé pour chaque mélange afin d'être certain que la matière ait bien circulé au moins dans tout le système (ce qui est représentatif d'un temps de séjour moyen pour une extrudeuse bi-vis de taille moyenne).

Que ce soit à vitesse modérée (100RPM) ou à grande vitesse (200RPM), on observe une évolution du couple au cours du temps. Ce phénomène semblerait indiquer que la viscosité de la lignine augmente à une vitesse fixée au court du temps. Il en découle alors une dépendance avec le temps à une température donnée de la valeur de la viscosité et donc la masse molaire. On remarque qu'à 100RPM, à  $t = 40$  min, l'accroissement du couple est de 170% et qu'à 200RPM l'accroissement est de 240%. La vitesse des doubles vis étant augmentée, le cisaillement l'est également ce qui peut générer un auto échauffement plus important et potentiellement un accroissement local de température ce qui aurait pour effet d'accélérer ce phénomène de thermo-réticulation de la lignine.

### II.2.2 Evolution de la pression d'extrusion

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'évolution de la viscosité, cette mini extrudeuse possède un canal de recirculation intégrant deux capteurs de pression (voir Figure II-1). Grâce à ces derniers, il est possible d'estimer un taux de cisaillement et une viscosité pour une vitesse de vis et une température spécifique. La mesure de la différence de pression entre les deux capteurs ( $\Delta P$ ) est représentée dans la figure suivante selon le temps de résidence de la lignine.

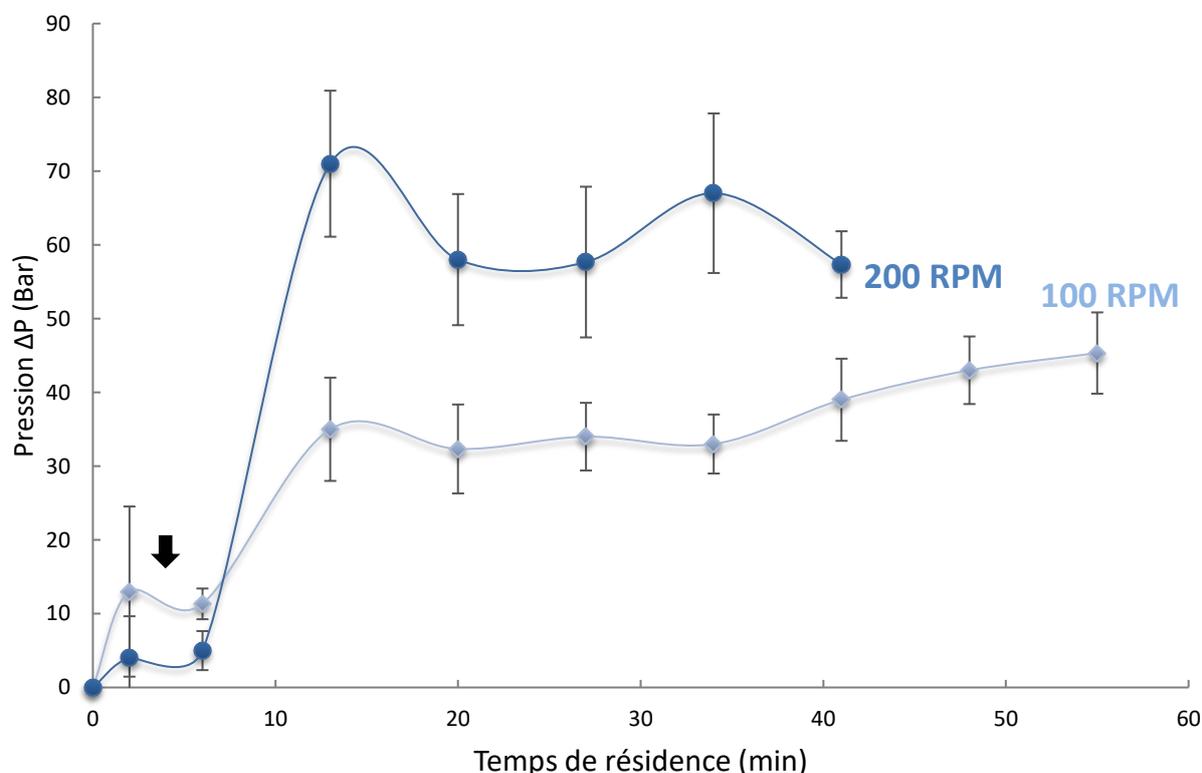


Figure II-31: Evolution du  $\Delta P$  d'extrusion de la lignine organosolv à 175°C selon la vitesse de vis et le temps de séjour

Tout comme précédemment, la Figure II-31 présente des valeurs faibles au début des mesures, ce qui correspond au temps de remplissage complet de la lignine dans le circuit d'extrusion. Pour un temps de séjour supérieur à 10min, le  $\Delta P$  semble légèrement augmenter à 100RPM et semble se stabiliser à 200RPM.

### II.2.3 Estimation de la viscosité lors de l'extrusion

Pour une température et un matériau polymère donné, la viscosité peut dépendre du taux et de la contrainte de cisaillement, ces dernières sont dépendantes des valeurs de pression ou de couple. Cependant, la littérature ne traite aucun cas de mesure de viscosité via la mesure du couple de la Minilab II, au mieux elle est corrélée avec la vitesse de rotation des vis[21]. Par contre, il est possible de calculer la viscosité selon la mesure de différence de pression tel que présenté dans les formules suivantes[22–24] :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Avec } \tau = \left( \frac{w \times h \times \Delta P}{2 \times (h+w) \times \Delta l} \right) \approx \left( \frac{h}{2 \Delta l} \right) \times \Delta P \quad \text{Et } \dot{\gamma} = \left( \frac{6}{wh^2} \right) \times Q_v$$

Équation II-5 : Calcul de la viscosité sur la Haake Minilab II

Avec :

- $\eta$  : Viscosité dynamique en Pa.s ;
- $\tau$  : contrainte de cisaillement en Pa ;
- $\dot{\gamma}$  : Taux de cisaillement (gradient de vitesse) en  $s^{-1}$  ;

- $h$  : Profondeur du canal = 1,5mm ;
- $\Delta l$  : Espacement entre les capteurs de pressions = 64mm ;
- $w$  : largeur du canal = 10mm ;
- $\Delta P$  : Différence de pression mesurée en Bar ;
- $Q_v$  : Débit volumique en  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

A noter que la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) est simplifiée puisque  $h \ll w$ , il est donc négligé au dénominateur. Enfin pour le taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), du fait de la géométrie rectangulaire du capillaire, l'équation de Hagen - Poiseuille a été modifiée[24] pour donner l'équation précédemment décrite. A propos du paramètre  $Q_v$  le fabricant de l'appareil propose une estimation de celle-ci :

$$Q_v = C \times \Omega = Q_m \times \rho_T \qquad \Omega = \frac{60}{360} \times V_{RPM} \times 10^5$$

*Équation II-6 : Détermination du débit volumique de la lignine en sortie d'extrusion*

Avec :

- $C$  : qui vaut  $8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$  pour une rotation, c'est une constante de calibration fournie par le fabricant ;
- $\Omega$  : est la vitesse de rotation de la vis en  $\text{s}^{-1}$  ;
- $Q_m$  : Débit massique en  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$  ;
- $\rho_T$  : Masse volumique de la lignine à la température de l'essai en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ;
- $V_{RPM}$  : est la vitesse de rotation de la vis en Rotation Par Minute (RPM).

Si l'on trace le  $Q_v$  théorique (avec le paramètre  $C$  fourni) en fonction de la vitesse des vis en RPM on obtient la courbe bleue de la Figure II-32. Cependant, des mesures de débit massique ( $Q_m$ ) de la lignine à trois vitesses différentes (100, 200 et 300 RPM) ont été effectuées afin de contrôler ce paramètre. La conversion du  $Q_m$  vers  $Q_v$  est donnée dans l'Équation II-6. A noter que la masse volumique de la lignine à l'état fondu (175°C) n'est pas un paramètre connu mais celle à 20°C vaut  $1,38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . De plus, le coefficient de dilatation thermique de la lignine a été mesurée sur le domaine de 25 à 175°C (voir annexe) ce qui permet d'estimer sa densité à l'état visqueux selon l'Équation II-7.

$$\rho_T = \frac{\rho_0}{1 + \alpha_T \times \Delta T}$$

Avec :

- $\rho_0$  : Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) à la température de départ (ex. :20°C) ;
- $\alpha_T$  : Coefficient de dilatation thermique ( $\text{K}^{-1}$ ) sur un domaine de température spécifique (en général de l'ambiante à  $T_g$  puis supérieur à  $T_g$ ) ;
- $\Delta T$  : Ecart de température entre  $\rho_0$  et  $\rho_T$  (°C).

*Équation II-7 : Calcul de la masse volumique à la température T en fonction du coefficient de dilatation thermique*

Tout calcul fait, la masse volumique d'une lignine à 175°C avoisinerait les  $0,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La courbe rouge de la Figure II-32 représente le  $Q_v$  expérimental avec la lignine. La relation est effectivement linéaire mais la pente et les ordonnées diffèrent suffisamment des valeurs du fabricant pour conclure que le  $C$  théorique est non représentatif pour une lignine.

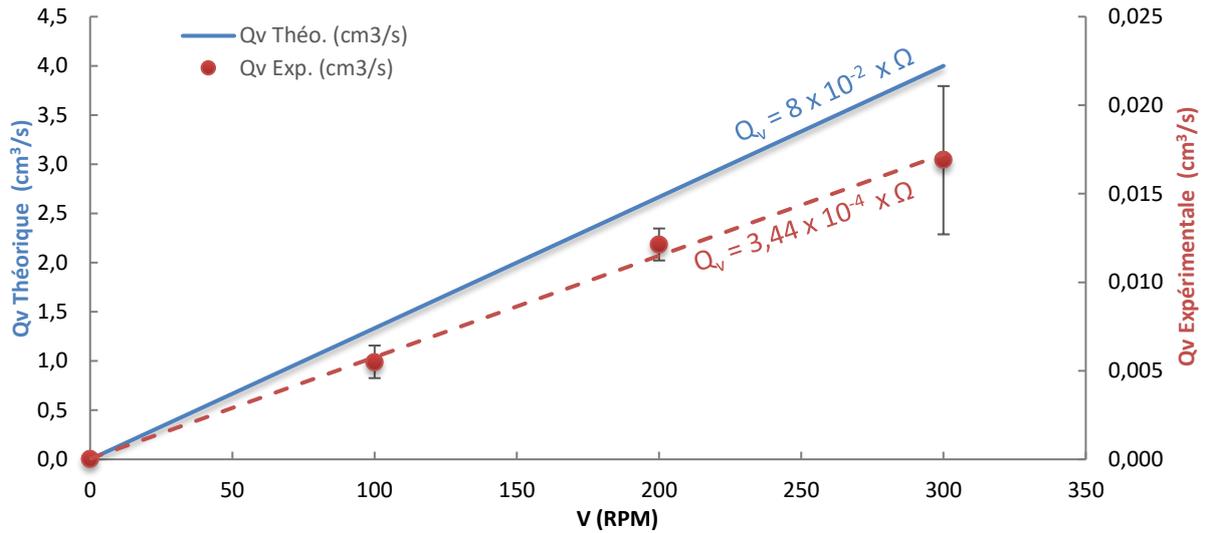


Figure II-32 : Confrontation théorique et expérimentale du débit volumétrique de la lignine en fonction de la vitesse de vis

Nous disposons dès lors de tous les paramètres permettant l'évaluation de la viscosité en extrusion, selon la vitesse de vis et le temps de séjour avec un paramètre  $C_{Lignine}$  de  $3,44 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$  par rotation de vis. Il est à rajouter dans cette analyse une correction habituellement réalisée pour la rhéologie capillaire, la correction de Weissenberg-Rabinowitsch [25,26] qui prend en compte les effets de bord sur les cisaillements. Cette équation est adaptée à la géométrie de notre système et se présente sous cette forme[23] :

$$n = \frac{d(\ln \tau)}{d(\ln \dot{\gamma})} \quad \dot{\gamma}_{vraie} = \left(\frac{2+n}{3}\right) \times \dot{\gamma} \quad \text{Avec } \eta_{vraie} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{vraie}}$$

Équation II-8: Correction de Weissenberg-Rabinowitsch

Avec :

- $n$  : La pente du logarithme népérien de  $\tau$  sur celui de  $\dot{\gamma}$  ;
- $\dot{\gamma}_{vraie}$  : Le taux de cisaillement corrigé par le facteur de Weissenberg-Rabinowitsch ;
- $\eta_{vraie}$  : La viscosité vraie calculée via le facteur de Weissenberg-Rabinowitsch.

On obtient alors le rhéogramme suivant :

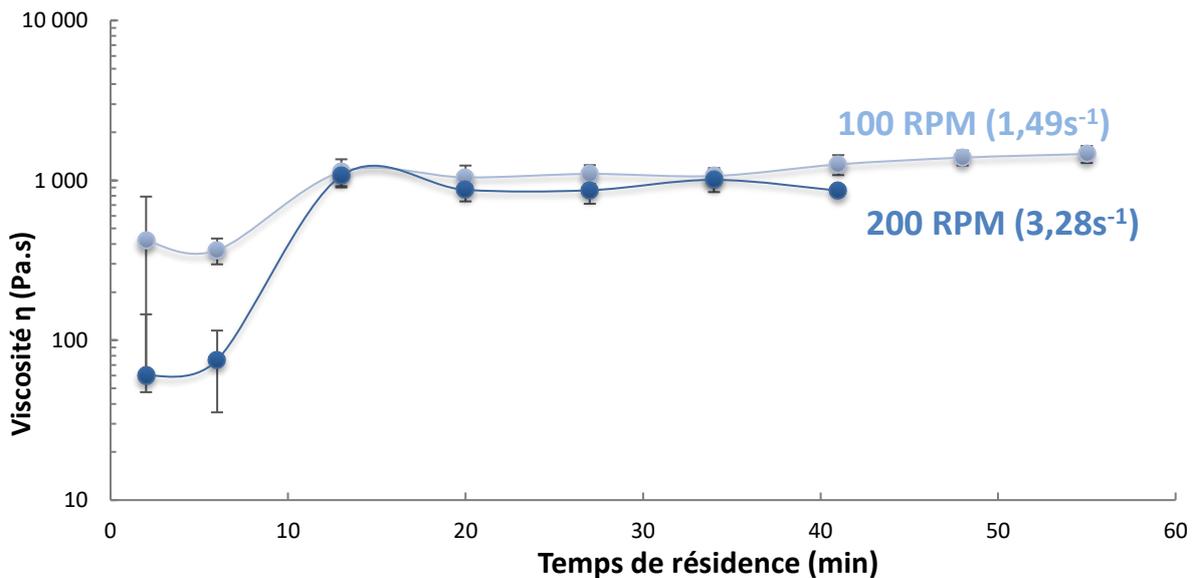


Figure II-33: Evolution de la viscosité vraie de la lignine organosolv à 175°C selon la vitesse de vis et le temps de séjour

On confirme alors grâce à la Figure II-33 que la viscosité augmente sensiblement au cours du temps à 175°C :

- Avec un bond de 100 à plus de 1000% la première dizaine de minutes relative au remplissage complet du fourreau et de la stabilisation des vitesses de vis ;
- Une stabilisation de la viscosité à 100RPM ( $\dot{\gamma}_{vraie}=1,49s^{-1}$ ) sur le domaine de 10 à 60 min. La viscosité moyenne sur le domaine stabilisé étant de  $1118^{\pm 85}$  Pa.s ;
- Une stabilisation de la viscosité à 200RPM ( $\dot{\gamma}_{vraie}=3,28s^{-1}$ ) sur le même domaine mais avec une mesure de viscosité moyenne de  $935^{\pm 95}$  Pa.s.
- L'effet du temps de séjour en extrusion une fois le flux de matière stabilisé ne change pas significativement la viscosité du polymère sur le domaine de 10 à 60min. L'augmentation du taux de cisaillement par le passage de 100 à 200RPM ne semble pas non plus changer de manière notable la viscosité de la lignine qui reste plus ou moins proche de 1000 Pa.s à 175°C. Pourtant, les mesures de couple laissent envisager une augmentation de viscosité notable au court du temps pour une vitesse de vis donnée.

### II.2.4 Evolution de la masse molaire

Nous avons précédemment constaté une évolution du comportement de la lignine selon le temps de séjour en extrusion. Afin de vérifier une telle hypothèse qui sous-entend une modification structurale de la lignine, comme la création d'un réseau tridimensionnel et donc une augmentation de la masse moléculaire, quelques milligrammes d'extrudât ont été prélevés lors de la précédente campagne d'extrusion pour analyse.

La masse moléculaire est analysée par Size-exclusion chromatography (SEC) en dissolvant la lignine dans un éluant de diméthylsulfoxyde (DMSO) avec ajout de 0,1%<sub>m</sub> de bromure de lithium[27]. La colonne utilisée est une colonne PL PolarGelM mise à la température de 60°C sous 65bar à un débit de 0,5ml.min<sup>-1</sup>. La calibration a été réalisée avec un mélange de PEO/PEG et la détection est assurée par un détecteur UV (280nm). L'intégration du chromatogramme commence à 180 g.mol<sup>-1</sup>, masse molaire voisine de celle du PolyEthylène Glycol (PEG) de calibration. On obtient alors avec les extrudâts de lignine les graphiques suivants :

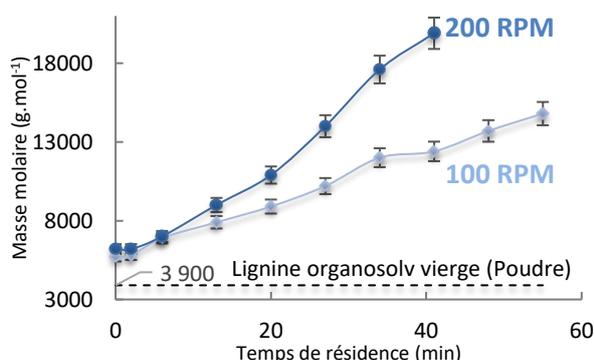


Figure II-34 : Evolution du  $\overline{M}_w$  de la lignine selon le temps de séjour et la vitesse de vis

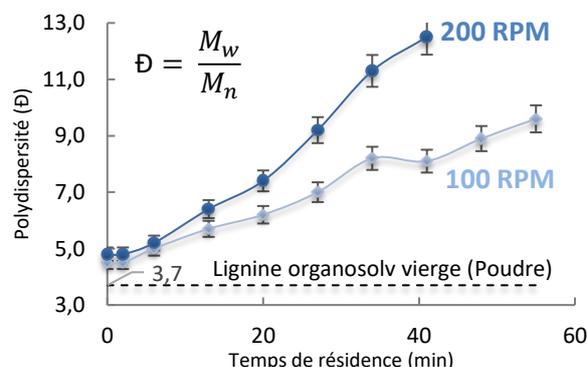


Figure II-35 : Evolution du  $\overline{Đ}$  de la lignine selon le temps de séjour et la vitesse de vis

La Figure II-34 indique assez clairement une augmentation de la masse moléculaire de la lignine en fonction du temps de séjour, de +160% de  $t_0$  à  $t_{60}$  pour la vitesse de 100RPM, et de de +220% de  $t_0$  à  $t_{40}$  pour la vitesse de 200RPM. Il en est de même avec la polydispersité (notée  $\overline{Đ}$  - Figure II-35) qui présente la même tendance d'évolution que la  $\overline{M}_w$ . Il est également notable de constater l'augmentation significative du  $\overline{M}_w$  de la lignine poudre lorsqu'elle est brièvement (<1min) exposée à une température de 175°C en extrusion avec une augmentation de 3900 à 5700 g.mol<sup>-1</sup>.

Il est acquis que la masse moléculaire d'un polymère amorphe influe en général sur la température de transition vitreuse de celui-ci. Par exemple avec le polystyrène ( $\overline{Đ} = 1,01$  à  $1,10$  et  $\overline{M}_n \approx 10^6$ g.mol<sup>-1</sup>), on observe une augmentation de la  $T_g$  avec l'augmentation de la masse moléculaire comme le

présente la Figure II-36. Il est également montré (Figure II-37) que la  $T_g$  d'une lignine kraft évolue linéairement avec sa polydispersité.

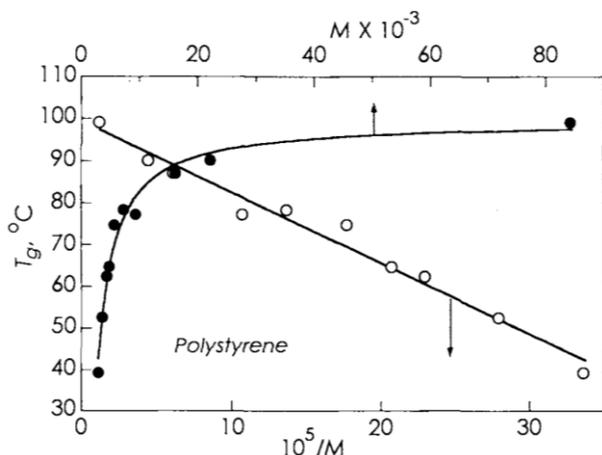


Figure II-36: Relation entre  $T_g$  et  $\overline{M}_w$  d'un polystyrène incluant l'équation de Fox-Flory[28]

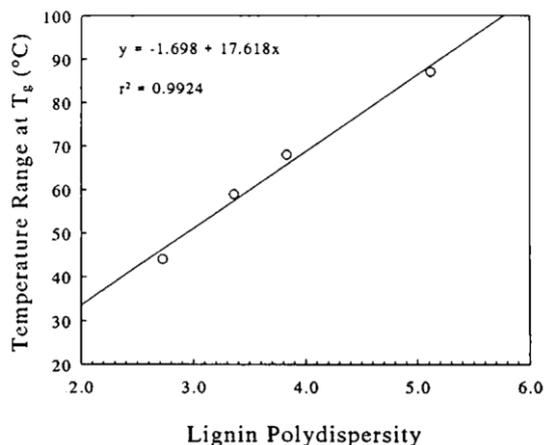


Figure II-37: Effet de la polydispersité sur la  $T_g$  d'une lignine Kraft (Indulin AT) plastifiée[29]

Une équation souvent utilisée (Équation II-9) découle de ces mesures avec A, B ou c qui sont des constantes liées au matériau (Ex. : Pour un polystyrène on a  $A = 332$  et  $B = 4,3 \times 10^4$  ou  $c = 1,7 \times 10^5$ ), et  $T_{g,\infty}$  qui représente la  $T_g$  d'un polymère ayant une masse moléculaire infinie[30].

$$T_g = \frac{A - B}{\overline{M}_n} = T_{g,\infty} - \frac{c}{\overline{M}_n}$$

Équation II-9 : Equation de Fox-Flory reliant  $T_g$  et  $\overline{M}_n$

Si on compare les mesures de  $\overline{M}_n$  en fonction du temps de séjour de la lignine en extrusion avec l'évolution de la  $T_g$  de la lignine dans les mêmes conditions on remarque que le coefficient de corrélation (Équation II-4) est de 97,0% ce qui est particulièrement élevé (Figure II-38).

De plus, si l'on compare les mesures de  $T_g$  effectuées en DSC avec le résultat du Calcul de Fox-Flory en utilisant les paramètres déterminés par ajustement des courbes :

- $T_{g,\infty} = 177,5^\circ\text{C}$ , ce qui serait la limite théorique que cette lignine puisse atteindre dans ces conditions ;
- $c = 5,6 \times 10^4$ .

On obtient la Figure II-39, avec une parfaite correspondance ( $R^2 = 97,9\%$ ).

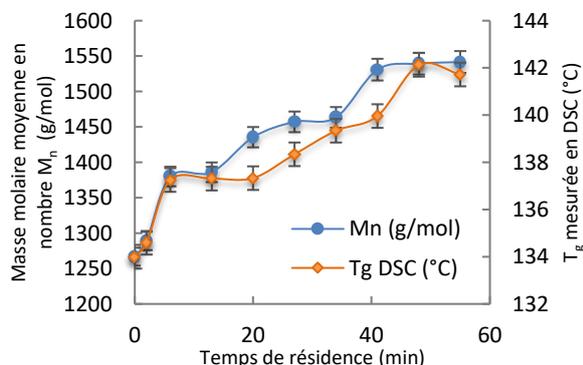


Figure II-38: Evolution du  $\overline{M}_n$  et de la  $T_g$  mesurée en DSC ( $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$  lors du 1<sup>er</sup> refroidissement) en fonction du temps de séjour à 100RPM

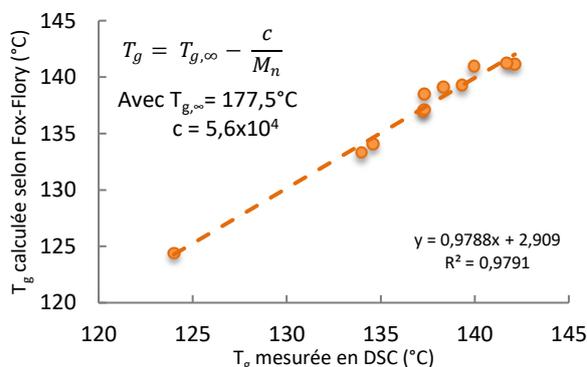


Figure II-39: Confrontation de la mesure DSC de la  $T_g$  et du calcul selon l'équation de Fox-Flory pour la lignine extrudée à 100RPM

De ce fait, en connaissant la masse molaire de la lignine ou en connaissant sa transition vitreuse, on peut affirmer que l'équation de Fox-Flory est plutôt précise si l'on reste dans un cadre de mesure identique (température d'extrusion de 175°C, vitesse des vis à 100RPM).

## ETUDE RHEOLOGIQUE

### II.3.1 Mesure cinétique de viscosité permanente

Comme nous l'avons précédemment vu, la viscosité estimée par mesure de  $\Delta P$  sur l'extrudeuse Minilab II ne semble pas présenter une évolution de viscosité majeure, cependant la masse molaire  $\eta$  est particulièrement sensible. Nous allons maintenant nous intéresser à des essais à taux de cisaillements contrôlés et réalisés sur un appareillage spécifique. Le rhéomètre de la marque Anton Paar, modèle MCR 301 (Figure II-40), est monté avec une géométrie plan / plan de 25mm. La gamme de couple minimale utilisée par l'appareil est de 0,1  $\mu\text{N.m}$  et maximum de 200 mN.m, avec une précision de 0,2  $\mu\text{N.m}$ . L'appareil est également équipé d'un capteur de force normale utilisable sur la gamme des  $\pm 50\text{N}$  avec une précision de 2,5% ( $\pm 0,03\text{N}$ ). Le domaine de température standard va de 25 à 400°C avec une précision de  $\pm 0,03^\circ\text{C}$  à  $0,06^\circ\text{C}$  selon la gamme de mesure.

Les études en régime permanent, où la viscosité est mesurée en fonction du taux de cisaillement [31,32], sont employées ici dans le but de simuler la contrainte continue de cisaillement générée par une vis d'extrudeuse. Le rhéomètre qui génère les contraintes engendre un mouvement laminaire de cisaillement simple. Lorsqu'on équipe l'appareillage d'une géométrie parallèle de 25mm, elle permet une gamme de mesure intégrant les taux de cisaillement de  $10^{-6}$  à  $10^3 \text{ s}^{-1}$  (Figure II-41) avec recoupement possible avec le domaine de mesure réalisé sur la mini-extrudeuse.



Figure II-40: Rhéomètre MCR 301

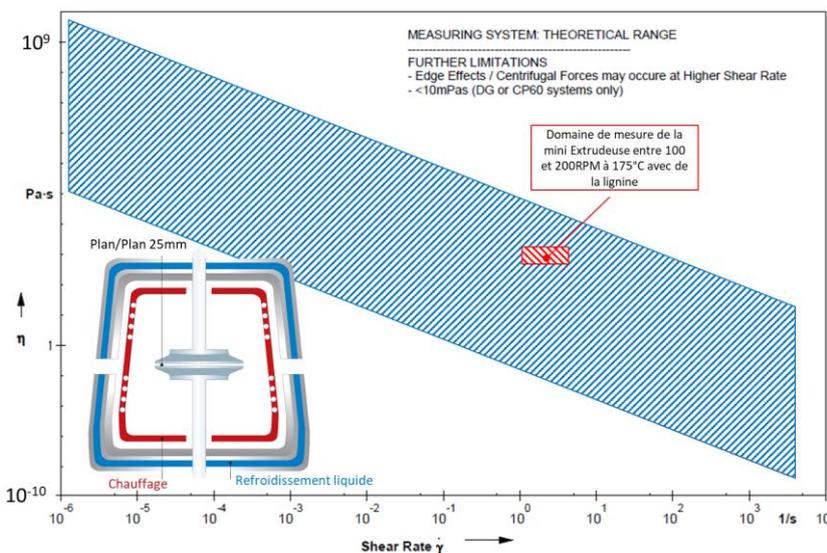


Figure II-41: Plage de mesure du rhéomètre avec une géométrie plan/plan de 25mm

Dans ce système, le disque inférieur est maintenu fixe alors que le disque supérieur tourne à une vitesse fixe de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  à une température de  $200^\circ\text{C}$ . Les domaines  $1,5$  à  $3,5 \text{ s}^{-1}$  à  $175^\circ\text{C}$  (condition d'essai sur la mini extrudeuse) ne peuvent être utilisés pour les deux raisons suivantes :

1. La première étant qu'à  $175^\circ\text{C}$  la lignine à l'état de poudre ne « fond » pas correctement, ce qui empêche la réalisation in situ de la pastille de mesure de 1mm d'épaisseur ;
2. La seconde est qu'imposer à la lignine à l'état fondu (ex. :  $200^\circ\text{C}$ ) un taux de cisaillement supérieur à  $1 \text{ s}^{-1}$  produit une éjection de la lignine hors des plateaux de mesures.

Le mouvement de rotation continu imposé à la lignine se manifeste comme une superposition de fines couches glissant les unes par rapport aux autres sans échange de matière. La résultante

physique de ce phénomène étant l'apparition d'une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Selon la surface étudiée (ici un diamètre de 25mm) on peut calculer la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ). La déformation engendrée par ce déplacement est appelée  $\gamma$  et sa dérivée par rapport au temps est appelée  $\dot{\gamma}$  (taux de cisaillement). La viscosité (Pa.s) est simplement le rapport de ces deux grandeurs (Équation II-10).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Avec } \tau = \left( \frac{2 \times M}{\pi \times r^3} \right) \quad \text{Et } \dot{\gamma} = \left( \frac{2\pi \times r}{h \times 60} \right) \times n$$

Équation II-10 : Calcul de la viscosité permanente sur le rhéomètre MCR301

Avec :

- $\eta$  : viscosité permanente en Pa.s ;
- $\tau$  : contrainte de cisaillement en Pa ;
- $\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement (gradient de vitesse) en  $s^{-1}$  ;
- $M$  : couple mesuré (N.m) ;
- $r$  : rayon du plateau parallèle (Ex. :  $12,5 \cdot 10^{-3}m$ ) ;
- $h$  : espacement entre les deux mors parallèles = épaisseur de la pastille (Ex. :  $1 \cdot 10^{-3}m$ ) ;
- $n$  : vitesse de rotation du plateau parallèle supérieur ( $min^{-1}$ ).

En utilisant la géométrie annoncée ci-dessus, à une température de 200°C sous air, pour 2 taux de cisaillement différents ( $0,01 s^{-1}$  et  $0,1 s^{-1}$ ), on obtient le rhéogramme suivant :

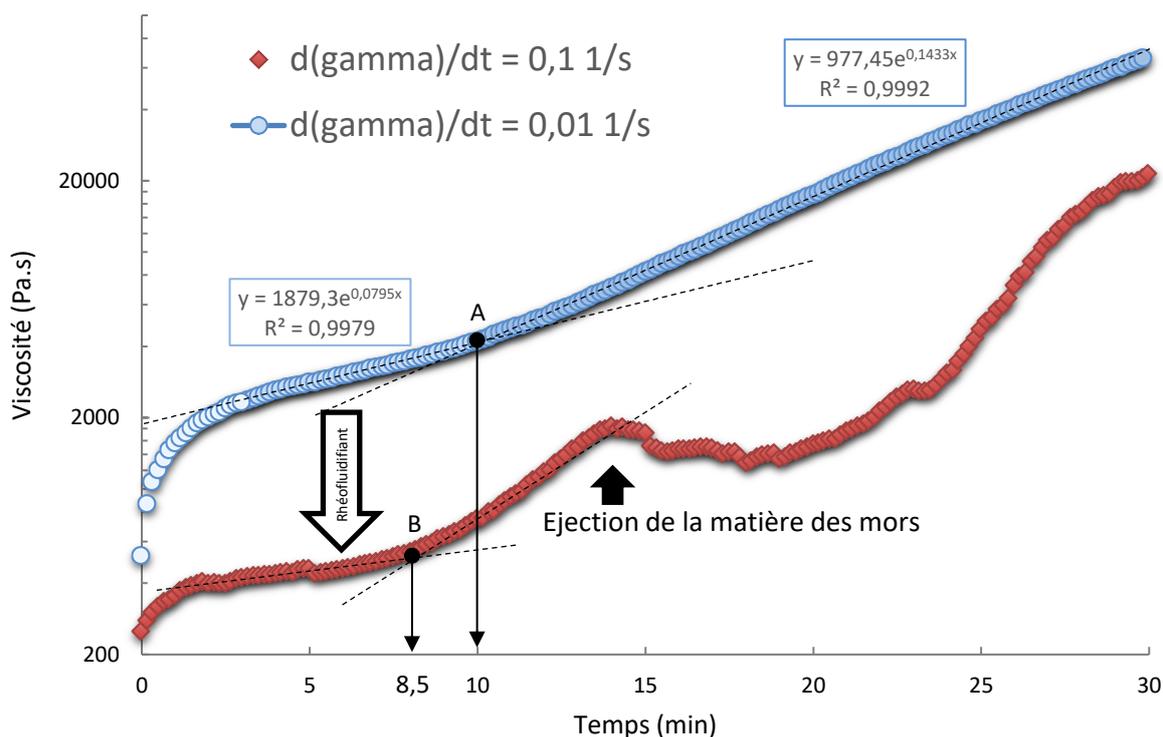


Figure II-42 : Mesure de la viscosité permanente de la lignine organosolv à 200°C durant 30min

La Figure II-42 nous montre bien l'influence du taux de cisaillement sur la mesure, car il montre le caractère rhéofluidifiant de la lignine puisque sa viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce phénomène n'avait pas été observé sur la rhéologie réalisée par extrusion car la différence de cisaillement était seulement d'un rapport de 2 contre 10 dans le cas présent. Par contre, la plus haute vitesse de cisaillement (courbe rouge à  $0,1s^{-1}$ ), montre un décroché (flèche noire) imputable à une éjection de la matière durant l'essai. De plus, il semblerait que la vitesse de

rotation joue un rôle sur la cinétique d'augmentation en viscosité. En effet, le point d'inflexion de l'essai à  $0,01s^{-1}$  (symbolisé par le point A) est situé à 10min alors que celui de l'essai à  $0,1s^{-1}$  (symbolisé par le point B) est situé à 8,5min. Néanmoins sur l'essai à faible taux ( $0,01s^{-1}$ ) on arrive aisément à distinguer 3 phases :

1. De 0 à 3min : mise en place de la lignine à l'état fondu grâce au mouvement de rotation (élimination des bulles d'air, alignement des molécules) ;
2. De 3 à 10min, une augmentation exponentielle ( $R^2=99\%$ ) de la viscosité de la lignine est observée avec un gain de viscosité total de 78% durant les 7 minutes ;
3. De 10 à 30 min un changement de pente avec une nouvelle accélération exponentielle de l'augmentation en viscosité avec une pente près de 7 fois plus élevée que la précédente. Sur ce segment de 20 minutes, l'augmentation de la viscosité atteint près de 1400%.

Ces mêmes évolutions sont également vérifiées en rhéologie sur de la lignine de peuplier via d'autres auteurs (Figure II-43) [33]. Les principales observations de l'étude citée sont, une diminution de la viscosité de la lignine avec la température (Figure II-43 de gauche) et une viscosité croissante pour différents grades de lignines (Figure II-43 de droite). Ces grades diffèrent de par leur  $T_g$  (et donc leur masse moléculaire).

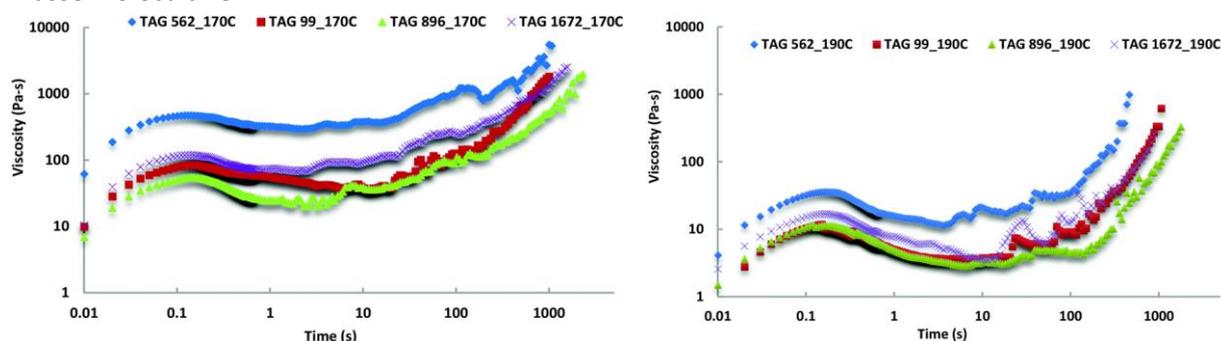


Figure II-43 : Evolution rhéologique à iso température (170°C à gauche et 190°C à droite) à  $10 \text{ rad s}^{-1}$  sous air de différentes lignines de peuplier ayant différents taux de S/G[33]

La  $T_g$  étant un paramètre proportionnel à la masse molaire, elle est également directement proportionnelle à la viscosité. Pour vérifier cela, des mesures de  $T_g$  par DSC des lignines précédemment analysées en rhéologie sont effectuées à partir de :

- Un temps d'exposition de 5min à 200°C correspondant au début de l'essai rhéologique ;
- Un temps d'exposition de 60min à 200°C correspondant à la fin de l'essai rhéologique.

Le profil de température utilisé est identique à celui présenté en début de chapitre, les résultats sont présentés dans les graphiques ci-après :

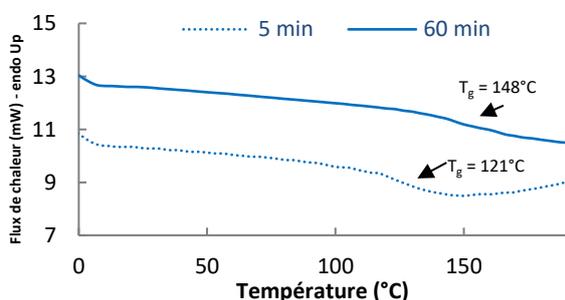


Figure II-44: Analyse DSC d'une lignine ayant subi un temps de séjour à 200°C de 5 et 60min sous air (DSC sous  $N_2$ ,  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 1<sup>er</sup> refroidissement)

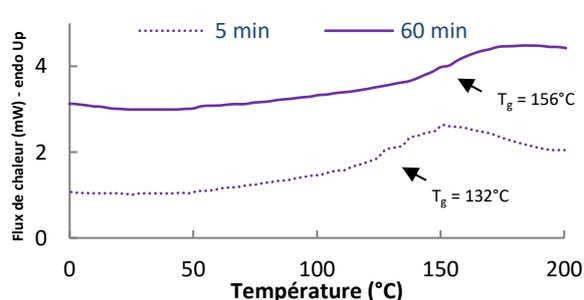


Figure II-45 : Analyse DSC d'une lignine ayant subi un temps de séjour à 200°C de 5 et 60min sous air (DSC sous  $N_2$ ,  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 2<sup>nd</sup> chauffe)

La Figure II-44, présentant les  $T_g$  lors du 1<sup>er</sup> refroidissement indique clairement que la lignine ayant subi une exposition prolongée de 60min présente une  $T_g$  plus élevée (+27°C) que celle exposée 5 min. Cette augmentation de  $T_g$  face à l'effet d'exposition à la température est également retrouvée lors de

la 2<sup>nde</sup> chauffe (Figure II-45) puisqu'on observe une hausse des valeurs pour les mêmes échantillons. La lignine ayant en plus subi un traitement thermique supplémentaire lors de la 2<sup>nde</sup> chauffe DSC (sous N<sub>2</sub>). Parmi les échantillons prélevés à 5 et 60min, un écart de T<sub>g</sub> de 24°C est encore observée. Ces informations complètent ce qui avait été observé en extrusion (évolution du couple) et confirme bien que l'augmentation de la viscosité de la lignine au cours du temps d'exposition à la température est corrélée à une augmentation de T<sub>g</sub> et donc de la masse molaire.

### II.3.2 Mesure de viscosité dynamique

Le rhéomètre MCR301 est également capable de travailler en dynamique, c'est-à-dire en générant des oscillations et non des rotations, ce qui permet de solliciter de façon différente la matière et d'en extraire des informations complémentaires. Ce type de mesure est appelé analyse mécanique dynamique (DMA) bien que l'essai se réalise sur échantillon fondu. Les mêmes géométries plan/plan de 25mm que précédemment sont utilisées. Les paramètres de l'essai sont les suivants :

- Une descente en température de 2°C.min<sup>-1</sup> sur le domaine de 200 à 90°C. Une fois la matière solidifiée à 90°C, une remontée à 250°C à la même vitesse est réalisée ;
- Un taux de déformation de 0,01% (domaine de déformation linéaire du matériau à 200°C qui est la température minimale requise avant réactions thermo-oxydantes ;
- Une fréquence constante au cours de l'essai de 1Hz (6,28rad s<sup>-1</sup>) ;
- Une force normale de 1N qui permet de maintenir le plateau supérieur en contact avec la matière lors de la dilatation du matériau ;
- Espacement entre mors de 1mm ;
- Mise en forme de la pastille d'essais à chaud (200°C) puis refroidissement jusqu'à 90°C.

Tout comme précédemment, les grandeurs rhéologiques sont calculées via les Équation II-10 en rappelant les équivalences entre vitesses angulaires et vitesse de rotation :

$$\omega = 2\pi \times n \text{ et } 1 \text{ rad} = \frac{360^\circ}{2\pi}$$

*Équation II-11 : Conversion entre vitesse angulaire et circulaire*

Avec :

- $n$  : vitesse circulaire du plateau parallèle supérieur (s<sup>-1</sup>) ;
- $\omega$  : vitesse angulaire du plateau parallèle supérieur (6,28rad s<sup>-1</sup>).

Il est important de rappeler qu'un matériau polymère répond à une déformation de façon complexe qui est la résultante d'un comportement élastique (solide idéal) et visqueux. C'est ce que l'on appelle la viscoélasticité et qui se décompose comme suit :

- Un domaine de viscoélasticité linéaire observable pour de faibles déformations ;
- Un domaine de viscoélasticité non-linéaire observable pour des déformations et contraintes importantes, les équations qui y sont associées sont en plus dépendantes de la contrainte.

Dans le cadre des mesures qui vont être présentées, on se restreint au domaine linéaire (soit un rapport constant entre viscosité et gradient de cisaillement) dans des plages de températures ou de fréquences pouvant être variables. Puisque la faible déformation ( $\gamma$ ) est appliquée sous une forme sinusoïdale, elle peut s'écrire selon l'Équation II-12[32]. La contrainte ( $\sigma$ ) qui s'applique à l'échantillon est alors donnée par l'Équation II-13 avec  $\delta$  l'angle de déphasage entre la déformation et la contrainte (solide élastique = 0° et liquide visqueux = 90°). Les modules dynamiques sont appelés G' (module de conservation) qui caractérise la rigidité (stockage d'énergie) et G'' (module de perte) qui caractérise la plasticité (dissipation d'énergie) du mélange. Ces deux composantes peuvent être déterminées sous la forme présentée dans l'Équation II-14 dont la résultante est appelée module complexe. La viscosité complexe est donc

calculée en fonction de l'équation précédente dans laquelle la fréquence angulaire intervient (Équation II-16).

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \sin(\omega t)$$

*Équation II-12 : Déformation sinusoïdale*      *Équation II-13 : Contrainte en fonction de la déformation angulaire*      *Équation II-14 : Détermination des modules de pertes et de conservation en fonction de la contrainte et de la déformation*

On peut simplifier l'Équation II-14 en utilisant la notation complexe telle que décrite dans l'Équation II-15. De plus, la viscosité complexe peut également être définie comme suit :

$$G^* = G' + iG'' \quad |\eta^*| = \frac{1}{\omega} |G^*| = \frac{1}{\omega} \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

*Équation II-15 : Module complexe en fonction de G' et G''*      *Équation II-16 : Calcul de la viscosité complexe*

Enfin, le rapport entre le G'' et le G' nous donne ce que l'on appelle le facteur d'amortissement ou de perte, couramment appelé tanδ (Équation II-17). Lorsqu'on utilise une faible fréquence de sollicitation (i.e. : proche de f = 1Hz), ce paramètre permet d'approcher la température de transition vitreuse du mélange lorsque celui-ci forme un pic dans le domaine attendu. La meilleure approximation par rapport à une mesure en DSC, étant de faire la moyenne entre la valeur de la température correspondant au pic du tanδ avec la valeur correspondant au pic du module de perte (G'') tel que décrit sur l'Équation II-17 à droite[34]. En effet, en DMA les différences entre le pic de la tanδ et le pic du G'' ou encore le début de la variation du G' peuvent donner des estimations de T<sub>g</sub> très larges et une moyenne de ces dernières permet une très bonne approche de la T<sub>g</sub> mesurée en DSC[35].

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad T_g^{DMA} = \frac{T^\circ(\text{pic}(\tan \delta)) + T^\circ(\text{Pic}(G''))}{2}$$

*Équation II-17 : Calcul du facteur d'amortissement tanδ et de son approximation vis-à-vis de la T<sub>g</sub>*

Les analyses dynamiques de la lignine organosolv de hêtre dans le domaine linéaire de déformation sont réalisées en deux temps. Une première mesure (Figure II-46) en refroidissement de 200 à 90°C qui aura permis la mise en forme de la pastille d'essais in situ et à chaud. En effet, la lignine étant un matériau extrêmement fragile à l'ambiante, la confection d'une pastille via thermocompression ou encore par injection n'est pas possible. Et enfin une mesure lors de la remontée en température de 90 à 250°C sous air (Figure II-47). Ce protocole peu conventionnel fait abstraction de la possible perte du domaine linéaire durant les changements de température. Néanmoins, elle a pour but de montrer d'éventuelles montées / perte en cohésion durant les essais. Ces changements de rigidité, prouveront l'effet de réticulation de notre lignine déjà observé sur la rhéologie permanente.

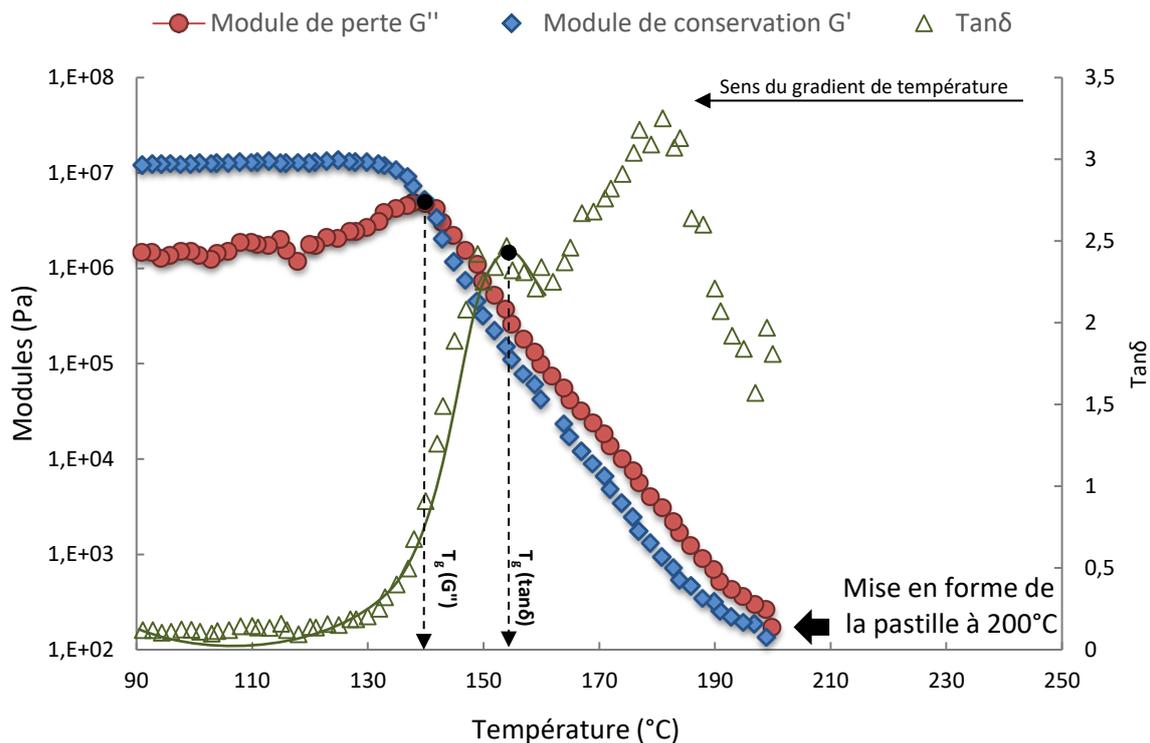


Figure II-46: Analyse thermomécanique de la lignine organosolv de 200 à 90°C ( $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à 1Hz sous air

La figure précédente (refroidissement de l'échantillon) nous permet déjà d'entrevoir un domaine caoutchoutique de 200 à 140°C, puis un plateau vitreux en deçà. Les  $T_g$  peuvent être définies tel que présenté sur la Figure II-46 en fonction des pics de  $G''$  et de  $\tan\delta$ , elles sont respectivement de 140 et 154°C. La  $T_g$  globale déterminée par DMA serait la moyenne arithmétique de ces valeurs (Équation II-17) qui vaut alors 147°C. Il est notable de constater que le  $\tan\delta$  au-delà de la  $T_g$  semble s'étendre sur une plus large portion, probablement due aux différentes populations de masse moléculaire de lignines existante au sein du même échantillon (Figure II-3).

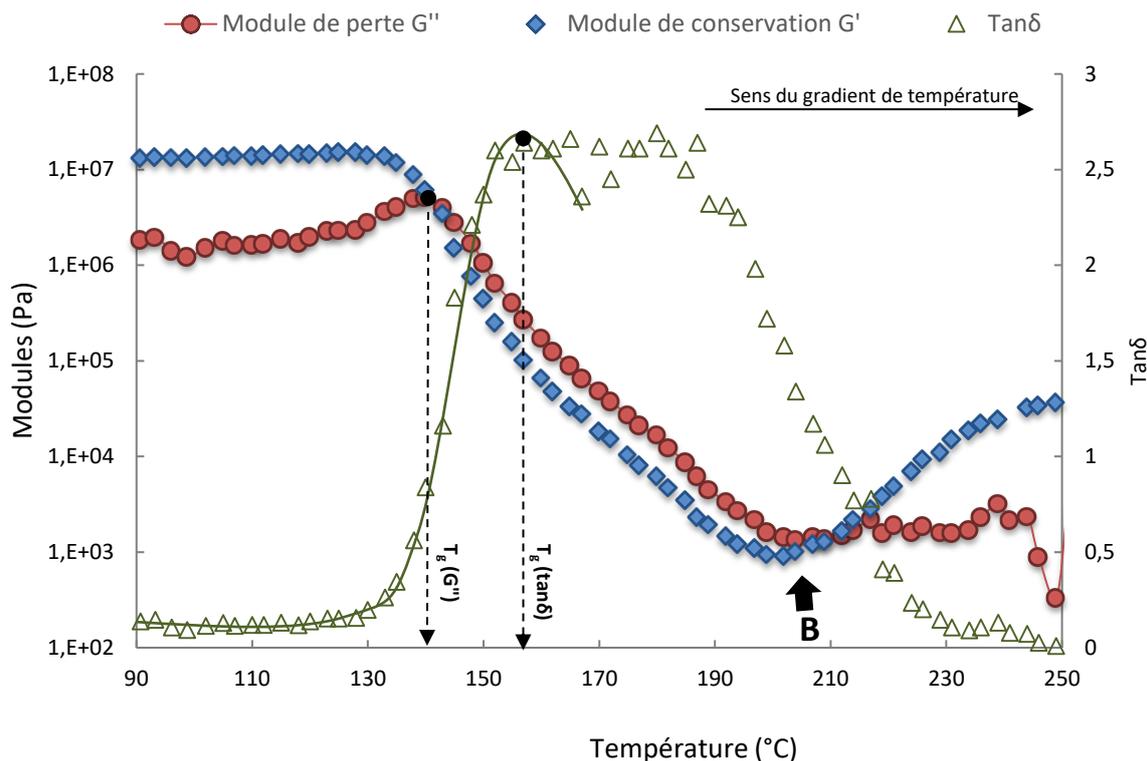


Figure II-47 : Analyse thermomécanique de la lignine organosolv de 90 à 250°C (2°C.min<sup>-1</sup>) à 1Hz sous air

La Figure II-47, (chauffe de l'échantillon) nous renseigne sur plusieurs points importants :

- Le module de conservation nous montre que la lignine vierge est un produit rigide jusqu'à 140°C environ (T<sub>g</sub> du pic de G''), au-delà de cette température, le module de perte passe au-dessus, ce qui traduit un comportement visqueux voir liquide de la matière ;
- A partir de 200°C (point B), le module de conservation (qui traduit la rigidité), augmente de nouveau laissant supposer un effet de réticulation. Comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation de la masse molaire de la lignine (et donc de la T<sub>g</sub>) avec le temps d'exposition à température fixe, laisse prévoir un phénomène de réticulation (lié à l'augmentation de la masse molaire mais pas que). Dans ce cas présent, ce n'est pas le temps qui est le facteur principal mais l'augmentation de température. Non seulement la lignine commence à se dégrader à partir de 200°C mais elle commence aussi à se modifier pour devenir rigide (infusible). Cette propriété sera exploitée par la suite car elle permettra notamment de rendre infusible (de stabiliser dimensionnellement) une fibre blanche de lignine avant carbonisation ;
- Le facteur de perte (en vert), bien que n'ayant pas l'aspect d'une courbe gaussienne avec un pic distinct, permet d'estimer une T<sub>α</sub> d'environ 155°C. On peut alors évaluer une T<sub>g</sub><sup>DMA</sup> = 147°C ce qui reste cohérent avec les mesures réalisées en DSC avec T<sub>g</sub><sup>DSC</sup> = 148 à 156°C (Figure II-44 et Figure II-45) pour des lignines exposées à des couples temps/température comparables.

Le précurseur de la FC exPAN (plus précisément un terpolymère fusible d'acrylonitrile (AN) / comonomer d'acrylonitrile (MA) / acryloyl benzophénone (ABP)) possède lui aussi cette capacité de réticulation. Des mesures en viscosité permanente à 200, 220 et 240°C mettent en évidence un effet important de la température et du temps sur la rhéologie de ce terpolymère [36]. Les courbes présentées ci-après montrent l'analogie entre une lignine et un copolymère acrylique vis-à-vis de l'effet de la température.

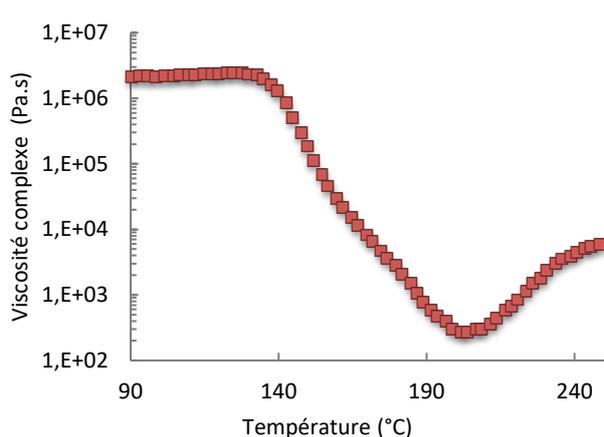


Figure II-48: Viscosité complexe de la lignine organosolv de 90 à 250°C (2°C.min<sup>-1</sup>) à 6,28 rad s<sup>-1</sup> sous air ( $\epsilon = 0,01\%$ )

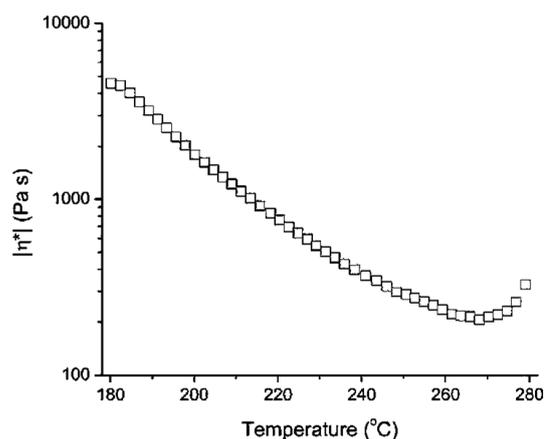


Figure II-49: Viscosité complexe d'un copolymère d' AN/MA de 180 à 280°C (2° C min<sup>-1</sup>) à 10 rad s<sup>-1</sup> sous air ( $\epsilon = 2\%$ )[36]

La viscosité complexe (Figure II-48) est ici calculée selon les mesures de  $G'$  et  $G''$  de la Figure II-47 afin de pouvoir directement la comparer avec des valeurs extraites de la littérature (Figure II-49). Les comportements des matériaux sont relativement proches excepté que la lignine réagit plus tôt (i.e. : 200°C) alors que le terpolymère acrylique ne commence à réagir que vers 270°C.

## BILAN ET PROBLEMATIQUES

Comme nous venons de le démontrer, la lignine de feuillu (hêtre) peut être transformée par voie fondue à des températures se situant entre 175 et 200°C par extrusion. Ce matériau est relativement sensible au phénomène d'oxydation par l'air en température ; ce qui se traduit par une évolution de ses propriétés physico-chimiques. Outre le fait qu'une exposition prolongée en température (ex. : 175°C) lui confère une augmentation de sa masse moléculaire ainsi que de la température de transition vitreuse, il n'en reste pas moins un polymère amorphe aux caractères légèrement rhéofluidifiant et thermo-fluidifiante jusqu'à 200°C. Au-delà de cette température, des phénomènes d'auto réticulation et de thermo-oxydation commencent à se produire. Bien que cette substance ait la capacité de produire des extrudats filiformes pouvant atteindre facilement la taille d'un cheveu, ces derniers restent, hélas, très cassants et inaptes à la manutention (bobinage, débobinage, étirement...). Ce défaut reste un verrou technologique important pour une application précurseur de FC. Une des solutions consiste en l'apport d'un agent plastifiant lui conférant plus de flexibilité mais ne devant pas sacrifier d'autres propriétés indispensables tels le rendement de carbonisation ou encore la capacité de thermo-oxydation. Le chapitre suivant axé sur cette problématique tente d'évaluer la capacité de certains polymères en association avec la lignine afin d'en améliorer certaines propriétés.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] P. Schulze, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, M. Leschinsky, G. Unkelbach, Advanced process for precipitation of lignin from ethanol organosolv spent liquors, *Bioresour. Technol.* 199 (2016) 128–134. doi:10.1016/j.biortech.2015.09.040.
- [2] J. Guetsch, M. Leschinsky, H. Sixta, Process for Improved Processibility of Hydrothermolysates of Lignocellulosic Material, WO2011150436 (A1), 2011. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20111208&DB=EPO DOC&locale=fr\\_EP&CC=WO&NR=2011150436A1&KC=A1&ND=4](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20111208&DB=EPO DOC&locale=fr_EP&CC=WO&NR=2011150436A1&KC=A1&ND=4) (accessed June 17, 2017).
- [3] S. Laure, M. Leschinsky, M. Fröhling, F. Schultmann, G. Unkelbach, Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant, *Cellul Chem Technol.* 48 (2014) 793–798.
- [4] Fredrik Aldaeus, Lignin content determination in lignin samples, (2011).
- [5] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M.T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 8164–8215. doi:10.1002/anie.201510351.
- [6] B. El Khaldi-Hansen, M. Schulze, B. Kamm, Qualitative and Quantitative Analysis of Lignins from Different Sources and Isolation Methods for an Application as a Biobased Chemical Resource and Polymeric Material, in: S. Vaz (Ed.), *Anal. Tech. Methods Biomass*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 15–44. doi:10.1007/978-3-319-41414-0\_2.
- [7] Y. Li, D. Cui, Y. Tong, L. Xu, Study on structure and thermal stability properties of lignin during thermostabilization and carbonization, *Int. J. Biol. Macromol.* 62 (2013) 663–669. doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.09.040.
- [8] M. Zhang, F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, D.E. Raynie, Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 98 (2012) 65–71. doi:10.1016/j.jaap.2012.05.009.
- [9] H. Mainka, L. Hilfert, S. Busse, F. Edelmann, E. Haak, A.S. Herrmann, Characterization of the major reactions during conversion of lignin to carbon fiber, *J. Mater. Res. Technol.* 4 (2015) 377–391. doi:10.1016/j.jmrt.2015.04.005.
- [10] J. Drbohlav, W.T.K. Stevenson, The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: The oxidative stabilization process, *Carbon.* 33 (1995) 693–711. doi:10.1016/0008-6223(95)00011-2.
- [11] T. Matsumoto, I. Mochida, A structural study on oxidative stabilization of mesophase pitch fibers derived from coaltar, *Carbon.* 30 (1992) 1041–1046.
- [12] Nathanael Guigo, Alice Mija, Luc Vincent, Nicolas Sbirrazzuoli, Phénomène de relaxation de la lignine isolée mesurée par TOPEM®, (2012) 13.
- [13] T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Hatakeyama, Determination of bound water content in polymers by DTA, DSC and TG, *Thermochim. Acta.* 123 (1988) 153–161.
- [14] T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *Thermal properties of green polymers and biocomposites*, Springer Science & Business Media, 2006.

- [15] J. Vera-Sorroche, A. Kelly, E. Brown, P. Coates, N. Karnachi, E. Harkin-Jones, K. Li, J. Deng, Thermal optimisation of polymer extrusion using in-process monitoring techniques, *Appl. Therm. Eng.* 53 (2013) 405–413. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.04.013.
- [16] R.B. Prime, H.E. Bair, S. Vyazovkin, P.K. Gallagher, A. Riga, Thermogravimetric Analysis (TGA), in: J.D. Menczel, R.B. Prime (Eds.), *Therm. Anal. Polym.*, John Wiley & Sons, Inc., 2009: pp. 241–317. doi:10.1002/9780470423837.ch3.
- [17] T. Mani, P. Murugan, N. Mahinpey, Determination of distributed activation energy model kinetic parameters using simulated annealing optimization method for nonisothermal pyrolysis of lignin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2008) 1464–1467.
- [18] P. Murugan, N. Mahinpey, K.E. Johnson, M. Wilson, Kinetics of the Pyrolysis of Lignin Using Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry Methods, *Energy Fuels.* 22 (2008) 2720–2724. doi:10.1021/ef700730u.
- [19] J.C. Domínguez, M. Oliet, M.V. Alonso, M.A. Gilarranz, F. Rodríguez, Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus*, *Ind. Crops Prod.* 27 (2008) 150–156. doi:10.1016/j.indcrop.2007.07.006.
- [20] C.L. Pasquali, H. Herrera, Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues, *Thermochim. Acta.* 293 (1997) 39–46.
- [21] C. Wang, J. Wang, C. Yu, B. Wu, Y. Wang, W. Li, A novel method for the determination of steady-state torque of polymer melts by HAAKE MiniLab, *Polym. Test.* 33 (2014) 138–144. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.12.001.
- [22] E. Chabrat, A. Rouilly, P. Evon, A. Longieras, L. Rigal, Relevance of lab-scale conical twin-screw extruder for thermoplastic STARCH/PLA blends rheology study, (2010). <http://oatao.univ-toulouse.fr/10596/> (accessed July 3, 2017).
- [23] M. Yousfi, S. Alix, M. Lebeau, J. Soulestin, M.-F. Lacrampe, P. Krawczak, Evaluation of rheological properties of non-Newtonian fluids in micro rheology compounder: Experimental procedures for a reliable polymer melt viscosity measurement, *Polym. Test.* 40 (2014) 207–217. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.09.010.
- [24] Y. Son, Determination of shear viscosity and shear rate from pressure drop and flow rate relationship in a rectangular channel, *Polymer.* 48 (2007) 632–637. doi:10.1016/j.polymer.2006.11.048.
- [25] F.N. Cogswell, *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice*, Elsevier, 1981.
- [26] J.A. Covas, J.M. Nóbrega, J.M. Maia, Rheological measurements along an extruder with an on-line capillary rheometer, *Polym. Test.* 19 (2000) 165–176.
- [27] O. Ringena, S. Lebioda, R. Lehnen, B. Saake, Size-exclusion chromatography of technical lignins in dimethyl sulfoxide/water and dimethylacetamide, *J. Chromatogr. A.* 1102 (2006) 154–163. doi:10.1016/j.chroma.2005.10.037.
- [28] T.G. Fox, P.J. Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581–591. doi:10.1063/1.1699711.

- [29] G.W. Schmidl, Molecular weight characterization and rheology of lignins for carbon fibers, Gainesville, FL, 1992. <http://archive.org/details/molecularweightc00schm> (accessed July 4, 2017).
- [30] T. Hatakeyama, M. Serizawa, Glass Transition of Oligostyrene with Different End Groups, *Polym. J.* 14 (1982) 51–57. doi:10.1295/polymj.14.51.
- [31] J.D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3d ed, New York: Wiley, 1980. <http://trove.nla.gov.au/version/45433051> (accessed July 7, 2017).
- [32] C.W. Macosko, R.G. Larson, K. (Firm), *Rheology : principles, measurements, and applications*, New York : VCH, 1994. <http://trove.nla.gov.au/version/46588992> (accessed July 7, 2017).
- [33] Q. Sun, R. Khunsupat, K. Akato, J. Tao, N. Labbé, N.C. Gallego, J.J. Bozell, T.G. Rials, G.A. Tuskan, T.J. Tschaplinski, A.K. Naskar, Y. Pu, A.J. Ragauskas, A study of poplar organosolv lignin after melt rheology treatment as carbon fiber precursors, *Green Chem.* 18 (2016) 5015–5024. doi:10.1039/C6GC00977H.
- [34] P.J. Achorn, R.G. Ferrillo, Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and cross-linked acrylic polyurethane films, *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 2033–2043. doi:10.1002/app.1994.070541305.
- [35] Dr. Rudolf Riesen,, Dr. Jürgen Schawe, *La température de transition vitreuse mesurée par différentes techniques TA, partie 2: détermination des températures de transition vitreuse*, 2003.
- [36] M.J. Bortner, V. Bhanu, J.E. McGrath, D.G. Baird, Shear rheological properties of acrylic copolymers and terpolymers suitable for potentially melt processable carbon fiber precursors, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 2856–2865. doi:10.1002/app.20833.

Table des matières

<b>III. Etude préliminaire des mélanges lignine et polyamides.....</b>	<b>105</b>
<b>Préparations des mélanges .....</b>	<b>105</b>
III.1.1 Choix des matériaux .....	105
III.1.2 Plan de formulation .....	106
III.1.3 Conditions d'essais.....	106
<b>Résultats .....</b>	<b>106</b>
III.2.1 Etude thermique des mélanges par calorimétrie différentielle.....	106
Les mélanges Lignine / PA 11.....	106
Les mélanges Lignine / PA 12.....	108
Les mélanges Lignine / PEBA.....	109
III.2.2 Etude thermique des mélanges par thermogravimétrie .....	110
Les mélanges Lignine / PA 11.....	110
Les mélanges Lignine / PA 12.....	111
Les mélanges Lignine / PEBA.....	112
III.2.3 Etat de dispersion des mélanges par microscopie électronique .....	113
Les mélanges Lignine / PA 11.....	113
Les mélanges Lignine / PA 12.....	114
Les mélanges Lignine / PEBA.....	115
<b>Bilan et problématiques.....</b>	<b>115</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>117</b>

### III. ÉTUDE PRELIMINAIRE DES MELANGES LIGNINE ET POLYAMIDES

#### PREPARATIONS DES MELANGES

##### III.1.1 Choix des matériaux

Comme nous venons de le voir, la lignine est un candidat intéressant pour la réalisation d'une fibre de carbone par voie fondu :

- Elle peut se transformer entre 175 et 200°C par extrusion ;
- Elle est peu sensible à l'humidité résiduelle ;
- Elle commence à se dégrader vers 200°C ;
- Elle est réactive au couple temps/température car
  - Sa  $T_g$  et sa masse molaire augmentent avec le temps d'exposition (grandeurs physiques influencées par les paramètres d'extrusion via le temps de séjours en extrusion) ;
  - Sa viscosité évolue selon le taux de cisaillement mais aussi la température (paramètres influençant l'extrusion/filage ainsi que les paramètres de stabilisation avant carbonisation).

Néanmoins, la lignine une fois fondue puis mise en forme est un produit extrêmement fragile et cassant, qu'elle soit sous forme de fibre de faible diamètre (100 à 20 $\mu$ m) ou sous forme d'éprouvette d'essais normalisée (traction, flexion ...). Il convient alors d'associer à ce polymère naturel un agent compatible, au mieux miscible (plastifiant), qui lui permette de gagner en résistance mécanique mais surtout en flexibilité lors des étapes de manutention (0 – 50°C). Pour cela, l'étude bibliographique nous a rapporté de nombreuses possibilités quant à l'utilisation de polymères permettant d'améliorer ces propriétés. Les plus connues étant la plastification de la lignine avec des PEO, PLA et différents polyoléfines. Les différents essais réalisés au cours de ce travail avec ces plastifiants sont reportés en Annexe. Ce chapitre se concentre sur l'utilisation d'agent plastifiant de la lignine, non traité dans la littérature dédiée à la FC, à base de polyamide. Les principales grandeurs thermiques et rhéologiques de ces additifs potentiels sont présentées dans le tableau suivant :

Nature	Grade	Type et particularité	MFI (g.10 min <sup>-1</sup> ) avec 2,16 kg	T <sub>f</sub> (°C) DSC @ 10°C.min <sup>-1</sup>	T <sub>g</sub> (°C) DSC @ 10°C.min <sup>-1</sup>	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) à 20°C
PEBA	MV 1074 SP 01	Copolymère à bloc Semi-cristallin (TPE)	27 <sup>±4</sup> @ 190°C	7 et 157	-56	1,080
PA 11	RILSAN BMNO TLD	Polymère semi-cristallin 100% biosourcé	18 <sup>±1</sup> @200°C 42 <sup>±6</sup> @ 235°C	189	57	1,034
PA 12	RILSAN AMNO TLD	Polymère semi-cristallin	46 <sup>±3</sup> @ 235°C	180	50	1,010

Tableau III-1 : Liste des polymères utilisés en alliage avec la lignine organosolv

On peut constater que la totalité des polymères utilisés dans le Tableau III-1 sont des semi-cristallins et non des amorphes comme peut l'être la lignine. De plus, tous les polymères choisis sont transformables dans le domaine de température compatible avec la lignine (i.e. : < 200°C).

### III.1.2 Plan de formulation

Les alliages envisagés avec ces matériaux sont présentés dans le tableau suivant :

Référence	Lignine Organosolv	PA11	PA12	PEBA
LIG/15PA11	85%	15%		
LIG/30PA11	70%	30%		
LIG/15PA12	85%		15%	
LIG/30PA12	70%		30%	
LIG/20PEBA	80%			20%
LIG/25PEBA	75%			25%

Tableau III-2: Identification des formulations exprimées en %<sub>m</sub>

Le Tableau III-2 présente les ratios de chacun des constituants avec pour points communs un taux de lignine de 85 et 70%<sub>m</sub> excepté pour les mélanges base PEBA légèrement différents (i.e. : 80 et 75%<sub>m</sub> de lignine). Les taux des alliages choisis sont tels qu'ils n'impacteront que peu le coût du précurseur. La notation des références indique le type d'association utilisée par exemple (LIG pour lignine et PA 11 pour polyamide 11) avec l'indication du pourcentage massique d'additif, soit pour la référence **LIG/30PA11**, un alliage base **LIGN**ine incluant **30%**<sub>m</sub> de **PolyAmide 11**.

### III.1.3 Conditions d'essais

Les mélanges présentés dans le Tableau III-2 ont été préparés sur la mini extrudeuse avec un temps de séjour de 5 min permettant une homogénéisation idéale sans risque de faire réagir la lignine avec la température. La vitesse de vis a été fixée à 100 RPM, et des lots de 7 à 10 grammes de matière ont été préparés à la température de 175°C pour la base PEBA et 200°C pour les bases PA11 et PA12. Les extrudats en résultant sous forme de filament de 1mm de diamètre seront les principales éprouvettes des analyses suivantes.

## RESULTATS

### III.2.1 Etude thermique des mélanges par calorimétrie différentielle

La calorimétrie différentielle (DSC) est un bon moyen permettant de prédire la compatibilité et plus spécifiquement la miscibilité d'un mélange[1–3]. En effet, dans le cas d'un mélange miscible, la transition vitreuse de chacun des constituants est la résultante d'une loi de mélange qui évolue en fonction du ratio de ces derniers ne produisant qu'une seule T<sub>g</sub>. Dans le cas contraire, deux T<sub>g</sub> distinctes sont identifiables, le mélange présente alors une séparation de phase évidente. Il existe aussi d'autre cas de figure où la miscibilité n'est pas identifiée dans les phases amorphes mais plutôt cristalline. Cela se manifeste en général par une dépression de la température de fusion, par exemple la diminution de la T<sub>f</sub> du polyamide lors de l'ajout croissant de lignine. Il arrive souvent que cette miscibilité reste partielle car un certain degré de saturation est observé avec la stabilisation de cette dépression.

### Les mélanges Lignine / PA 11

Les polyamides sont des polymères assez peu plébiscités en alliage avec de la lignine et encore moins pour la confection de précurseurs de fibre de carbone. La raison est simplement économique car avec des prix oscillants entre 12 et 30€ kg<sup>-1</sup>, ces matériaux sont à usages essentiellement techniques contrairement au PLA avec ses 2-3€ kg<sup>-1</sup> ou encore avec le PEO qui peut varier entre 8 et 12€ kg<sup>-1</sup>. Néanmoins, il peut être intéressant d'évaluer l'aptitude de cette classe de polymère (généralement hydrophile) en combinaison avec de la lignine. Un des indices suggérant une bonne compatibilité, est le paramètre de solubilité du PA 11 ( $\delta=21,9$  (J.cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>[4]) qui est très proche de celui de la lignine organosolv ( $\delta=19,03$  (J.cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>[5]). Le premier alliage est réalisé avec un grade de polyamide 11

(polyundécaneamide) entièrement biosourcé avec de l'huile de ricin ce qui en fait un alliage binaire avec la lignine 100% d'origine renouvelable.

Les analyses DSC des mélanges LIG/15PA11 et LIG/30PA11 sont présentées dans la figure suivante :

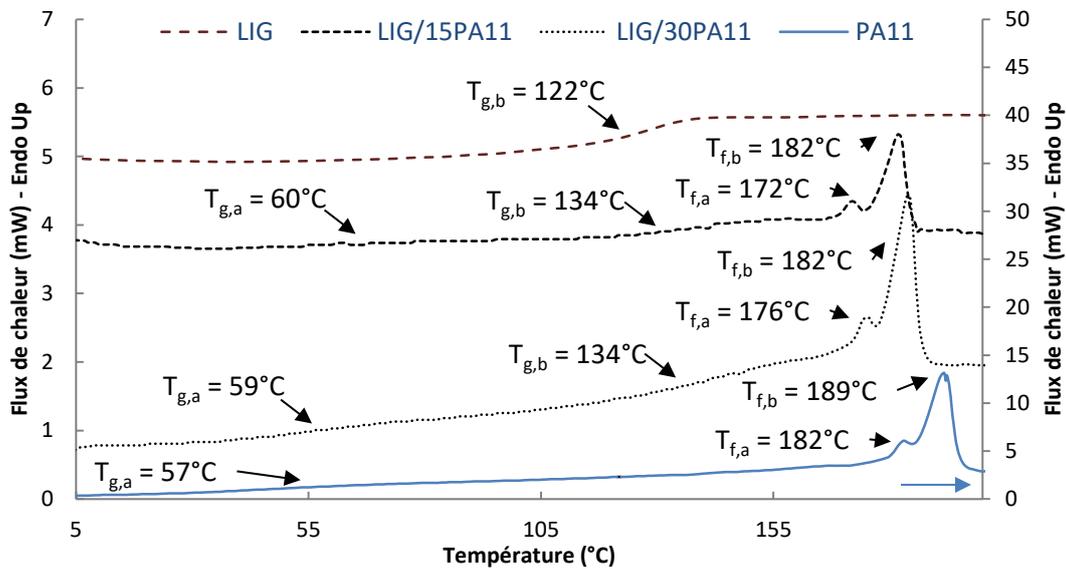


Figure III-1: DSC des mélanges lignine et PA 11 (2<sup>nd</sup> chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>)

La Figure III-1 permet de définir pour le PA 11 vierge une  $T_{g,a}$  aux alentours de 55°C et un double pic endothermique qui provient du polymorphisme dû aux différentes populations cristallines présentes dans le polymère (phase  $\alpha$  et smectique  $\delta'$ ) [6] lorsqu'il est chauffé à 10°C.min<sup>-1</sup> lors de son 2<sup>nd</sup> cycle de chauffage :

- $T_{f,b}^{PA11} = 189^\circ\text{C}$  qui correspond à la réelle température de fusion du polymère augmentant sensiblement avec la vitesse d'analyse en DSC (coexistence des phases  $\alpha$  et  $\delta'$  indiscernable) ;
- $T_{f,a}^{PA11} = 182^\circ\text{C}$  qui tend à rejoindre la température de fusion principale ( $T_{f,b}^{PA11}$ ) lorsque la vitesse de l'essai ou la pression environnante augmente et selon le type de recuit subi, elle est essentiellement composée d'une partie de la phase  $\alpha$  [7–9].

Il est important de souligner que le PA 11 se transforme dans une gamme de température tout juste compatible avec celle de la lignine. En effet, la totalité des cristallites de PA 11 fondent un peu avant 200°C, qui est la température limite d'extrusion de la lignine avant dégradation majeure. Par ailleurs, la figure précédente montre la présence d'une double  $T_g$  dans les mélanges laissant présager une non miscibilité des deux constituants. Par contre, une modification de la  $T_{f,b}$  est observée dans les mélanges ce qui laisse présager une certaine miscibilité de la lignine dans la phase cristalline du PA11. Enfin, l'enthalpie d'un polyamide 11 complètement cristallin évalué à  $\Delta H_0 = 189,05 \text{ J g}^{-1}$  permet de calculer la cristallinité du PA 11 selon l'Équation III-1. On trouve alors  $\chi_{\alpha,\delta'}^{PA11} = 26^{\pm 5}\%$  avec un écart type particulièrement large. En mélange, ce taux vaut  $\chi_{\alpha,\delta'}^{LIG/15PA11} = 26^{\pm 4}\%$  et  $\chi_{\alpha,\delta'}^{LIG/30PA11} = 29^{\pm 6}\%$  avec peu d'effet notable de la lignine sur la cristallinité.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{(1 - w_l)\Delta H_0}$$

Avec :

- $\chi_c$  : le taux de cristallinité (%) ;
- $w_l$  : la fraction massique de lignine utilisée dans le mélange ;
- $\Delta H_0$  : l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin ;
- $\Delta H_f$  : l'enthalpie de fusion mesurée sur le mélange ( $J.g^{-1}$ ) [10].

*Équation III-1: Calcul du taux de cristallinité d'un alliage polymère amorphe / semi-cristallin*

Par ailleurs, dans un brevet dans lequel est utilisée une matrice polyamide 6.6 avec de la lignine organosolv, il est spécifié que la lignine agit comme un anti-plastifiant du polyamide. Selon l'auteur, les fonctions hydroxyles de la lignine (phénol, alcool...) se substitueraient partiellement aux interactions préexistantes entre les groupements carboxylamide du PA pour constituer un réseau de liaisons hydrogène plus stable que le précédent. Ce réseau aurait la propriété de rigidifier la phase amorphe du PA (ce qui est constaté dans les expériences LIG/PA 11). Cependant, le document fait plutôt état du gain apporté sur la limitation de reprise en humidité par un faible ajout de lignine (4%<sub>m</sub>) [11] qui n'est pas évalué dans notre étude.

### Les mélanges Lignine / PA 12

Le polyamide 12 (polylauro lactam), qui possède des propriétés mécaniques et thermiques relativement proches de celles du PA 11, est un matériau pétrosourcé largement utilisé dans le panel des polymères techniques. Son paramètre de solubilité étant de  $\delta=20,8$  ( $J.cm^{-3}$ )<sup>1/2</sup>[12], il est également un bon candidat pour un mélange avec la lignine. Les thermogrammes associés aux essais de mélanges avec la lignine sont montrés dans la figure ci-après :

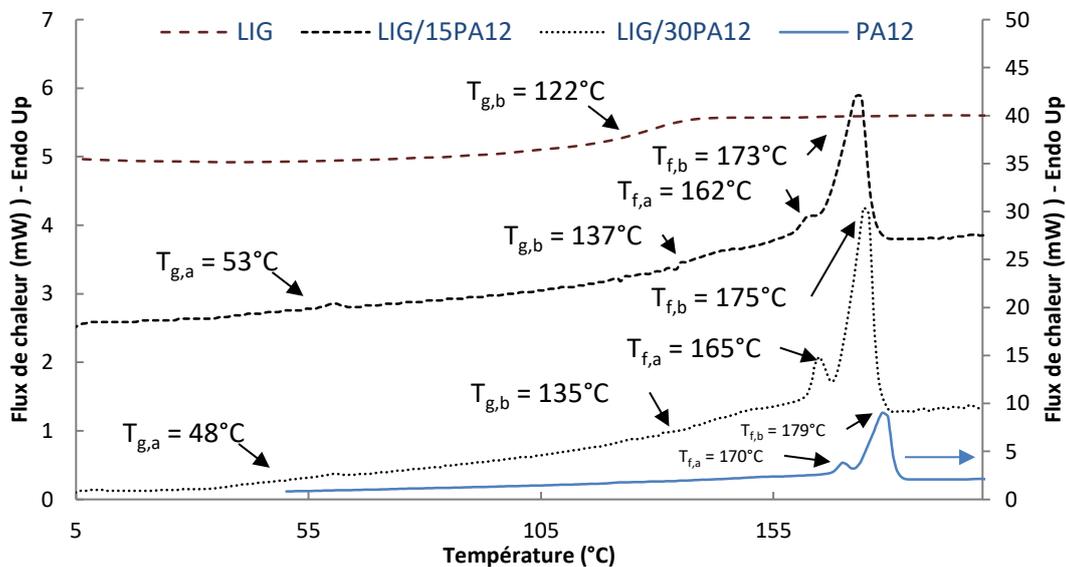


Figure III-2: DSC des mélanges lignine et PA 12 (2<sup>nd</sup> chauffe à  $10^{\circ}C.min^{-1}$  sous  $N_2$ )

La  $T_{g,a}$  du polyamide 12 vierge (non représentée sur la Figure III-2) vaut  $50^{\circ}C$  à la vitesse de  $10^{\circ}C.min^{-1}$  avec également la présence d'un double pic endothermique :

- $T_{f,b}^{PA12} = 179^{\circ}C$ , qui est relative aux cristallites de la conformation  $\gamma$  qui correspond à la réelle température de fusion du polymère. La température liée à cette phase étant insensible à la vitesse d'analyse DSC [13–15];
- $T_{f,a}^{PA12} = 170^{\circ}C$ , qui est relative aux cristallites de la conformation  $\gamma'$ , donc attribué à la présence d'une double population cristalline dans l'échantillon [16]. Cette température  $T_{f,a}^{PA12}$  est translatée vers la  $T_{f,b}$  lorsqu'un recuit est effectué.

L'enthalpie d'un polyamide 12 complètement cristallin est évalué à  $\Delta H_0 = 209,34 \text{ J g}^{-1}$  [16]. Il en découle une cristallinité (phase  $\gamma + \gamma'$ ) de  $\chi_{\gamma,\gamma'}^{PA12} = 19,3^{\pm 0,5}\%$ . Sur le PA 12, il semblerait exister un effet nucléant lorsque la lignine est ajoutée à faible dose puisque  $\chi_{\gamma,\gamma'}^{LIG/15PA12} = 28^{\pm 2}\%$  et  $\chi_{\gamma,\gamma'}^{LIG/30PA12} = 22^{\pm 1}\%$ . Enfin, bien que deux  $T_g$  soient apparentes dans les mélanges et représentatives de chacune des espèces présentes, la diminution de la  $T_{f,b}$  vers les basses températures lors des mélanges laisse supposer une certaine miscibilité dans la phase cristalline.

### Les mélanges Lignine / PEBA

Enfin, une dernière espèce de copolymère à bloc (polyamide et polyéther) a été testée pour les raisons suivantes :

- La miscibilité prouvée des polyéthers avec la lignine en toute proportion ;
- Les paramètres de solubilité des blocs PA12 ( $\delta=20,8 \text{ (J.cm}^{-3})^{1/2}$ ) et PEO ( $\delta=20,2 \text{ (J.cm}^{-3})^{1/2}$ ) [17] ;
- La compatibilité partielle des polyamides (11 et 12) avec la lignine.

Le grade de PEBA utilisé est constitué de 55%<sub>m</sub> de bloc souple PEO et 45%<sub>m</sub> de bloc rigide PA 12 [18].

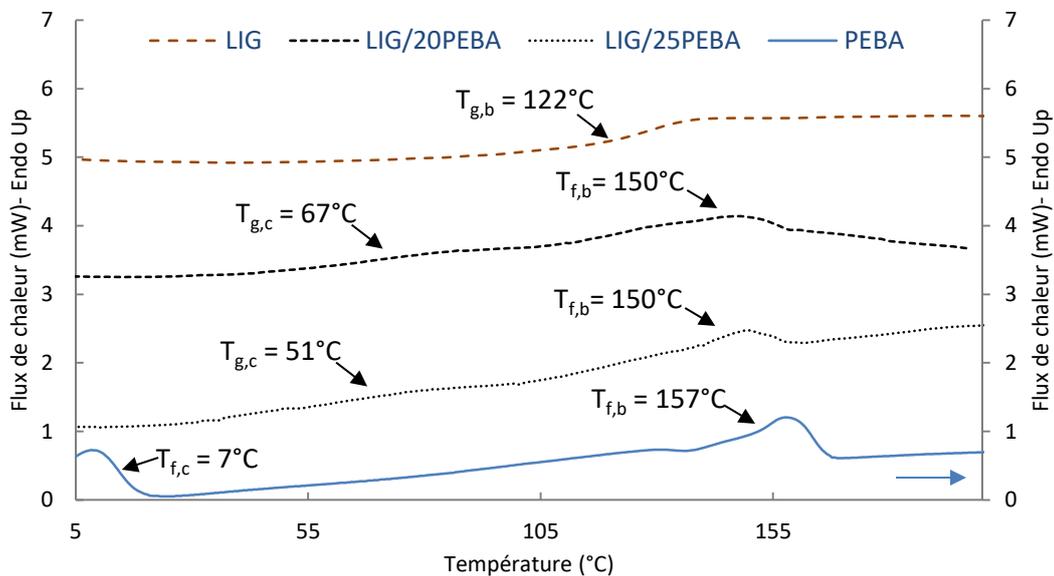


Figure III-3: DSC des mélanges lignine et PEBA (2<sup>nd</sup> chauffe à  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$ )

Le PEBA vierge possède une  $T_{ga}$  à très basse température à  $-56^\circ\text{C}$  non représentée sur la Figure III-3 et deux principaux pics endothermiques de fusion relatifs à la présence des deux blocs polymériques, à savoir :

- $T_{f,b}^{BLOCK PA12} = 157^\circ\text{C}$  ;
- $T_{f,c}^{BLOCK PEO} = 7^\circ\text{C}$  ;

L'ajout de lignine dans ce type de PEBA laisse apparaître des  $T_{g,c}$  intermédiaires entre celles de la lignine et du PEBA vierge. Ce phénomène est assez analogue aux mélanges PEO/lignine avec la disparition du pic de fusion du bloc PEO. Il reste cependant les pics de fusion du bloc PA 12 ( $T_{f,b} = 150^\circ\text{C}$ ) qui restent visibles sur les thermogrammes. La thermo calorimétrie semblerait montrer que les mélanges binaires lignine et PEBA sont miscibles, tout du moins avec les blocs PEO.

### III.2.2 Etude thermique des mélanges par thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique des mélanges lignine et polymères est intéressante sur plusieurs points, car, menée sous atmosphère inerte, elle va permettre d'évaluer le rendement carbone, appelé taux de coke, des mélanges. Ce rendement va conditionner le prix final de la FC, plus le rendement sera élevé, moins la fibre sera coûteuse. De plus, le précurseur de la fibre de carbone se doit d'être exempt d'impuretés inorganiques (charges minérales, catalyseurs résiduels, sels...) qui seront des amorceurs de fissures dans la future fibre carbonisée. Cet aspect est vérifié par le taux de cendre qui est simplement le taux de résidu sous air, matière n'ayant pas été consommée lors de la combustion. Pour terminer, les essais suivants ont été conduits de 50 à 1000°C sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) qui est l'environnement nécessaire pour pouvoir initier une carbonisation. A la fin de l'essai, l'atmosphère est remplacée par de l'air durant 30 minutes afin d'obtenir le taux de cendre par combustion du carbone préalablement généré. Il est également possible d'évaluer les effets de la lignine sur la tenue thermique des mélanges grâce au T<sup>5%</sup> qui représente la température à partir de laquelle la matière sèche a perdu 5%<sub>m</sub> de masse. Ce paramètre est communément admis comme étant la température maximum d'exposition du matériau avant dégradation majeure.

#### Les mélanges Lignine / PA 11

Le PA 11 qui semble être partiellement compatible avec la lignine est comparé avec ses alliages et la lignine vierge dans la figure suivante :

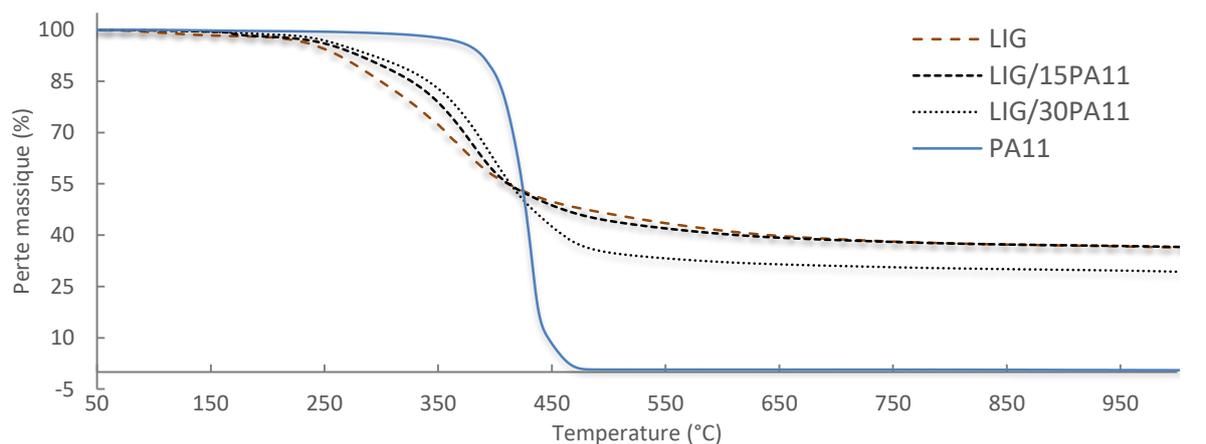


Figure III-4: Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PA 11 (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

Le Tableau III-3 nous apprend que :

- $Taux_{PA11}^{coke} = 0,5\%_m$ , ce qui signifie que la quasi-totalité du polymère s'est décomposé en gaz une fois les 475°C atteints et qu'il ne possède presque pas d'impureté. Les gaz de dégradation produits sont du type CO<sub>2</sub>, cyanure d'hydrogène (HCN), des hydrocarbures (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) saturés et aromatiques possédant 5 à 11 atomes de carbones, des mononitriles de type C<sub>n</sub>H<sub>(2n+1)</sub>CN et C<sub>n</sub>H<sub>(2n-1)</sub>CN avec n = 1 à 11, de l'undecalactone et des nitriles contenant des groupes amines [19,20] ;
- $Taux_{LIG/15PA11}^{coke} = 36,6\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation étant de 30,9%<sub>m</sub>, la prédiction n'est pas vérifiée puisque la valeur expérimentale est plus importante que celle attendue de 5,7 points ;
- $Taux_{LIG/30PA11}^{coke} = 30,9\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation est de 25,5%<sub>m</sub>, ici la prédiction n'est également plus vérifiée puisque l'expérience présente un taux supérieur de 5,4 points. Le polyamide 11 semblerait avoir un effet synergique sur la production de coke en association avec la lignine.

LIG/PA 11	T <sup>5%</sup> (°C)	Pic de la principale vitesse de dégradation (°C)	Taux de coke (% <sub>m</sub> )	Taux de cendre (% <sub>m</sub> )
LIG	259	358	36,4	0,0
LIG/15PA11	274	381	36,6	0,2
LIG/30PA11	276	394	30,9	0,3
PA 11	381	434	0,5	0,5

Tableau III-3 : Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/PA 11 (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

On remarquera cependant que le T<sup>5%</sup> des mélanges ne change que très peu selon le taux de PA 11 inclus dans l'alliage et reste relativement faible en comparaison au mélange LIG/PLA.

## Les mélanges Lignine / PA 12

Ci-dessous les analyses thermogravimétriques des alliages PA 12 en comparaison avec les matériaux de base:

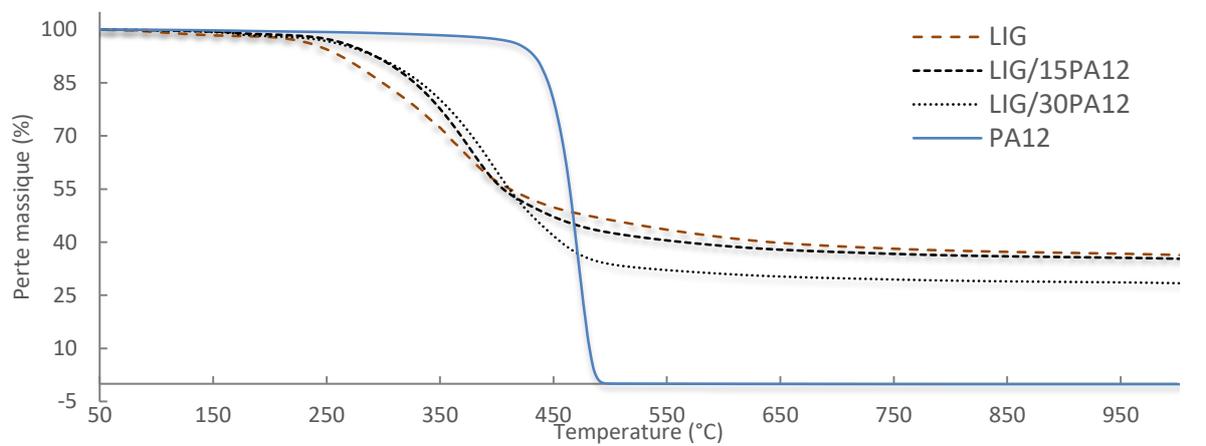


Figure III-5: Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PA 12 (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

La Figure III-5 et le Tableau III-4 nous apprennent que :

- $Taux_{PA12}^{coke} = 0,0\%_m$ , ce qui signifie que la totalité du polymère s'est décomposé en gaz une fois les 500°C atteints et qu'il ne possède pas d'impureté. Les gaz de dégradation produits sont assez proches de ceux du PA 11 dans lesquels on va trouver en plus du CO et du dodecalactone [21].
- $Taux_{LIG/15PA12}^{coke} = 35,3\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation étant de 30,9%<sub>m</sub>, la prédiction n'est pas vérifiée puisque la valeur expérimentale est plus importante que celle attendue de 4,4 points ;
- $Taux_{LIG/30PA12}^{coke} = 28,4\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation est de 25,5%<sub>m</sub>, ici la prédiction n'est également plus vérifiée puisque l'expérience présente un taux supérieur de 2,9 points. Le polyamide 12 semblerait avoir un effet bénéfique sur la production de coke en association avec la lignine en étant toutefois moins performant de ce point de vue que le PA 11.

LIG/PA 12	T <sup>5%</sup> (°C)	Pic de la principale vitesse de dégradation (°C)	Taux de coke (% <sub>m</sub> )	Taux de cendre (% <sub>m</sub> )
LIG	259	358	36,4	0,0
LIG/15PA12	284	377	35,3	0,0
LIG/30PA12	285	397	28,4	0,0
PA 12	426	469	0,0	0,0

Tableau III-4 : Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/PA 12 (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

Par contre le PA 12 qui possède intrinsèquement un  $T^{5\%} = 426^\circ\text{C}$  est particulièrement résistant à la température, les températures  $T_{LIG/15PA12}^{5\%}$  et  $T_{LIG/30PA12}^{5\%}$  ont une valeur proche de  $285^\circ\text{C}$  soit un gain de  $10^\circ\text{C}$  par rapport à une matrice PA 11.

### Les mélanges Lignine / PEBA

Les résultats de la pyrolyse des copo-bloc-amides et leurs alliages (à des ratios différents des mélanges précédents) sont regroupés dans la figure suivante :

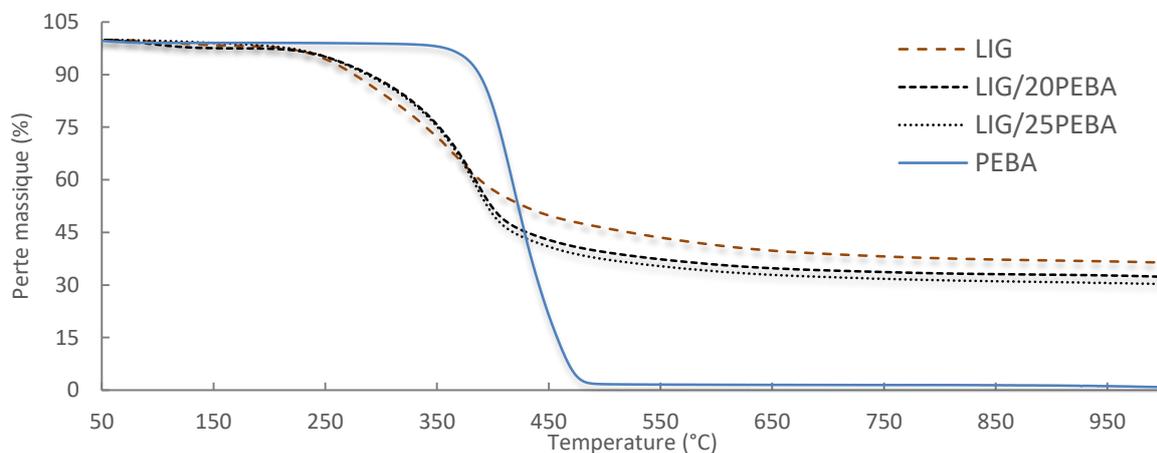


Figure III-6: Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PEBA (Sous  $N_2$  à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

- $Taux_{PEBA}^{coke} = 0,8\%_m$ , ce qui signifie que la quasi-totalité du copolymère s'est décomposé en gaz à  $490^\circ\text{C}$ . La matrice vierge ne possède que  $0,1\%_m$  d'impureté selon le taux de cendre. Les gaz de dégradation produits sont un mélange de ceux produits par les matrices de base (PEO et PA 12) ;
- $Taux_{LIG/20PEBA}^{coke} = 32,3\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation étant de  $29,1\%_m$ , la prédiction n'est pas vérifiée puisque la valeur expérimentale est plus importante que celle attendue de 3,2 points ;
- $Taux_{LIG/25PEBA}^{coke} = 30,2\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation est de  $27,3\%_m$ , ici la prédiction n'est également plus vérifiée puisque l'expérience présente un taux supérieur de 2,9 points. Tout comme les polyamides aliphatiques précédents, le PEBA semblerait avoir un effet bénéfique sur la production de coke en association avec la lignine.

LIG/PEBA	$T^{5\%}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Pic de la principale vitesse de dégradation ( $^\circ\text{C}$ )	Taux de coke ( $\%_m$ )	Taux de cendre ( $\%_m$ )
LIG	259	358	36,4	0,0
LIG/20PEBA	273	390	32,3	0,0
LIG/25PEBA	263	378	30,2	0,0
PEBA	378	417	0,8	0,1

Tableau III-5 : Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/PEBA (Sous  $N_2$  à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Cependant, les  $T^{5\%}$  des mélanges LIG/PEBA sont parmi les plus basses de cette étude.

### III.2.3 Etat de dispersion des mélanges par microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un moyen permettant d'imager afin de mettre en évidence des séparations de phases lorsque des polymères ne sont pas miscibles ou encore d'identifier une structuration particulière de la matière. L'appareil utilisé est un Hitachi TM3030 (Tokyo, Japon). L'échantillon sous forme d'une fibre de quelques centaines de

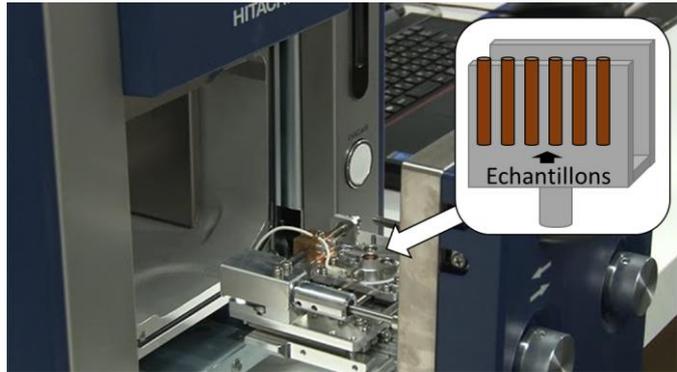


Figure III-7: Zone de placement de l'échantillon du MEB TM3030

micromètres de diamètre et quelques millimètres de longueur a été cryofracturé

afin d'obtenir une section plane. Il est ensuite placé sur un porte échantillon sous un rayonnement plasma 30 secondes afin d'être métallisé par un alliage or/palladium. Le porte échantillon est ensuite placé dans l'enceinte du MEB (Figure III-7) où un vide primaire est réalisé. Enfin, une tension de 15kV est appliquée à l'échantillon sur la zone d'observation afin de générer un cliché (la durée du traitement ne dure pas plus de 3 minutes par cliché afin d'éviter une surchauffe de la zone observée).

#### Les mélanges Lignine / PA 11

Les observations des faciès de ruptures des fibres blanches LIG/PA 11 sont présentées dans la figure suivante :

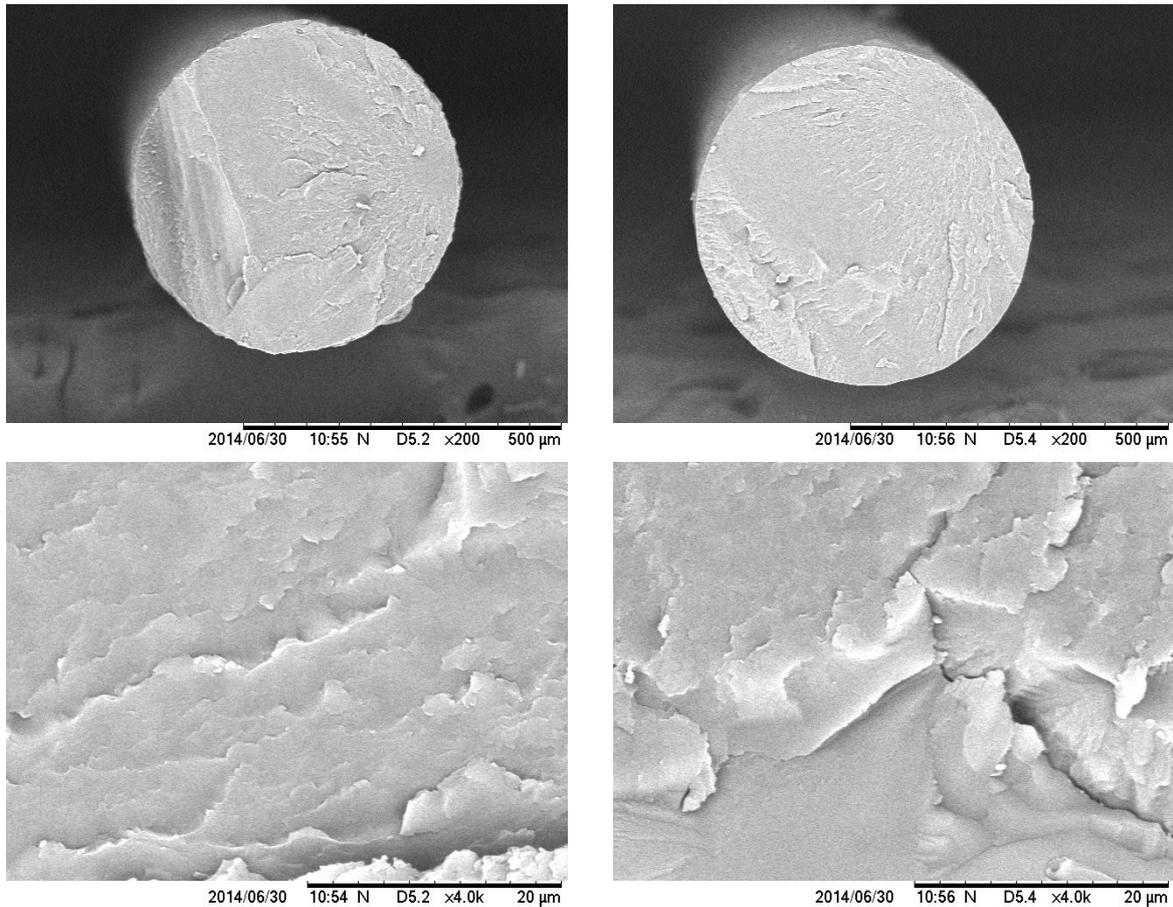


Figure III-8 : Cliché MEB des mélanges LIG/15PA11 à gauche et LIG/30PA11 à droite

Les mélanges LIG/PA 11, malgré la présence de 2  $T_g$  distinctes, présentent selon la Figure III-8 une assez bonne homogénéité et ce même au fort grossissement (20 $\mu$ m). Que le faciès de rupture ne soit pas lisse comme celui des mélanges homogènes LIG/PEO mais plutôt accidenté témoigne d'une certaine résistance à la rupture. L'affinité constatée sur l'évolution de la température de fusion de la phase PA 11 semblerait effectivement montrer une bonne compatibilité entre ces deux matériaux. Cette affinité avait déjà été constatée dans des mélanges intégrant des faibles parts de lignine (10% $_m$ ) dans une matrice de PA 11 puisqu'un gain mécanique avait été constaté et ce malgré la présence de nodules de lignine dans la matrice (Figure III-9). La présence de ces nodules n'étant pas observée à notre échelle de grossissement (x4000 / 20 $\mu$ m).

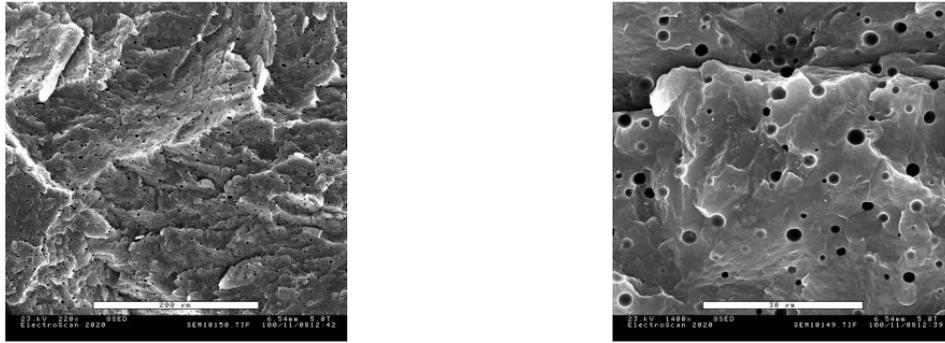


Figure III-9 : Clichés MEB de mélanges d'une lignine Alcell contenant 90% $_m$  de PA 11 (200 $\mu$ m à gauche et 30 $\mu$ m à droite) [22]

### Les mélanges Lignine / PA 12

Présentations des clichés MEB des mélanges LIG/PA 12 :

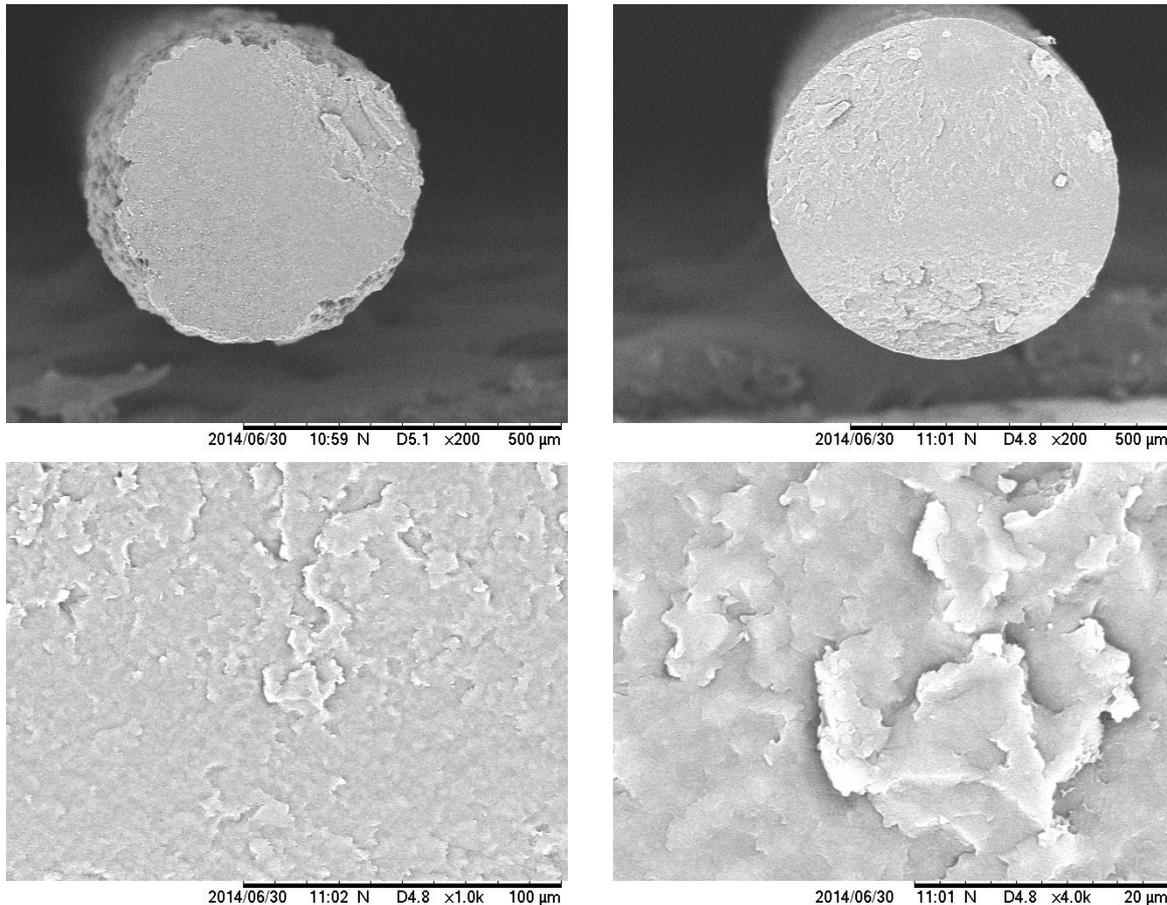


Figure III-10 : Clichés MEB des mélanges LIG/15PA12 à gauche et LIG/30PA12 à droite

Tout comme avec les mélanges intégrant du PA 11, le faciès de rupture et l'homogénéité des phases (Figure III-10) semblerait montrer la bonne compatibilité entre la lignine organosolv de hêtre et la matrice PA 12. Aucune comparaison avec la littérature n'a pu être effectuée à cause de l'absence d'études sur les mélanges lignines au sens large et polyamide 12.

### Les mélanges Lignine / PEBA

Les mélanges lignine et co-polyamide-bloc-éther sont présentés ci-après:

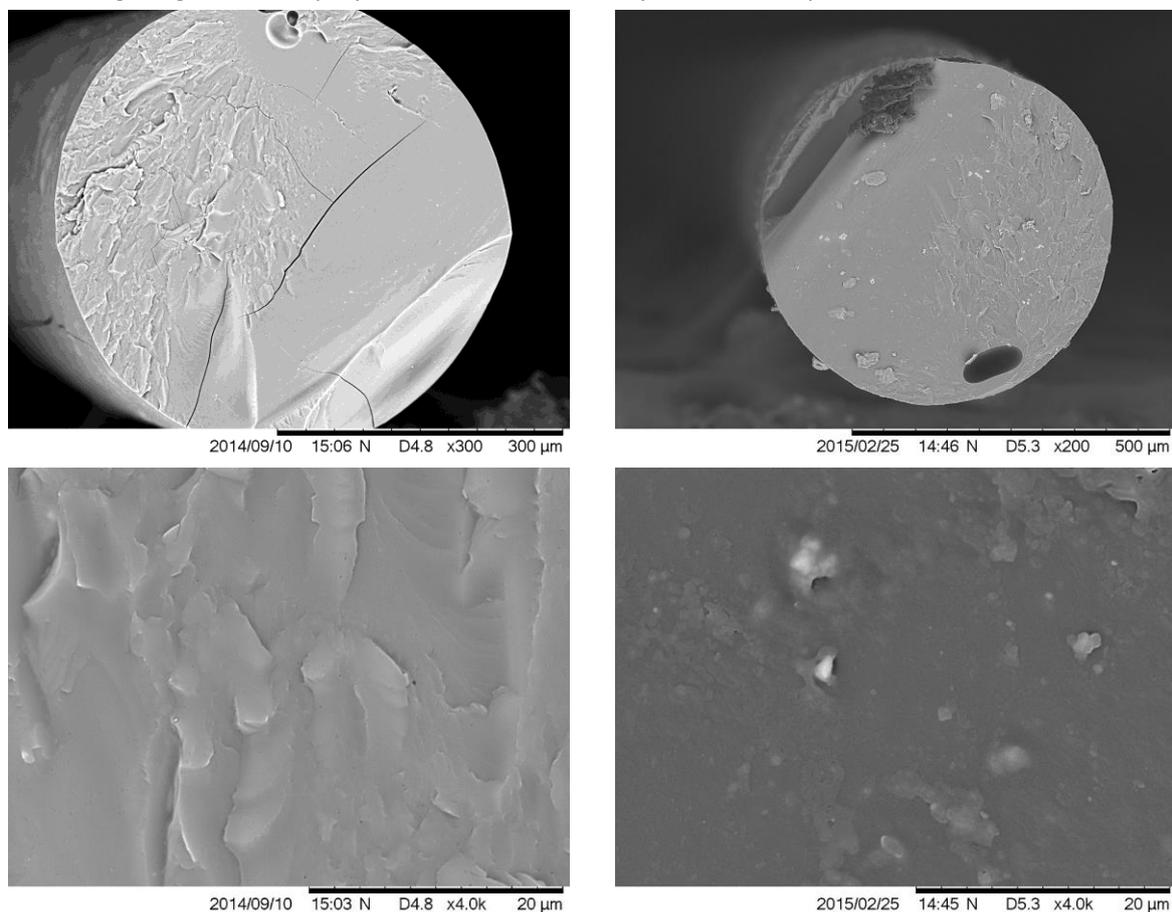


Figure III-11 : Clichés MEB des mélanges LIG/20PEBA à gauche et LIG/25PEBA à droite

Les faciès de rupture des mélanges LIG/PEBA présentés sur la Figure III-11 sont assez semblables à ceux des mélanges LIG/PEO. Le fort grossissement avec 20 ou 25%<sub>m</sub> de PEBA ne semble pas présenter de séparations de phases puisqu'on observe une assez bonne homogénéité d'ensemble. Les analyses DSC ayant montré un mélange intime des  $T_g$ , les clichés MEB semblent montrer ce même comportement. Aucune confrontation avec la littérature n'a pu être effectuée par manque de donnée publiée.

### BILAN ET PROBLEMATIQUES

Ces différents mélanges et analyses ont permis de mettre en avant certaines formulations :

- LIG/PA 11 : la pseudo miscibilité de ces deux éléments (présence de 2  $T_g$  mais évolution de la  $T_i$ ), l'excellent rendement carbone, la bonne homogénéité et l'origine renouvelable des constituants font de ce couple un alliage de choix pour la réalisation d'un précurseur de FC. Le seul inconvénient étant le prix élevé du PA 11 qui ne permettra vraisemblablement pas d'en faire une fibre économique ;

- LIG/PEBA : la combinaison des avantages des polyamides (aide à la formation du taux de coke, apport mécanique, filabilité) à celle des polyéthers (miscibilité et flexibilité) fait également de ce couple un candidat sérieux à l'élaboration d'un précurseur de FC.

Et d'autres en retrait :

- LIG/PEO (présentés en Annexe) : ces mélanges bien que miscibles et au taux de coke convenable sont mis de côté car déjà énormément traités dans la littérature [23–26] ;
- LIG/PLA (présentés en Annexe) : mélange quasi homogène, effet synergisant sur le rendement de coke et entièrement biosourcé, ce type de mélange est également mis de côté à cause de sa redondance bibliographique [27–32] ;
- LIG/EBA (présentés en Annexe) : avec une certaine miscibilité (composante butyle acrylate) mais avec des taux de coke trop faibles et une hétérogénéité par trop importante, ce type de fibre a peu de chance d'être carbonisée dans de bonnes conditions ;
- LIG/PA 12 : tout comme les mélanges LIG/PA 11 ce type de mélange est prometteur mais pour ne pas surcharger le nombre d'essais de cette étude, ce type de mélange est temporairement mis de côté. Rappelons que le PEBA utilisé dans cette étude est constitué de blocs PA 12 et PEO.

Le chapitre suivant a donc pour objectif d'approfondir les mélanges binaires LIG/PA 11 et LIG/PEBA sur toute la plage de 0 à 100%<sub>m</sub> de lignine en tentant de distinguer le ratio optimal de lignine pour chacun des deux prétendants à la carbonisation.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] S. Zheng, J. Huang, Y. Li, Q. Guo, A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly (ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35 (1997) 1383–1392. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19970715)35:9<1383::AID-POLB8>3.0.CO;2-N.
- [2] J.-M. Huang, S.-J. Yang, Studying the miscibility and thermal behavior of polybenzoxazine/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends using DSC, DMA, and solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, *Polymer*. 46 (2005) 8068–8078. doi:10.1016/j.polymer.2005.06.104.
- [3] H. Lü, S. Zheng, Miscibility and phase behavior in thermosetting blends of polybenzoxazine and poly(ethylene oxide), *Polymer*. 44 (2003) 4689–4698. doi:10.1016/S0032-3861(03)00401-4.
- [4] F. Poulard, Adhésion du polyamide 11: mécanismes et vieillissement hygrothermal, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00005639/> (accessed March 25, 2017).
- [5] YU Yachen, LI Kunlan, MA Yingchong, WEI Ligang, Determination of the solubility parameter of organosolv lignin by inverse gas chromatography, *Chin. J. Chromatogr.* 31 (2013) 143–146.
- [6] J.-P. Autran, Structure, deformation behavior and properties in polyundecanamide (nylon 11) and high density polyethylene (HDPE) subjected to planar (equibiaxial) deformation by forging, 1990. [http://scholarworks.umass.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1774&context=dissertations\\_1](http://scholarworks.umass.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1774&context=dissertations_1) (accessed July 29, 2017).
- [7] P.K. Chen, B.A. Newman, J.I. Scheinbeim, K.D. Pae, High pressure melting and crystallization of Nylon-11, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1753–1762.
- [8] S. Gogolewski, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecanamide), *Colloid Polym. Sci.* 257 (1979) 811–819.
- [9] Q. Zhang, Z. Mo, S. Liu, H. Zhang, Influence of Annealing on Structure of Nylon 11, *Macromolecules*. 33 (2000) 5999–6005. doi:10.1021/ma000298d.
- [10] O. Gordobil, I. Egüés, R. Llano-Ponte, J. Labidi, Physicochemical properties of PLA lignin blends, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 330–338. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.002.
- [11] O. Andres, C. Vergelati, Composition Containing a Polyamide Matrix and Lignin, WO2009153204 (A1), 2009. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20091223&DB=&locale=&CC=WO&NR=2009153204A1&KC=A1&ND=1> (accessed July 25, 2017).
- [12] C. Wohlfarth, Solubility parameter of polyamide-12, in: M.D. Lechner, K.F. Arndt (Eds.), *Polym. Solut.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010: pp. 1494–1496. doi:10.1007/978-3-642-02890-8\_872.
- [13] C.J.G. Plummer, J.-E. Zanetto, P.-E. Bourban, J.-A. Manson, The crystallization kinetics of polyamide-12, *Colloid Polym. Sci.* 279 (2001) 312–322.
- [14] N. Hiramatsu, K. Haraguchi, S. Hirakawa, Study of Transformations among  $\alpha$ ,  $\gamma$  and  $\gamma'$  Forms in Nylon 12 by X-Ray and DSC, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) 335–339. doi:10.1143/JJAP.22.335.

- [15] L.J. Mathias, C.G. Johnson, Solid-state NMR investigation of nylon 12, *Macromolecules*. 24 (1991) 6114–6122.
- [16] S. Gogolewski, K. Czerntawska, M. Gastorek, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylauro lactam), *Colloid Polym. Sci.* 258 (1980) 1130–1136.
- [17] J. Wang, Controlling Morphology and Resistivity in Multiphase Polymer Blends with Poly(ether-b-amide), École Polytechnique de Montréal, 2016. <http://publications.polymtl.ca/2067/> (accessed September 30, 2017).
- [18] V.I. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38 (2000) 2051–2062.
- [19] V. Mailhos-Lefievre, D. Sallet, B. Martel, Thermal degradation of pure and flame-retarded polyamides 11 and 12, *Polym. Degrad. Stab.* 23 (1989) 327–336. doi:10.1016/0141-3910(89)90055-4.
- [20] H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge, Studies on thermal degradation of aliphatic polyamides by pyrolysis-glass capillary chromatography, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 4 (1982) 117–131. doi:10.1016/0165-2370(82)80003-X.
- [21] M. Nielsen, P. Jurasek, J. Hayashi, E. Furimsky, Formation of toxic gases during pyrolysis of polyacrylonitrile and nylons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 35 (1995) 43–51. doi:10.1016/0165-2370(95)00898-O.
- [22] H. Nitz, Thermoplastische compounds auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Lignin, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2001. <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/257/pdf/Dissnitz.pdf> (accessed April 21, 2015).
- [23] Q. Yu, A. Bahi, F. Ko, Influence of Poly(ethylene oxide) (PEO) Percent and Lignin Type on the Properties of Lignin/PEO Blend Filament: Influence of Poly(ethylene oxide) (PEO) Percent..., *Macromol. Mater. Eng.* 300 (2015) 1023–1032. doi:10.1002/mame.201500045.
- [24] S. Kubo, J.F. Kadla, Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior, *Macromolecules*. 37 (2004) 6904–6911. doi:10.1021/ma0490552.
- [25] S. Kubo, J.F. Kadla, Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1437–1444. doi:10.1002/app.22245.
- [26] J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, A.L. Compere, W. Griffith, Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, *Carbon*. 40 (2002) 2913–2920.
- [27] EDWARD J. ANGUS, Analysis of Biorenewable Precursor Fibers Formed From Blending Polylactic Acid, Butyrate Lignin, and Grafted Lignin, (2012) 69.
- [28] Hongbo Li, Nathalie Legros, Minh-tan Ton-that, PLA THERMOPLASTIC LIGNIN BLENDS, (2015).

- [29] S. Wang, Y. Li, H. Xiang, Z. Zhou, T. Chang, M. Zhu, Low cost carbon fibers from bio-renewable Lignin/Poly(lactic acid) (PLA) blends, *Compos. Sci. Technol.* 119 (2015) 20–25. doi:10.1016/j.compscitech.2015.09.021.
- [30] Keke Chen, Bio-renewable fibers extracted from lignin/ polylactide (PLA) blend, 2012.
- [31] M. Thunga, K. Chen, D. Grewell, M.R. Kessler, Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers, *Carbon.* 68 (2014) 159–166. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.075.
- [32] M. Thunga, K. Chen, M.R. Kessler, Compositions Including Esterified Lignin and Poly(lactic Acid) and Carbon Fibers Produced Therefrom, US2014099505 (A1), 2014. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140410&DB=&locale=en\\_EP&CC=US&NR=2014099505A1&KC=A1&ND=6](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140410&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=2014099505A1&KC=A1&ND=6) (accessed April 15, 2017).

Table des matières

<b>IV. Caractérisations des mélanges binaires Lignine + PA11 et lignine + PEBA .....</b>	<b>121</b>
<b>Préparation des mélanges Lignine/Polyamides par Extrusion bi-vis.....</b>	<b>121</b>
IV.1.1 Spécificités des grades sélectionnés .....	121
Le PA 11 .....	121
Le PEBA .....	123
IV.1.2 Préparation des échantillons .....	126
IV.1.3 Conditions d'essais.....	126
Plan de formulation des mélanges lignine / PA 11 .....	127
Plan de formulation des mélanges lignine / PEBA .....	127
IV.1.4 Evolution de la masse volumique .....	128
Mélange base lignine / PA 11.....	128
Mélange base lignine / PEBA .....	128
<b>Etude thermique des mélanges par calorimétrie différentielle .....</b>	<b>129</b>
IV.2.1 Mélange base lignine / PA 11 .....	129
Mesures calorimétriques .....	129
Analyse de la diminution des températures de fusions (Flory-Hoffman-Weeks).....	132
IV.2.2 Mélange base lignine / PEBA .....	134
Mesures calorimétriques .....	134
Analyse de la variation des $T_g$ (Gordon-Taylor, Fox et Couchman).....	137
Analyse de la diminution des températures de fusions (Flory-Hoffman-Weeks).....	140
<b>Etude thermique des mélanges par thermogravimétrie .....</b>	<b>140</b>
IV.3.1 Mélange base lignine / PA 11 .....	141
IV.3.2 Mélange base lignine / PEBA .....	144
<b>Etudes rhéologiques en régime dynamique .....</b>	<b>146</b>
IV.4.1 Description des essais.....	146
IV.4.2 Mélange base lignine / PA 11 .....	147
IV.4.3 Mélange base lignine / PEBA .....	152
<b>Etat de dispersion des mélanges par microscopie électronique .....</b>	<b>155</b>
IV.5.1 Mélange base lignine / PA 11 .....	155
IV.5.2 Mélange base lignine / PEBA .....	157
<b>Essais de traction sur fibres blanches .....</b>	<b>159</b>
IV.6.1 Mélange base lignine / PA 11 .....	159
IV.6.2 Mélange base lignine / PEBA .....	162
<b>Bilan et problématiques.....</b>	<b>164</b>
IV.7.1 Mélange base lignine / PA 11 .....	164
IV.7.2 Mélange base lignine / PEBA .....	165
<b>Bibliographie .....</b>	<b>166</b>

## IV. CARACTERISATIONS DES MELANGES BINAIRES LIGNINE + PA11 ET LIGNINE + PEBA

### PREPARATION DES MELANGES LIGNINE/POLYAMIDES PAR EXTRUSION BI-VIS

#### IV.1.1 Spécificités des grades sélectionnés

##### Le PA 11

Si l'on regarde plus en détail le polyamide 11 utilisé, c'est un grade injection de chez Arkema de viscosité normale disponible sous le nom commercial de Rilsan 11 BMNO TLD. Ce dernier est additivé de stabilisant thermique et aux rayons solaires (Nomenclature : TL) ainsi que d'un agent démoulant (Nomenclature : D). Ces ajouts sont souvent rencontrés dans le cas des grades commerciaux standards mais leur quantité et leur nature sont gardées confidentielles. D'un point de vue moléculaire, le PA 11 de formule brute  $[-C=O-(CH_2)_{10}-NH-]_n$  (forme  $\alpha$  triclinique) se présente de la façon suivante :

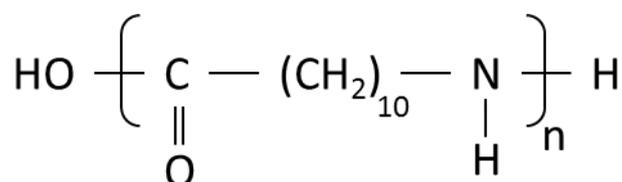


Figure IV-1 : Formule développée du Polyamide 11

Sachant que la structure chimique du PA 11 tel que représentée sur la Figure IV-1 présente un  $M_0$  de  $183,3 \text{ g.mol}^{-1}$  et que le  $\overline{M}_n$  de ce grade vaut  $12\,600 \text{ g.mol}^{-1}$  (Mesure GPC [1]), le  $\overline{DP}_n$  du PA 11 vaut donc 69. Le  $\overline{M}_w$  du grade BMNO est d'environ  $23\,800 \text{ g.mol}^{-1}$  [2], il en découle alors une  $\overline{D}$  de 1.9.

Une des particularités du PA11 (chaîne avec un nombre de carbone impair) est d'être un polymère semi-cristallin polymorphe, à savoir :

- L'existence de différentes structures cristallines :
  - La forme triclinique  $\alpha$  antiparallèle dite « phase stable » obtenue à température inférieure à  $95^\circ\text{C}$  majoritaire dans le PA11 [3,4] ;
  - La forme monoclinique  $\beta$  antiparallèle, cristallise en structure fibrillaire par exemple à partir d'une solution à  $160^\circ\text{C}$  diluée dans de l'eau contenant 5% d'acide formique [5] ;
  - La forme pseudo hexagonale  $\gamma$  qui s'obtient par cristallisation d'une solution d'acide trifluoroacétique ou dans de l'eau contenant du triéthylène glycol mais qui se transforme en phase  $\alpha$  lors de déformation [3,5] ;
- L'existence de différentes structures non cristallines :
  - La forme  $\delta$  (haute température) est une mésophase décrite par un pont hydrogène ordonnée pseudohexagonale dynamique. La transition de la phase  $\alpha$  à la phase  $\delta$  est réversible et continue [4,6] ;
  - La forme smectique  $\delta'$  (métastable) forme un empilement de chaînes compactes, sa structure est alors assimilée en première approximation à un réseau de type pseudo hexagonal. Se forme par refroidissement rapide ou par trempe à partir de l'état fondu et a tendance à disparaître au profit de la phase stable  $\alpha$  par recuit ou par mise en forme sous haute pression. Le résultat est une distribution aléatoire des types d'arrangement « parallèle » et « antiparallèle » [7-10] ;

- Une structure amorphe, elle permet en outre de déduire l'histoire thermomécanique du polymère et aussi de corrélérer morphologie et propriétés du matériau. Une des transitions thermiques la caractérisant est la  $T_g$  transition vitreuse [11].

Prenons l'exemple d'un PA 11 ayant subi une chauffe par le procédé d'extrusion à 200°C à un cisaillement de 100 RPM pour un temps de séjour de 5 minutes sur la mini-extrudeuse puis refroidi selon la convection atmosphérique ambiante sur une bande transporteuse en silicone. Son analyse par calorimétrie différentielle est présentée sur la Figure IV-2.

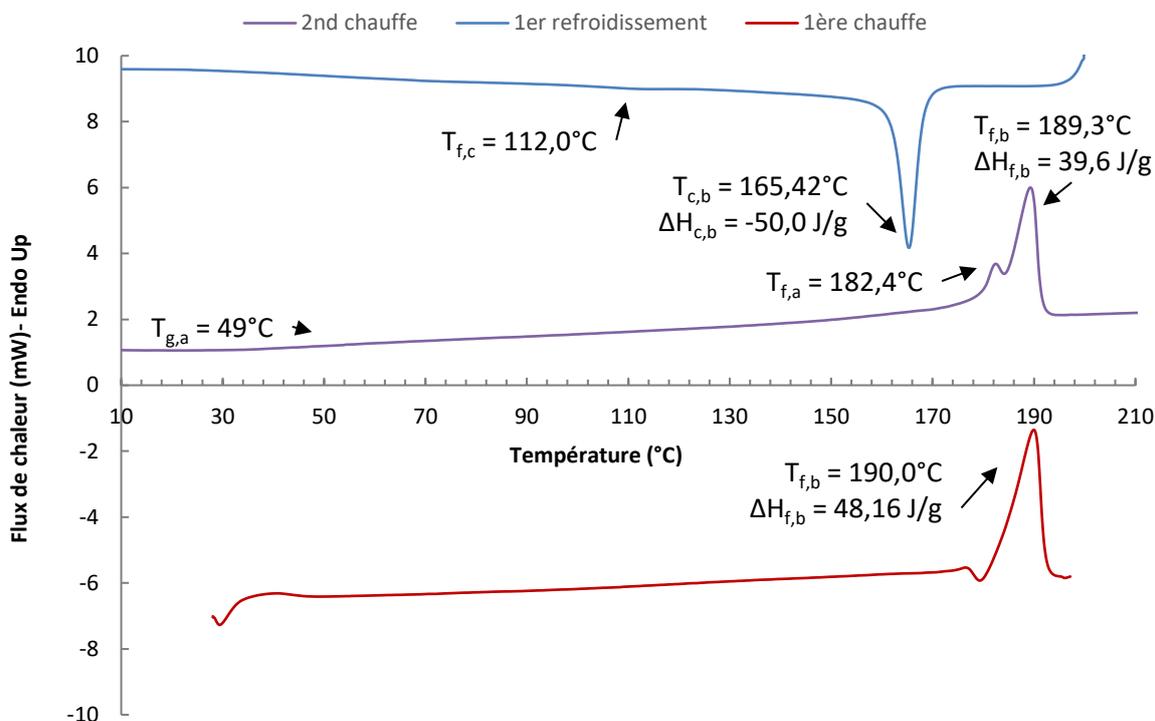


Figure IV-2: DSC du grade de PA 11 (BMNO TLD) extrudé à 200°C ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$ ), avec la 1<sup>ère</sup> chauffe en bas, 2<sup>nd</sup>e chauffe au milieu et le 1<sup>er</sup> refroidissement en haut.

La première chauffe (courbe rouge ci-dessus) qui va de 25 jusqu'à 200°C à la vitesse de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$  permet d'effacer l'historique thermique du polymère. Elle n'est généralement pas traitée puisque les grandeurs thermiques qui en découlent dépendent du traitement antérieur de l'échantillon. Dans notre cas de figure, il s'agit d'un refroidissement d'extrusion à l'ambiante. Une grandeur toutefois intéressante à rapporter est le taux de cristallinité en l'état. On peut la déduire par l'analyse DSC grâce à l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_{fb}$ ) de la 1<sup>ère</sup> chauffe mais aussi par des mesures de densité par densimétrie (pycnométrie hélium à 20°C par exemple : Équation IV-1). Un des intérêts de l'analyse par densimétrie tient de la représentativité de l'échantillon mesuré, soit plusieurs dizaines de grammes contre seulement quelques milligrammes en DSC.

$$\chi_c = \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Avec :

- $\chi_c$  : la fraction massique de cristallinité (%) ;
- $\rho_a$  : masse volumique du polymère amorphe ( $\rho_a^{\text{PA11}} = 1,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [8]) ;
- $\rho_c$  : masse volumique du polymère 100 % cristallin ( $\rho_c^{\text{PA11}} = 1,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [8]) ;
- $\rho_s$  : masse volumique du polymère à analyser ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) à 20°C.

Équation IV-1 : Calcul du taux de cristallinité d'un homopolymère par densimétrie

On peut ainsi réaliser une comparaison des résultats de cristallinité via ces deux méthodes (Tableau IV-1) ce qui permet :

- De montrer que les deux méthodes sont plutôt comparables bien que le manque de précision sur le  $\rho_c^{PA11}$  (variable de 1,12 à 1,53 g.cm<sup>-3</sup> selon les références bibliographiques choisies[8]) conduit à utiliser de préférence la DSC comme analyse de référence ;
- De montrer que le granulé commercial vierge possède une cristallinité d'environ 21% mais que sous l'effet du procédé d'extrusion, de par le refroidissement plutôt rapide sous air (trempe) de l'extrudât et en considérant une légère variation structurale du PA 11 de part le cisaillement, la chauffe et la présence d'eau liée au procédé, le taux de cristallisation monte jusqu'à quasiment 26%. En l'état et en l'absence de post traitement, le PA 11 reste majoritairement amorphe ;
- De montrer que la 1<sup>ère</sup> chauffe ne présente qu'un seul pic endotherme, représentatif de l'existence de la conformation  $\delta'$  (trempe).

	$\chi_c$ (%) par Pycnométrie	$\chi_c$ (%) par DSC (1 <sup>ère</sup> chauffe)	$\chi_c$ (%) par DSC (2 <sup>nde</sup> chauffe)
<b>Granulé de PA 11</b>	20,4	20,7	20,5 <sup>±1.8</sup>
<b>Extrudât de PA 11</b>	24,9	25,5	25,9 <sup>±5.0</sup>

Tableau IV-1 : Taux de cristallinité du PA 11 sous forme de granulé puis une fois extrudé mesurée via DSC et densimétrie

Le 1<sup>er</sup> refroidissement qui va de 200°C à -20°C présente un pic exothermique de cristallisation à 165,4°C mais aussi un léger pic vers 112°C (reporté à 95°C dans la littérature) correspondant à la transition de phase  $\delta \rightarrow \alpha$ [4].

La seconde chauffe, après refroidissement lent et contrôlé à 10°C min<sup>-1</sup>, présente un double pic endothermique relatif à la présence des deux formes  $\alpha$  et  $\delta'$ .

Il est important de comprendre l'état structurel de la matrice de base suite au procédé d'extrusion puisque cet état va définir les propriétés mécaniques spécifiques à la fibre ainsi. La lignine comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent joue le rôle d'agent nucléant avec certains polymères favorisant la cristallisation. Cela peut modifier les propriétés physico-mécaniques du composite ; c'est ce que l'on va tenter de comprendre dans les essais qui suivront.

## Le PEBA

Le grade PEBAX MV 1074 SP 01 d'Arkema est plus spécifiquement un PEBA de type PA12<sub>b</sub>PEO ayant une forte teneur en segment souple. Ce grade est additivé de stabilisant thermique et aux rayons solaires (SP grade) et est souvent employé comme agent antistatique[12] ou encore en tant que matériaux pour film respirant ou barrière[13,14]. La masse volumique de ce polyéther-block-amide est de 1,07 g.cm<sup>-3</sup> à 20°C. Sa structure chimique est telle que présentée sur la Figure IV-3, où les séquences PA consistent en un polyamide 12 de masse moléculaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n=1500$  g.mol<sup>-1</sup> et les séquences PEO en un polyoxyéthylène (PEO) de  $\overline{M}_n=1500$  g.mol<sup>-1</sup>, le dit PEBA ayant un  $\overline{M}_n$  global d'environ 21000 g.mol<sup>-1</sup>[15]. La proportion massique de bloc PA 12 est estimée à 45%<sub>m</sub> [16].

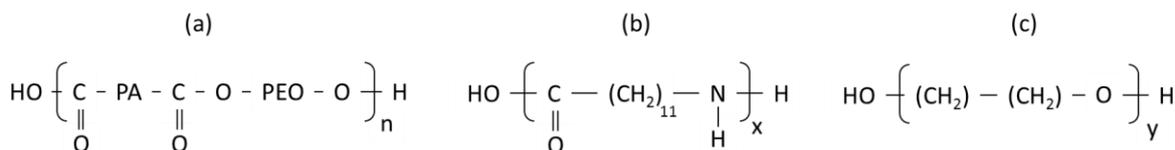


Figure IV-3 : Structure d'un poly(éther-block-amides) (a) composé d'un bloc polyamide (PA 12) (b) et d'un bloc polyéther (PEO) (c).

Prenons l'exemple du PEBA (PEO<sub>b</sub>PA12) ayant subi une chauffe par le procédé d'extrusion à 180°C à un cisaillement de 100 RPM durant 5 minutes sur la mini-extrudeuse puis refroidi à l'ambiante sur une bande transporteuse en silicone. Son analyse par calorimétrie différentielle est présentée ci-dessous :

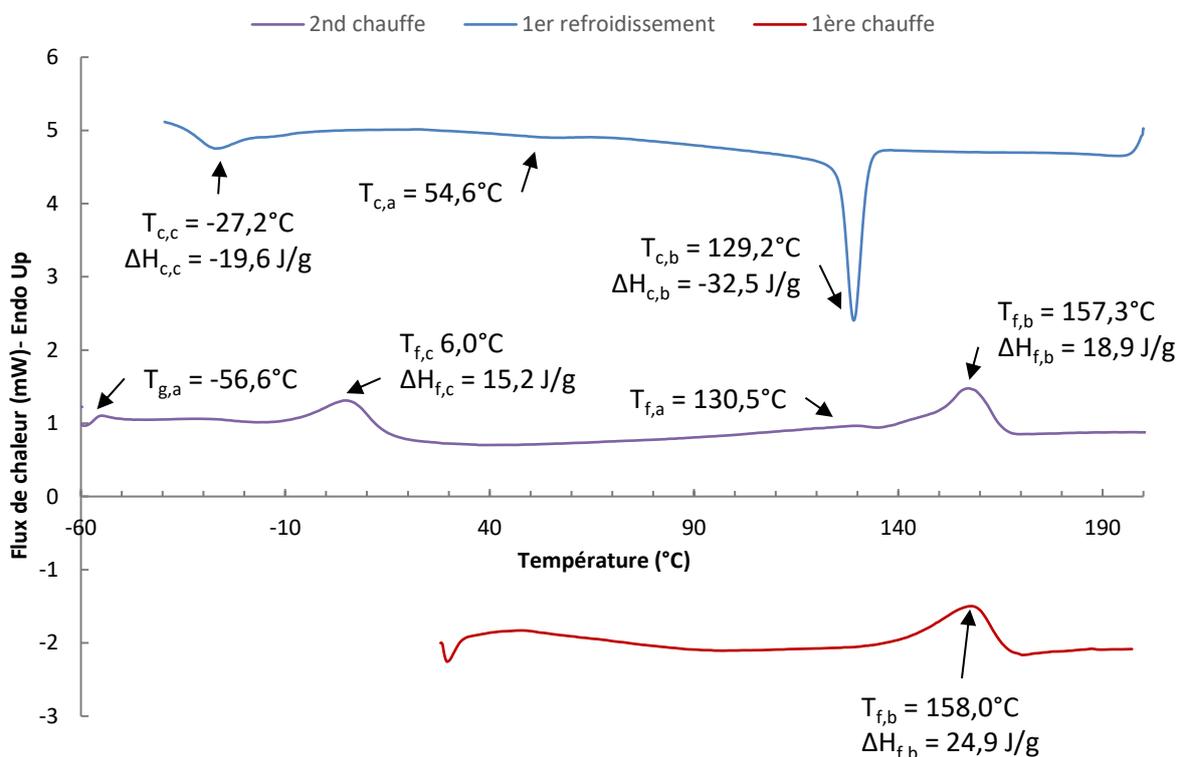


Figure IV-4: DSC du grade de PEBA (MV1074 SP 01) extrudé à 180°C (10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>)

Lors de la 1<sup>ère</sup> chauffe de 25 à 200°C, le pic endothermique lié au bloc PA 12 présente une  $T_{f,b}$  de 158,0°C, ce qui permet de montrer la présence d'une unique conformation (phase  $\gamma$ ) ayant une cristallinité de  $26,5^{\pm 0,1}\%$  suite à l'extrusion. Le PEBA vierge possède une  $T_{g,a}$  à très basse température (-55°C) ainsi que deux principaux pics endothermiques représentés en Figure IV-4 ( $T_{f,c}$  et  $T_{f,b}$  sur la courbe violette). Ces pics sont relatifs à la présence des deux blocs polymériques (respectivement PEO et PA). Enfin, la courbe bleue représente le 1<sup>er</sup> refroidissement qui permet également de distinguer la cristallisation des blocs. A partir de ces différents cycles, on peut dire de leurs grandeurs thermiques que :

- $T_{f,b}^{BLOC PA12} = 157,3^\circ\text{C}$  est représentative de la conformation  $\gamma$  d'un PA 12 vierge. Le taux de cristallinité du bloc PA 12 vaut  $\chi_{2^{nde} chauffe}^{BLOC PA12} = 21,0^{\pm 1,3}\%$  ce qui reste très proche de la cristallinité d'un PA 12 homopolymère vierge comme vu au chapitre précédent (19,3%). Par ailleurs, il est normal de constater une translation vers les basses températures des  $T_{f,b}$  et  $T_{f,a}$  du bloc PA 12 en comparaison avec sa matrice vierge (i.e. : 179°C) [17,18]. En effet, plus la

proportion de segment rigide est importante, plus la  $T_f$  respective se décale vers les hautes températures comme illustré dans la Figure IV-5 avec un exemple de PEO<sub>6</sub>PA6. On peut également évaluer la cristallinité des blocs PA12 non pas suivant la 2<sup>nd</sup>e chauffe DSC, mais suivant la première chauffe, ce qui permet d'estimer la cristallinité atteinte via le procédé d'extrusion lors de son refroidissement sous air,  $\chi_{1^{ère\ chauffe}}^{BLOC\ PA12} = 26,5^{\pm 0,1}\%$ . Contrairement au PA 11 vierge, le PEBA vierge a une cristallinité plus importante lors de sa première chauffe après extrusion ou après sa synthèse (Tableau IV-2). Cette observation est plutôt contre intuitive puisque le refroidissement d'extrusion sous air est plutôt assimilable à une trempe et donc à une baisse de cristallinité. De plus, ne connaissant pas la masse volumique d'un PEBA amorphe et d'un PEBA 100% cristallin (sans compter l'effet des « blocs »), il est alors difficile d'estimer la cristallinité de ce matériau par densimétrie ;

	$\chi_c$ (%) par DSC (1 <sup>ère</sup> chauffe)	$\chi_c$ (%) par DSC (2 <sup>nd</sup> e chauffe)
<b>Granulé de PEBA</b>	23,9	21,8
<b>Extrudât de PEBA</b>	26,5 <sup>±0,1</sup>	21,0 <sup>±1,3</sup>

Tableau IV-2 : Taux de cristallinité du PEBA sous forme de granulé puis une fois extrudé mesurée via DSC

- $T_{f,a}^{BLOC\ PA12} = 130,5^\circ\text{C}$ , est représentative de la conformation  $\gamma'$  du PA 12 vierge homopolymère (i.e. :  $170^\circ\text{C}$ ) mais à plus basse température ;
- $T_{f,a}^{BLOC\ PEO} = 6,0^\circ\text{C}$  avec un taux de cristallinité de  $\chi^{BLOC\ PEO} = 14,6^{\pm 0,6}\%$  (Selon Equation II-1 avec  $\Delta H_0$  d'un PEO 100% cristallin qui vaut  $196,6\text{ J.g}^{-1}$ [19]), Il est intéressant de noter que la  $T_{f,c}$  du bloc PEO est bien plus basse que la  $T_f$  de son homopolymère de forte masse molaire (i.e. :  $62^\circ\text{C}$ ) tel que celui utilisé en annexe (avec  $\overline{M}_w = 400\ 000\text{ g.mol}^{-1}$ ). La cristallinité du bloc PEO est également réduite puisque de 76% pour l'homopolymère, elle chute à seulement 14,6% dans le cas présent. En effet, si l'on considère la Figure IV-6 (graphique de gauche) qui représente la  $T_f$  des polymères PEO ou PEG en fonction de leur masse molaire, la  $T_{f,c}$  du bloc PEO de notre PEBA ( $6^\circ\text{C}$ ) correspondrait à une masse molaire d'environ  $500\text{ g.mol}^{-1}$  ce qui est l'ordre de grandeur du  $\overline{M}_n$  de la chaîne PEO dans le PEBA ( $1500\text{ g.mol}^{-1}$ ). Selon J.P. Sheth[20], cet écart de température de fusion entre le PEO et le bloc PEO du PEBA viendrait de l'incapacité du polymère à former des cristaux épais de lamelles que l'on retrouve dans l'homopolymère. De fait, pour les systèmes contenant de faibles quantités de PEO, les lamelles ont du mal à se former à cause de la présence de nombreux segments courts. Le mélange des micro-phases des segments de PA 12 favorise l'apparition d'imperfections cristallines dans les segments PEO ce qui translate la  $T_f$  du PEO vers les basses températures et empêche sa cristallisation ;
- $T_{c,b}^{BLOC\ PA12} = 129,2^\circ\text{C}$ ,  $T_{c,a}^{BLOC\ PA12} = 54,6^\circ\text{C}$  et  $T_{c,c}^{BLOC\ PEO} = -27,2^\circ\text{C}$  qui représentent respectivement la double cristallisation exotherme du bloc PA 12 puis celui du bloc PEO. Une fois de plus, ces valeurs sont décalées vers les basses températures par rapport à leurs homopolymères respectifs.

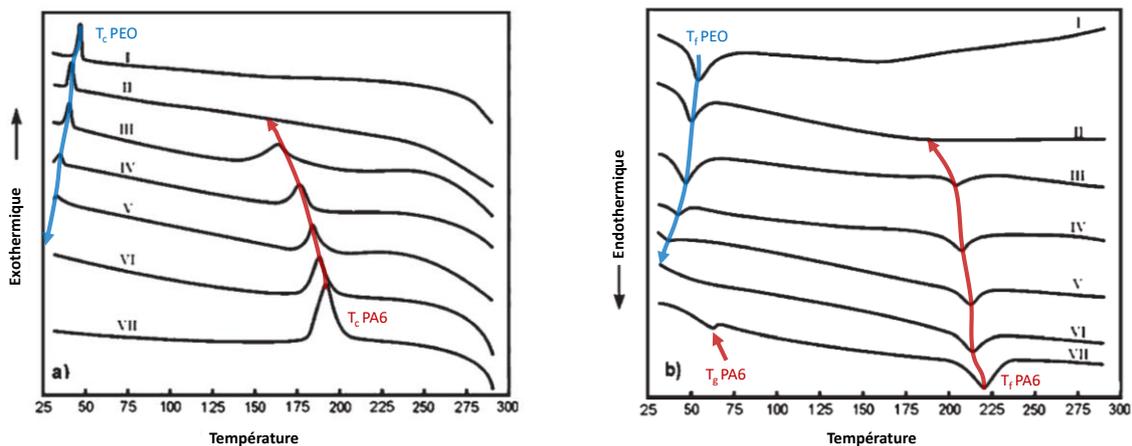


Figure IV-5 : Thermogrammes DSC de copobloc PEO-N6 avec I : PEO ( $M_w=138000 \text{ g mol}^{-1}$ ), II : (9%<sub>m</sub>PA/91%<sub>m</sub>PEO), III : (26%<sub>m</sub>PA/74%<sub>m</sub>PEO), IV : (36%<sub>m</sub>PA/64%<sub>m</sub>PEO), V : (62%<sub>m</sub>PA/38%<sub>m</sub>PEO), VI : (80%<sub>m</sub>PA/20%<sub>m</sub>PEO), VII : PA  
[ a : refroidissement, b : 2<sup>de</sup> chauffe][21]

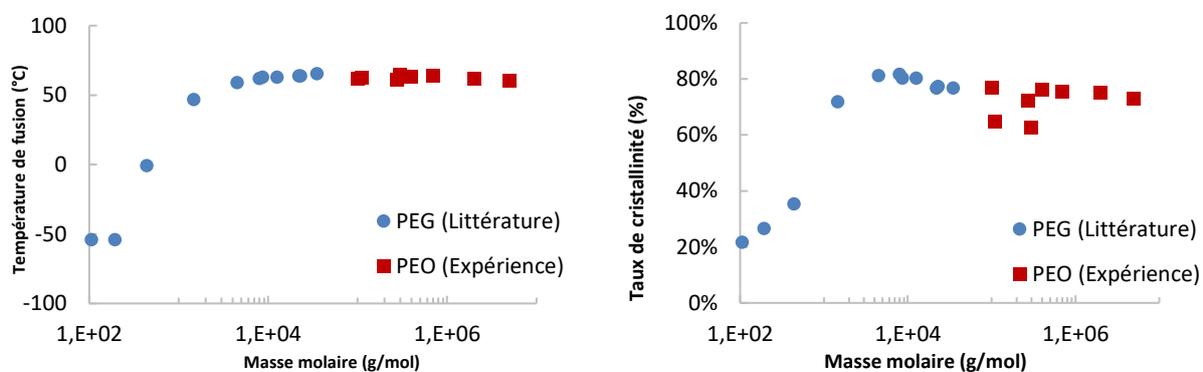


Figure IV-6 : Evolution de la température de fusion des ■PEO/●PEG (à gauche) et du taux de cristallinité (à droite) en fonction de la masse molaire (Mesures effectuées à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$ ) [22]

Le PEBA utilisé dans ce chapitre est donc un copolymère mêlant intimement les propriétés de chacun des deux blocs tout en présentant les caractéristiques thermo-structurales de chacun d'entre eux.

#### IV.1.2 Préparation des échantillons

#### IV.1.3 Conditions d'essais

Tout comme dans le chapitre précédent, les mélanges ont été préparés sur la mini extrudeuse avec un temps de séjour de 5 min permettant une bonne homogénéisation sans risque majeur de faire réagir la lignine en température. La vitesse de vis a été fixée à 100 RPM, et des lots de 7 à 10 grammes de matière sont réalisés. Les mélanges LIG/PA11 sont préparés à la température de  $200^\circ\text{C}$ , et les mélanges LIG/PEBA à  $180^\circ\text{C}$ . Les extrudats en résultant sous forme de filament de 1mm de diamètre ou de petites barrettes de sections d'environ  $1 \times 5 \text{ mm}$  seront les principales éprouvettes des analyses. A noter toutefois que le PA 11 et le PEBA sous forme de granulés ont été au préalable micronisé par cryo-broyage grâce à un broyeur ultra-centrifuge de la marque Retsch, modèle ZM 200 (Allemagne)



Figure IV-7: broyeur à rotor ultra-centrifuge

tel que représenté sur la Figure IV-7. Un tamis ayant des trous de  $500\mu\text{m}$  a été utilisé sur le broyeur afin de sélectionner la taille de particule. La vitesse de broyage a été fixée à 16 000 RPM. La cryogénéisation des granulés de polymère est indispensable, autrement l'effet joule lié à la friction du rotor sur ces derniers est tel que le polymère atteint sa température de fusion en quelques secondes

et bloque le système. La poudre ainsi récupérée est ensuite étuvée à 80°C durant une nuit puis ensachée dans un sac PEBD (Poly éthylène basse densité) en attendant d'être utilisée.

### Plan de formulation des mélanges lignine / PA 11

Afin d'appréhender au mieux l'effet du PA 11 sur la lignine, des essais de mélanges avec différents taux de PA 11 (de 0 à 100%) sont effectués et sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Référence	Lignine Organosolv	PA11
<u>PA11</u>		100%
LIG/90PA11	10%	90%
<u>LIG/75PA11</u>	25%	75%
LIG/60PA11	40%	60%
<u>LIG/50PA11</u>	50%	50%
LIG/40PA11	60%	40%
<u>LIG/30PA11</u>	70%	30%
<u>LIG/25PA11</u>	75%	25%
<u>LIG/15PA11</u>	85%	15%
<u>LIG</u>	100%	

Tableau IV-3 : Identifications des formulations LIG/PA11 exprimées en %<sub>m</sub>

Le Tableau IV-3 représente les ratios massiques de chacun des constituants dont une part de lignine et une part de PA 11. Les mélanges soulignés sont les mélanges de références utilisés pour les différentes analyses à effectuer dans ce chapitre et les non soulignés sont des mélanges complémentaires ou déjà effectués. La notation des références indique le type d'association utilisée (LIG pour lignine et PA 11 pour polyamide 11) avec l'indication du pourcentage massique du polymère commercial. Par exemple, pour la référence **LIG/30PA11**, un alliage base **LIGN**ine incluant **30%**<sub>m</sub> de **PolyAmide 11**.

### Plan de formulation des mélanges lignine / PEBA

Les mélanges avec le copolymère à bloc et la lignine sont présentés dans le tableau suivant :

Référence	Lignine Organosolv	PEBA
<u>PEBA</u>		100%
<u>LIG/75PEBA</u>	25%	75%
LIG/60PEBA	40%	60%
<u>LIG/50PEBA</u>	50%	50%
LIG/40PEBA	60%	40%
<u>LIG/25PEBA</u>	75%	25%
<u>LIG/20PEBA</u>	80%	20%
<u>LIG</u>	100%	

Tableau IV-4 : Identifications des formulations LIG/PEBA exprimées en %<sub>m</sub>

Le Tableau IV-4 représente les ratios massiques de chacun des constituants dont une part de lignine et une part de PEBA. Les mélanges soulignés sont les mélanges de références utilisés pour les différentes analyses à effectuer et les non soulignés sont des mélanges complémentaires ou déjà effectués. La notation des références indique le type d'association utilisée (LIG pour lignine et PEBA pour le PA12<sub>b</sub>PEO) avec l'indication du pourcentage massique du copolymère à bloc. Par exemple, pour la référence **LIG/25PEBA**, un alliage base **LIGN**ine incluant **25%**<sub>m</sub> de **PolyEtherBlockAmide**.

#### IV.1.4 Evolution de la masse volumique

L'appareil utilisé pour déterminer la  $\rho$  d'un matériau est un pycnomètre à hélium qui mesure le volume d'un échantillon par mesure de pression (résolution de 1Pa) à la température de  $20^{\pm 0.01}^{\circ}\text{C}$ . L'appareil permet donc (la masse de l'échantillon pesée sur une micro balance étant connue), de calculer la  $\rho$  avec une précision et une répétabilité de 0,01%. La masse de l'échantillon utilisée varie entre 2 et 10g (soit la totalité du lot de mélange réalisé sur la mini extrudeuse).

#### Mélange base lignine / PA 11

Sur la figure ci-dessous sont représentées les valeurs de  $\rho$  des mélanges LIG/PA11 mais également le tracé théorique des mélanges en supposant que la densité suit une loi de mélange. De fait, ayant à disposition la  $\rho$  de la lignine vierge extrudée et celle du PA11 extrudé et connaissant le ratio des deux constituants, il est possible d'évaluer les points intermédiaires.

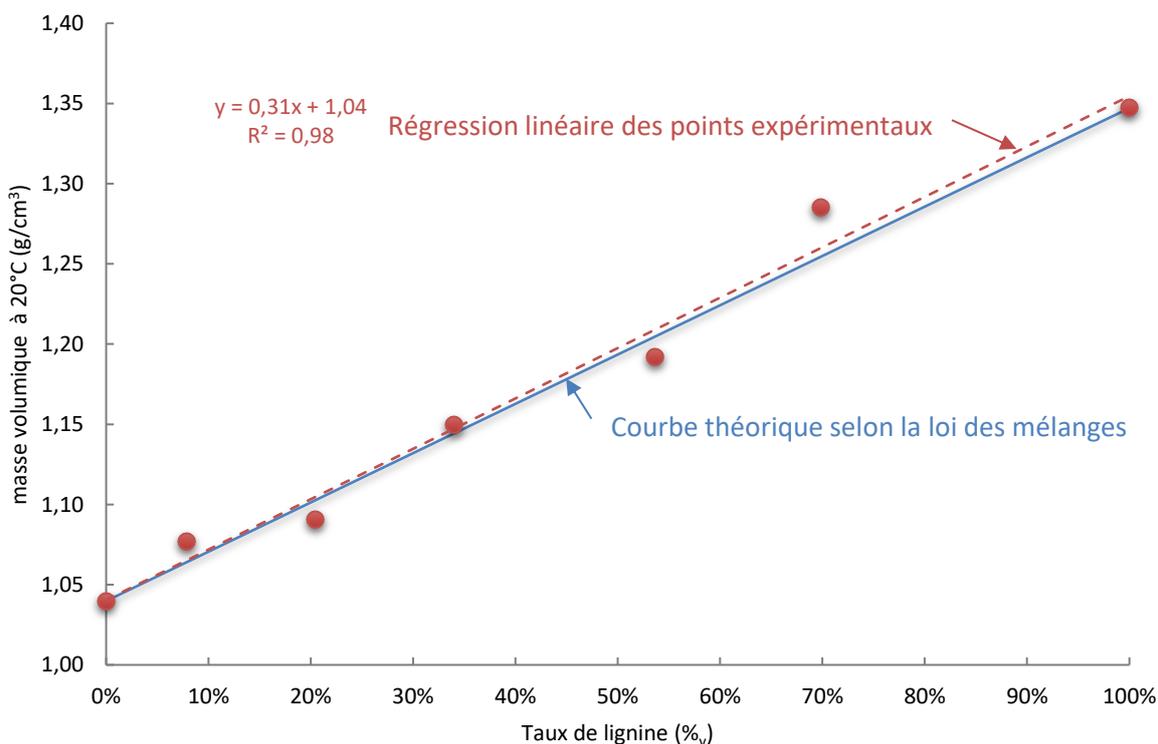


Figure IV-8: Mesure de la masse volumique des mélanges LIG/PA11 à 20°C

On peut facilement observer sur la Figure IV-8 que les valeurs expérimentales sont en accord avec le tracé théorique d'une loi de mélange, ce qui sous entend que :

- Le ratio des mélanges a été respecté lors des pesées avant extrusion ;
- Les échantillons ne contiennent pas de bulles de gaz (tout du moins inaccessible à l'Hélium qui est le gaz de mesure) ;
- La conformation structurale (relative au taux de cristallinité) du PA11 ne semble pas évoluer de façon notable avec l'ajout croissant de lignine.

#### Mélange base lignine / PEBA

Les mêmes mesures sont effectuées sur les mélanges LIG/PEBA est sont présentées dans la figure ci-après :

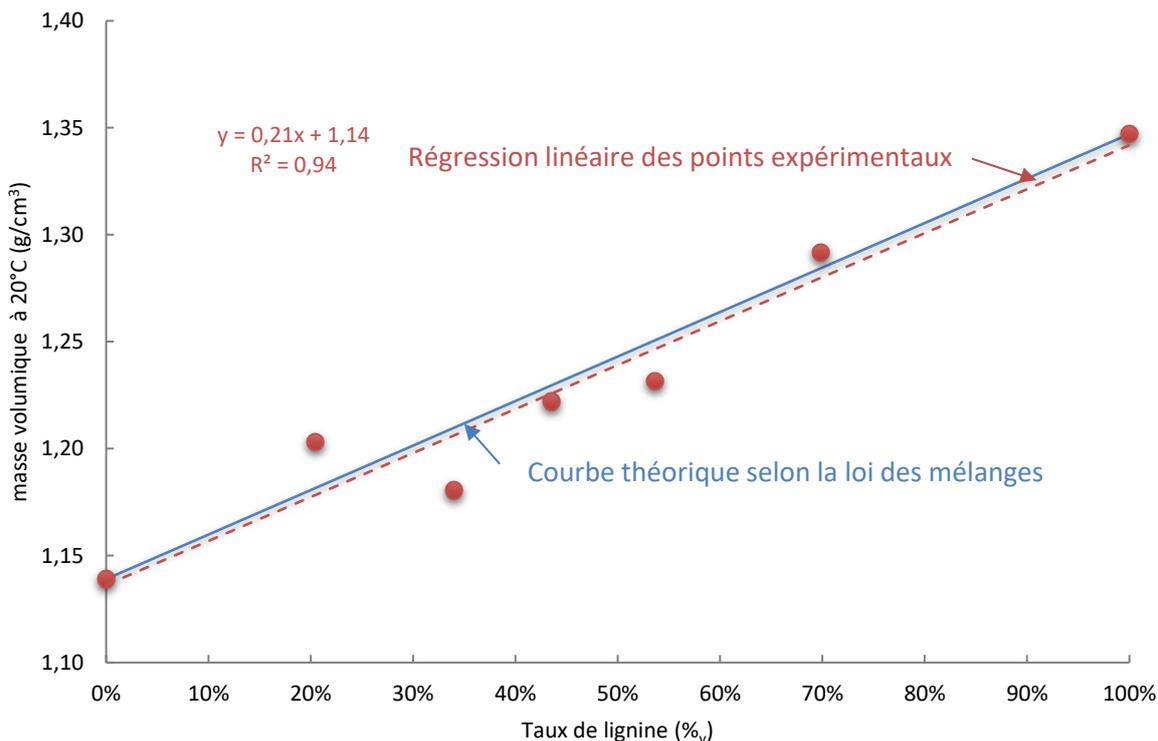


Figure IV-9: Mesure de la masse volumique des mélanges LIG/PEBA à 20°C

Si l'on compare la régression linéaire des points expérimentaux de la Figure IV-9 avec la courbe théorique, tout comme avec les mélanges de PA 11, les tracés sont parfaitement en accord. Les mêmes conclusions que pour les mélanges avec PA11 peuvent donc être tirées.

## ETUDE THERMIQUE DES MELANGES PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE

### IV.2.1 Mélange base lignine / PA 11

#### Mesures calorimétriques

A partir des mélanges préparés sur la mini extrudeuse, une dizaine de milligrammes de matière pour chaque référence ont été analysés par DSC. Les analyses ont été répétées au moins deux fois. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-10 et la Figure IV-11 avec en premier lieu la seconde chauffe puis le premier refroidissement subi lors des différents cycles.

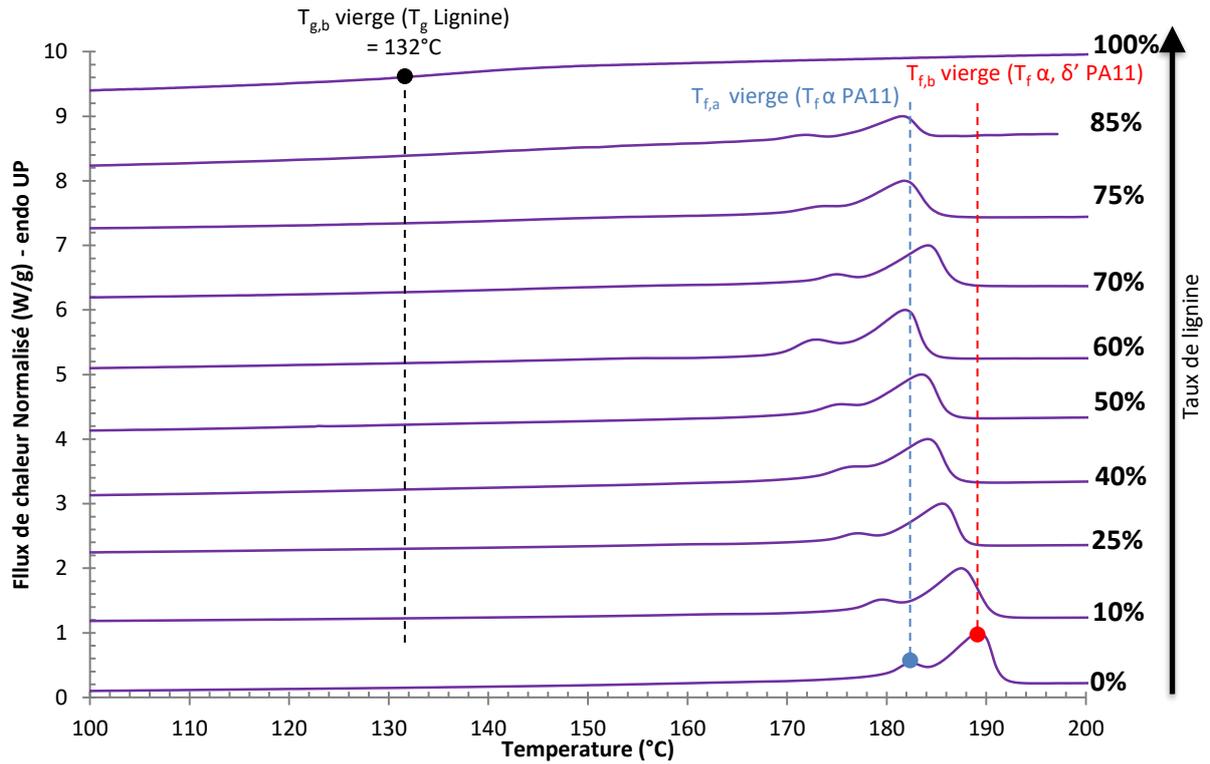


Figure IV-10: DSC des mélanges lignines et PA 11 (2<sup>nd</sup>e chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>) en fonction du taux croissant de lignine (de bas vers le haut).

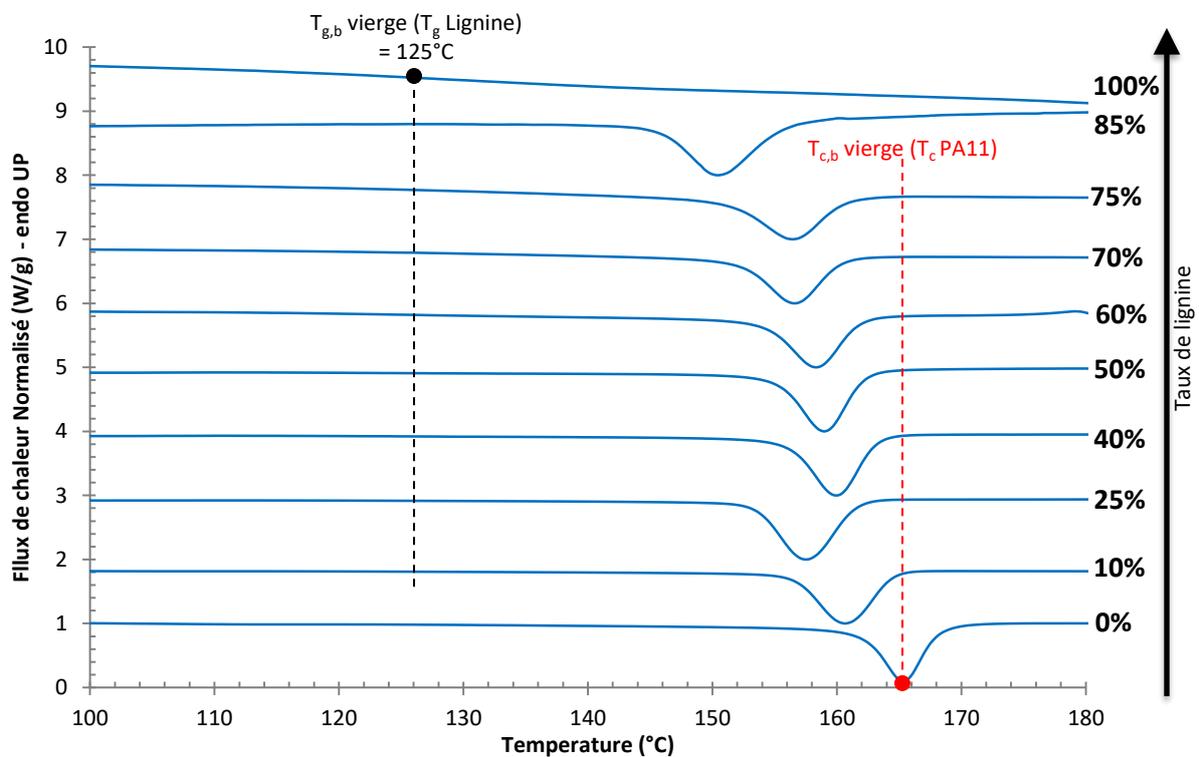


Figure IV-11: DSC des mélanges lignines et PA 11 (1<sup>er</sup> refroidissement à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>) en fonction du taux croissant de lignine (de bas vers le haut).

Pour plus de clarté, l'axe des ordonnées a été normalisé sur les Figure IV-10 et Figure IV-11. Les valeurs découlant de ces mesures sont représentées dans le tableau récapitulatif ci-après :

	Taux LIG	T <sub>g,a</sub> (°C) PA11	T <sub>g,b</sub> (°C) LIG	T <sub>f,b</sub> (°C) PA11 <sub>α,δ'</sub>	T <sub>f,a</sub> (°C) PA11 <sub>α</sub>	ΔH <sub>f,b</sub> (J.g <sup>-1</sup> ) PA11	T <sub>c,b</sub> (°C) PA11	ΔH <sub>c,b</sub> (J.g <sup>-1</sup> ) PA11	χ PA 11 (%) 2 <sup>nde</sup> chauffe
PA11	0%	57,4		189,0	182,1	49,0	164,4	42,5	25,9%
LIG/90PA11	10%	50,8	N.I.	186,9	178,8	39,8	160,2	48,8	23,4%
LIG/75PA11	25%	55,7	N.I.	185,3	178,8	37,1	157,9	42,2	26,2%
LIG/60PA11	40%	47,8	130,6	184,0	176,5	25,5	159,9	33,5	22,5%
LIG/50PA11	50%	61,2	131,8	183,1	176,3	21,8	150,3	21,9	23,1%
LIG/40PA11	60%	65,7	119,2	181,2	172,6	17,5	151,8	24,7	23,1%
LIG/30PA11	70%	58,9	134,5	184,2	175,8	14,2	157,7	17,2	25,0%
LIG/25PA11	75%	60,9	135,7	181,1	171,9	11,1	157,0	11,0	23,5%
LIG/15PA11	85%	60,0	133,8	181,7	171,8	7,3	150,4	8,9	25,6%
LIG	100%		124,9						

N.I. : Non Identifiable

Tableau IV-5 : Détermination des grandeurs thermiques DSC des mélanges LIG/PA11

De manière générale, pour toute valeur du taux de lignine, la cristallinité du PA 11 ne semble pas significativement varier, compte tenu des forts écarts de mesure constatés (Figure IV-12). Par contre, l'enthalpie de fusion et de cristallisation (induite par la composante PA 11) du mélange est linéairement proportionnelle au taux de lignine inclus dans la formulation puisque la pente de ces dernières vaut respectivement  $R^2 = 98.5\%$  et  $92.2\%$  (Figure IV-13).

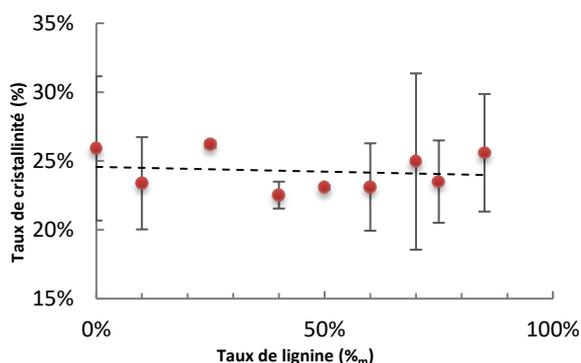


Figure IV-12 : Evolution du taux de cristallinité rationnalisé de la composante PA 11 en fonction du taux de lignine

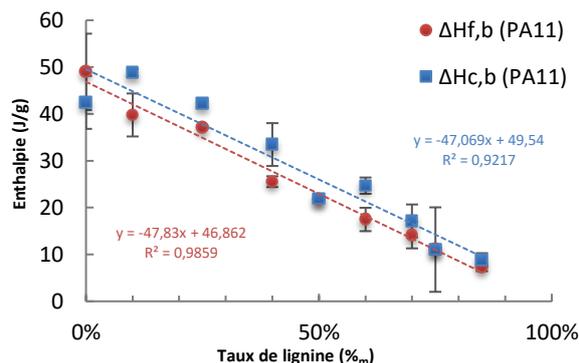


Figure IV-13 : Evolution des enthalpies de fusion et de cristallisation des mélanges LIG/PA11 en fonction du taux de lignine

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous confirmons ici que les mélanges binaires lignine et PA 11 présentent des T<sub>g</sub> bien distinctes sur tout le domaine de dosage bien que la T<sub>g</sub> liée à la lignine devienne difficilement détectable par DSC lorsque le taux de PA 11 dépasse 60%<sub>m</sub> (Figure IV-14). Nous verrons plus loin qu'il est plus aisé de visualiser la transition vitreuse par DMA. Les T<sub>g</sub> distinctes reflètent l'absence de miscibilité des constituants, du moins dans la fraction amorphe du matériau. En fait, comme indiqué plus bas, il existe probablement une très faible miscibilité entre ces matériaux mais pas suffisante pour faire apparaître une seule et unique T<sub>g</sub>.

Les différents pics de fusion (conformation α et α, δ') ainsi que le pic de cristallisation du PA 11 sont translatés vers les basses températures lorsque le taux de lignine augmente (Figure IV-15). Ce comportement est généralement observé dans le cas de mélange binaire [23,24] non miscible mais compatible entre polymère amorphe et un semi-cristallin. La température de cristallisation, avec un comportement légèrement différent de la température de fusion, ne semble pas suivre une loi monotone puisqu'on peut observer sur le thermogramme de la Figure IV-11, un optimum vers 25%<sub>m</sub> de lignine. Ce phénomène est moins clair sur la Figure IV-15 qui représente une moyenne de

plusieurs mesures (contrairement au thermogramme qui présente une mesure spécifique d'un seul échantillon).

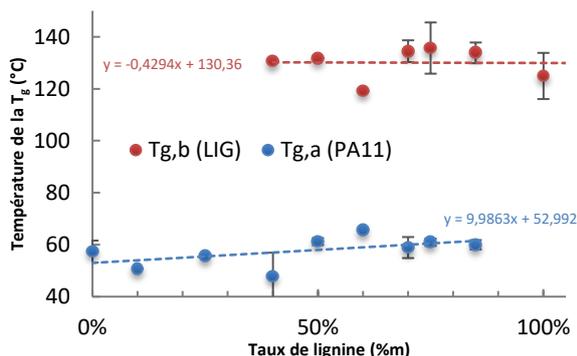


Figure IV-14 : Evolution de la  $T_g$  du PA 11 et de la lignine en fonction du taux de lignine

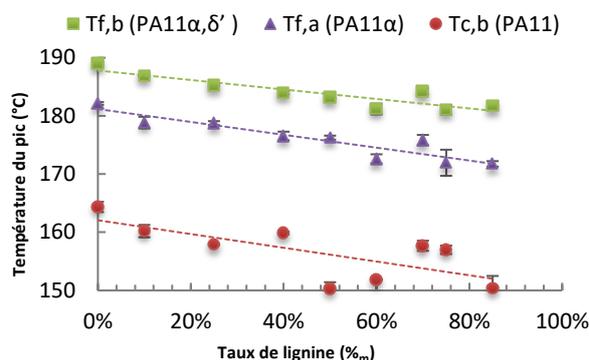


Figure IV-15: Evolution des pics de fusion et de cristallisation du PA 11 en fonction du taux de lignine

### Analyse de la diminution des températures de fusions (Flory-Hoffman-Weeks)

Les variations de  $T_f$  en fonction de la composition suggèrent une miscibilité partielle du PA11 et de la lignine dans la phase cristalline. Ce comportement peut paraître surprenant compte tenu de l'absence de miscibilité dans la phase amorphe précédemment observée. Il faut toutefois prendre en compte qu'une très faible fraction de lignine dans le PA11 peut suffire à fortement affecter les propriétés de cristallisation. Une très faible miscibilité dans la phase amorphe par ailleurs pourrait tout à fait ne pas être mise en évidence par les caractérisations de  $T_g$  vues plus haut. Il est donc probable qu'une légère miscibilité dans la phase amorphe existe aussi. Afin d'aller plus loin dans l'interprétation de ce phénomène on peut :

- grâce à l'approche d'Hoffman-Weeks[25] (Équation IV-2), calculer le point de fusion d'équilibre du PA 11 ( $T_{f,2}^{0,PA11}$ ) tel que présenté dans la Figure IV-16. Cette valeur ainsi déduite vaut 206,01°C, ce qui reste assez proche de celles que l'on peut trouver dans la littérature (202,85°C[9], 200,95°C[26]) pour du PA 11 vierge. ;
- grâce aux travaux simplifiés de Flory[27] (Équation IV-3), prédire les diminutions des  $T_f$  en fonction du taux de lignine tel que présenté dans la Figure IV-17. Cette aptitude est décrite dans des mélanges partiellement miscibles avec de la lignine et de l'hydroxypropyle de cellulose (HPC).

$$T_{f2} = T_{f2}^0 \times \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + T_{c2} \times \frac{1}{2\beta}$$

Avec :

- L'indice 2 réfère à la partie cristalline du mélange (Ici le PA11), on notera que dans cette configuration  $T_{f,b} = T_{f2}$  ;
- $T_{f2}$  : la température de fusion (°C) ;
- $T_{c2}$  : la température de cristallisation (°C) ;
- $\beta$  : facteur d'épaissement des lamelles ;

Note : lors de l'équilibre on a  $\beta = 1$  et si l'on trace  $T_{f2}$  Vs  $T_{c2}$ , l'intersection de la pente de la droite lorsque  $T_{f2} = T_{c2}$  donne la valeur de  $T_{f2}^0$ .

Dans le cas d'une analyse d'un polymère vierge, on fera varier le taux de cristallinité des échantillons en réalisant des recuits à différentes températures mais dans notre cas de figure, les variations de  $T_{f2}$  et  $T_{c2}$  sont assurées par l'ajout de la lignine tout en admettant que  $T_{f2}^0$  est indépendante du taux de lignine.

Équation IV-2 : Equation d'Hoffman et Weeks permettant d'estimer la température de fusion d'équilibre[28]

$$T_{f2}^0 - T_{f2} = \frac{-BV_{2u}}{\Delta H_{2u}} \times T_{f2}^0 \times \Phi_1^2$$

Avec :

- L'indice 2 réfère à la partie cristalline du mélange (Ici le PA11), et l'indice 1 à la partie amorphe (Ici la lignine) ;
- $T_{f2}^0$  : la température de fusion d'équilibre (°C) ;
- $T_{f2}$  : la température de fusion du mélange (°C) (appelée  $T_{f,b}$  pour les mesures de ce manuscrit) ;
- $B$  : paramètre d'interaction intermoléculaire ( $J.cm^{-3}$ );
- $\Delta H_{2u}/V_{2u}$  : enthalpie de fusion par unité de volume du motif répété pour un matériau 100% cristallin ( $J.cm^{-3}$ ) ;
- $\Phi_1^2$  : fraction volumique de lignine dans le mélange (%v).

Équation IV-3 : Calcul simplifié de la température de fusion d'un mélange de polymère amorphe et semi-cristallin[24,27]

On remarque sur la Figure IV-17 que cette relation linéaire ne semble être applicable qu'aux basses fractions volumiques en lignine (tracé pointillé rouge). La  $T_{f2}$  semble en effet saturer à haute teneur en lignine (au delà de 40%<sub>m</sub> de lignine – tracé pointillé bleu). Ce comportement est tout à fait compatible avec l'hypothèse d'une faible miscibilité dans la phase amorphe du PA 11. En effet, les variations notables de  $T_{f2}$  sont essentiellement observées dans les 30 à 40 premiers pourcents de fraction volumique, dans la zone probablement encore monophasique. Au delà le système est déjà diphasique.

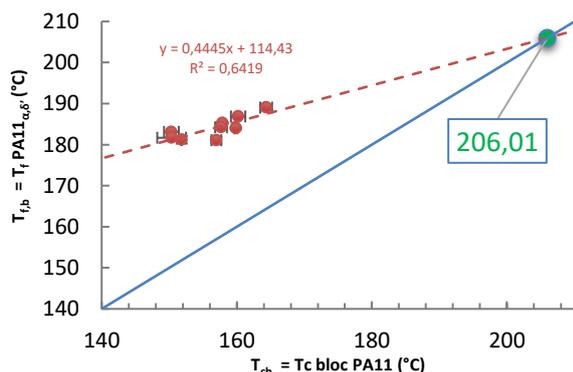


Figure IV-16: Application de l'approche d'Hoffman-Weeks pour déterminer le  $T_{f,2}^{0 PA11}$

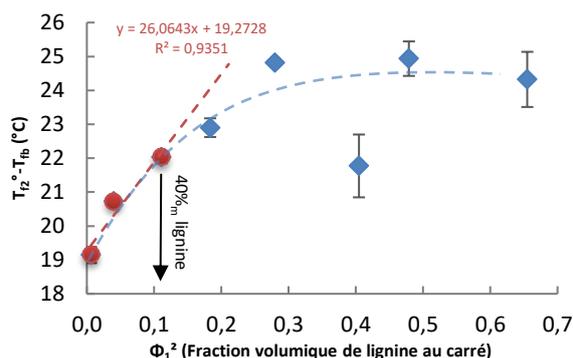


Figure IV-17: Tracé de  $(T_{f2}^0 - T_{f,b})$  en fonction de  $\Phi_1^2$  de mélanges lignine et PA 11

De plus, grâce à la simplification proposée par Glasser de l'équation de Flory [24,27], on peut déduire la valeur du paramètre B en considérant la régression linéaire (courbe pointillé rouge). En effet, si l'on considère l'ensemble des points (courbe pointillé bleu), on se rend compte que la tendance est plutôt logarithmique et qu'à fort taux de lignine il existe une saturation du  $(T_{f2}^0 - T_{f,b})$ . Cependant, l'Équation IV-3 nécessite la détermination du volume molaire par unité du PA 11. En utilisant l'Équation IV-4 ci-dessous, une estimation de cette valeur est  $158,97 \text{ cm}^3.mol^{-1}$ .

$$V_{2u} = V_{sp} \times M_0$$

Avec :

- L'indice 2 réfère à la partie cristalline du mélange (Ici le PA 11) ;
- $V_{2u}$  : Volume molaire par unité de volume du motif répété pour un matériau 100% cristallin ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $V_{sp}$  : Volume spécifique pour un polymère 100% cristallin, ici  $0,8673 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le PA 11[9] ;
- $M_0$  : Masse moléculaire d'une unité polymère, ici  $183,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le PA 11.

*Équation IV-4 : Détermination de l'enthalpie de fusion par unité de volume d'un polymère semi-cristallin*

Ainsi, connaissant l'enthalpie de fusion par unité de volume du PA 11 ( $\Delta H_{2u} = 35,982 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [29]) et grâce à la régression linéaire de la Figure IV-17 ( $y = ax+b$  avec  $a = 26,06$ ), on obtient un paramètre B de  $-2,86 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$  (là où Glasser[24] ou Kubo[30] ont respectivement trouvé avec leur système B =  $-12.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$  et B =  $-16.7 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Enfin, en considérant la relation de proportionnalité décrite dans l'Équation IV-5 ci-après entre les grandeurs B et  $\chi_{12}$  (assumant qu'ils sont tous les deux indépendants de la composition), il est uniquement possible d'interpoler des évolutions conjointes puisque le paramètre  $V_{1u}$  n'est pas déterminable en l'état.

$$B = R \times T_{f2}^0 \times \frac{\chi_{12}}{V_{1u}} = C^{te} \times \chi_{12}$$

Avec :

- L'indice 2 réfère à la partie cristalline du mélange (PA 11), et le 1 à la partie amorphe (lignine) ;
- B : paramètre d'interaction intermoléculaire ( $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ );
- $T_{f2}^0$  : la température de fusion d'équilibre ( $^{\circ}\text{C}$ ) ;
- $V_{1u}$  : Volume molaire de l'unité répétée de la phase amorphe ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Non déterminé pour la lignine) ;
- $\chi_{12}$  : Paramètre d'interaction thermodynamique (sans unité) ;
- R : Constante des gaz parfait ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

*Équation IV-5 : Relation entre le paramètre d'interaction intermoléculaire (B) et le paramètre d'interaction thermodynamique ( $\chi_{12}$ ) [30]*

Dans le cas de figure où B est négatif, cela revient à dire que le mélange est thermodynamiquement miscible, et plus la valeur de B ( $\chi_{12}$ ) est importante et plus l'interaction entre les constituants est forte. Dans le système LIG/PA11 l'interaction semble donc relativement faible. Comme l'ensemble des points de mesures de la Figure IV-17 ne suivent pas une régression linéaire mais plutôt une évolution logarithmique, cela pourrait alors provenir d'une certaine dépendance de  $\chi_{12}$  avec la composition des mélanges ce qui n'était pas le postulat de départ.

Cette analyse permet tout de même d'affirmer que malgré la présence de  $T_g$  distinctes, une faible miscibilité semble bien présente dans le mélange binaire PA 11 et lignine organosolv.

#### IV.2.2 Mélange base lignine / PEBA

##### Mesures calorimétriques

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le PEBA agit comme le PEO dans des mélanges PEO/LIG, c'est-à-dire joue le rôle d'agent plastifiant de la lignine. Les DSC sont présentées ci-après :

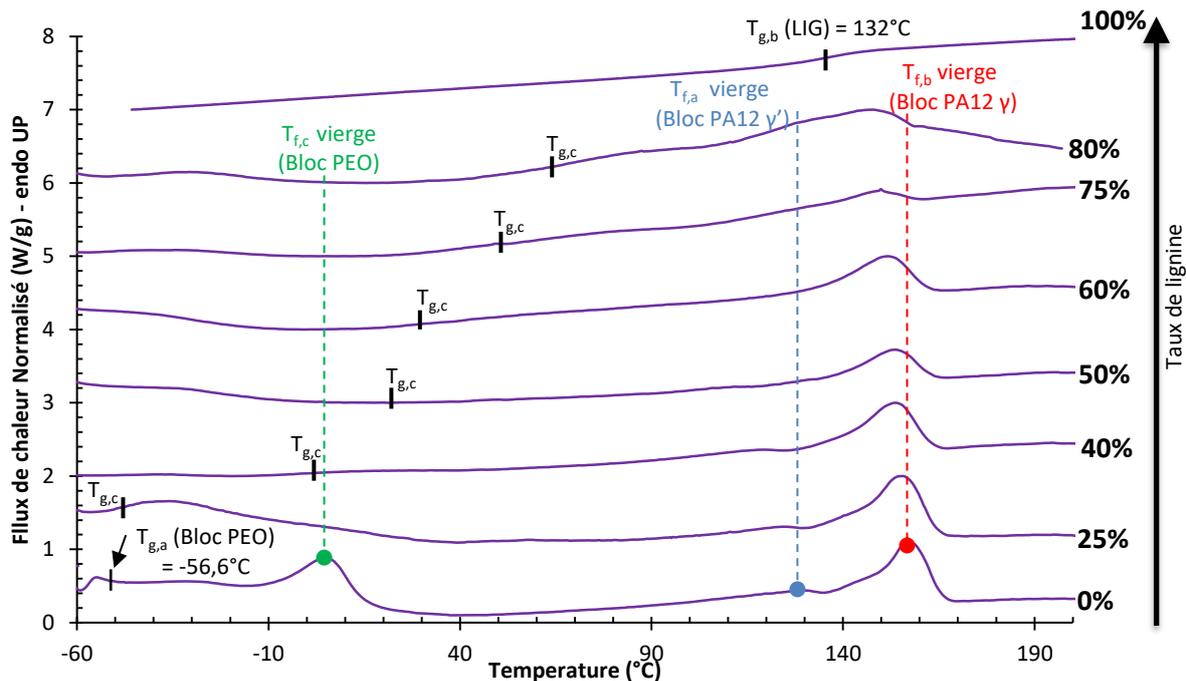


Figure IV-18: DSC des mélanges lignines et PEBA (2<sup>de</sup> chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>) en fonction du taux croissant de lignine (de bas vers le haut).

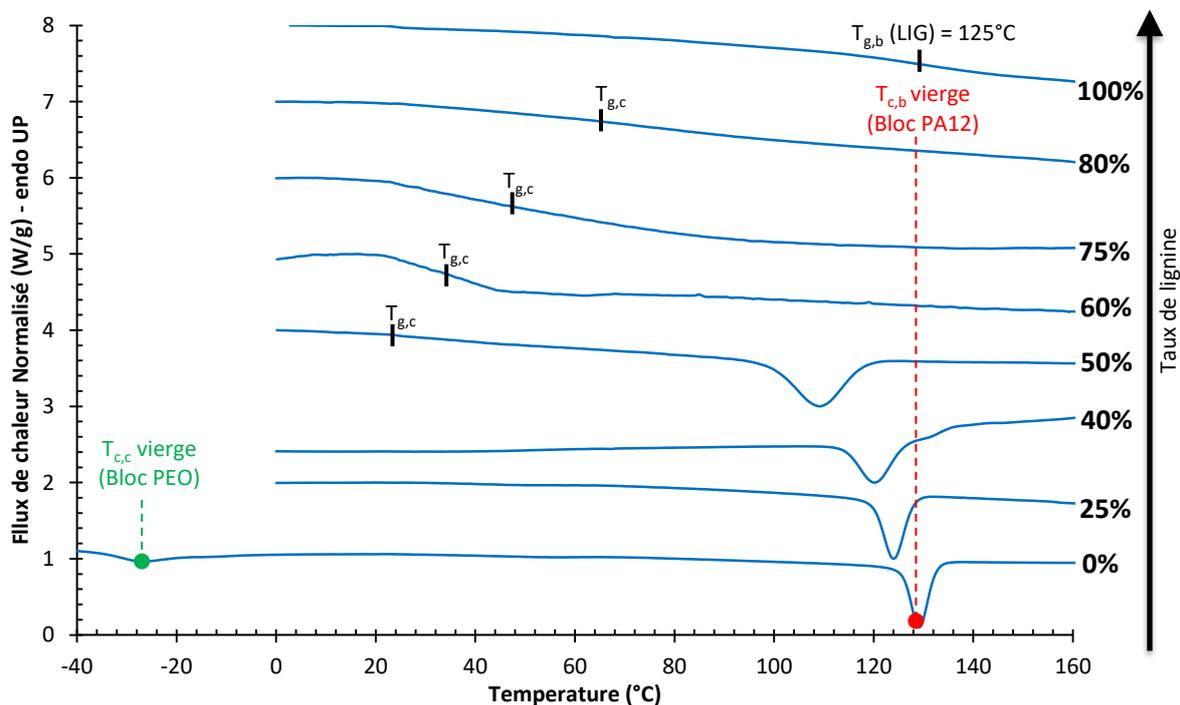


Figure IV-19: DSC des mélanges lignine et PEBA (1<sup>er</sup> refroidissement à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>) en fonction du taux croissant de lignine (de bas vers le haut).

Tout comme avec les mélanges LIG/PA11, les données issues des thermogrammes précédents sont représentées dans le Tableau IV-6.

	Taux LIG	T <sub>g,a</sub> (°C) PEO	T <sub>g,b</sub> (°C) LIG	T <sub>g,c</sub> (°C) Mix	T <sub>f,c</sub> (°C) PEO	T <sub>f,b</sub> (°C) PA12 γ	T <sub>f,a</sub> (°C) PA12 γ'	ΔH <sub>f,b</sub> (J.g <sup>-1</sup> ) PA12	ΔH <sub>f,c</sub> (J.g <sup>-1</sup> ) PEO	T <sub>c,c</sub> (°C) PEO	T <sub>c,b</sub> (°C) PA12	ΔH <sub>c,b</sub> (J.g <sup>-1</sup> ) PA12	χ PA 12 (%) 2 <sup>nd</sup> e chauffe
PEBA	0%	-56,0			7,1	157,3	129,8	19,8	15,8	-27,1	129,3	27,1	21,0%
LIG/75PEBA	25%			-37,5		155,9	122,5	20,8			123,6	20,5	29,4%
LIG/60PEBA	40%			1,1		153,7	120,6	13,7			119,5	18,7	24,2%
LIG/50PEBA	50%			23,2		153,4		9,8			101,7	12,1	20,9%
LIG/40PEBA	60%			30,3		150,4		6,3					16,7%
LIG/25PEBA	75%			51,2		150,0		3,1					13,0%
LIG/20PEBA	80%			66,9		149,9		3,0					15,9%
LIG	100%		124,9										

Tableau IV-6: Détermination des grandeurs thermiques DSC des mélanges LIG/PEBA (PEO = bloc PEO du PEBA et PA12 = bloc PA12 du PEBA)

Si l'on s'attarde sur la cristallinité de chacun des deux blocs (PA12 et PEO), qui sont les seuls matériaux cristallisables de ce mélange, on se rend compte grâce à la Figure IV-20 que les pics exothermiques liés au bloc PEO disparaissent dès les premiers ajouts de lignine. Par contre, et à la différence des mélanges LIG/PA11 où l'ajout de lignine ne semble pas avoir d'influence notable sur la cristallinité, dans le cas des blocs PA 12 on constate :

- L'augmentation abrupte de la cristallinité dès l'ajout de 25%<sub>m</sub> de lignine (flèche noire notée A dans la Figure IV-20), qui semble induire un effet nucléant ;
- Une diminution monotone de la cristallinité dès lors que le taux de lignine augmente.

A noter que dans les calculs de cristallinité, les taux de chacun des blocs sont normalisés en fonction de la proportion massique de ces derniers dans le PEBA (45%<sub>m</sub> de blocs PA12 et 55%<sub>m</sub> de blocs PEO). Sur la Figure IV-21 on remarque bien la diminution de l'enthalpie de fusion mais aussi celle de cristallisation qui disparaît même au-delà de 50%<sub>m</sub> de lignine.

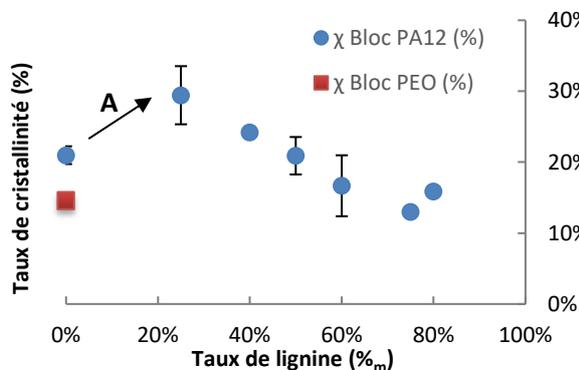


Figure IV-20 : Evolution du taux de cristallinité normalisé en fonction du taux de lignine

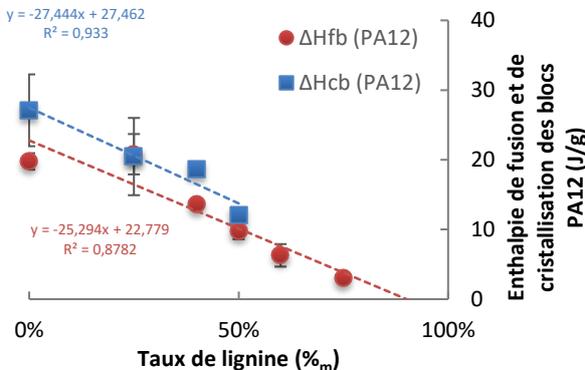


Figure IV-21: Evolution des enthalpies du bloc PA12 en fonction du taux de lignine

Une diminution des pics de fusion des parties cristallines des mélanges LIG/PEBA est observable uniquement pour ce qui concerne les blocs PA12. En effet, si on regarde la Figure IV-18 et la Figure IV-19, aucun pic de fusion ou de cristallisation n'est attribuable aux blocs PEO pour les mélanges. Ces derniers ne peuvent vraisemblablement pas cristalliser puisque mélangés de manière intime aux chaînes de lignine. Par contre, comme on a pu l'observer avec les mélanges LIG/PA11, les températures des pics de fusion et de cristallisation des blocs PA12 diminuent lorsque le taux de lignine augmente dans le mélange (Figure IV-22 et Figure IV-23). Cette particularité sera traitée plus en détail quelques pages plus bas. Les pics endothermiques γ et γ', observables sur la matrice de PEBA vierge, sont également discernables dans les mélanges jusqu'à 40%<sub>m</sub> de lignine (Figure IV-22 – courbe violette). La lignine n'empêche donc pas l'apparition de ce type de structures jusqu'à un certain ratio au sein des mélanges.

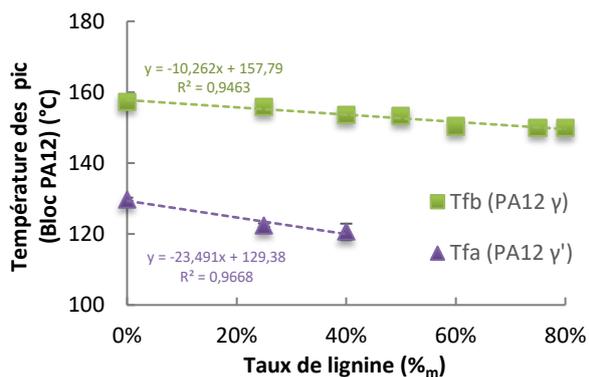


Figure IV-22: Evolution des pics de fusion du bloc PA 12 en fonction du taux de lignine

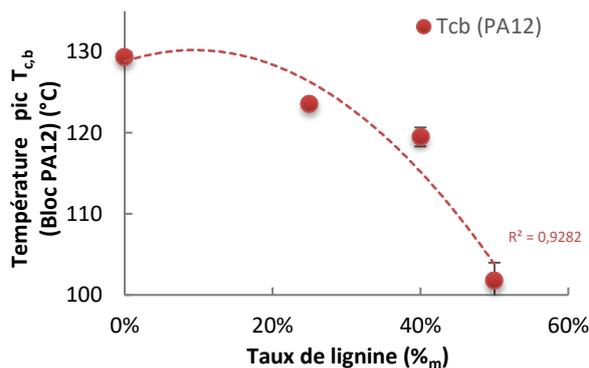


Figure IV-23: Evolution du pic de cristallisation du bloc PA 12 en fonction du taux de lignine

### Analyse de la variation des $T_g$ (Gordon-Taylor, Fox et Couchman)

L'observation la plus importante dans ces essais est l'existence d'une seule  $T_g$  dans les mélanges PEBA/lignine. Cela traduit une miscibilité totale de la lignine dans la phase amorphe du bloc PEO. La littérature est riche d'exemples de prédictions de la température de transition vitreuse pour des mélanges de polymères miscibles, que ce soit entre polymère amorphes, semi-cristallins ou les deux. Comme nous pouvons le constater sur les précédentes Figure IV-18 et Figure IV-19, un mélange intime des deux composants PEBA et lignine donne lieu à une  $T_g$  intermédiaire et unique. Nous allons tenter de vérifier si les lois de mélanges couramment utilisées valident nos mesures expérimentales. La loi de Gordon-Taylor[31] est la première évaluée. Il est intéressant de rappeler que cette loi est comparable à la loi de Kelley-Bueche [32,33] (qui raisonne en taux volumique) et se présente sous la forme suivante :

$$T_g^{GT} = \frac{K_{GT}(1-w_p)T_{g,l} + w_p T_{g,p}}{K_{GT}(1-w_p) + w_p} \quad \text{où} \quad K_{GT} = \frac{\rho_p \Delta\alpha_l}{\rho_l \Delta\alpha_p}$$

Avec :

- $T_g^{GT}$  : Température de la  $T_g$  du mélange (K) selon Gordon-Taylor, appelée  $T_{g,c}$  dans ce manuscrit ;
- $w_p$  : Fraction massique du plastifiant, ici le taux massique de PEBA (%<sub>m</sub>) ;
- $T_{g,l}$  : Température de la  $T_g$  de la lignine (K), appelée  $T_{g,b}$  dans ce manuscrit ;
- $T_{g,p}$  : Température de la  $T_g$  du plastifiant (K), ici le bloc PEO du PEBA appelé  $T_{g,a}$  ;
- $\rho_l$  et  $\rho_p$  : masse volumique ou densité à 20°C (respectivement du matériau lignine et plastifiant) ;
- $\Delta\alpha_l$  et  $\Delta\alpha_p$  : différence entre le coefficient de dilation thermique (CTE) au dessus et en dessous de la  $T_g$  (respectivement du matériau lignine (Voir Annexe :  $9,83 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) et plastifiant (bloc PEO  $\approx 5,19 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )[34]).

Équation IV-6 : Détermination de la  $T_g$  selon Gordon-Taylor (GT)

Cette loi suppose que le volume libre du système décroît vers sa valeur limite et implique l'additivité et la continuité des volumes libres. Un des inconvénients de cette équation est la détermination des paramètres  $\alpha_l$  et  $\alpha_p$  qui ne sont pas toujours disponibles dans la littérature si on ne possède pas l'appareillage nécessaire pour les déterminer. De plus, si l'on considère la loi de Simha-Boyer [35] qui stipule que  $(\alpha_2 - \alpha_1) \times T_g = \text{constante} = 0,113$  ( $\alpha_2 = \text{CTE}$  à la température supérieure à la  $T_g$  et  $\alpha_1$  inférieure à la  $T_g$ ). Le coefficient  $K_{GT}$  peut alors être redéfini en  $K_{SB}$  comme le montre l'équivalence suivante :

$$K_{SB} = \frac{\rho_p \Delta \alpha_l}{\rho_l \Delta \alpha_p} = \frac{\rho_p T_{g,l}}{\rho_l T_{g,p}}$$

Équation IV-7 : Simplification du coefficient  $K_{GT}$  par la loi de Simha-Boyer (SB)

De plus, si l'on considère que  $\rho_p \approx \rho_l$  (dans le cas général, ce qui n'est pas forcément vrai avec la lignine et le PEBA), l'équation de Gordon Taylor peut alors être réduite comme le propose Fox avec l'équation suivante[36], :

$$\frac{1}{T_g^F} = \frac{1}{T_{g,l}} + A \times w_p \text{ avec } A = \frac{1}{T_{g,p}} - \frac{1}{T_{g,l}}$$

Avec :

- $T_g^F$  : Température de la  $T_g$  du mélange (K) selon Fox, notée  $T_{g,c}$  dans ce manuscrit ;
- $w_p$  : Fraction massique du plastifiant (i.e. : taux de PEBA en %m) ;
- $A$  : Coefficient exprimant l'efficacité de la plastification, qui possède une forte dépendance à la  $T_g$  du plastifiant.

Équation IV-8 : Détermination de la  $T_g$  selon Fox (F) grâce à la simplification de la loi de Gordon-Taylor (GT) ou Kelley-Bueche (KB) par Simha-Boyer

Enfin, une dernière loi plutôt basée sur l'entropie de mélange, celle de Couchman [37], propose une équation n'utilisant plus les phénomènes de dilatations thermiques mais plutôt les phénomènes enthalpiques et notamment la différence de capacités calorifiques isobares avant et après la  $T_g$  (i.e. :  $\Delta C_p$ ). On restera sur l'hypothèse où le  $\Delta C_p$  ne varie pas avec la température, ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$T_g^C = \frac{K_C(1-w_p)\ln(T_{g,l}) + w_p\ln(T_{g,p})}{K_C(1-w_p) + w_p} \text{ où } K_C = \frac{\Delta C_{p,l}}{\Delta C_{p,p}}$$

Avec :

- $T_g^C$  : Température de la  $T_g$  du mélange (K) selon Couchman, notée  $T_{g,c}$  dans ce manuscrit ;
- $w_p$  : Fraction massique du plastifiant, ici le taux massique de PEBA (%m) ;
- $\Delta C_{p,l}$  et  $\Delta C_{p,p}$  : différence de capacité calorifique isobare avant et après la  $T_g$  (respectivement du matériau lignine ( $0,35^{\pm 0,05}$  J.g<sup>-1</sup>) et bloc PEO du PEBA ( $0,41^{\pm 0,30}$  J.g<sup>-1</sup>)).

Équation IV-9 : Détermination de la  $T_g$  selon Couchman (C)

La Figure IV-24 présente les  $T_g$  expérimentales (points rouges) confrontées avec les courbes des lois précédemment décrites. Sont présentées les courbes avec leurs coefficients ( $K_C$ ,  $K_{GT}$  et  $A$ ) affinés, c'est-à-dire déterminés par itération afin que la courbe théorique s'approche au mieux des points expérimentaux (réalisé sur Excel avec le complément Solveur) :

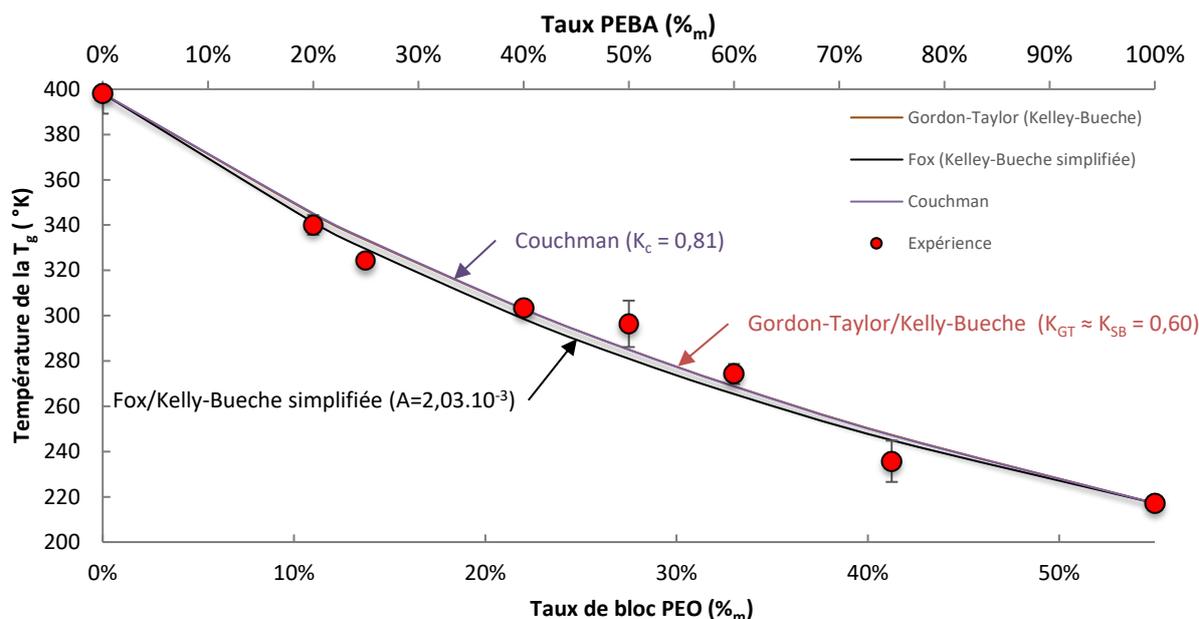


Figure IV-24: Représentation graphique de la  $T_{g,c}$  des mélanges LIG/PEBA ainsi que des modélisations selon les lois de Gordon-Taylor, Fox, Couchman et Schneider

La Figure IV-24 permet de vérifier que les modélisations avec les paramètres affinés collent parfaitement avec les points expérimentaux. Le Tableau IV-7 permet de comparer les coefficients affinés avec ceux calculés ou mesurés lorsque cela est possible. On peut remarquer que le calcul du  $K_c$  (différence de capacité calorifique) conduit à une très bonne correspondance avec la valeur affinée. La simplification  $K_{SB}$ , qui s'affranchit de l'utilisation des CTE, permet de déterminer une valeur cohérente avec la valeur affinée. Enfin, le paramètre  $A$  affiné est tout à fait comparable avec la valeur calculée.

Constante	Affinée	Calculée
$K_c =$	0,81	0,87
$K_{SB} =$	0,60	1,43
$A$ (Fox) =	$2,03 \times 10^{-3}$	$2,09 \times 10^{-3}$

Tableau IV-7 : Valeur des constantes utilisées lors de modélisations de  $T_g$

Le Tableau IV-8 permet de comparer l'efficacité des modélisations selon l'utilisation de constantes affinées ou calculées.

Loi	$R^2$ (C <sup>te</sup> Affinée)	$R^2$ (C <sup>te</sup> Calculée)
Gordon-Taylor (Simplifié avec $K_{SB}$ )	99,168%	95,930%
Couchman	99,158%	99,162%
Fox (Kelley-Bueche simplifiée)	99,088%	99,088%

Tableau IV-8 : Confrontation des modélisations en fonction des points expérimentaux selon le type de loi avec et sans affinage

La simplification du paramètre  $K_{GT}$  en  $K_{SB}$  permet d'améliorer la corrélation entre la modélisation calculée et les points expérimentaux. Notre système semble bien plus sensible aux différences de  $T_g$  entre constituants qu'à leurs différences de CTE. Si l'on ne tient pas compte, ni du CTE, ni de la masse volumique, la loi de Fox conduit également vers une très bonne corrélation entre la valeur du paramètre  $A$  calculé ou affiné. On remarque également que la modélisation de Couchman, qui tient compte des phénomènes enthalpiques, possède aussi une assez bonne corrélation avec les points expérimentaux. A noter qu'une autre modélisation, celle de Schneider, n'est pas présentée ici étant donné que les constantes en découlant ne peuvent être calculées expérimentalement et donc vérifiées. Elle est cependant présentée en annexe.

### Analyse de la diminution des températures de fusions (Flory-Hoffman-Weeks)

Les variations de  $T_{f,b}$  observées traduisent une certaine miscibilité de la lignine dans les phases cristallines du PA12. Tout comme avec les formulations LIG/PA11, la détermination du  $T_{f2}^0$  du bloc PA 12 en mélange avec la lignine (chimiquement relié avec des blocs PEO) est possible suivant l'approche d'Hoffman-Weeks. La Figure IV-25 permet alors de déterminer une température  $T_{f2}^0$  bloc PA12 de 160,6°C, à comparer avec les  $T_{f2}^0 PA12 = 187°C$  [38] de l'homopolymère. Cette température bien plus faible que l'homopolymère est assez cohérente du fait des faibles longueurs de chaînes de PA 12 au sein de la molécule PEBA. L'Équation IV-4 précédemment détaillée, nous permet de calculer le volume molaire par unité d'un PA 12 (homopolymère) 100% cristallin qui vaut alors  $171 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sachant que l'enthalpie de fusion par unité de volume ( $\Delta H_{2u}$ ) du PA 12 vaut  $48,403 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  [29] et grâce à la régression linéaire du tracé en pointillé rouge de la Figure IV-26 ( $y = ax+b$  avec  $a = 20,758$ ), on peut estimer un paramètre B ( $\chi_{12}$ ) de  $-3,66 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Le paramètre est négatif ce qui implique une certaine miscibilité avec la lignine les phases cristallines du PA 12 mais la valeur absolue est encore une fois faible comparée à la littérature. Cette approche est donc limitée dans les systèmes polyamide et lignine mais montre tout de même une miscibilité partielle de la lignine dans les phases amorphes des PA11 et PA12.

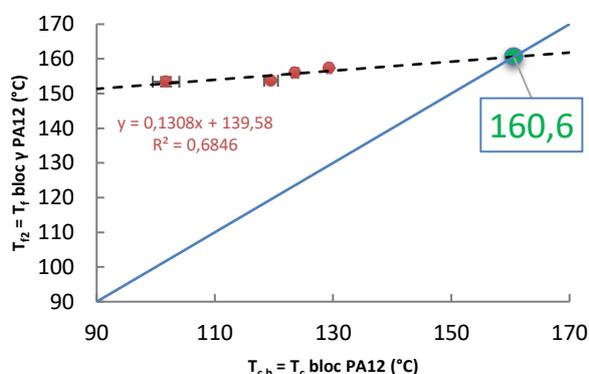


Figure IV-25: Application de l'approche d'Hoffman-Weeks pour déterminer le  $T_{f2}^0$  bloc PA12

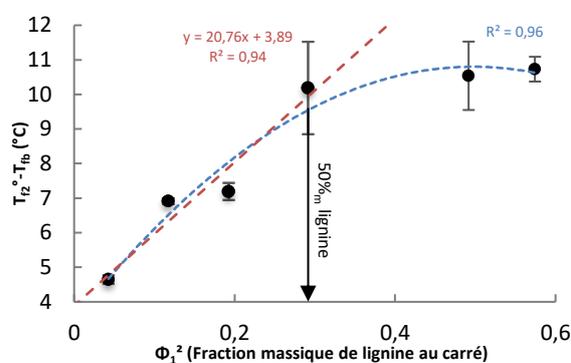


Figure IV-26: Tracé de  $(T_{f2}^0 - T_{f,b})$  en fonction de  $\Phi_1^2$  de mélanges lignine et PEBA

### ETUDE THERMIQUE DES MELANGES PAR THERMOGRAVIMETRIE

Un des paramètres impactant sur le prix des FC est le rendement de carbonisation du précurseur, ce dernier est évalué grâce à la thermogravimétrie qui permet d'obtenir assez rapidement et à partir d'une forme quelconque d'échantillon un taux de coke. En plus de ce simple taux, les analyses ATG permettent d'évaluer la tenue thermique du matériau mais également de déterminer les proportions des différents mécanismes de dégradation rentrant en jeu. Les essais suivants ont été réalisés sous atmosphère neutre ( $N_2$ ) afin d'initier le phénomène de carbonisation (à l'inverse de la combustion réalisée sous air comme dans le chapitre II sur la lignine), la vitesse de chauffe est standardisée et vaut  $10°C \cdot \text{min}^{-1}$ .

### IV.3.1 Mélange base lignine / PA 11

Un aperçu des mélanges LIG/PA11 a déjà été vu dans le chapitre précédent mais sont présentés ci-après tous les mélanges contenant de 0 à 100% de lignine. La Figure IV-27 représente la perte de masse en fonction de la température, et la Figure IV-28 sa dérivée par rapport à la masse.

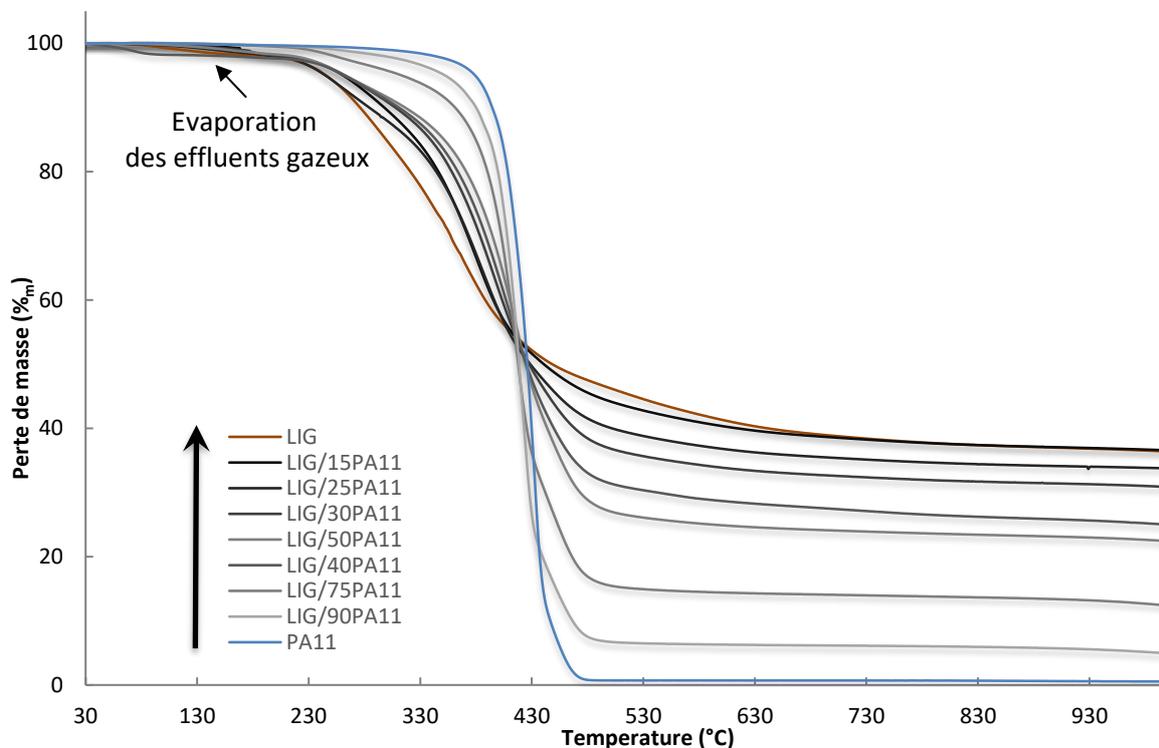


Figure IV-27 : Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PA11 (Sous  $N_2$  à  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ )

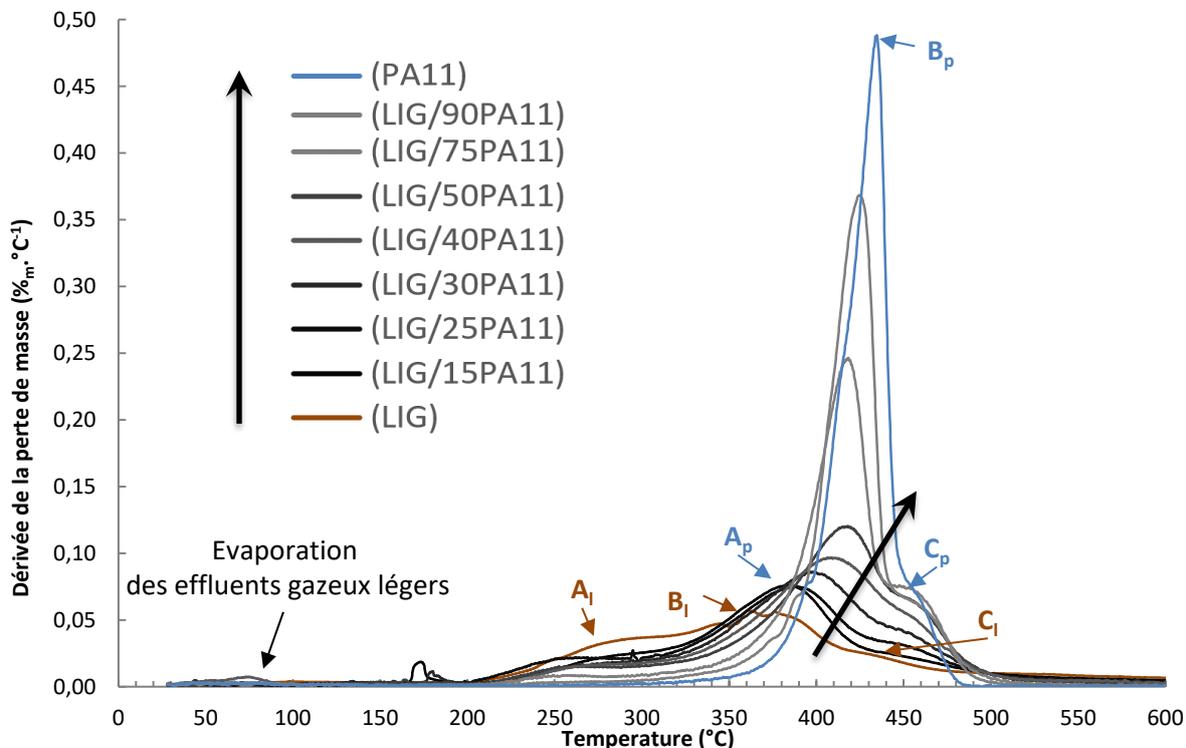


Figure IV-28 : Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PA11 (Sous  $N_2$  à  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ )

Les grandeurs principales issues de ces tracés sont représentées dans le Tableau IV-9 mais la Figure IV-28 permet d'illustrer :

- La présence de 3 types de dégradation pour la lignine (A<sub>l</sub>, B<sub>l</sub> et C<sub>l</sub>), mais comme les mécanismes sont assez complexes et variants d'une lignine à l'autre, on s'attardera seulement sur les types d'effluents générés :
  - A<sub>l</sub> : Vitesse maximum à 280°C, début de la perte du méthanol (CH<sub>3</sub>OH) [39] ;
  - B<sub>l</sub> : Vitesse maximum à 360°C qui correspond au pic de d'apparition de l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) et de furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) comme présenté sur la Figure IV-29 [40];
  - C<sub>l</sub> : Vitesse maximum à 435°C qui correspond à la déshydratation (H<sub>2</sub>O) et la décarboxylation (CO<sub>2</sub>) [40];
- La présence de 3 types de dégradation pour le PA11 (A<sub>p</sub>, B<sub>p</sub> et C<sub>p</sub>), le mécanisme de dégradation étant connu, il est décrit comme suit :
  - A<sub>p</sub> : Vitesse maximum à 390°C : début de la déshydratation et de la scission des chaînes d'éthylène (CH<sub>2</sub>=) [41] ;
  - B<sub>p</sub> : Vitesse maximum à 435°C : correspond au pic maximum de production de méthylène (CH<sub>3</sub>), CO et de groupements nitriles[42] ;
  - C<sub>p</sub> : Vitesse maximum à 455°C correspondrait à des échanges intermoléculaires[41].

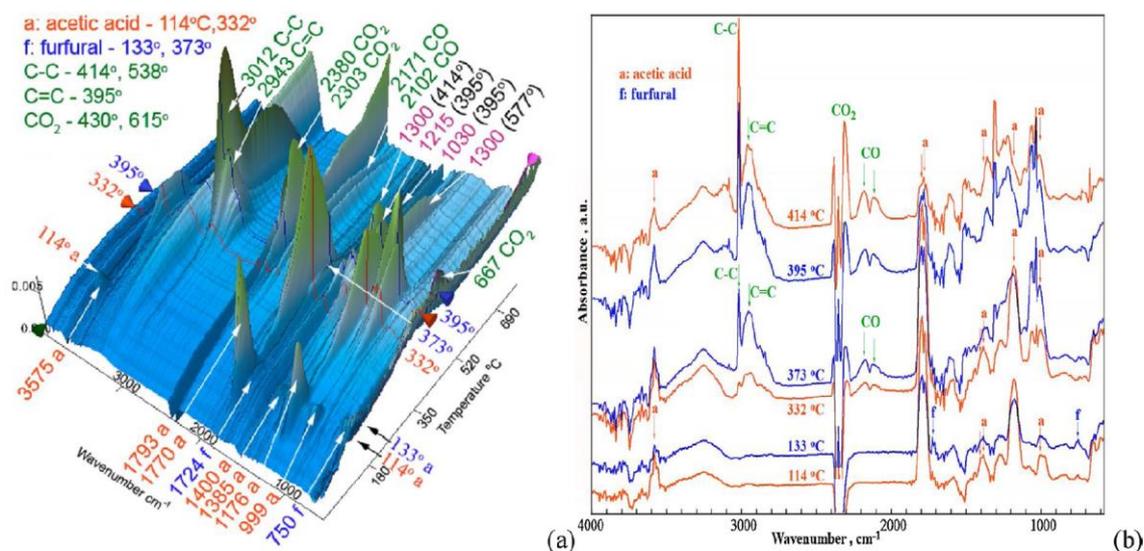


Figure IV-29 : Evolution par spectrométrie Infra Rouge (IRTF) des effluents pyrolytiques d'une lignine organosolv de bouleau à 10°C.min<sup>-1</sup> sous He (a) et quelques spectrogrammes à différentes températures (b) [40]

De manière générale :

- la tenue thermique (T<sup>5%</sup>) des mélanges décroît de manière quasiment linéaire avec le taux de lignine (Tableau IV-9) ;
- tous les mélanges présentent un taux de cendre proche de zéro (Tableau IV-9), ce qui est souhaitable pour les précurseurs de FC ;
- les mélanges LIG/PA11 gardent un profil de dégradation proche de celui du PA11 lorsque le taux de lignine est inférieur à 25%<sub>m</sub> et à celui de la lignine dans le cas inverse (Figure IV-28).

LIG/PA 11	$T^{5\%}$ (°C)	Température du maximum de la principale vitesse de dégradation (°C)	Taux de coke (% <sub>m</sub> )	Taux de cendre (% <sub>m</sub> )
<b>PA11</b>	381	434	0,5	0,5
<b>LIG/90PA11</b>	354	423	4,9	0,9
<b>LIG/75PA11</b>	319	416	12,4	1,1
<b>LIG/50PA11</b>	278	420	22,4	0,4
<b>LIG/40PA11</b>	285	406	25,0	0,8
<b>LIG/30PA11</b>	276	394	30,9	0,3
<b>LIG/25PA11</b>	258	384	33,8	0,1
<b>LIG/15PA11</b>	274	381	36,6	0,2
<b>LIG</b>	259	358	36,4	0,0

Tableau IV-9: Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/PA 11 (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

Ce dernier phénomène semble corrélé au moment où la température du pic principal de la vitesse de dégradation (soit les pics B<sub>x</sub> représentés sur la Figure IV-28) ne correspond plus à celle attendue d'une loi des mélanges (flèche noire sur la Figure IV-30 de gauche). La seconde particularité de cet alliage est l'effet synergisant du polyamide avec la lignine sur la production du taux de coke. En effet, le tracé en pointillé bleu de la Figure IV-30 de droite montre l'effet attendu, c'est-à-dire la variation strictement linéaire du taux de coke avec le taux de lignine étant donné que le taux de coke du PA11 est nul (Tableau IV-9). Cependant, en comparaison avec les taux mesurés, il est clairement visible que pour les configurations fortement concentrées en lignine (i.e. : Taux de lignine > 50%), le PA11 augmente significativement le taux de coke. Ce phénomène constitue un atout concernant le coût de la fibre de carbone de par l'augmentation du rendement carbone.

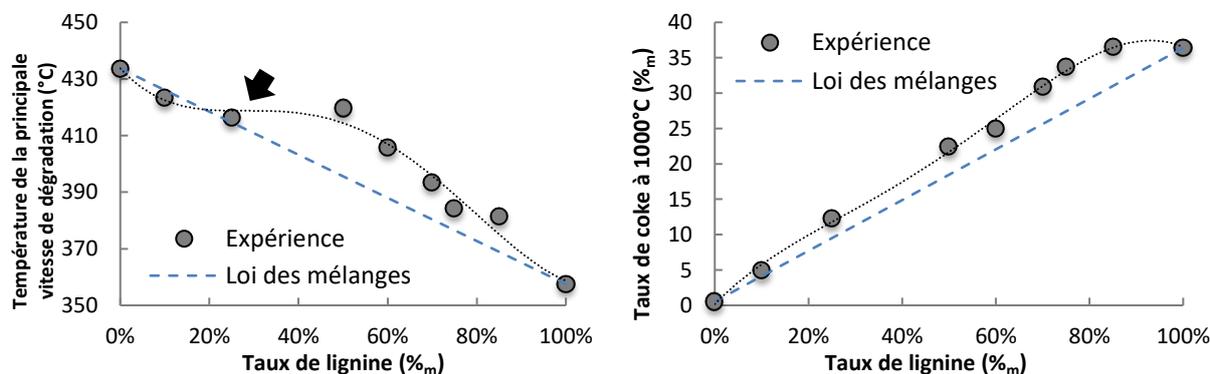


Figure IV-30: Evolution de la température de la vitesse maximale de dégradation (à gauche) et du taux de coke (à droite) en fonction du taux de lignine dans les mélanges LIG/PA11

On observe également que l'intensité du pic B (principale vitesse de dégradation) semble relativement bien corrélée au taux de chaque constituant par une régression exponentielle ( $R^2=95\%$ ) comme le montre la Figure IV-31 (pointillés noirs). Cette observation semble indiquer que le phénomène de dégradation lié au pic B se produit comme si le PA11 et la lignine interagissaient entre eux car la relation n'est absolument pas linéaire.

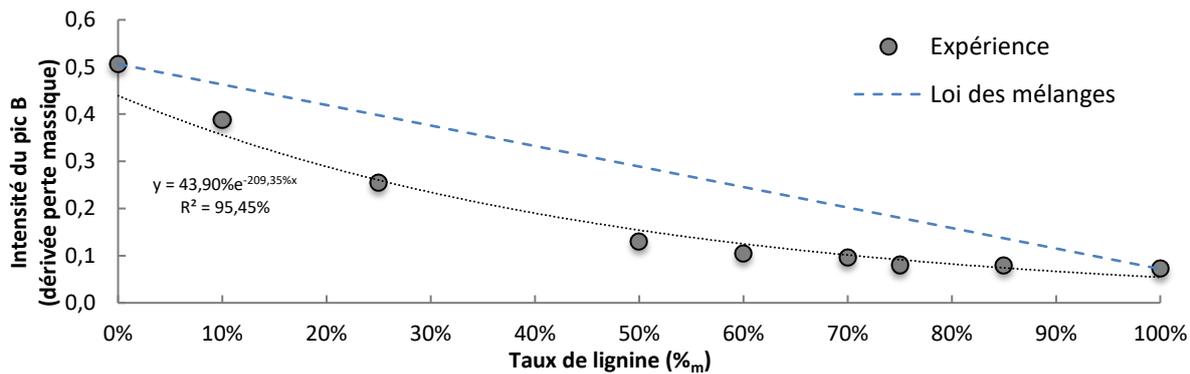


Figure IV-31: Evolution de l'intensité du pic de la vitesse maximale de dégradation (B) fonction du taux de lignine dans les mélanges LIG/PA11

### IV.3.2 Mélange base lignine / PEBA

Les mélanges miscibles LIG/PEBA sont également pyrolysés via ATG avec une représentation de la perte de masse en fonction de la température (Figure IV-32) ainsi que de sa dérivée du 1<sup>er</sup> ordre (Figure IV-33) qui permet de visualiser les phénomènes de dégradations.

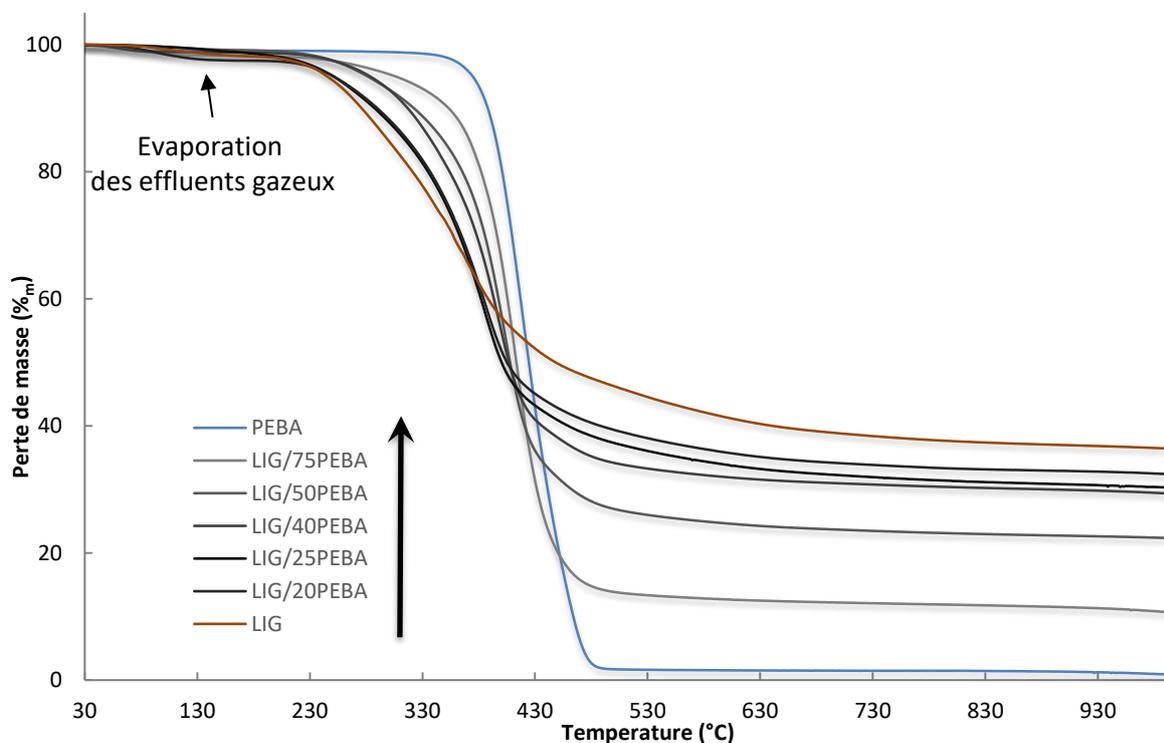


Figure IV-32 : Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PA 11 (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

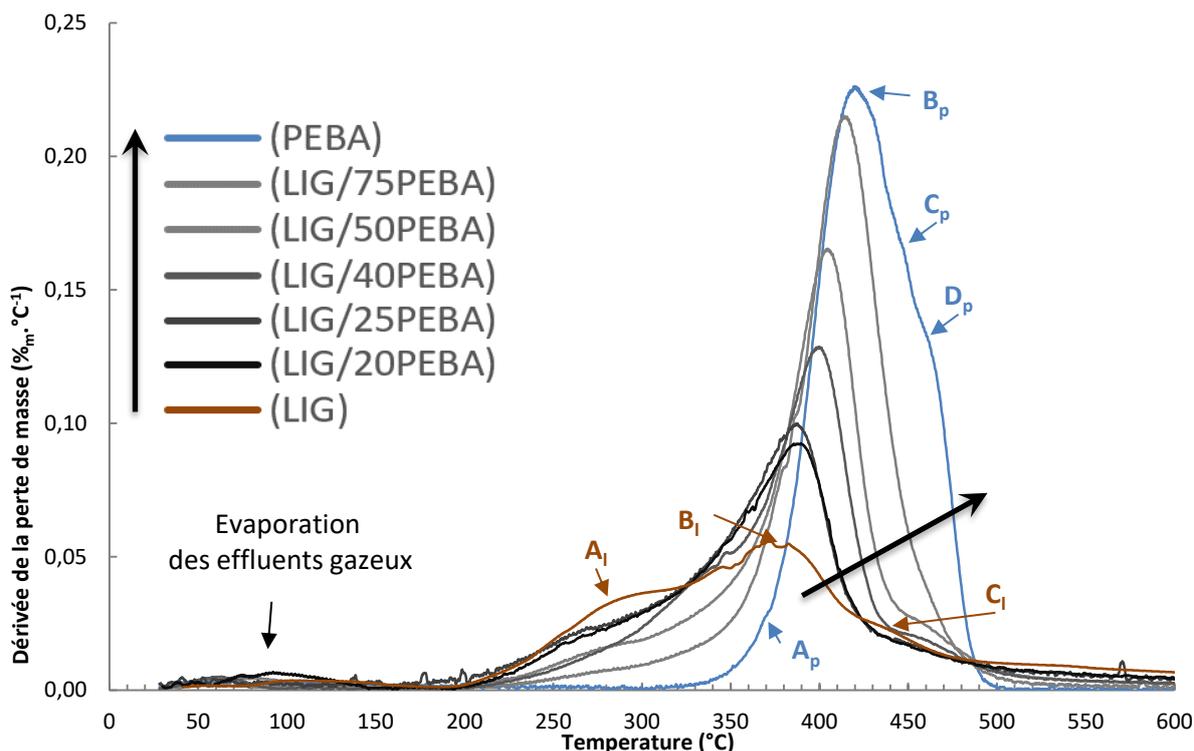


Figure IV-33: Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PEBA (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

La dégradation du PEBA, assemblage de blocs PA12 et PEO, semble complexe et laisse apparaître des points d'inflexions liés à des modes de dégradations successifs (points A<sub>p</sub>, B<sub>p</sub>, C<sub>p</sub> et D<sub>p</sub> de la Figure IV-33). On peut supposer un mode de dégradation proche de celui du PA 11 mais n'ayant pas d'appuis bibliographiques sur ce sujet, on se contentera d'évaluer les effets de la lignine sur la dégradation. Tout comme avec les mélanges basés sur le PA11 et la lignine, ceux avec le PEBA présentent aussi des taux de cendre extrêmement faibles et une évolution linéaire du T<sup>5%</sup> (diminuant avec le taux de lignine).

LIG/PEBA	T <sup>5%</sup> (°C)	Température du maximum de la principale vitesse de dégradation (°C)	Taux de coke (% <sub>m</sub> )	Taux de cendre (% <sub>m</sub> )
PEBA	378	417	0,8	0,1
LIG/75PEBA	328	414	10,5	0,3
LIG/50PEBA	290	402	22,3	0,3
LIG/40PEBA	294	398	29,3	0,6
LIG/25PEBA	263	378	30,2	0,3
LIG/20PEBA	273	390	32,3	0,2
LIG	259	358	36,4	0,0

Tableau IV-10: Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/PA 11 (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

Cependant, ces mélanges diffèrent du cas précédent vis-à-vis de l'évolution du pic principal de dégradation (Figure IV-34 de gauche). On remarque que les mélanges (tracé pointillé noir) forment une droite parallèle à celle de la loi des mélanges (tracé en pointillé bleu), droite translatée d'une quinzaine de degré vers les hautes température (flèche noire). Le PEBA semble aussi aider à la formation de coke dans le mélange mais seulement pour des taux élevés de lignine allant de 50 à 75%. Il est étonnant de constater que contrairement au PA11, pour les très forts taux de lignine, cette synergie quant au taux de coke semble s'ammenuiser (Figure IV-34 de droite).

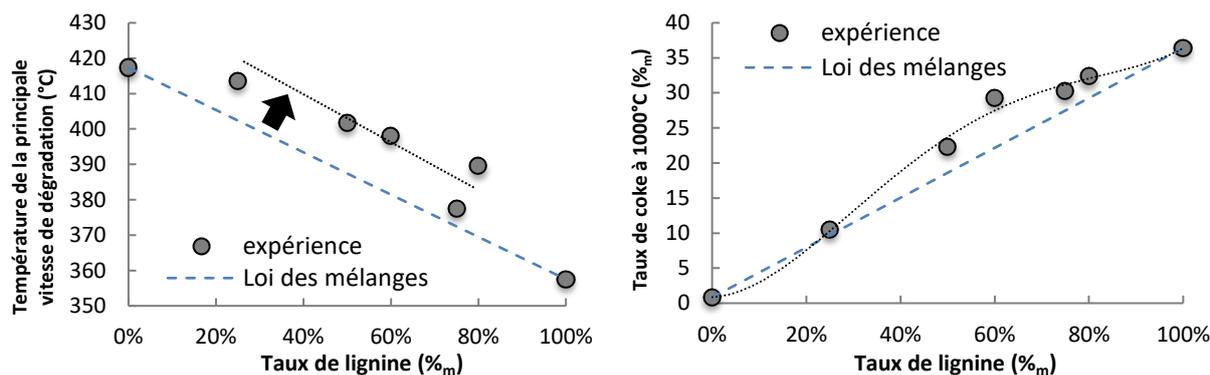


Figure IV-34: Evolution de la température de la vitesse maximale de dégradation (à gauche) et du taux de coke (à droite) en fonction du taux de lignine dans les mélanges LIG/PEBA

Enfin, l'intensité du pic B (principale vitesse de dégradation) semble relativement bien corrélée au taux de chaque constituant par une relation linéaire comme le montre la Figure IV-35. Cette observation sous entend que le phénomène de dégradation lié au pic B se produit comme si les deux produits n'interagissaient pas entre eux.

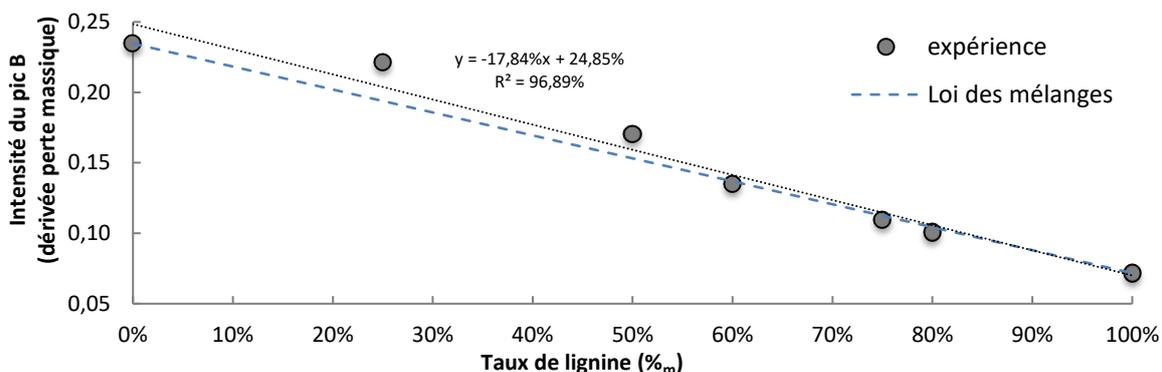


Figure IV-35 : Evolution de l'intensité du pic de la vitesse maximale de dégradation (B) fonction du taux de lignine dans les mélanges LIG/PEBA

## ETUDES RHEOLOGIQUES EN REGIME DYNAMIQUE

Comme nous l'avons vu avec la lignine dans le chapitre II, l'étude du comportement d'un matériau en régime dynamique apporte des informations telle que la distinction de différentes relaxations, notamment la  $T_g$  du matériau. Cette information va nous permettre de corroborer les résultats observés en DSC. De plus, ces mesures nous renseignent également sur les propriétés mécaniques (rigidité) du matériau. Notamment sur le domaine de température intégrant l'état vitreux jusqu'au début du seuil d'écoulement.

### IV.4.1 Description des essais

À l'inverse des essais effectués avec la lignine vierge, ces essais sont réalisés sur un nouvel appareil, le DMA-1 de Mettler Toledo (Suisse), voir Figure IV-36 à gauche. La géométrie utilisée est le mode « single cantilever » (voir Figure IV-36 à droite), qui représente un mode de sollicitation essentiellement en cisaillement, ce qui diffère de ce qui a été vu dans le chapitre II où le mode de sollicitation était la torsion (géométrie plan/plan). Les raisons pour lesquelles ces nouvelles mesures ont été réalisées sur ce type d'appareil sont :

- Caractérisation des matériaux à l'état solide (à noter que la mesure d'échantillons de lignine vierge à l'état solide est impossible à cause de la fragilité extrême des éprouvettes qui ne peuvent être placées dans les mors) ;

- Mode de sollicitation adapté pour les échantillons rigides (l'ajout de lignine augmente significativement la rigidité du mélange) ;
- L'appareil est spécialement conçu pour la mesure dynamique contrairement au rhéomètre MCR 301 qui est plutôt destiné à de la rhéologie permanente.



Figure IV-36 : Appareil de mesure DMA-1 Mettler Toledo (à gauche) et le mode sollicitation « single cantilever » (à droite)

Bien que le principe reste fondamentalement le même (établissement des équations II-11 à II-17 du chapitre II), dans le cas présent les équations ne dépendent pas de la mesure d'un capteur de couple mais d'un capteur de force et de déplacement :

$$S = \frac{F}{L} \quad |M^*| = S \times GF \quad GF = \frac{l^3}{wt^3} \quad M' = |M^*| \cos \delta \quad M'' = |M^*| \sin \delta$$

Avec :

- $S$  : Rigidité de l'échantillon ( $\text{N.m}^{-1}$ ) ayant une précision de 0,5% ;
- $F$  : Amplitude de la force appliquée (N) ayant une sensibilité de 1mN ;
- $L$  : Amplitude de déplacement mesurée (m) ayant une sensibilité de 30nm ;
- $|M^*|$  : Module complexe (Pa) dont module d'élasticité noté  $E^*$  pour la flexion et la tension et noté  $G^*$  pour le cisaillement ;
- $GF$  : Facteur géométrique du mode single cantilever ( $\text{m}^{-1}$ ), avec  $l$ ,  $w$  et  $t$  respectivement longueur, largeur et épaisseur de l'échantillon ;
- $\delta$  : Déphasage entre  $F$  et  $L$  (Radian) ;
- $M'$  : Module de stockage (Pa) ou de conservation, partie réelle (proportionnel à l'énergie élastique pouvant être stockée) ;
- $M''$  : Module de perte (Pa), partie imaginaire (proportionnel à l'énergie irréversiblement transformée en chaleur).

Équation IV-10 : Calculs des grandeurs mesurées par l'appareil de mesure DMA-1[43]

Pour les essais, les échantillons ont une largeur ( $w$ ) de 4 à 7mm, une épaisseur ( $t$ ) de 0,4 à 1mm et une longueur utile de mesure ( $l$ ) définie à 10mm.

Les mesures sont réalisées :

- sur le domaine de déformation linéaire (variant de 5 à 30 $\mu\text{m}$ ) ;
- à une fréquence de 1Hz ;
- sur une plage de température allant de 0 à 160°C pour les mélanges LIG/PA11 ;
- sur une plage de température allant de -70 à 110°C pour les mélanges LIG/PEBA ;
- avec une vitesse de chauffe de 5°C.min<sup>-1</sup>.

#### IV.4.2 Mélange base lignine / PA 11

Les résultats DMA sont présentés en séparant les modules  $G'$  et  $G''$  sur les figures suivantes, avec en bleu le polymère vierge et les mélanges en niveau de gris du plus foncé au moins foncé (respectivement du plus au moins chargé en lignine).

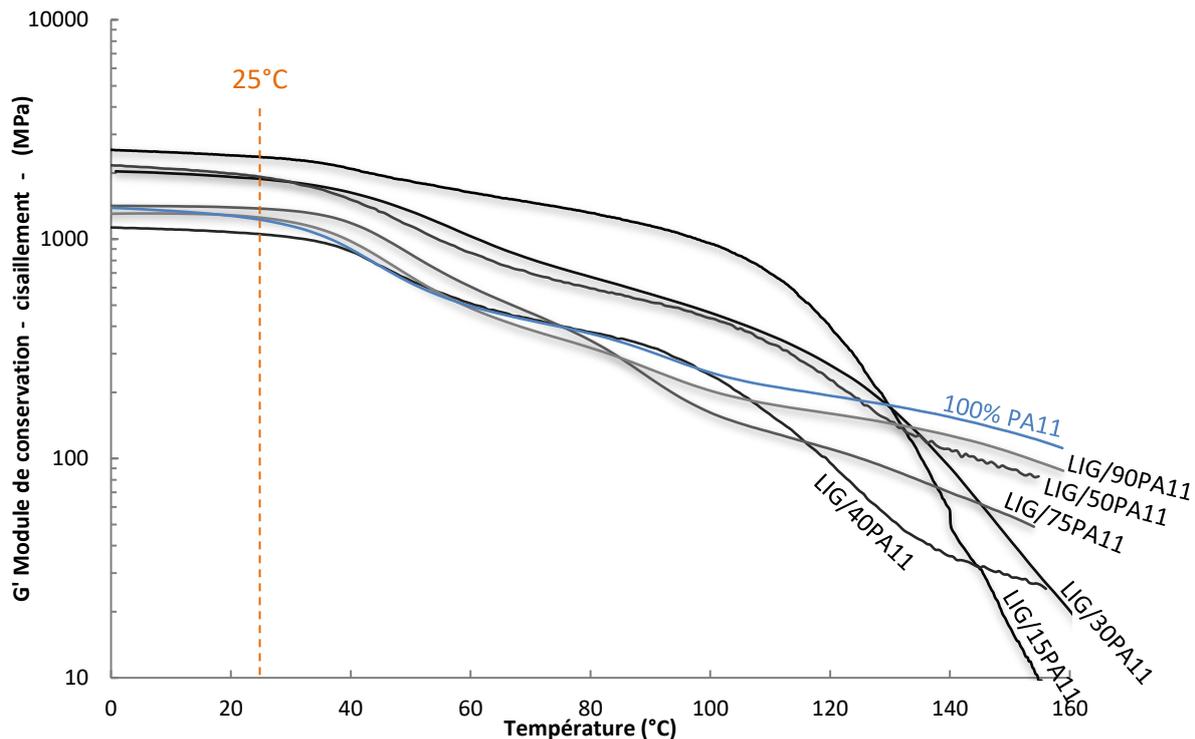


Figure IV-37 : Module de conservation ( $G'$ ) en fonction de la température pour les mélanges LIG/PA11 ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à 1Hz sous air

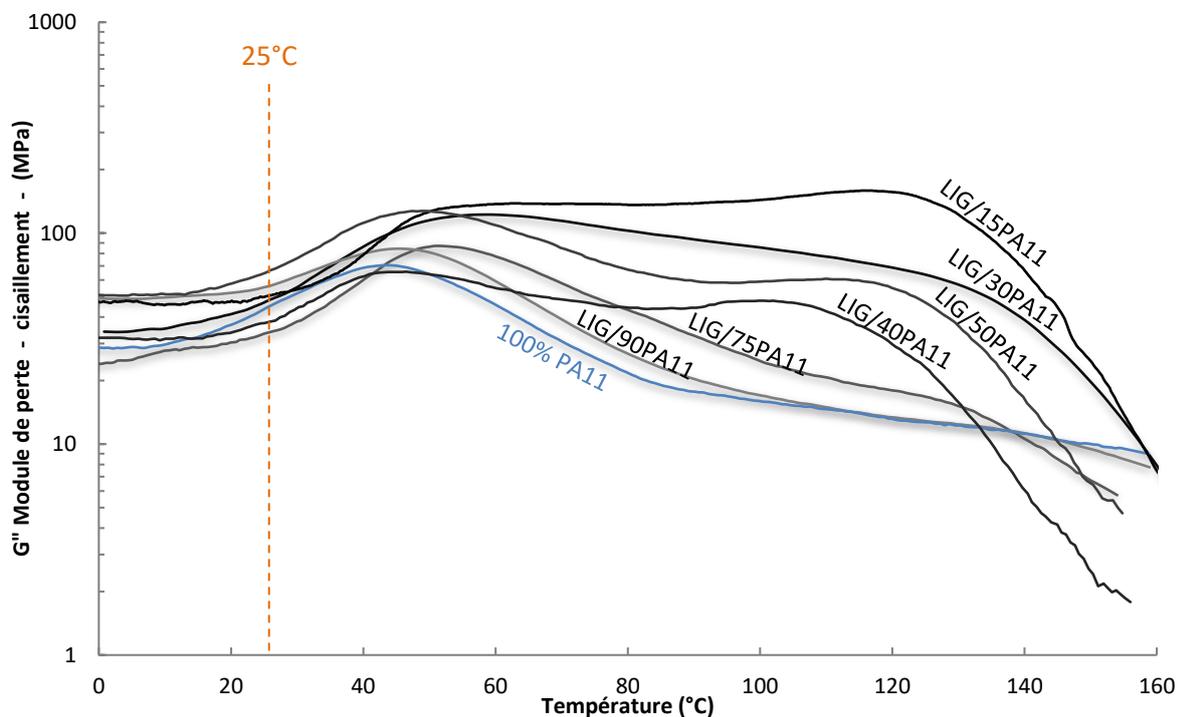


Figure IV-38 : Module de perte ( $G''$ ) en fonction de la température pour les mélanges LIG/PA11 ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à 1Hz sous air

De la Figure IV-37, on peut déduire que le PA 11 vierge (courbe bleu) décroît en terme de rigidité une fois la  $T_g$  passée (i.e. :  $50^{\circ}\text{C}$ ). L'ajout croissant de lignine permet d'augmenter la rigidité du mélange de l'ambiante jusqu'à la  $T_g$  de la lignine (environ  $120^{\circ}\text{C}$ ). Cependant, les échantillons intégrant plus de

60%<sub>m</sub> de lignine sont particulièrement rigides mais fragiles à l'ambiante. Les modules de perte ( $G''$ ) de la Figure IV-38 permettent de mettre en évidence le phénomène de rigidification lié au taux de lignine dans les mélanges par l'apparition d'un pic au-delà de 100°C dont l'intensité est proportionnelle au taux de lignine. Afin d'évaluer les propriétés des matériaux à l'ambiante, température qui sera la température de manutention des fibres, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  à 25°C sont extraites et regroupées dans le tableau suivant :

Référence	$G'$ à 25°C (MPa)	$G''$ à 25°C (MPa)
PA11	1620	98
LIG/90PA11	1198	87
LIG/75PA11	1377	33
LIG/50PA11	1917	72
LIG/40PA11	1052	38
LIG/30PA11	1881	47
LIG/25PA11	2474	54
LIG/15PA11	2367	523

Tableau IV-11 : Modules  $G'$  et  $G''$  à 25°C des mélanges LIG/PA11

Si l'on trace les valeurs du Tableau IV-11 en fonction du taux de lignine tel que présenté sur la Figure IV-39, on peut s'apercevoir que seule la référence à 50%<sub>m</sub> de lignine (LIG/50PA11 - cercle noir), ne suit pas exactement les tendances. Cette originalité peut être une erreur de mesure (échantillon mal positionné ou encore un échantillon non représentatif qui n'est pas suffisamment homogène). De façon plus générale, l'augmentation de  $G'$ , signifie simplement que la lignine rigidifie l'ensemble.

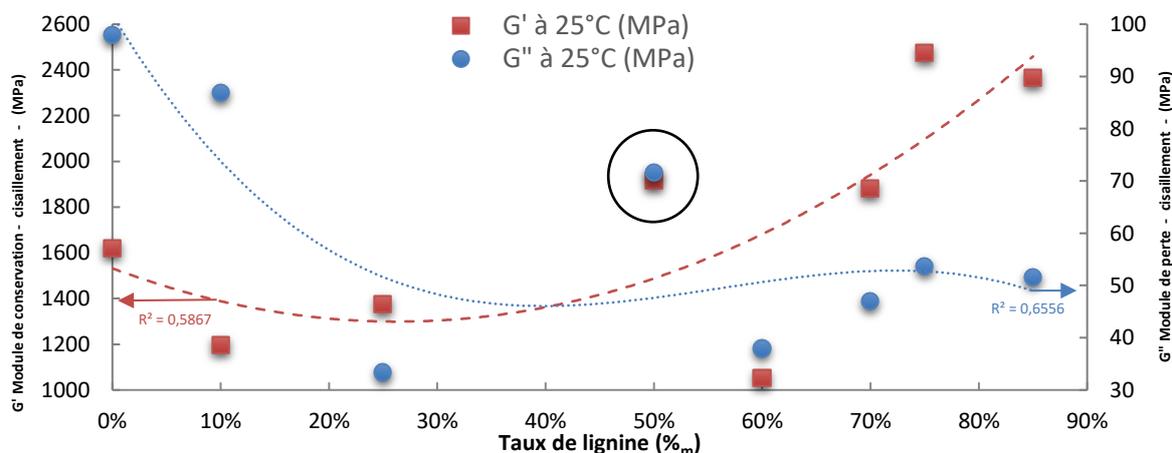


Figure IV-39 : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  à 25°C selon le taux de lignine dans les mélanges LIG/PA11

Si l'on se tourne vers la mesure du  $\tan\delta$ , représentées sur la Figure IV-40, les pics des courbes observées correspondent à une valeur de  $T_g$ . Dans le cas de figure où plusieurs pics sont identifiés (comme dans les mélanges), on peut sans trop se tromper affirmer qu'elles sont respectivement relatives à la  $T_g$  du PA 11 pour celles apparaissant vers 55°C et à la  $T_g$  de la lignine pour celles apparaissant vers 130°C.

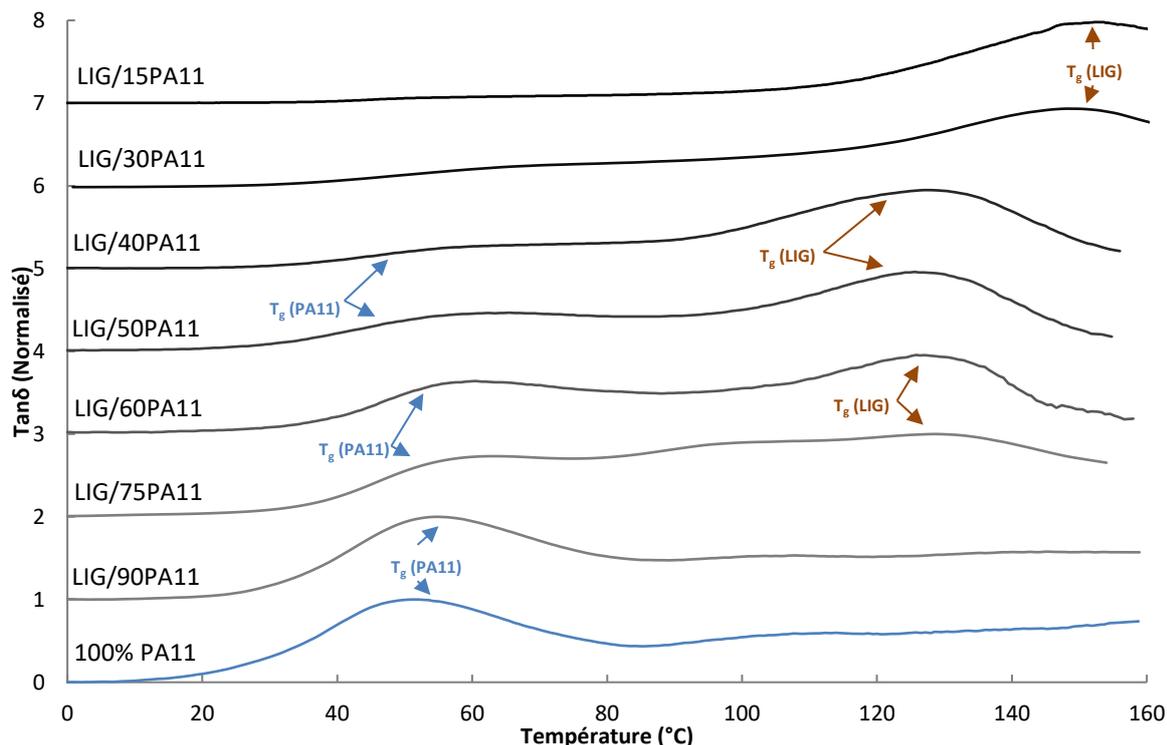


Figure IV-40 :  $Tan\delta$  normalisé en fonction de la température pour les mélanges LIG/PA11 ( $5^{\circ}C.min^{-1}$ ) à 1Hz sous air

Si l'on extrait les valeurs de ces  $T_g$  déterminées par les pics du  $\tan\delta$  ainsi que de  $G''$ , on obtient le Tableau IV-12 ci-après. De plus, grâce à l'équation II-17 du chapitre sur la lignine, on peut estimer par une moyenne arithmétique les  $T_g^{DMA}$  des échantillons qui sont alors représentées dans les colonnes  $T_g$  PA 11 et  $T_g$  Lignine.

Référence	$T_{pic}$ de $\tan\delta$ PA11 ( $^{\circ}C$ )	$T_{pic}$ de $G''$ PA11 ( $^{\circ}C$ )	$T_g$ PA11 (DMA - $^{\circ}C$ )	$T_{pic}$ de $\tan\delta$ LIG ( $^{\circ}C$ )	$T_{pic}$ de $G''$ LIG ( $^{\circ}C$ )	$T_g$ Lignine (DMA - $^{\circ}C$ )
<b>PA11</b>	51,7	44,4	48,1			
<b>LIG/90PA11</b>	53,3	46,9	50,1	N.D.	N.D.	
<b>LIG/75PA11</b>	65,6	51,5	58,5	128,9	128,9	128,9
<b>LIG/60PA11</b>	57,7	49,9	53,8	123,8	118,5	121,1
<b>LIG/50PA11</b>	61,5	45,5	53,5	121,3	110,0	115,6
<b>LIG/40PA11</b>	50,6	45,9	48,2	121,6	100,7	111,1
<b>LIG/30PA11</b>	48,2	58,4	53,3	148,0	126,0	137,0
<b>LIG/25PA11</b>	56,4	53,8	55,1	126,5	99,9	113,2
<b>LIG/15PA11</b>	48,0	56,4	52,2	148,1	113,4	130,7
<b>Moyenne</b>	<b>54,8</b>	<b>50,3</b>	<b>52,5</b>	<b>131,2</b>	<b>113,9</b>	<b>122,5</b>
<i>Ecart Type</i>	6,0	5,1	3,4	11,8	11,4	9,9

N.D. : Non Déterminée

Tableau IV-12 : estimation des  $T_g$  des mélanges LIG/PA11 déterminées par DMA

La  $T_g$  mesurée par DMA est alors représentée en fonction du taux de lignine sur la Figure IV-41. Tout comme avec les mesures réalisées par DSC (Figure IV-14), la présence de deux  $T_g$  bien distinctes est également confirmée par DMA. On constate alors que les valeurs moyennes de :

- $T_g^{PA11 (DMA)} = 52^{\pm 3} ^{\circ}C \approx T_g^{PA11 (DSC)} = 58^{\pm 5} ^{\circ}C$  ;
- $T_g^{LIG (DMA)} = 122^{\pm 10} ^{\circ}C \approx T_g^{LIG (DSC)} = 131^{\pm 6} ^{\circ}C$ .

Les deux méthodes conduisent vers une mesure de  $T_g$  très proche mais on observe un décalage vers les hautes températures ( $\Delta T = 6$  à  $9^{\circ}C$ ) pour la DSC. Ce décalage peut être dû au fait que la mesure de

la  $T_g^{DSC}$  est réalisée lors de la seconde chauffe ce qui implique un temps d'exposition à la température prolongée et donc une augmentation de la masse molaire et donc de la  $T_g$  (Cf. Chapitre II). Il est également rappelé que l'estimation de la  $T_g$  par analyse DMA est également très sensible à la fréquence de sollicitation ce qui peut être une source des différences observées. De manière plus générale, il est admis que la mesure de la  $T_g$  par DMA à faible fréquence ne diffère que de quelques degrés de celle identifiée par DSC [44].

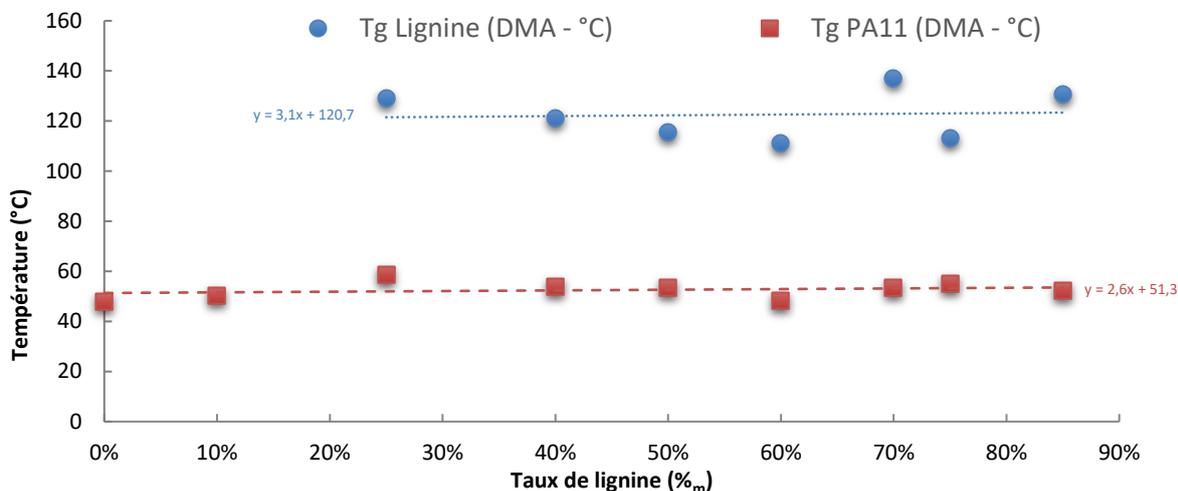


Figure IV-41 : Evolution de la  $T_g$  des mélanges LIG/PA11 en fonction du taux de lignine

A noter que les travaux de Nitz[45] sur les mélanges PA11 et lignine Alcell ( $T_g = 111^\circ\text{C}$ ), restreints sur le domaine de 0 à 50%<sub>m</sub> de lignine, présentent un comportement de  $\tan\delta$  relativement proche de ce qui est observé. En effet, les mesures DMA de Nitz se limitent à deux ratios tels que présentés sur la Figure IV-42 :

- Le premier (cercle blanc) contenant seulement 10%<sub>m</sub> de lignine, tout comme dans notre étude, présente une seule  $T_g$  relative à celle du PA11. Ce qui confirme une faible miscibilité de la lignine dans la phase amorphe ;
- Le second (triangle noir) avec 30%<sub>m</sub> de lignine, où la relaxation de la lignine commence à se distinguer vers  $110^\circ\text{C}$  (flèche marron notée  $T_g$  (LIG)).

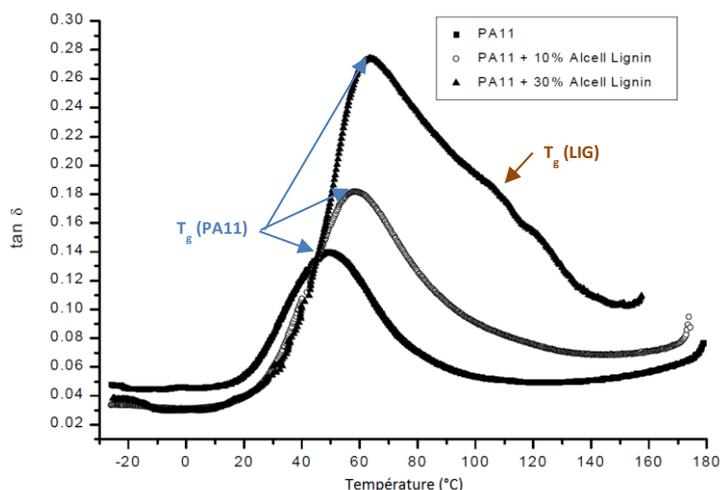


Figure IV-42 : Evolution de la  $\tan\delta$  en fonction de la température pour des mélanges LIG/PA11 ( $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à 1Hz sous air sur échantillon injecté de  $50 \times 6 \times 2$  mm en mode cantilever

### IV.4.3 Mélange base lignine / PEBA

De la même façon qu'avec les mélanges LIG/PA11, les deux figures suivantes représentent les valeurs de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la température (de -70 à 120°C).

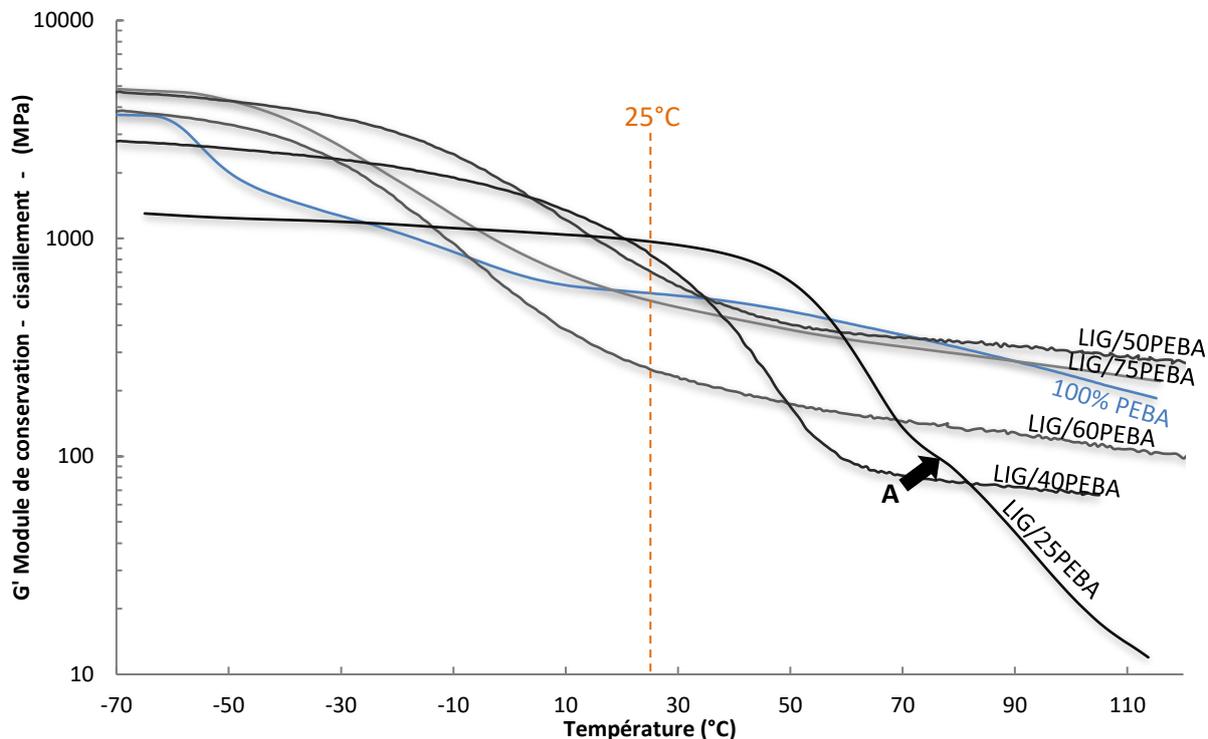


Figure IV-43: Module de conservation ( $G'$ ) en fonction de la température pour les mélanges LIG/PEBA ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à 1Hz sous air

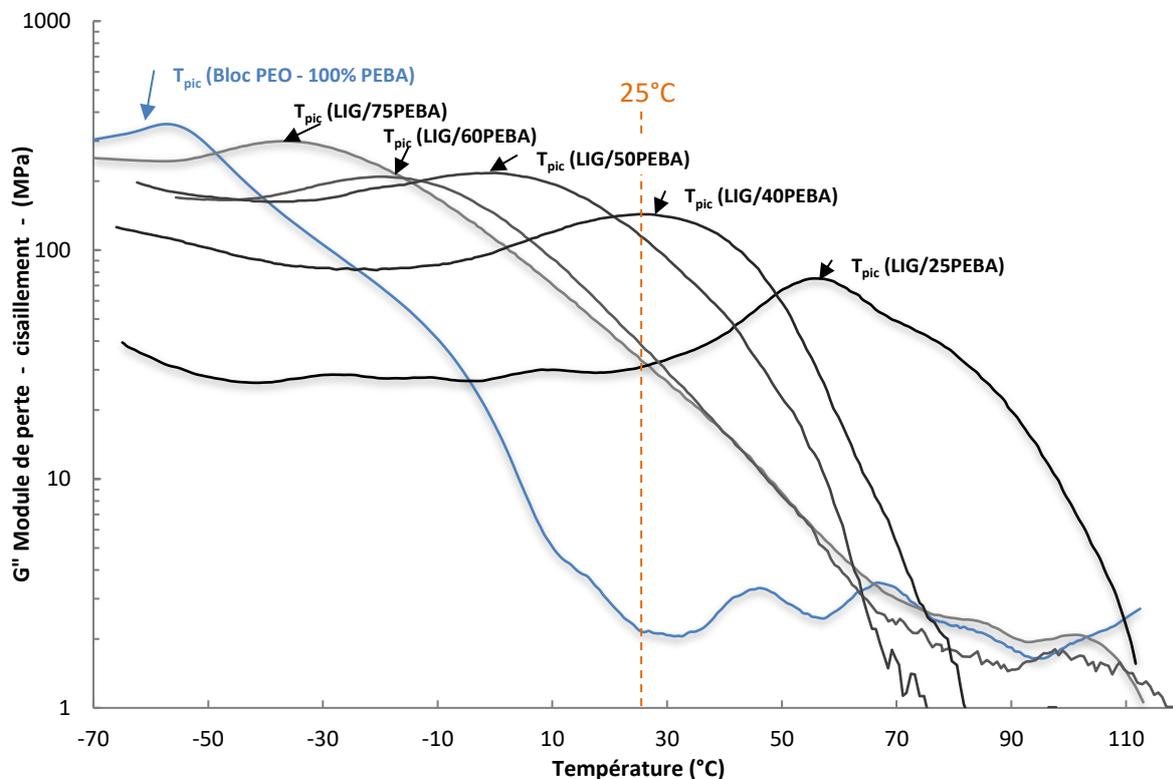


Figure IV-44: Module de perte ( $G''$ ) en fonction de la température pour les mélanges LIG/PEBA ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à 1Hz sous air

De manière générale, à partir des Figure IV-43 et Figure IV-44, on peut dire que l'ajout croissant de lignine dans le PEBA permet de décaler vers les hautes températures le plateau vitreux du bloc PEO du PEBA. Par contre, lorsque l'échantillon se trouve à une température inférieure à  $T_g$ , l'augmentation du taux de lignine fait diminuer la valeur du plateau vitreux par rapport à la matrice vierge. De plus, pour les mélanges dont le taux de lignine varie de 0 à environ 50%<sub>m</sub>, la rigidité post  $T_g$  reste proche d'un PEBA vierge puis décroît au-delà de 50%<sub>m</sub>. Le Tableau IV-13 regroupe les mesures à 25°C de  $G'$  et  $G''$  des mélanges LIG/PEBA.

Référence	$G'$ à 25°C (MPa)	$G''$ à 25°C (MPa)
PEBA	559	2
LIG/75PEBA	519	35
LIG/60PEBA	252	26
LIG/50PEBA	699	101
LIG/40PEBA	832	143
LIG/25PEBA	973	30

Tableau IV-13 : Modules  $G'$  et  $G''$  à 25°C des mélanges LIG/PEBA

A partir des valeurs du tableau précédent, si on présente l'évolution de ces modules en fonction du taux de lignine, le comportement diffère des mélanges LIG/PA11. En effet, la Figure IV-45 montre que les modules  $G'$  et  $G''$  augmentent dès lors que l'on ajoute une quantité de lignine supérieure à 40%<sub>m</sub> (flèche noire). Cette observation montre le lien existant entre la rigidité à 25°C et les valeurs de  $T_g$  des mélanges. C'est en effet, vers 50 - 60%<sub>m</sub> de lignine dans le PEBA que la  $T_g$  se situe vers l'ambiante.

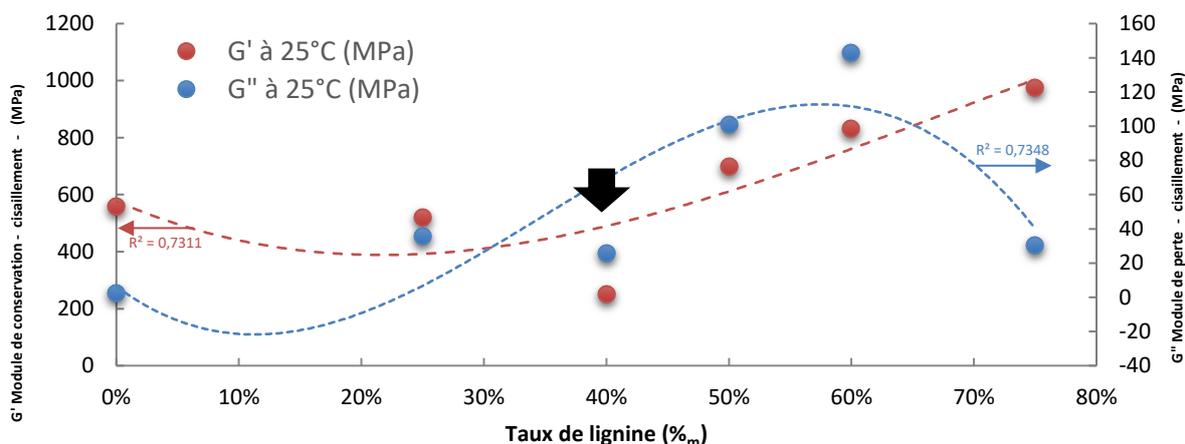


Figure IV-45 : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  à 25°C selon le taux de lignine dans les mélanges LIG/PEBA

En effet, si l'on observe les évolutions de la  $\tan\delta$  en fonction de la température pour chaque mélange telles que présentées sur la Figure IV-46, on constate le même phénomène que celui observé sur la DSC. C'est-à-dire l'apparition d'une seule relaxation ( $T_g$ ) évoluant selon le taux de lignine, qui est aisément identifiable.

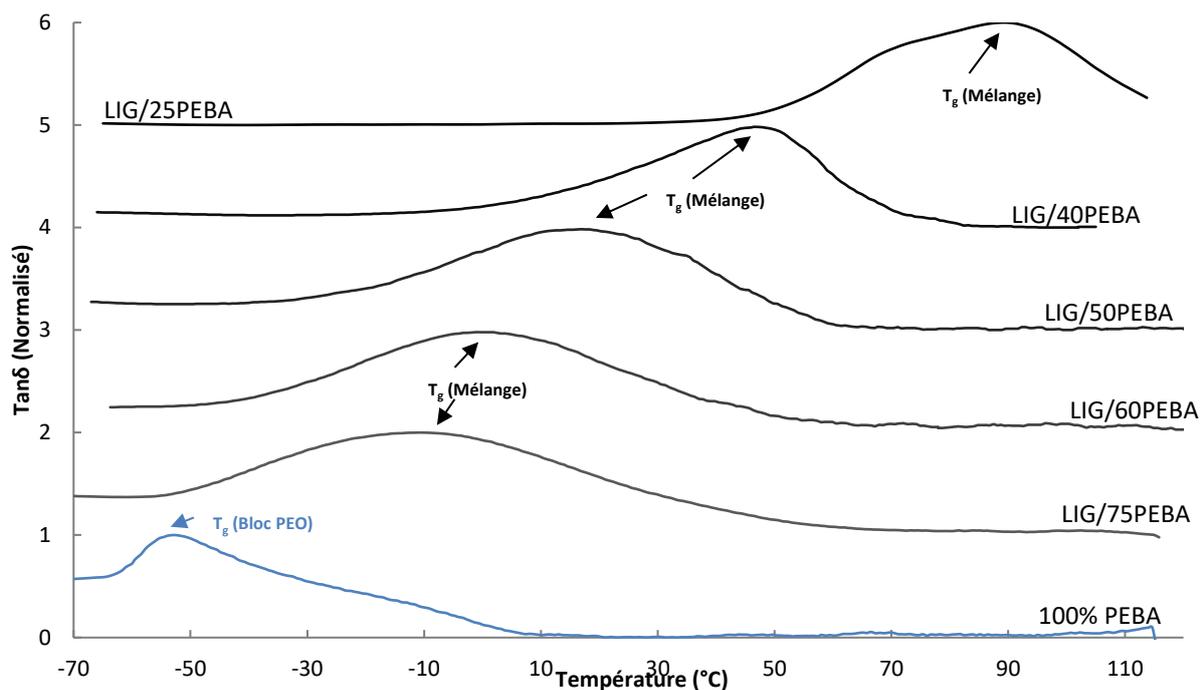


Figure IV-46:  $Tan\delta$  normalisé en fonction de la température pour les mélanges LIG/PEBA ( $5^{\circ}C.min^{-1}$ ) à 1Hz sous air

Les valeurs extraites des  $T_g$ , ( $tan\delta$  et  $G''$ ) et des moyennes arithmétiques des  $T_g$  sont regroupées dans le Tableau IV-14.

Référence	$T_{pic}$ de $tan\delta$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{pic}$ de $G''$ ( $^{\circ}C$ )	$T_g$ (DMA - $^{\circ}C$ )
PEBA	-52,0	-57,1	-54,6
LIG/75PEBA	-10,3	-35,0	-22,6
LIG/60PEBA	-1,9	-22,7	-12,3
LIG/50PEBA	16,9	-3,0	7,0
LIG/40PEBA	45,9	24,7	35,3
LIG/25PEBA	88,9	57,8	73,4

Tableau IV-14 : estimation des  $T_g$  des mélanges LIG/PEBA déterminées par DMA

La comparaison de ces valeurs en fonction du taux de lignine et en fonction des  $T_g$  évaluées par DSC est présentée dans la Figure IV-47.

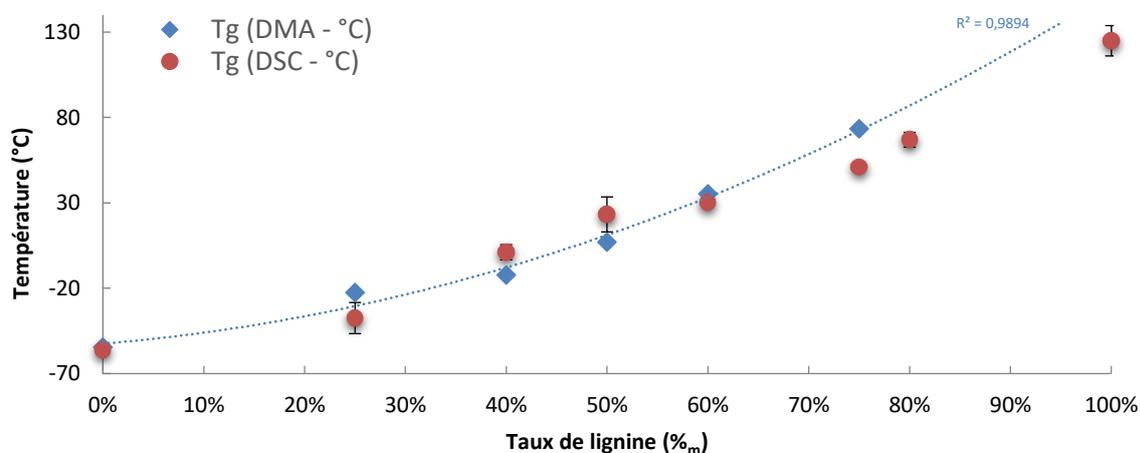


Figure IV-47 : Evolution de la  $T_g$  des mélanges LIG/PEBA en fonction du taux de lignine et comparaison aux valeurs DSC

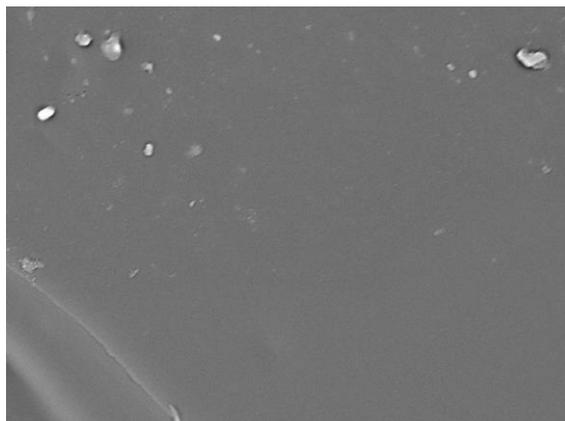
La confrontation des valeurs de  $T_g$  réalisées par DMA et par DSC montre une assez bonne correspondance (Figure IV-47) et présente un taux de corrélation de 93.7%. La confirmation que les

mélanges LIG/PEBA mènent à l'apparition d'une seule et unique  $T_g$  est, une fois de plus, confirmée pour chaque ratio de lignine.

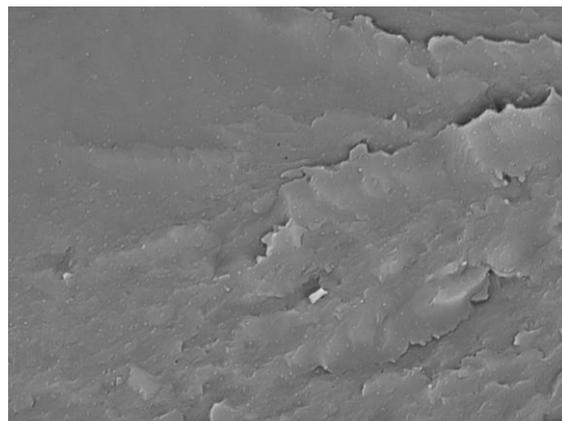
## ÉTAT DE DISPERSION DES MELANGES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

### IV.5.1 Mélange base lignine / PA 11

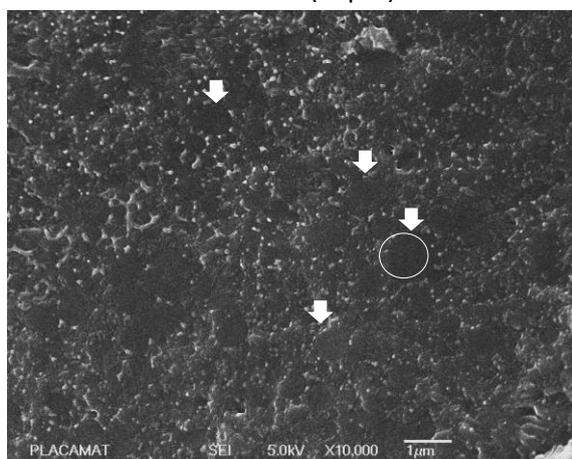
Afin de confirmer par une méthode visuelle les résultats de DSC et de DMA sur la non miscibilité de la lignine avec le PA 11, des observations au MEB ont également été réalisées. A noter que les clichés à très fort grossissement (ZOOM) des références LIG/40PA11 et LIG/60PA11 ont été réalisés via un MEB haute résolution de l'institut PLACAMAT.



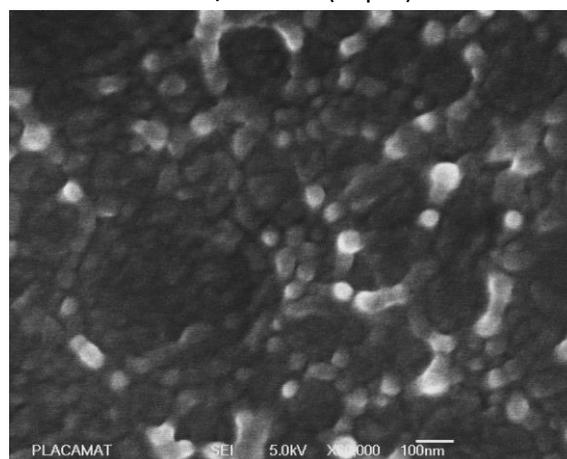
100% LIG (20µm)



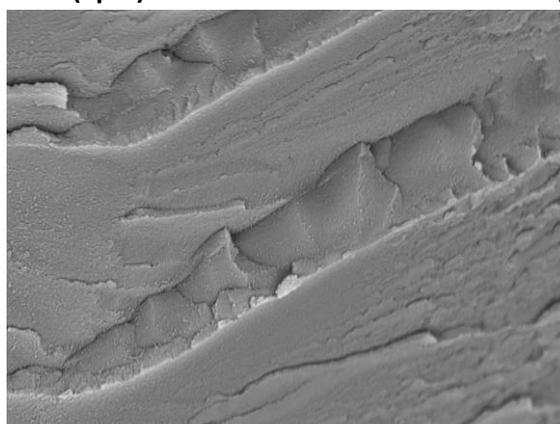
LIG/25PA11 (20µm)



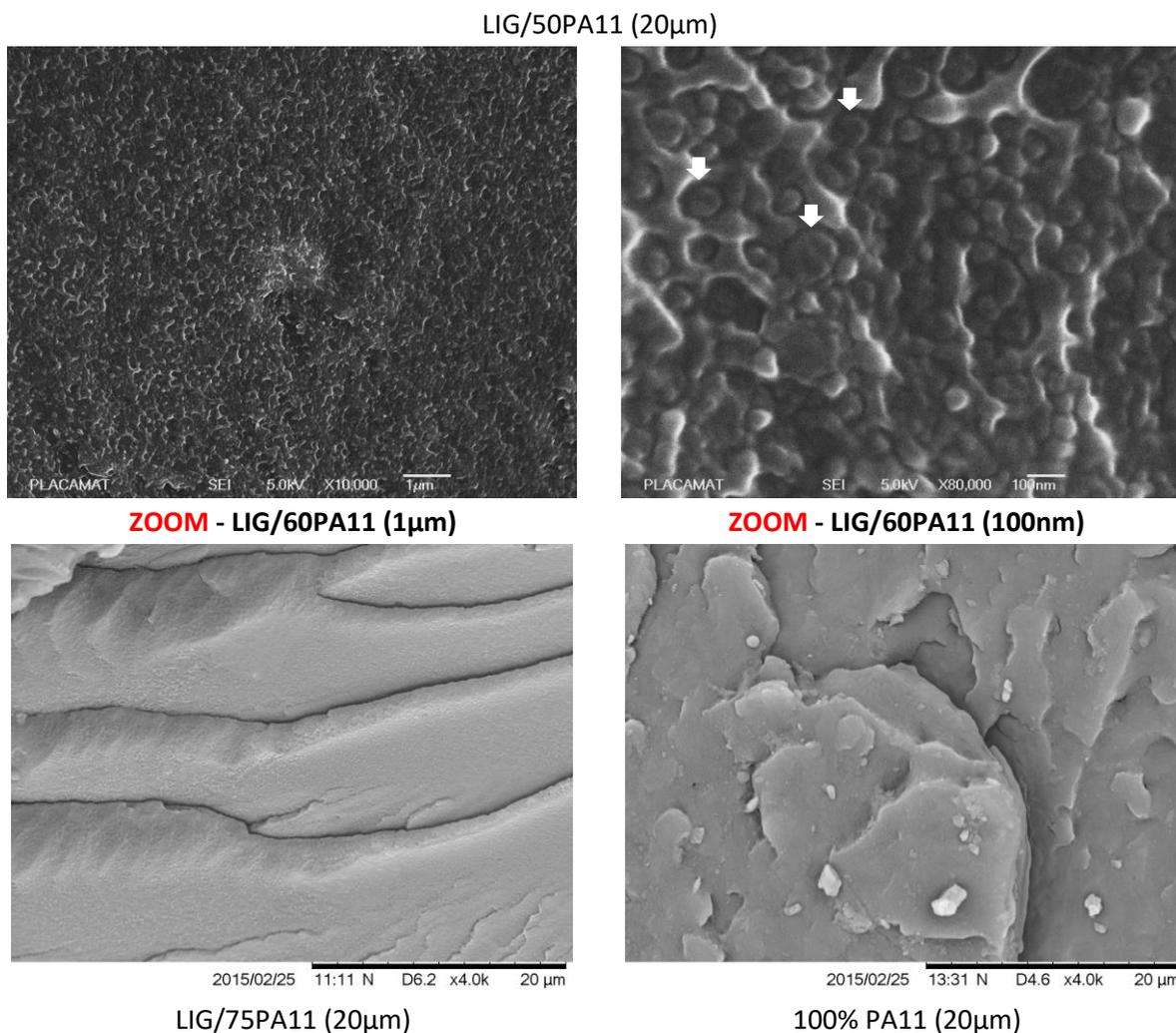
ZOOM - LIG/40PA11 (1µm)



ZOOM - LIG/40PA11 (100nm)



2015/02/25 11:57 N D4.7 x4.0k 20 µm



*Figure IV-48: Observation au MEB des mélanges LIG/PA11*

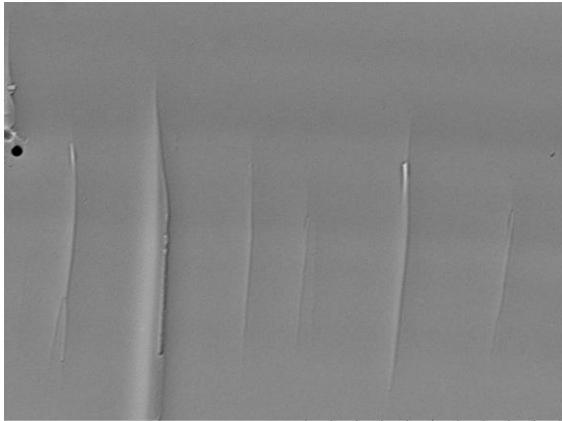
A partir des clichés de la Figure IV-48 réalisés au grossissement de 20µm, on observe une phase homogène avec l'apparition « de marches d'escalier » de rupture dans les mélanges. Cependant, les forts grossissements (1µm et 100 nm) mettent en évidence deux phases facilement discernables :

- LIG/40PA11 : diamètre moyen des nodules foncés :  $380^{\pm 130}$ nm attribuables à la lignine (couleur majoritaire). Le PA11 de couleur blanche semble produire des filaments extrêmement minces (dizaines de nm de diamètre) tous orientés selon le sens d'extrusion de l'échantillon.
- LIG/60PA11 : diamètre moyen des nodules foncés :  $50^{\pm 10}$ nm attribuables à la lignine (couleur minoritaire). Dans ce cas de figure, le PA11 de couleur claire semblerait changer de morphologie par rapport au cas précédent en liant de part et d'autre les nano billes de lignine.

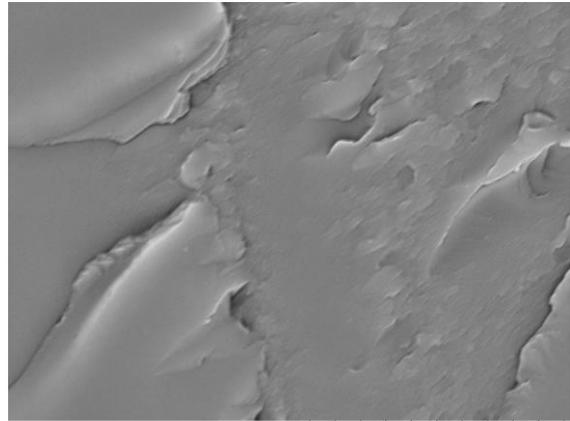
Ces observations mettent clairement en évidence l'existence d'une séparation de phase à l'échelle nanométrique. De plus, la présence de faciès de rupture des mélanges en « marche d'escalier » peut montrer une certaine résistance à la rupture des mélanges, ce qui sera évalué lors d'essais de traction dans le paragraphe IV.6.1.

IV.5.2 Mélange base lignine / PEBA

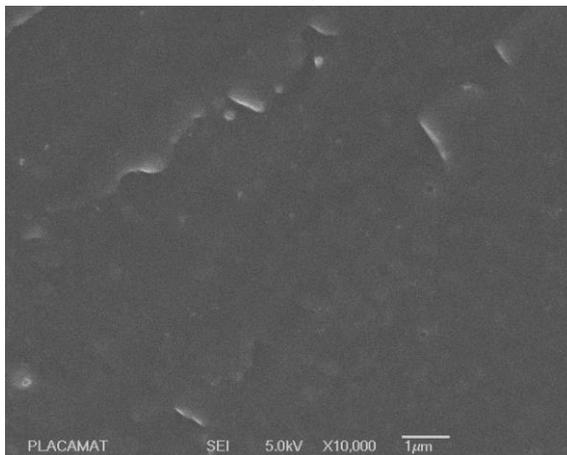
Les mêmes types d'observations ont été réalisés sur les mélanges LIG/PEBA dont deux références LIG/40PEBA et LIG/60PEBA ont également été réalisées via un MEB haute résolution de l'institut PLACAMAT.



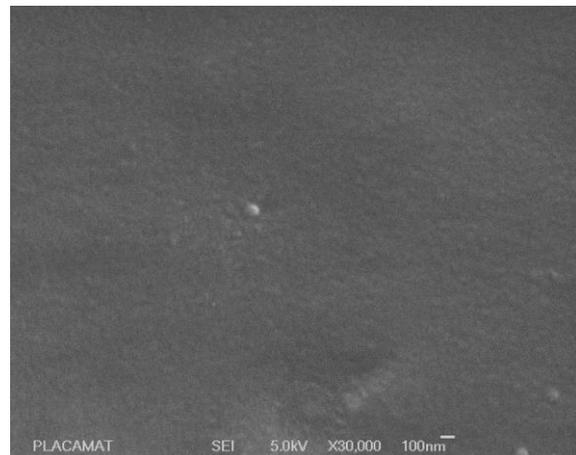
100% LIG (20µm)



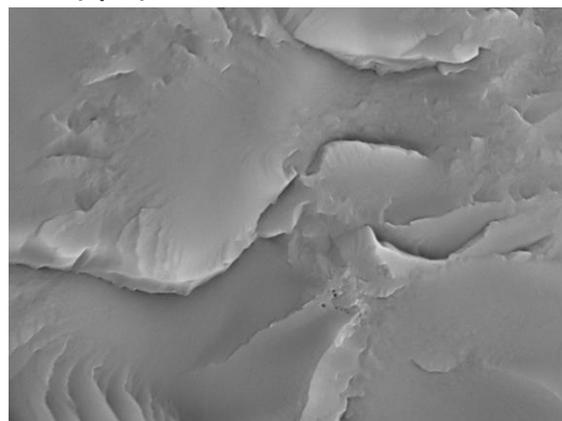
LIG/25PEBA (20µm)



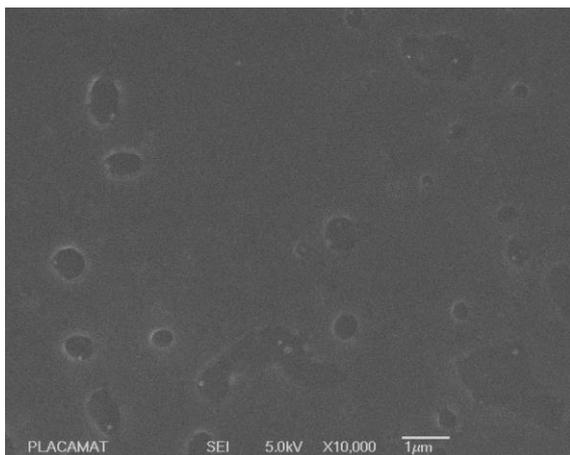
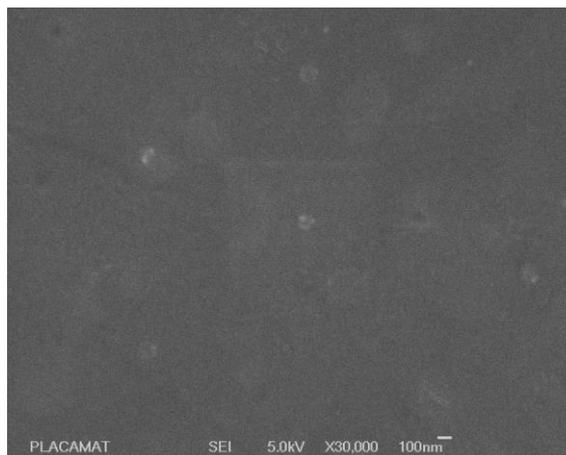
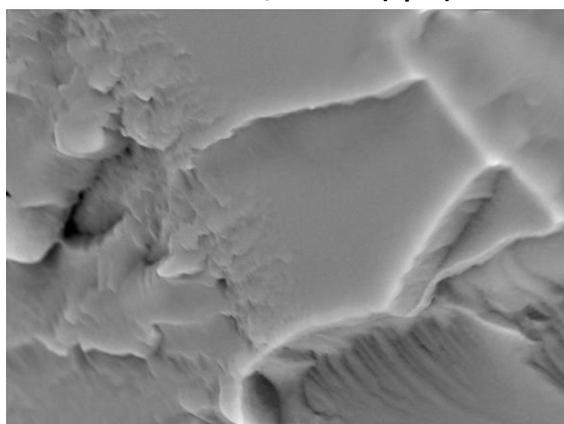
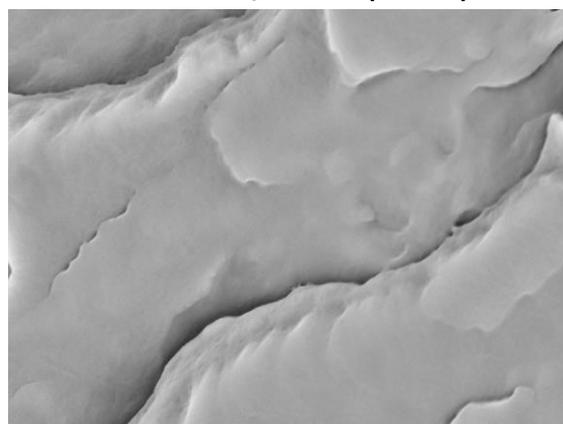
**ZOOM - LIG/40PEBA (1µm)**



**ZOOM - LIG/40PEBA (100nm)**



LIG/50PEBA (20µm)


**ZOOM - LIG/60PEBA (1µm)**

**ZOOM - LIG/60PEBA (100nm)**

**LIG/75PEBA (20µm)**

**100% PEBA (20µm)**
*Figure IV-49: Observation au MEB des mélanges LIG/PEBA*

A partir des clichés de la Figure IV-49, sur les images à l'échelle de 20µm, aucune séparation de phase n'est observée, la surface semble homogène et relativement lisse. Sur les images à fort grossissement (1µ et 100nm) :

- Le mélange LIG/40PEBA semble très homogène hormis quelques impuretés ou défauts de surface ;
- Le mélange LIG/60PEBA présente à 1µm quelques tâches sombres pouvant être des défauts d'extrusion (micro bulles d'air) mais une surface particulièrement lisse à 100nm.

Nous affirmons donc l'existence d'une seule et unique phase dans les mélanges lignine et PA12<sub>b</sub>PEO ce qui est cohérent avec la présence de la T<sub>g</sub> unique observée par DSC et DMA dans ces alliages.

## ESSAIS DE TRACTION SUR FIBRES BLANCHES

Les essais de traction quasi-statique sont réalisés sur des fibres non étirées ayant un diamètre de 400 à 800 $\mu$ m mesuré par un pied à coulisse digital (résolution de 1 $\mu$ m) pour chaque échantillon. Les informations extraites vont nous renseigner sur les propriétés mécaniques des fibres en condition normale de manutention (25°C, taux d'hygrométrie d'environ 50% $_{RH}$ ). La rigidité de la fibre sera traduite par la valeur du module d'Young mesurée entre 0,25 et 0,5% de déformation (mesurée via le déplacement de la traverse). Le banc d'essais utilisé est un Zwick Roell modèle Z010 (Allemagne), utilisé avec des mors auto serrant de 200N sur une cellule de mesure de 500N. L'écart entre mors est fixé à 20 mm, la précharge est de 0,1N et la vitesse d'essais gardée constante le long de l'essai est paramétrée à 10 mm.min<sup>-1</sup>. Chaque référence a été mesurée en utilisant 5 à 8 éprouvettes d'essais. Le code couleur utilisé pour déterminer le type de référence est le même que celui utilisé dans ce chapitre, à savoir le bleu qui représente le polymère vierge, le marron qui représente la lignine vierge et une variation de niveau de gris du noir jusqu'au gris clair, représentant respectivement du plus au moins concentré en lignine.

### IV.6.1 Mélange base lignine / PA 11

Un aperçu des courbes les plus représentatives pour chaque référence est présenté dans la Figure IV-50. Ce graphique est séparé en deux avec, sur la partie de gauche, une échelle linéaire de déformation et sur la partie de droite une échelle logarithmique, ce qui permet de s'affranchir de la longue zone d'écoulement de certaines formulations.

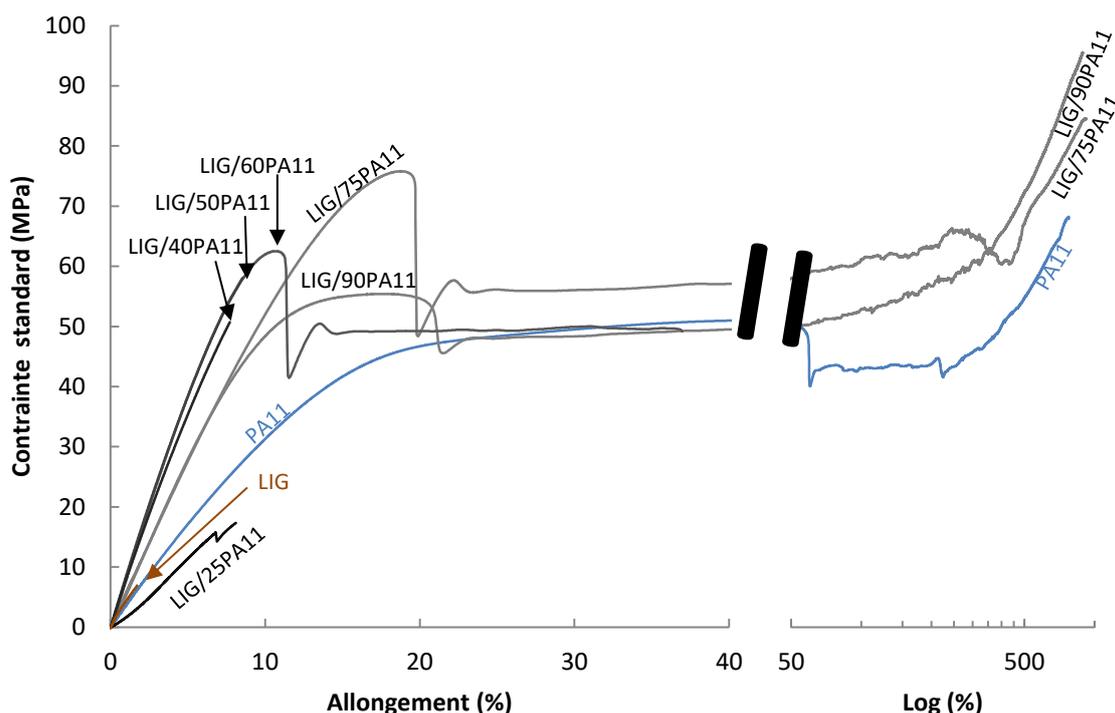


Figure IV-50 : Courbes d'essais de tractions représentatives des mélanges LIG/PA11 (vitesse 10mm.min<sup>-1</sup> à 25°C)

Une des premières constatations que l'on peut émettre à partir de la Figure IV-50, c'est l'apparition d'un seuil d'écoulement (voir Annexe « essais de traction sur fibre ») sur la matrice vierge de PA11 vers 60% de déformation, ainsi que l'apparition d'une remontée en contrainte vers les fortes déformations (structuration des chaînes de PA11 lors de la phase d'écoulement). Ce même caractère semble avoir été gardé pour certaines concentrations de lignine (jusqu'à 40% $_m$  de lignine). On remarque également les très faibles propriétés mécaniques de la lignine vierge qui rompt très

rapidement avec de faibles valeurs de contrainte (inférieure à 10MPa). Les principales grandeurs de ces essais de tractions sont regroupées dans le Tableau IV-15 selon les recommandations décrites en annexe « essais de traction sur fibre » :

	$E$ (MPa)		$\sigma_M$ (MPa)		$\epsilon$ (%)		$\sigma_y$ (MPa)	
	Moyenne	EC	Moyenne	EC	Moyenne	EC	Moyenne	EC
<b>PA11</b>	346	40,3	63,1	4,9	778	174	50,9	4,8
<b>LIG/90PA11</b>	508	97,8	93,4	11,0	813	175	63,4	12,0
<b>LIG/75PA11</b>	537	103,9	70,7	10,1	726	208	70,0	11,0
<b>LIG/60PA11</b>	812	118,4	62,5	3,5	10	1	63,5	5,5
<b>LIG/50PA11</b>	828	94,9	55,0	5,8	8,0	1,1		
<b>LIG/40PA11</b>	852	46,7	48,2	7,7	7,4	1,5		
<b>LIG/30PA11</b>	912	20,8	25,4	2,8	3,2	0,7		
<b>LIG/25PA11</b>	-	-	10,8	9,3	6,6	2,2		
<b>LIG/15PA11</b>	900	16,0	6,8	3,4	5,0	0,5		
<b>LIG</b>	678	128,8	9,1	4,0	1,7	0,3		

$E$  (Module d'Young),  $\sigma_M$  (Contrainte maximale),  $\sigma_y$  (Contrainte au seuil d'écoulement),  $\epsilon$  (déformation à la rupture), EC (Ecart Type)

Tableau IV-15 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction sur les mélanges LIG/PA11

A partir du Tableau IV-15, on peut alors tracer en fonction du taux de lignine, les modules, les contraintes et les allongements à rupture des fibres tels que présentés dans la Figure IV-51 et la Figure IV-52 (à noter que la déformation à rupture est présentée en échelle logarithmique sur son axe Y pour une meilleure lisibilité). Il est notable de constater que le module du PA 11 annoncé dans la fiche technique est de 1280 MPa alors qu'il est seulement de 346 MPa dans nos essais. Deux raisons expliquent cette différence :

- Le fait que nous ne mesurons pas le déplacement provenant par l'intermédiaire d'un extensomètre mais par la position de la traverse d'essais ce qui engendre certaines incertitudes de mesure ;
- Le PA 11 est un polymère qui se structure lors d'étirement (écrouissage), les filaments étant produits sans aucun étirement, aucune structuration n'est apportée. La figure VI-17 en Annexe « essais de traction sur fibre » présente ce phénomène.

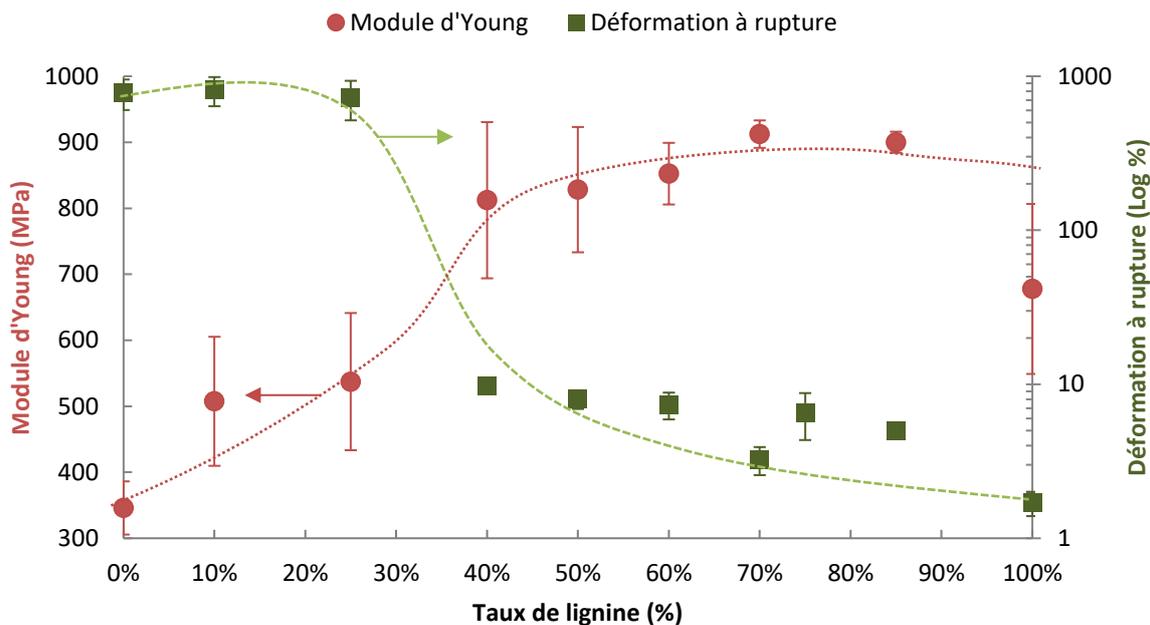


Figure IV-51: : Déformation à rupture et module de traction des mélanges LIG/PA11 en fonction du taux de lignine

Les évolutions sont notables et cohérentes avec les mesures DMA (Figure IV-39) ce qui permet de corroborer l'évidente montée en rigidité avec l'augmentation du taux de lignine à 25°C. Une zone d'inflexion de la courbe (tracé rouge de la Figure IV-51) se situe vers 35%<sub>m</sub> de lignine. On observe cette même inflexion sur la mesure de la déformation à rupture mais en sens inverse.

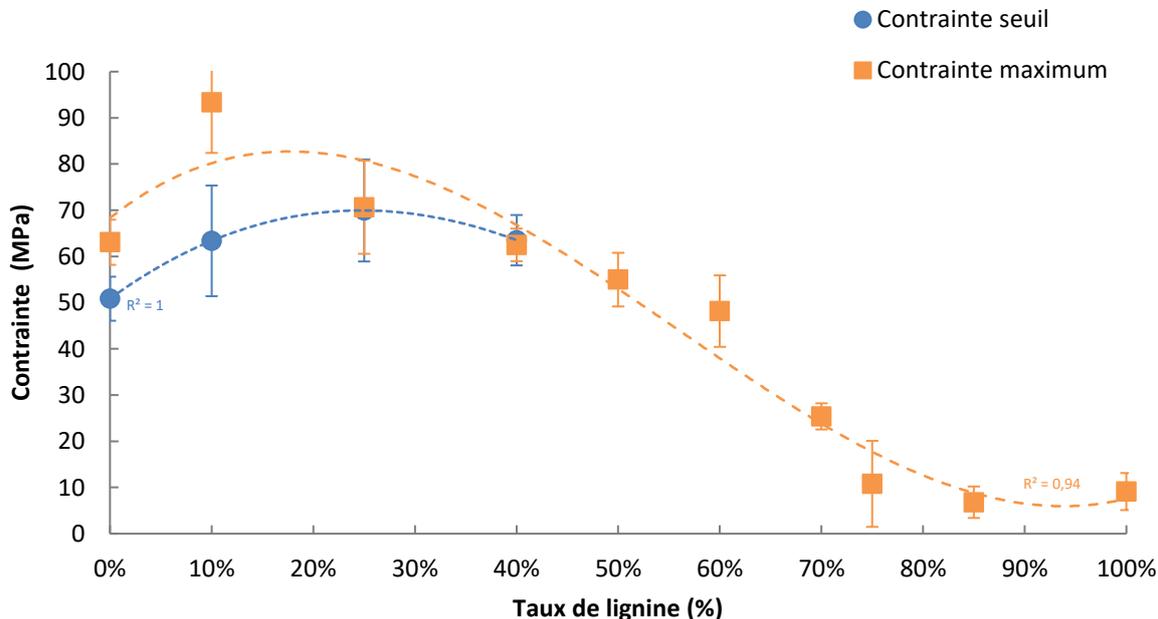


Figure IV-52: Contrainte au seuil d'écoulement et maximum des mélanges LIG/PA11 en fonction du taux de lignine

La Figure IV-52 montre les deux types de contraintes extraites des essais de tractions. D'une part, la contrainte au seuil d'écoulement (tracé bleu), seulement observable pour les mélanges contenant de 0 à 40%<sub>m</sub> de lignine. Ce taux de 40%<sub>m</sub> n'est pas sans rappeler le taux jusqu'auquel la lignine semble miscible dans la phase cristalline du PA11 (voir paragraphe DSC en page 132). D'autre part, la contrainte maximum qui présente clairement un optimum dans les faibles concentrations de lignine

(vers 10-20%<sub>m</sub> de lignine). Les augmentations des contraintes et des modules pour des taux de lignines inférieurs à 50%<sub>m</sub> ont déjà été observées par Nitz[46] dans des mélanges PA11 (grade injection fluide BMF20) et d'une lignine Alcell ( $\overline{M}_n = 890 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Cependant, les modules d'Young déterminés par Nitz étaient près de deux fois plus importants (Figure IV-53 à gauche) et les contraintes maximales légèrement plus faibles (Figure IV-53 à droite). Les différences s'expliquent par la nature des matières premières mais aussi par la géométrie et les procédés de mise en forme des éprouvettes d'essais.

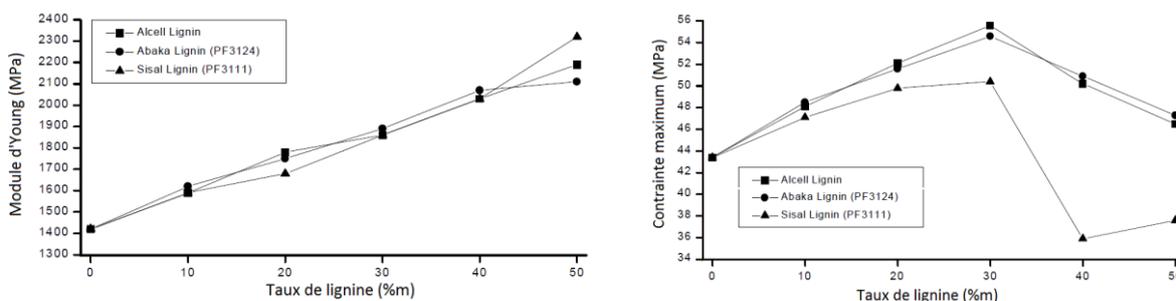


Figure IV-53 : Module d'Young (à gauche) et contrainte maximale de traction (à droite) de mélange PA11 et lignine Alcell déterminés à partir d'éprouvette rectangulaire de  $4 \times 10 \times 165 \text{ mm}$  à la vitesse de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$  pour la détermination du module d'Young par extensométrie puis de  $50 \text{ mm.min}^{-1}$

En somme, l'ajout de lignine dans du PA 11 permet, jusqu'à une certaine mesure, d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice vierge sans pour autant sacrifier l'élongation à rupture. La lignine peut alors être envisagée (jusqu'à une certaine valeur) comme un additif renouvelable et peu cher dans les matrices polyamides 11 ce qui permettrait de garder de bonnes propriétés mécaniques tout en diminuant le prix du produit.

#### IV.6.2 Mélange base lignine / PEBA

La même évaluation que dans le paragraphe précédent est effectuée avec les mélanges base PEBA telle qu'illustrée sur la Figure IV-54

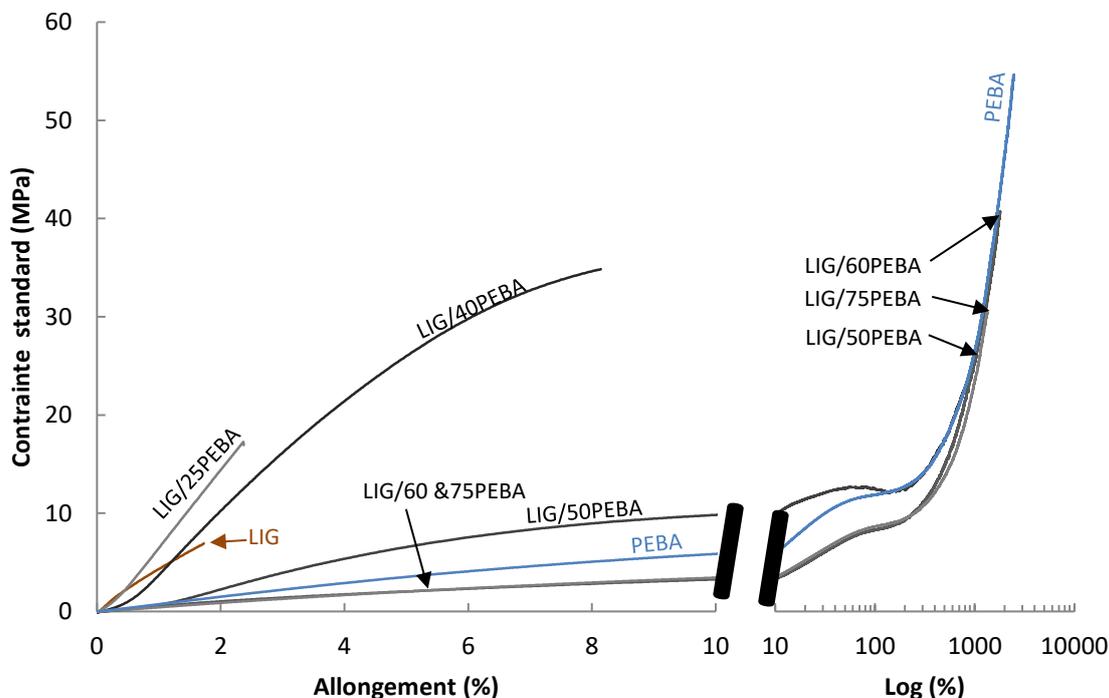


Figure IV-54 : Courbes d'essais de tractions représentatives des mélanges LIG/PEBA (vitesse  $10 \text{ mm.min}^{-1}$  à  $25^\circ \text{C}$ )

Le PEBA vierge étant un TPE, l'allure de la courbe de traction sur la Figure IV-54 de la matrice vierge (courbe bleue), présente un allongement à rupture assez important (2600%) ainsi que de faibles valeurs de module et contraintes. Avec l'augmentation du taux de lignine, on passe des courbes avec présence d'un seuil d'écoulement à des courbes ayant un profil de matériau fragile. Les valeurs des grandeurs mécaniques extraites de cette figure sont regroupées dans le Tableau IV-16.

	$E$ (MPa)		$\sigma_M$ (MPa)		$\epsilon$ (%)		$\sigma_y$ (MPa)	
	Moyenne	EC	Moyenne	EC	Moyenne	EC	Moyenne	EC
<b>PEBA</b>	77	3,7	56,8	2,2	2596	222	11,9	2,3
<b>LIG/75PEBA</b>	52	6,1	33,3	2,7	1406	164	8,9	2,0
<b>LIG/60PEBA</b>	80	0,0	40,7	0,0	1803	0	8,3	0,0
<b>LIG/50PEBA</b>	62	11,5	26,8	3,5	1161	201	11,3	2,7
<b>LIG/40PEBA</b>	161	15,9	33,6	1,6	8	2		
<b>LIG/25PEBA</b>	691	61,5	18,9	6,7	5	3		
<b>LIG/20PEBA</b>	912	20,8	12,5	0,3	3	1		
<b>LIG</b>	678	128,8	9,1	4,0	2	0		

$E$  (Module d'Young),  $\sigma_M$  (Contrainte maximale),  $\sigma_y$  (Contrainte au seuil d'écoulement),  $\epsilon$  (déformation à la rupture), EC (Ecart Type)

Tableau IV-16 : Grandeurs caractéristiques des essais de traction sur les mélanges LIG/PEBA

Pour une meilleure interprétation, ces valeurs sont également représentées sur des graphiques en fonction du taux de lignine inclus dans les mélanges. Tout comme avec les mélanges avec PA 11, le module d'Young augmente avec le taux de lignine mais le point d'inflexion où la rigidité semble monter de manière importante se situe vers un taux de 60%<sub>m</sub> de lignine (Figure IV-55 – courbe rouge). L'allongement présente un comportement inverse avec une chute drastique de ce dernier vers 50%<sub>m</sub> de lignine. Cette valeur de taux de lignine de 50-60%<sub>m</sub> correspond remarquablement au ratio où la  $T_g$  des mélanges atteint la température ambiante à laquelle sont effectuées les essais (voir paragraphe page 137 ).

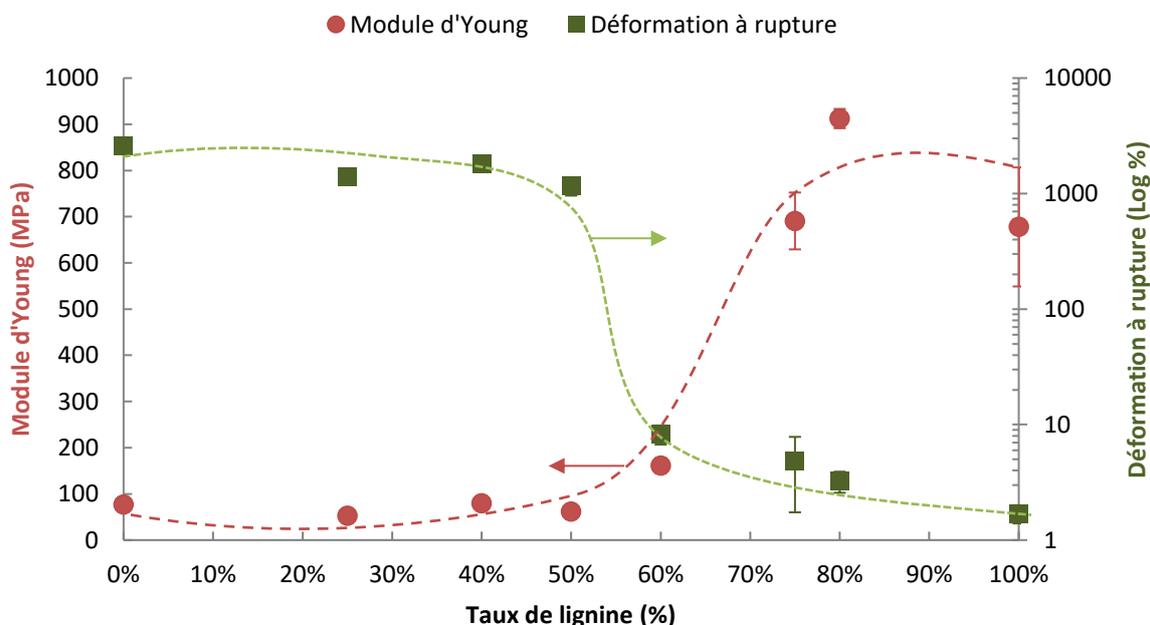


Figure IV-55 : Déformation à rupture et module de traction des mélanges LIG/PEBA en fonction du taux de lignine

Les contraintes au seuil d'écoulement sont détectables jusqu'au taux de 50%<sub>m</sub> de lignine (Figure IV-56 – courbe bleue) et ne semblent pas varier de manière notable selon la quantité de lignine présente dans le mélange. Encore une fois, cette valeur de 50%<sub>m</sub> rappelle le ratio limite indiquant

une pseudo miscibilité de la phase cristalline des blocs PA 12 avec la lignine (voir paragraphe page 140). Par contre, la contrainte maximale (courbe orange) diminue avec le taux de lignine. Si l'on compare la contrainte maximale avec l'évolution de la  $T_g$  des mélanges, cette dernière est inversement proportionnelle avec un taux de corrélation de -90%).

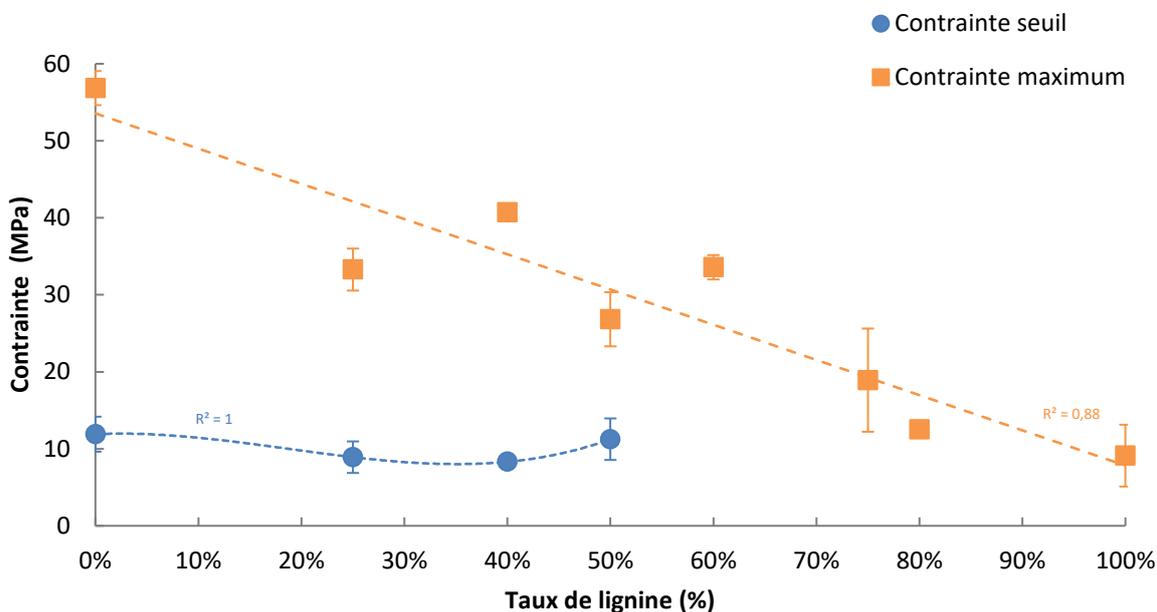


Figure IV-56 : Contrainte au seuil d'écoulement et maximale des mélanges LIG/PEBA en fonction du taux de lignine

La miscibilité du PEBA et de la lignine implique une évolution conjointe des propriétés mécaniques et de la  $T_g$  fonction du taux de lignine. A 25°C, les mélanges intégrant jusqu'à 50%<sub>m</sub> de lignine sont qualifiables de TPE car particulièrement élastiques avec un seuil d'écoulement constant mais avec une résistance à la traction qui chute linéairement en fonction du taux de lignine.

Il est également raisonnable de dire que l'ajout de lignine dans un PEBA de type PA12bPEO permet d'une part de diminuer le prix du matériau mais surtout de proposer des gammes de propriétés mécaniques ajustables et pertinentes pour de nombreuses applications.

## BILAN ET PROBLEMATIQUES

### IV.7.1 Mélange base lignine / PA 11

Ce chapitre a permis de confirmer la non miscibilité de la lignine organosolv de hêtre avec le polyamide 11. Deux méthodes d'identification de  $T_g$  ont été utilisées, la calorimétrie différentielle (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA) qui présentent le même résultat. Ces méthodes ont montré l'existence de 2  $T_g$  distinctes associées à la lignine et au PA 11. Cette non miscibilité est confirmée par une observation à fort grossissement (MEB) qui présente une séparation de phases évidente à l'échelle nanométrique. Cependant, les analyses DSC mettent en évidence une certaine compatibilité du fait de la variation des  $T_f$  et  $T_c$  des mélanges. Compatibilité pouvant être mise en avant puisque l'ajout jusqu'à 40%<sub>m</sub> de lignine conduit à un alliage à la résistance et à la rigidité au moins équivalente à celle du PA11 vierge. Une stabilisation de la résistance est même observé jusqu'à l'ajout d'une dizaine de pourcents de lignine. L'association de ces deux matériaux peut très bien convenir pour des applications où la flexibilité n'est pas le principal critère de choix, mais plutôt l'augmentation de la rigidité et de la résistance mécanique ainsi que la capacité de la lignine à produire du charbon (agent ignifugeant). Dans le cas particulier de précurseur pour fibre de carbone,

le rendement de carbonisation prime sur la tenue mécanique mais il faut considérer l'étape de filage et de stabilisation qui nécessite une fibre manipulable à l'ambiante (non cassante) et étirable à chaud. Un compromis sur le mélange LIG/40PA11, soit 60%<sub>m</sub> de lignine, est choisi comme base de travail pour la réalisation du précurseur carboné dans la suite de l'étude.

#### IV.7.2 Mélange base lignine / PEBA

Le PEBA, agit de manière très différente sur la lignine, les deux étant totalement miscibles grâce à la présence des blocs PEO. Comme précédemment, d'un point de vue thermodynamique, l'existence d'une  $T_g$  unique dans les mélanges permet de rendre compte de la très bonne miscibilité des deux composants. Que ce soit par DSC ou par DMA, la mesure d'une  $T_g$  unique est confirmée dans chacun des cas avec une évolution comparable selon le taux de lignine. L'imagerie au MEB à très fort grossissement ne permet pas de mettre en évidence une séparation de phases et confirme la bonne homogénéité de l'ensemble. Le fait d'associer le PEBA à la lignine permet d'ajuster la  $T_g$  d'un alliage selon le domaine d'application du matériau. Lorsque le domaine d'utilisation est supérieur à la  $T_g$ , l'alliage concerné garde une élasticité comparable à un TPE, tout en étant composé en partie d'une matière renouvelable à coût réduit. Dans cette étude, l'utilisation d'un PEBA de type PA12<sub>b</sub>PEO était un choix judicieux du fait de la miscibilité connue de la lignine et du PEO. Cependant, l'existence de PEBA du type PA11<sub>b</sub>PTMO (Pebax Rnew), ayant un taux de carbone renouvelable proportionnel à la quantité de bloc rigide PA11, pourrait grâce à la lignine miscible aux polyéthers, dont le PTMO fait partie, conduire à un TPE fortement biosourcé à coût réduit. Ceci étant dit, ce type de mélange n'a pas été traité dans cette étude et fait l'objet de perspectives de développement tiers. En revanche, pour la réalisation d'un précurseur ex-LIG/PEBA, la référence LIG/40PEBA a été choisie comme candidate pour la suite de l'étude. En effet, ce taux correspond au mélange ayant une  $T_g$  légèrement supérieure à l'ambiante, dont les propriétés mécaniques ne sont pas trop sacrifiées et dont le taux de coke est tout à fait convenable. Ce type de mélange devrait pouvoir être facilement manipulable à l'ambiante et étirable à des températures pas trop élevées (i.e. 60 - 80°C), cas favorables à la réalisation de filament fin (i.e. :  $\approx 50\mu\text{m}$ ).

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] S. Bizet, J.-J. Flat, Flexible Thermoplastic Composition with Improved Resistance to the Effect of Oils, and Use of Such a Composition, WO2008104677 (A2), 2008. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio;jsessionid=sDAGAmLkKgztRWMXRvW8lQ0.espacenet\\_levelx\\_prod\\_1?FT=D&date=20080904&DB=&locale=&CC=WO&NR=2008104677A2&KC=A2&ND=1](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio;jsessionid=sDAGAmLkKgztRWMXRvW8lQ0.espacenet_levelx_prod_1?FT=D&date=20080904&DB=&locale=&CC=WO&NR=2008104677A2&KC=A2&ND=1) (accessed July 16, 2016).
- [2] O. Okamba Diogo, Thermo-oxydation des polyamides, Paris, ENSAM, 2015. <http://www.theses.fr/2015ENAM0002> (accessed July 28, 2017).
- [3] M. Dosiere, J.J. Point, Orientation of the boundary faces in nylon-11 lamellar crystals, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 22 (1984) 1383–1398. doi:10.1002/pol.1984.180220803.
- [4] J.-P. Autran, Structure, deformation behavior and properties in polyundecanamide (nylon 11) and high density polyethylene (HDPE) subjected to planar (equibiaxial) deformation by forging, 1990. [http://scholarworks.umass.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1774&context=dissertations\\_1](http://scholarworks.umass.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1774&context=dissertations_1) (accessed July 29, 2017).
- [5] A. Kawaguchi, T. Ikawa, Y. Fujiwara, M. Tabuchi, K. Monobe, Polymorphism in lamellar single crystals of nylon 11, J. Macromol. Sci. Part B. 20 (1981) 1–20. doi:10.1080/00222348108219425.
- [6] K.G. Kim, B.A. Newman, J.I. Scheinbeim, Temperature dependence of the crystal structures of nylon 11, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23 (1985) 2477–2482. doi:10.1002/pol.1985.180231206.
- [7] P.K. Chen, B.A. Newman, J.I. Scheinbeim, K.D. Pae, High pressure melting and crystallization of Nylon-11, J. Mater. Sci. 20 (1985) 1753–1762.
- [8] S. Gogolewski, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecanamide), Colloid Polym. Sci. 257 (1979) 811–819.
- [9] Q. Zhang, Z. Mo, S. Liu, H. Zhang, Influence of Annealing on Structure of Nylon 11, Macromolecules. 33 (2000) 5999–6005. doi:10.1021/ma000298d.
- [10] G.F. Schmidt, H.A. Stuart, Gitterstrukturen mit räumlichen Wasserstoffbrückensystemen und Gitterumwandlungen bei Polyamiden, Z. Für Naturforschung A. 13 (1958). doi:10.1515/zna-1958-0308.
- [11] G.A. Gordon, Glass transition in nylons, J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys. 9 (1971) 1693–1702. doi:10.1002/pol.1971.160090911.
- [12] G. Wang, B. Xue, Synthesis and characterization of poly(ether-block-amide) and application as permanent antistatic agent, J. Appl. Polym. Sci. (2010) n/a-n/a. doi:10.1002/app.32357.
- [13] V. Barbi, S.S. Funari, R. Gehrke, N. Scharnagl, N. Stribeck, SAXS and the Gas Transport in Polyether- *b* lock -polyamide Copolymer Membranes, Macromolecules. 36 (2003) 749–758. doi:10.1021/ma0213403.
- [14] V.I. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas transport properties of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 38 (2000) 2051–2062.

- [15] D. Muller, F. Perie, A. Barbier, Device for ionophoresis comprising at least a membrane electrode assembly, for the transcutaneous administration of active principles to a subject, US6064908 (A), 2000.
- [16] J.K. Fink, S. Thomas, V. P. M., eds., Handbook of engineering and specialty thermoplastics, Wiley ; Scrivener, Hoboken : Salem, Mass, 2010.
- [17] G.R. Hatfield, Y. Guo, W.E. Killinger, R.A. Andrejak, P.M. Roubicek, Characterization of structure and morphology in two poly (ether-block-amide) copolymers, *Macromolecules*. 26 (1993) 6350–6353.
- [18] G.R. Hatfield, R.W. Bush, W.E. Killinger, P.M. Roubicek, Phase modification and polymorphism in two poly (ether-block-amide) copolymers, *Polymer*. 35 (1994) 3943–3947.
- [19] W. Qiu, B. Wunderlich, Reversible melting of high molar mass poly(oxyethylene), *Thermochim. Acta*. 448 (2006) 136–146. doi:10.1016/j.tca.2006.07.005.
- [20] S. Fakirov, Handbook of condensation thermoplastic elastomers, John Wiley & Sons, 2006.
- [21] M. Peyravi, A.A. Babaluo, M.A. Ardestani, M.K.R. Aghjeh, S.R. Pishghadam, P. Hadi, Study on the synthesis of poly(ether-block-amide) copolymer based on nylon6 and poly(ethylene oxide) with various block lengths, *J. Appl. Polym. Sci.* (2010) n/a-n/a. doi:10.1002/app.32358.
- [22] R. Majumdar, K.S. Alexander, A.T. Riga, Physical characterization of polyethylene glycols by thermal analytical technique and the effect of humidity and molecular weight, *Pharm.- Int. J. Pharm. Sci.* 65 (2010) 343–347.
- [23] R. Patel, D.A. Ruehle, J.R. Dorgan, P. Halley, D. Martin, Biorenewable blends of polyamide-11 and polylactide, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 1523–1532. doi:10.1002/pen.23692.
- [24] T.G. Rials, W.G. Glasser, Multiphase materials with lignin. IV. Blends of hydroxypropyl cellulose with lignin, *J. Appl. Polym. Sci.* 37 (1989) 2399–2415. doi:10.1002/app.1989.070370827.
- [25] J.D. Hoffman, J.J. Weeks, Rate of Spherulitic Crystallization with Chain Folds in Polychlorotrifluoroethylene, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1723–1741. doi:10.1063/1.1733363.
- [26] G. Hu, Z. Ding, Y. Li, B. Wang, Crystalline morphology and melting behavior of nylon11/ethylene-vinyl alcohol/dicumyl peroxide blends, *J. Polym. Res.* 16 (2009) 263–269. doi:10.1007/s10965-008-9225-z.
- [27] P.J. Flory, Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 223–240. doi:10.1063/1.1747230.
- [28] J.D. Hoffman, J.J. Weeks, Rate of Spherulitic Crystallization with Chain Folds in Polychlorotrifluoroethylene, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1723–1741. doi:10.1063/1.1733363.
- [29] J.E. Mark, ed., Physical properties of polymers handbook, 2. ed, Springer, New York, NY, 2007.
- [30] S. Kubo, J.F. Kadla, Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1437–1444. doi:10.1002/app.22245.

- [31] M. Gordon, J.S. Taylor, Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2 (1952) 493–500. doi:10.1002/jctb.5010020901.
- [32] F.N. Kelley, F. Bueche, Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems, *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 549–556. doi:10.1002/pol.1961.1205015421.
- [33] K.K. Chee, Prediction of glass transition temperatures of plasticized polymers, *Eur. Polym. J.* 21 (1985) 29–31. doi:10.1016/0014-3057(85)90060-6.
- [34] C. Wu, Simulated Glass Transition of Poly(ethylene oxide) Bulk and Film: A Comparative Study, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 11044–11052. doi:10.1021/jp205205x.
- [35] R. Simha, R.F. Boyer, On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1003–1007. doi:10.1063/1.1733201.
- [36] T. Fox, Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, *Bull. Am. Phys. Soc.* 1 (1956) 123–132.
- [37] P.R. Couchman, F.E. Karasz, A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures, *Macromolecules.* 11 (1978) 117–119.
- [38] C.J.G. Plummer, J.-E. Zanetto, P.-E. Bourban, J.-A. Manson, The crystallization kinetics of polyamide-12, *Colloid Polym. Sci.* 279 (2001) 312–322.
- [39] E. Jakab, O. Faix, F. Till, T. Székely, Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 35 (1995) 167–179. doi:10.1016/0165-2370(95)00907-7.
- [40] M. Brebu, T. Tamminen, I. Spiridon, Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 104 (2013) 531–539. doi:10.1016/j.jaap.2013.05.016.
- [41] S.V. Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, Thermal decomposition of aliphatic nylons, *Polym. Int.* 48 (1999) 532–557. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R.
- [42] L. Ferry, R. Sonnier, J.-M. Lopez-Cuesta, S. Petigny, C. Bert, Thermal degradation and flammability of polyamide 11 filled with nanobohmite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 1029–1037. doi:10.1007/s10973-017-6244-1.
- [43] TA Instruments, *Dynamic Mechanical Analysis: Basic Theory & Applications Training*, (2016).
- [44] Dr. Rudolf Riesen,, Dr. Jürgen Schawe, *La température de transition vitreuse mesurée par différentes techniques TA, partie 2: détermination des températures de transition vitreuse*, 2003.
- [45] H. Nitz, *Thermoplastische compounds auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Lignin*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2001. <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/257/pdf/Dissnitz.pdf> (accessed April 21, 2015).
- [46] H. Nitz, H. Semke, R. Mülhaupt, Influence of Lignin Type on the Mechanical Properties of Lignin Based Compounds, *Macromol. Mater. Eng.* 286 (2001) 737–743. doi:10.1002/1439-2054(20011201)286:12<737::AID-MAME737>3.0.CO;2-2.



## Table des matières

<b>V. Stabilisation des mélanges binaires Lignine / Polyamides .....</b>	<b>171</b>
<b>Effet de cycles thermiques entre 25 et 200°C par calorimétrie.....</b>	<b>171</b>
V.1.1 Mélange base LIG/40PA11 .....	171
V.1.2 Mélange base LIG/40PEBA .....	172
<b>Effet des hautes températures par calorimétrie.....</b>	<b>173</b>
V.2.1 Mélange base LIG/40PA11 .....	174
V.2.2 Mélange base LIG/40PEBA .....	175
<b>Evaluation de la stabilisation thermo-oxydative .....</b>	<b>176</b>
V.3.1 Analyse thermogravimétrique .....	177
Mélange base LIG/40PA11 .....	177
Mélange base LIG/40PEBA.....	181
V.3.2 Analyse calorimétrique du mélange LIG/40PA11.....	184
V.3.3 Analyse spectroscopique du mélange LIG/40PA11 .....	187
<b>Evaluation du rendement de carbonisation .....</b>	<b>189</b>
V.4.1 Mélange base LIG/40PA11 .....	189
V.4.2 Mélange base LIG/40PEBA .....	191
<b>Essais expérimentaux de stabilisation et carbonisation de fibre .....</b>	<b>192</b>
V.5.1 Réalisation de la fibre.....	192
V.5.2 Stabilisation et carbonisation fibre .....	193
V.5.3 Evaluation d'une fibre carbonisée de LIG/40PEBA .....	194
Observation MEB .....	194
Essais de tractions.....	195
<b>Bilan et problématiques.....</b>	<b>195</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>197</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>198</b>

## V. STABILISATION DES MELANGES BINAIRES LIGNINE / POLYAMIDES

L'étape de stabilisation permet de rendre infusible la fibre blanche d'un précurseur thermoplastique afin de limiter le fluage de la fibre lors de l'étape de carbonisation. Nombre de précurseurs basés sur la lignine utilisent une simple thermo-oxydation à très basse vitesse de chauffe pour rendre infusible le matériau. Lignine et polyamide étant sensibles à ce phénomène, quelques études et suivis de thermostabilisation sont présentés dans ce chapitre. Seuls les mélanges LIG/40PA avec PA = PA11 ou PEBA sont évalués.

### EFFET DE CYCLES THERMIQUES ENTRE 25 ET 200°C PAR CALORIMETRIE

Afin de vérifier la stabilité thermique des mélanges aux températures de transformations (compoundage, filage) et de post-traitements (stabilisation), une série de cycles a été imposée aux mélanges LIG/40PA telle que présenté dans le Tableau V-1.

Mélange LIG/40PEBA	Mélange LIG/40PA11
1. 1 <sup>ère</sup> chauffe de 30°C à 200°C ; 2. Plateau de 5,0 min à 200°C ; 3. Refroidissement de 200°C à -70°C ; 4. Plateau de 25,0 min à -70°C ; 5. Chauffe de -70°C à 200°C ; Avec étapes de 2 à 5 répétées 3 fois.	1. 1 <sup>ère</sup> chauffe de 30°C à 200°C ; 2. Plateau de 5,0 min à 200°C ; 3. Refroidissement de 200°C à -20°C ; 4. Plateau de 10,0 min à -20°C ; 5. Chauffe de -20°C à 200°C ; Avec étapes de 2 à 5 répétées 3 fois.
Vitesse de chauffe et de refroidissement = 10°C.min <sup>-1</sup> , sous atmosphère N <sub>2</sub> avec un débit de 20,0 ml.min <sup>-1</sup>	

*Tableau V-1 : Profils de températures imposés lors des analyses de cyclage par DSC*

Les thermogrammes correspondants sont présentés dans les paragraphes suivants.

#### V.1.1 Mélange base LIG/40PA11

Le mélange intégrant 60%<sub>m</sub> de lignine et 40%<sub>m</sub> de PA11, est analysé suivant le protocole précédemment décrit. Les courbes correspondantes sont présentées dans la Figure V-1.

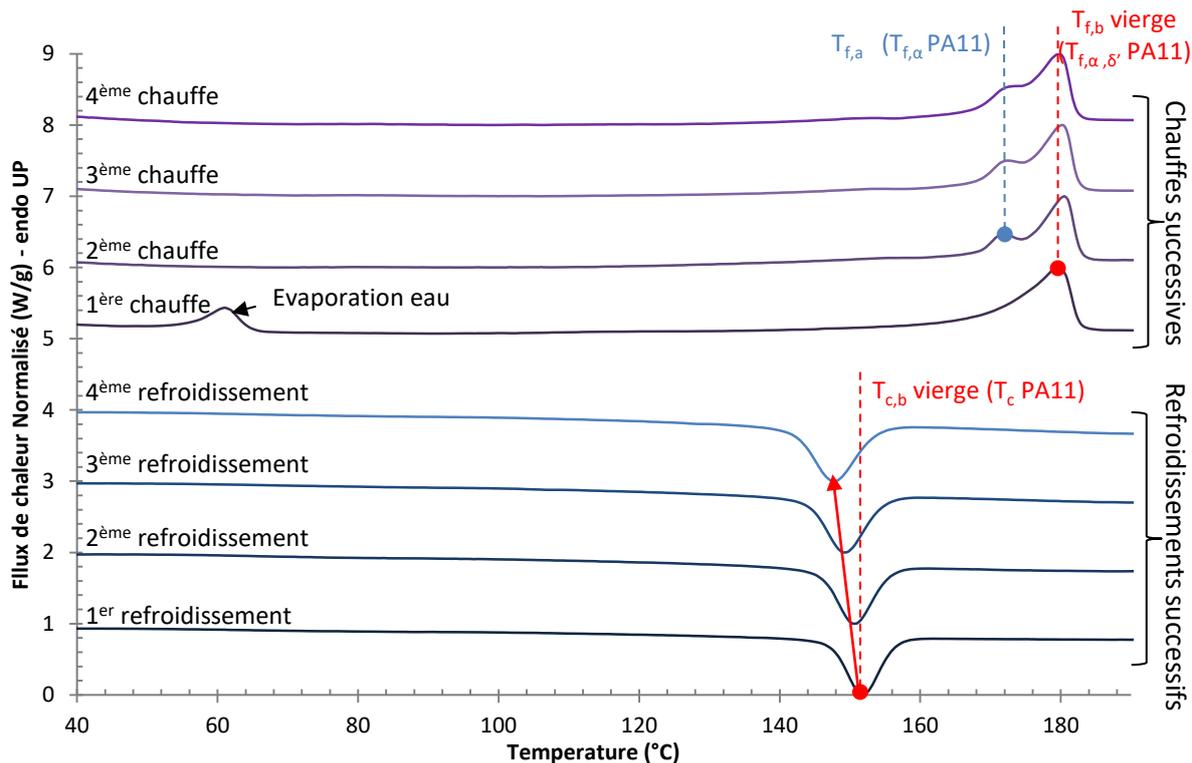


Figure V-1 : Stabilité thermique des mélanges LIG/40PA11 par DSC à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère  $\text{N}_2$

La première chauffe présente un pic endothermique aux alentours de  $60^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond à l'évaporation d'eau préalablement présente dans les échantillons. Par ailleurs, le pic endothermique lui succédant vers  $180^{\circ}\text{C}$ , est lui aussi relatif aux conditions d'élaboration de l'échantillon. Il est donc normal que les morphologies des courbes de chauffes suivantes diffèrent de la première. Les courbes de deuxième, troisième et quatrième chauffe, bien que contenant un taux non négligeable de lignine (sensible au couple temps / température), ne changent pas de morphologie, avec des pics de fusions identiques et des enthalpies très proches. Cependant, les cycles répétés de chauffe et de refroidissement, semblent jouer sur la température de cristallisation du PA 11 puisque cette dernière décroît de  $1,5^{\circ}\text{C}$  à chaque cycle. Il se pourrait qu'un phénomène d'hydrolyse du PA11 puisse intervenir dès  $200^{\circ}\text{C}$  et soit aussi fonction du temps d'exposition. A noter que les enthalpies de cristallisation ne varient pas significativement.

Il est donc montré que ce type de mélange peut être transformé plusieurs fois sans pour autant faire fortement évoluer les grandeurs thermiques tout au moins liées à la phase polyamide. Par contre, pour la lignine, uniquement caractérisable via sa  $T_g$  particulièrement délicate à détecter en DSC, font qu'aucune modification directe ne peut raisonnablement être mise en évidence.

### V.1.2 Mélange base LIG/40PEBA

Les mêmes mesures sont réalisées avec les mélanges de PEBA. Les résultats sont présentés dans la Figure V-2.

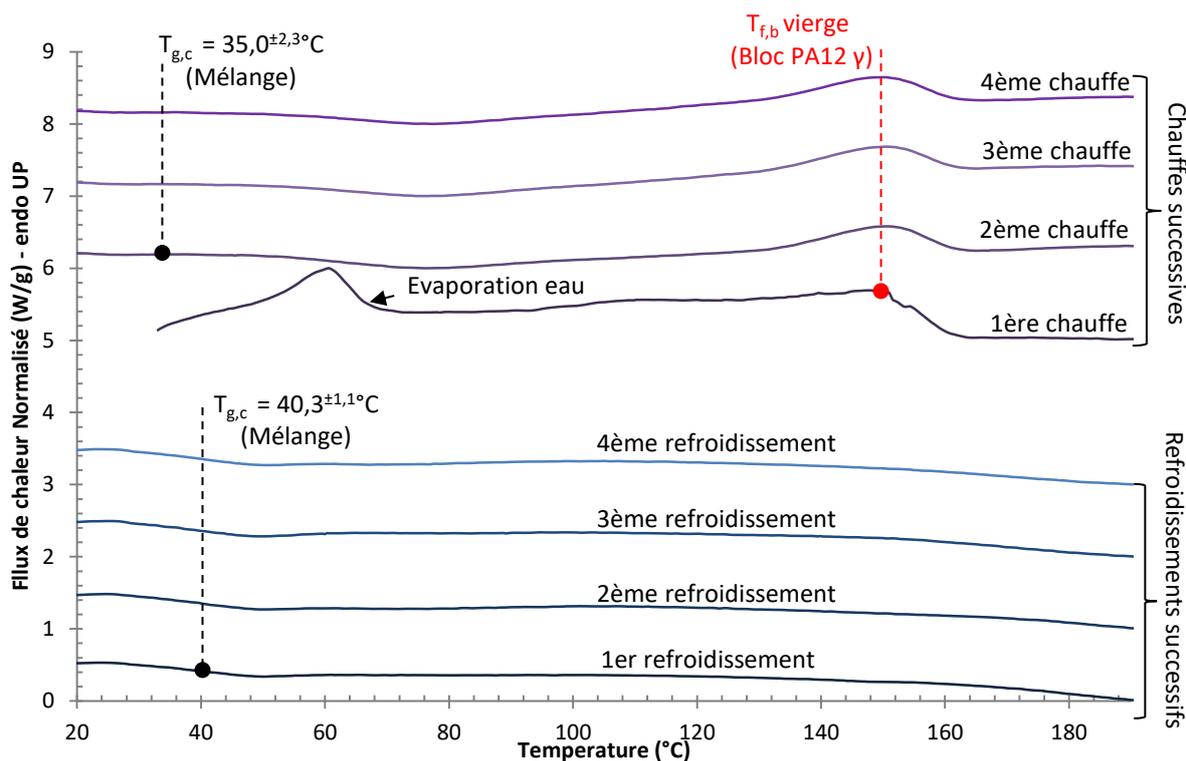


Figure V-2 : Stabilité thermique des mélanges LIG/40PEBA par DSC à 10°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère N<sub>2</sub>

La première chauffe de la Figure V-2 présente elle aussi deux pics endothermiques, le premier relatif à la présence d'eau dans le matériau, et le second sur la droite relatif à la température de fusion du bloc PA 12 du mélange. Tout comme avec les mélanges basés sur le PA 11, les  $T_f$  et  $\Delta H_f$  du bloc PA 12 ne varient pas significativement au cours de ces différents cycles. A noter que le bloc PA 12 ne présente pas de pic exothermique avec une si forte concentration de lignine et on ne peut donc pas vérifier la tendance précédemment vue avec les pics de cristallisation du PA 11. Les  $T_g$ , facilement identifiables dans ces mélanges n'évoluent également pas de manière notable. Les  $T_g$  mesurées lors des chauffes successives valent 35,0<sup>±2,3</sup>°C et celles issues des refroidissements successifs valent 40,3<sup>±1,1</sup>°C. Cette stabilité de  $T_g$  au regard du faible écart type, montre que la lignine ne semble pas ou peu réagir d'un point de vue calorimétrique. Ce type de mélange peut donc être travaillé plusieurs fois tout en sachant que l'hydrolyse, éventuelle, du bloc polyamide 12 n'a pu être mise en évidence.

### **EFFET DES HAUTES TEMPERATURES PAR CALORIMETRIE**

Il est ensuite vérifié l'effet de la température sur le mélange surtout lorsque l'exposition est proche de celle de la dégradation de la lignine ( $T_{5\% \text{ lignine}} = 265^\circ\text{C}$  sous N<sub>2</sub> ou sous air). Pour cela, le profil de température décrit sur la Figure V-3 est utilisé, où la variable est la température du plateau. Les thermogrammes analysés sont les seconds refroidissements, de  $T_{\text{plateau}}$  à 30°C (tracés bleus).

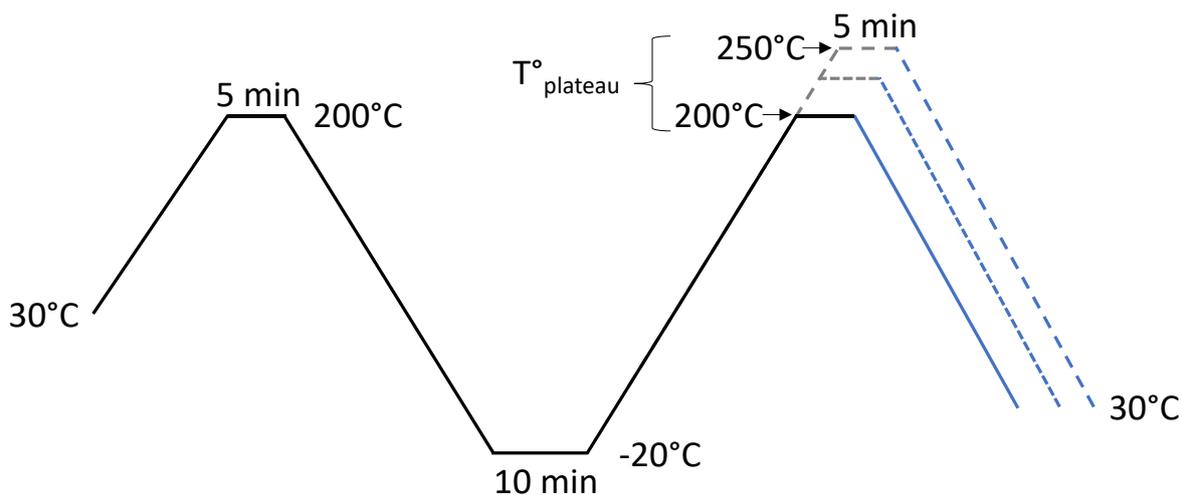


Figure V-3 : Profil de température utilisé en DSC en atmosphère  $N_2$  utilisant des rampes de  $10^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$

### V.2.1 Mélange base LIG/40PA11

Le premier puis les seconds refroidissements commençant entre 200 et 250°C par palier de  $10^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$  sont présentés en Figure V-4.

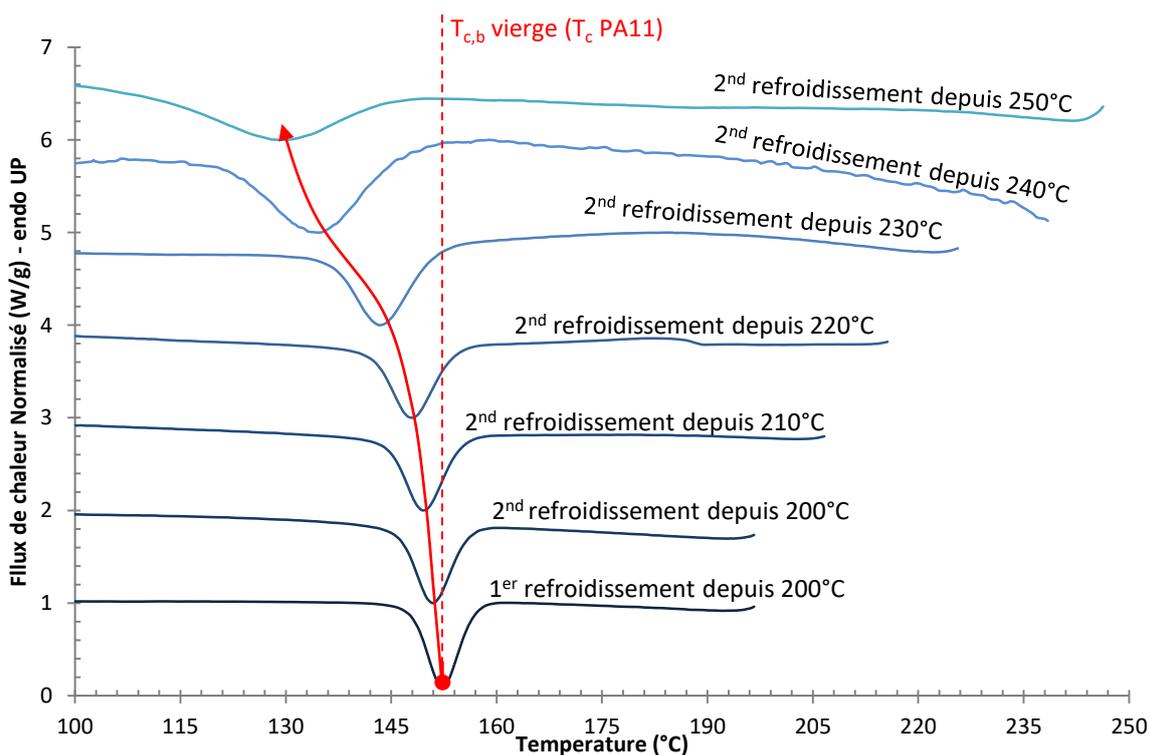


Figure V-4 : Effet de la température maximale sur les refroidissements des mélanges LIG/40PA11 par DSC à  $10^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$  sous atmosphère  $N_2$

On ne s'attardera que sur le phénomène de cristallisation de la phase PA 11 car il est le seul à être notable et variable sur ces essais (les chauffés étant toutes comparables). La Figure V-4 montre une tendance claire, qui est la diminution de la  $T_{c,b}$  lorsque  $T_{\text{plateau}}$  augmente. Le phénomène devient important lorsque  $T_{\text{plateau}}$  dépasse les  $225^\circ C$  tel que présenté sur la Figure V-5.

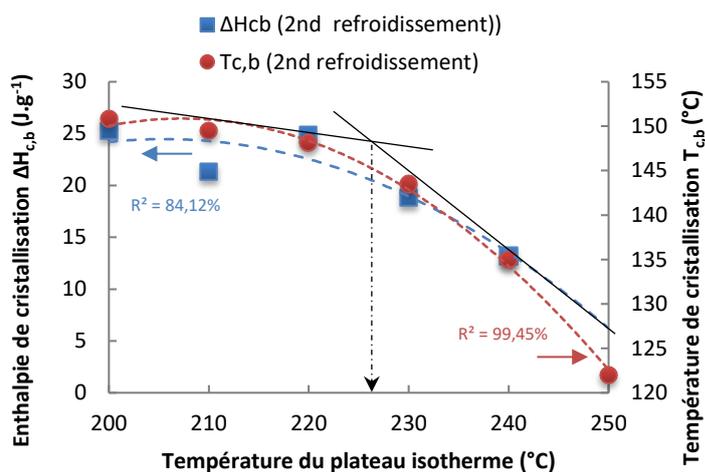


Figure V-5 : Evolution de la  $T_{c,b}$  et du  $\Delta H_{c,b}$  en fonction de  $T_{plateau}$

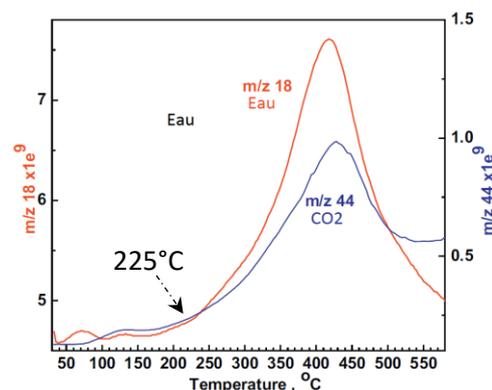


Figure V-6 : Evolution du taux d' $H_2O$  et de  $CO_2$  par TG-MS des effluents d'une lignine organosolv de bouleau lors d'une pyrolyse sous He à  $10^{\circ}C.min^{-1}$ [1]

Il est vraisemblable qu'un phénomène de dégradation débute à cette température en dépit de l'absence d'air et du fait que la  $T_{5\%}$  lignine se situe tout de même  $40^{\circ}C$  plus haut. Les produits de dégradation comme le  $CO_2$  ou l'eau (Figure V-6) peuvent alors empêcher la bonne cristallisation de la phase PA11. Une autre explication possible de la baisse de la  $T_{c,b}$  est celle de la production d'eau par la lignine. A des températures suffisamment hautes, cette eau peut provoquer une hydrolyse de la phase PA11 selon la réaction décrite dans le chapitre I (Figure I-19). L'hydrolyse provoquant une scission de la chaîne moléculaire, la cristallisation de ces chaînes plus courtes interviendrait à plus basse température. L'inflexion des courbes de la Figure V-5 semble intervenir à la température à laquelle la lignine produit de l'eau (Figure V-6), c'est-à-dire  $225^{\circ}C$ . Le PA 11 utilisé contenant un taux non négligeable de  $COOH$  de  $16 \times 10^{-5} \text{ meq.g}^{-1}$  et de  $NH_2$  de  $6 \times 10^{-5} \text{ meq.g}^{-1}$  qui sont les premiers sites touchés par la réaction d'hydrolyse peuvent facilement être affectés par une telle réaction. Il faut alors prendre en considération ce phénomène lors du processus de stabilisation qui peut être perturbé ou tout simplement inefficace.

## V.2.2 Mélange base LIG/40PEBA

La même expérience est menée avec les mélanges de PEBA contenant  $60\%_m$  de lignine. Les thermogrammes des seconds refroidissements sont présentés dans la Figure V-7.

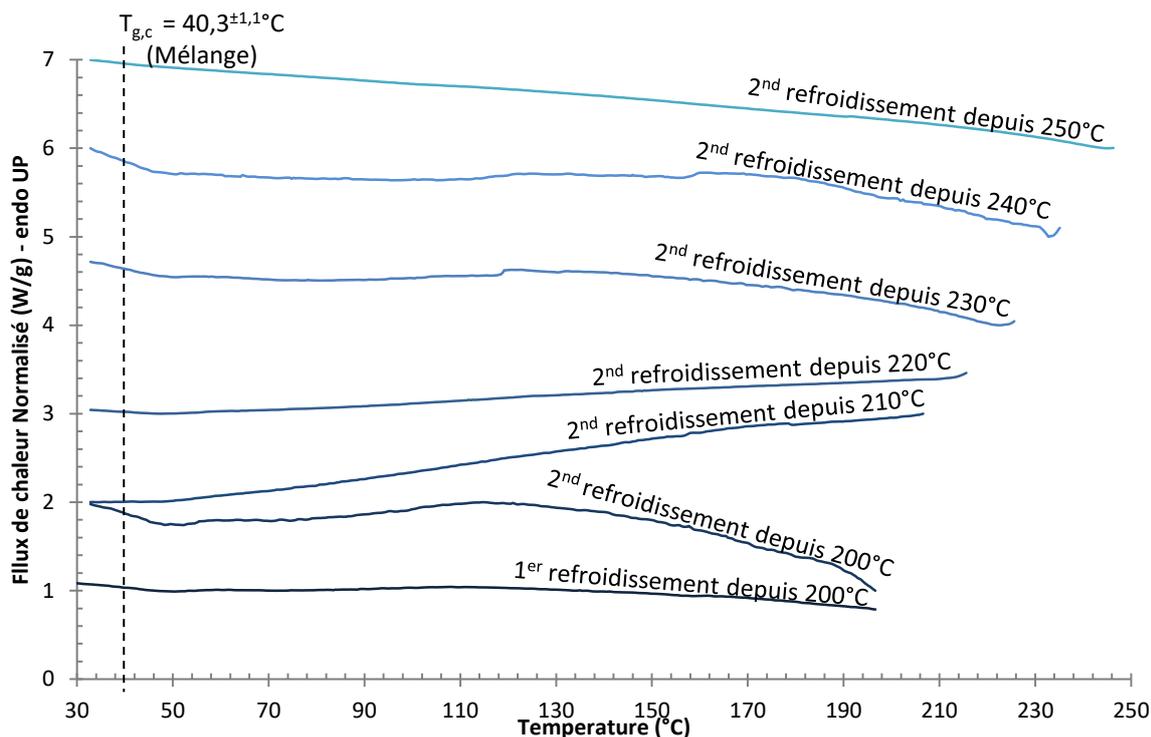


Figure V-7 : Effet de la température maximale sur les refroidissements des mélanges LIG/40PEBA par DSC à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère  $\text{N}_2$

Le premier problème avec ce type de système sur le thermogramme est évidemment l'absence de pic de cristallisation des blocs PA12. Il est rappelé que ce dernier reste perceptible dans les mélanges contenant plus de 50%<sub>m</sub> de PEBA (voir chapitre précédent). Néanmoins, les variations d'enthalpies sur les courbes de Figure V-7 dans le domaine des 30 à 50°C permettent de mesurer avec une assez bonne précision les  $T_g$  des mélanges. En effet, la moyenne de toutes les  $T_g$  déterminées dans cette analyse nous donne une  $T_{g,c}$  de  $40,3^{\pm 1,1}^{\circ}\text{C}$ . La  $T_g$  standard du mélange LIG/40PEBA déterminée lors d'une seconde chauffe est de  $30^{\circ}\text{C}$  (cf. : chapitre précédent). D'une part, il est notable de constater la hausse de la  $T_g$  du fait que le matériau soit plus longuement exposé à la température et d'autre part, que les  $T_g$  issues de cette analyse ne varient pas de façon notable (faible écart type de mesure). Ce mélange semble donc insensible à la dégradation de la lignine pourtant constatée avec le mélange LIG/40PA11. De fait, le PEBA contient un taux de COOH de  $3 \times 10^{-5} \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  et de OH de  $2 \times 10^{-5} \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ , moins important qu'avec le PA 11 ce qui peut expliquer des effets réduits.

## EVALUATION DE LA STABILISATION THERMO-OXYDATIVE

Dans ce paragraphe, des simulations de différentes rampes de stabilisation sous air sont évaluées sur les mélanges LIG/40PA. Les rampes utilisées sont décrites dans le Tableau V-2.

Rampe de stabilisation ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de 30 à 250°C	Temps du plateau à 250°C (min)	Atmosphère
0,2	30	Air
1	30	Air
2	30	Air
3,75	30	Air
10	30	Air
10	0	$\text{N}_2$

Tableau V-2 : Conditions de stabilisation programmée pour les essais d'ATG

### V.3.1 Analyse thermogravimétrique

La stabilisation est tout d'abord analysée par thermogravimètre afin d'évaluer les pertes / gains de masse engendrés par les différentes vitesses de thermo-oxydation.

#### Mélange base **LIG/40PA11**

Les courbes dérivées de la variation de masse par rapport à la température sont présentées respectivement dans la Figure V-8 pour ce qui concerne les composants de base (sous  $N_2$ ) et dans la Figure V-9 pour les différentes conditions de stabilisation (sous air). L'aspect bruité des courbes est dû à la multitude de points de mesure et aux faibles vitesses de chauffe qui ne permettent pas toujours de détecter une variation de masse notable.

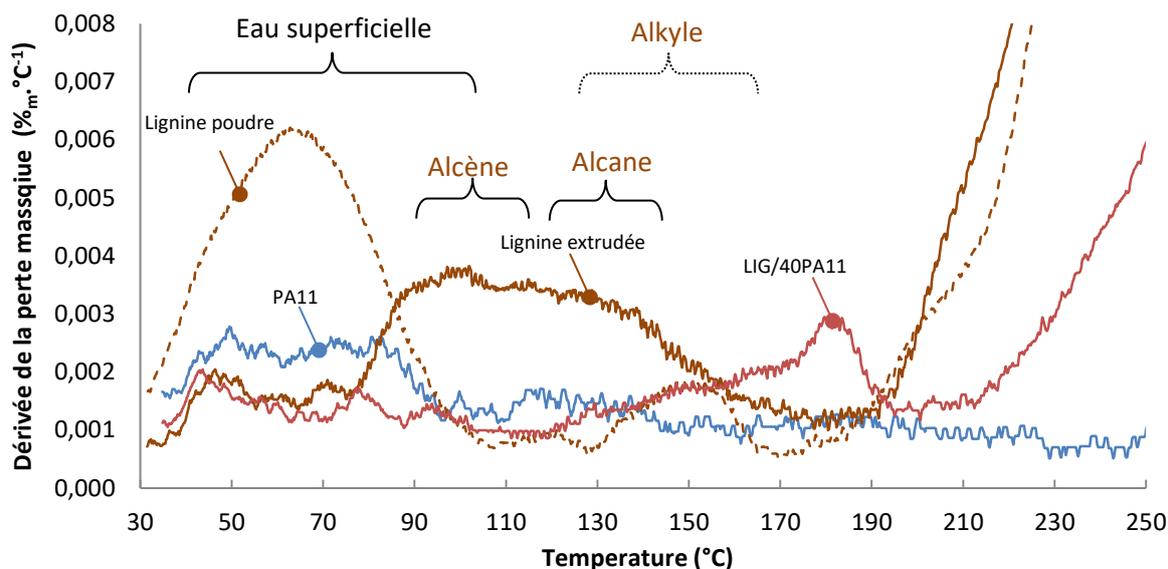


Figure V-8 : Dérivées des courbes thermogravimétriques des ingrédients de base (PA11, lignine poudre, lignine extrudée) et du mélange LIG/40PA11 de 30°C à 250°C à 10°C.min<sup>-1</sup> sous  $N_2$

L'étude de ces courbes pour la lignine vierge sous forme de poudre, la lignine extrudée à 175°C et le PA11 extrudé à 190°C permet une meilleure compréhension des phénomènes intervenant dans le mélange LIG/40PA11 extrudé à 190°C.

En effet :

- Il a été vu dans le chapitre II sur la lignine que la lignine peut générer, en atmosphère neutre dans le domaine de température de 30 à 200°C, non seulement de l'eau mais aussi des alkyles vers 130 – 170°C.
- On peut remarquer sur la Figure V-8 que la lignine extrudée, (courbe marron en trait plein) présente un très léger pic d'eau superficielle à 50°C mais surtout un large pic de 80 à 160°C. Ce pic semble être la convolution de deux autres pics, vraisemblablement lié aux alkyles et un autre pouvant être associé à des alcènes ou encore des alcanes [2], les plus légers s'évaporant en premier. Ces hydrocarbures saturés et insaturés ayant un nombre de carbone compris entre 6 et 10 ont pu être créés lors de l'étape d'extrusion effectuée à 175°C sous air qui semble générer des pertes assez différentes de son homologue non extrudé[3]. A noter que tous les composés contenant de la lignine semblent commencer une forte dégradation vers 190 – 210°C.
- Le PA 11 ne semble pas produire de volatils sur ce domaine mais présente un large pic entre 40 et 90°C imputable à l'évaporation d'eau résiduelle.
- Le mélange contenant 60%<sub>m</sub> de lignine avec du PA11 (LIG/40PA11 – courbe rouge) ne présente pas le même type de comportement que la lignine extrudée. Avec une intensité

bien plus faible, et décalée vers les hautes températures (140 à 190°C), l'existence d'un double pic pouvant être associé :

- Aux alkyles pour l'épaulement de gauche à 150°C car intervenant à la même température que les alkyles de la poudre de lignine. Les alcènes ou les alcanes précédemment discutés ne semblent pas intervenir ici, le polyamide jouant probablement le rôle de liant protecteur lors de l'extrusion ;
- A d'autres composés, dont la nature est non confirmée, pour l'épaulement de droite à 180°C. On peut supposer des composés de type CO<sub>2</sub>, CO et alcanes classiques produits de dégradation lors de pyrolyse de lignine.

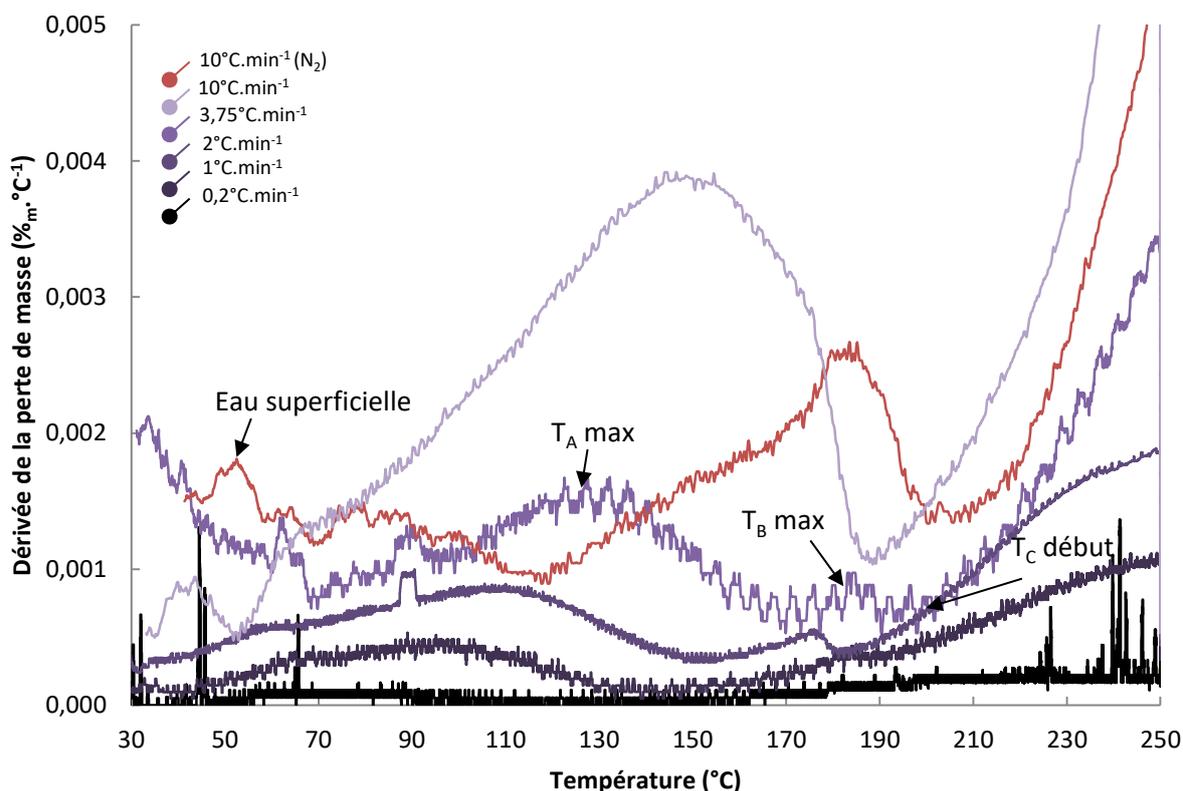


Figure V-9 : Dérivées des courbes thermogravimétriques du mélange LIG/40PA11 en fonction de la vitesse de stabilisation sous air de 30 à 250°C

A partir des courbes dérivées des stabilisations sous air du mélange LIG/40PA11, on peut extraire les différentes valeurs (temps et températures, voir Tableau V-3) des quatre principaux pics observables, à savoir :

- Le premier pic à gauche est représentatif de l'évaporation de l'eau résiduelle.
- Le deuxième pic (désigné par l'indice A) correspondant au dégazage des effluents volatils ou de molécules à très faibles masses molaires (alcane, alcène et radicaux alkyles) présent dans le mélange ;
- Le troisième pic (désigné par l'indice B), de très faible intensité, est attribuable à un produit de dégradation provenant de l'association de la lignine et du PA 11 car non présent dans les entités de base ;
- Enfin, un dernier pic (désigné par l'indice C) indiquant le début d'une dégradation majeure liée à la lignine.

Vitesse de stabilisation (°C.min <sup>-1</sup> )	T <sub>A</sub> max (°C)	T <sub>B</sub> max (°C)	T <sub>C</sub> début (°C)	t <sub>A</sub> max (min)	t <sub>B</sub> max (min)	t <sub>C</sub> début (min)
0,2 (AIR)	68	186	152	190	780	610
1 (AIR)	93	186	155	63	156	125
2 (AIR)	110	175	180	40	72	75
3,75 (AIR)	132	186	198	27	42	45
10 (AIR)	147	N.I.	205	12	N.I.	17
10 (N <sub>2</sub> )	150	185	208	5	15	18

N.I. : Non Identifiable

Tableau V-3 : Grandeurs thermogravimétriques du mélange LIG/40PA11 en fonction des vitesses de stabilisation de 30 à 250°C

Les pertes massiques liées à ces pics sont également regroupées dans le Tableau V-4 ci-après dans lequel on peut s'apercevoir que les pertes liées aux hydrocarbures volatiles (pic A) diminuent lorsque la vitesse de stabilisation diminue (également symbolisée par la flèche A de la Figure V-10). On remarque aussi qu'avec une rampe de température identique mais dont l'atmosphère diffère, la perte varie du simple au double.

De plus, les pertes mesurées entre la fin du pic T<sub>A</sub> correspondant au départ de toutes les molécules d'hydrocarbures légères jusqu'à la fin de la rampe à 250°C, montrent cette fois-ci que la perte massique est d'autant plus grande que la vitesse de stabilisation est faible (Tableau V-4 – 3<sup>ème</sup> colonne). Il semblerait que plus le temps d'exposition en température soit long et plus les transformations conduisant à des pertes massiques sont importantes. La flèche notée B sur la Figure V-10, montre que l'on arrive sur un plateau lorsque la stabilisation est inférieure de 2°C.min<sup>-1</sup>. Le fait que l'on arrive à une stagnation des pertes, montre que nous sommes arrivés à la complète désorption des petites molécules et des réactions associées. Ce changement de comportement à 2°C.min<sup>-1</sup> est également valable pour la flèche A qui présente alors une réduction de la perte d'hydrocarbures.

Vitesse de stabilisation (°C.min <sup>-1</sup> )	Perte de masse relative au pic A (% <sub>m</sub> )	Perte de masse de la fin du pic A jusqu'à 250°C (% <sub>m</sub> )	Perte liée au plateau de 30 min à 250°C (% <sub>m</sub> )	Perte totale de stabilisation P <sub>s</sub> (% <sub>m</sub> )
0,2 (AIR)	0,9	4,4	0,3	5,6
1 (AIR)	1,7	3,4	1,1	6,2
2 (AIR)	2,2	2,8	1,5	6,5
3,75 (AIR)	2,2	2,0	2,3	6,5
10 (AIR)	2,1	1,3	3,2	6,6
10 (N <sub>2</sub> )	1,1	1,1	Pas de plateau	2,2

Tableau V-4 : Pertes massiques du mélange LIG/40PA11 selon les vitesses de stabilisations de 30 à 250°C

Enfin, les pertes du plateau isotherme à 250°C (Figure V-11 et Tableau V-4 – 4<sup>ème</sup> colonne) montrent que plus la rampe de stabilisation est lente et moins la perte massique est importante (flèche C de la Figure V-11). On a vu dans le chapitre II sur la lignine qu'une thermo-oxydation de la lignine engendre un gain du taux d'oxygène et une baisse du taux d'hydrogène entre 150 et 250°C (stabilisation isotherme). La perte des hydrogènes peut provenir des combustions d'alcanes ou d'alcènes :

- Combustion complète d'alcanes :  $C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$  ;
- Combustion complète d'alcènes :  $C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$  ;
- Combustion incomplète d'alcanes  $C_nH_{2n+2} + \frac{n+1}{2}O_2 \rightarrow nC + (n+1)H_2O$ .

On peut noter que ces réactions peuvent expliquer la présence d'eau conduisant aux réactions d'hydrolyses de la partie polyamide de nos mélanges précédemment suspectées. Dans le cas présent, les faibles vitesses de stabilisations ont conduit à une consommation totale des hydrocarbures par combustion. Les réactions d'oxydation (augmentation du taux de liaisons carbonyles) peuvent alors intervenir et expliquer la limitation de perte de masse lors du plateau isotherme (l'oxygène ayant un

poinds moléculaire plus important que l'hydrogène). Les combustions incomplètes produisant aussi du carbone solide limitent également les pertes sous forme de gaz.

La représentation de la perte massique en fonction du temps sur le domaine de 0 à 250°C (Figure V-10) conduit à une observation intéressante. En effet, la stabilisation à très faible vitesse ( $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est la seule à présenter deux reprises de masse :

1. Un gain de masse de  $0,06\%_m$  à faible température (de 30 à 35°C). Il est possible qu'à cette vitesse de chauffe très lente, le gain en masse soit attribuable à une reprise d'humidité contenue dans l'air ;
2. Un gain plus important de  $0,15\%_m$  de 95 à 140°C pouvant provenir de l'oxydation en surface de l'alliage LIG/PA11. Une seconde hypothèse étant liée à une hydrolyse du PA 11 avec l'eau précédemment absorbée (gain de molécules et donc de masse).

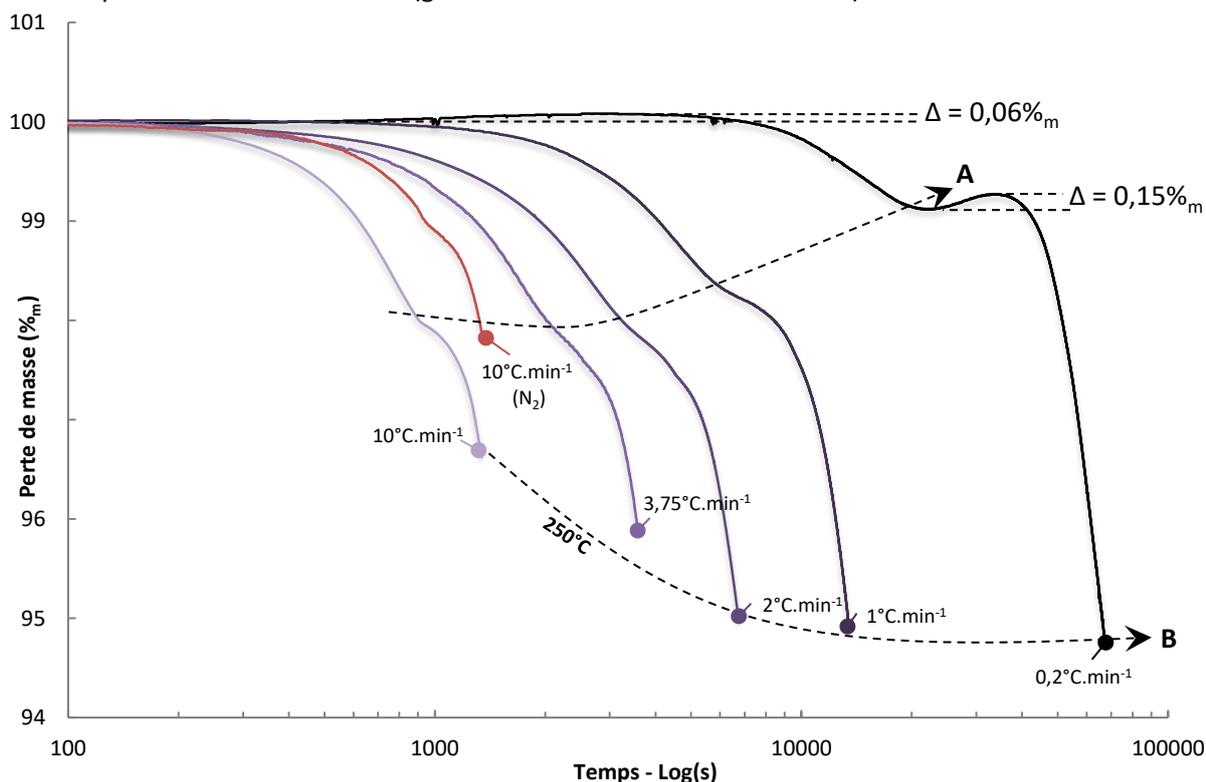


Figure V-10 : Analyse thermogravimétrique du mélange LIG/40PA11 lors de la stabilisation sous air de l'ambiante à 250°C (hors plateau isotherme)

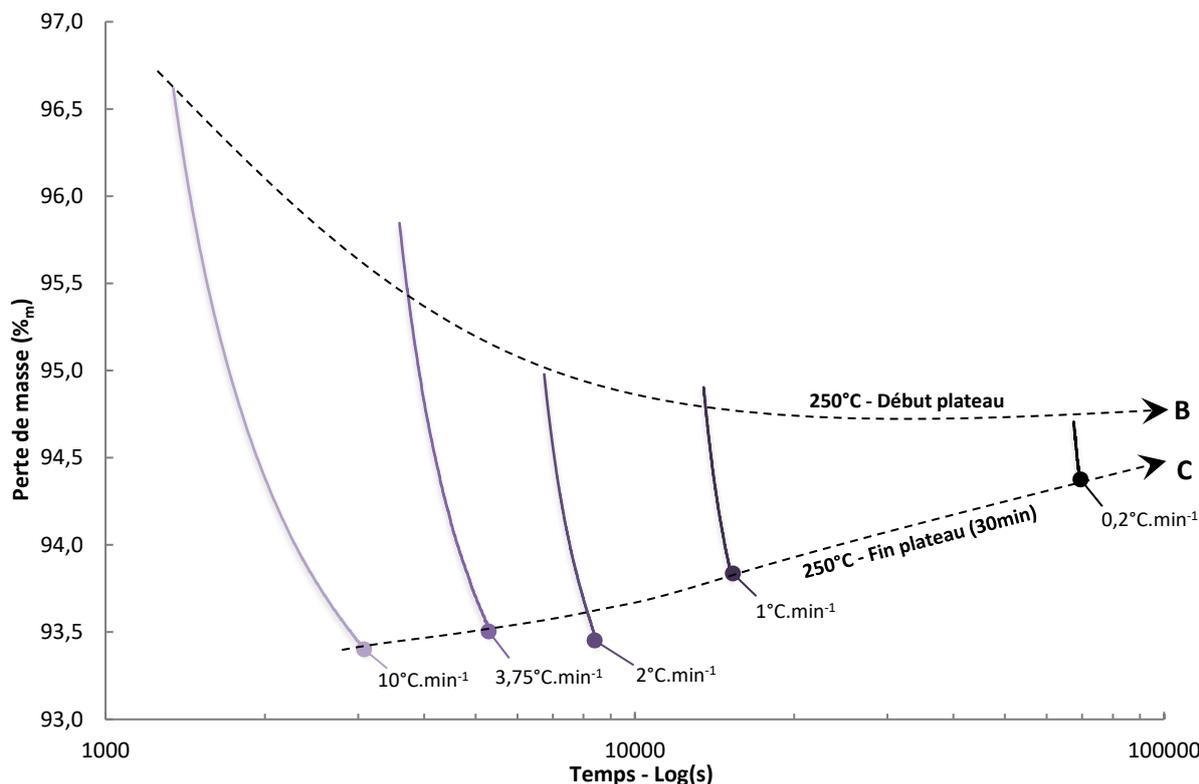


Figure V-11 : Analyse thermogravimétrique du mélange LIG/40PA11 lors de l'isotherme de 30min à 250°C sous air

### Mélange base LIG/40PEBA

Le mélange avec PEBA est analysé par thermogravimétrie selon les mêmes conditions que précédemment. Les courbes des ingrédients de base (sous N<sub>2</sub>) puis celles des différentes stabilisations (sous air) sont présentées dans la Figure V-12 et la Figure V-13.

Si l'on compare le comportement du PEBA vierge (Figure V-12) avec celui du PA 11, une plus large quantité d'eau semble présente dans le copobloc (ce qui est attendu car plus hydrophile), mais un léger pic sur le domaine de 100 à 140°C est présent ce qui n'est pas le cas avec le PA 11. Une autre différence notable est l'absence de pic à 180°C du mélange LIG/40PEBA. On remarque ainsi une analogie avec le comportement de la lignine extrudée. Un léger effet protecteur de la matrice PEBA semble intervenir car la dégradation liée aux alcènes aromatiques n'est pas visible et la dégradation majeure en fin de rampe est décalée vers les hautes températures.

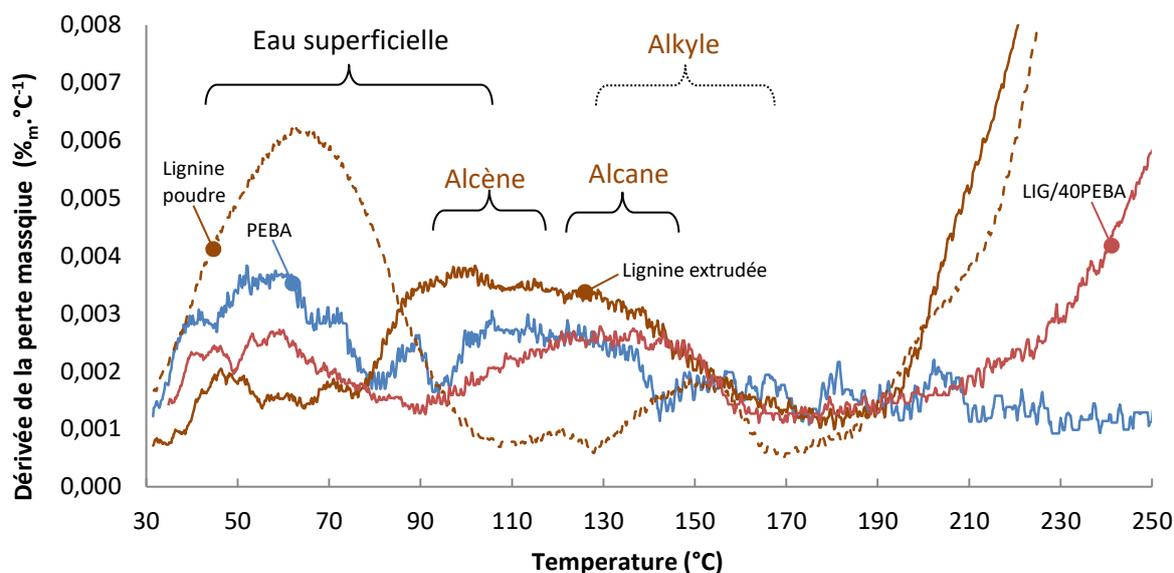


Figure V-12 : Dérivées des courbes thermogravimétriques des ingrédients de base (PEBA, lignine poudre, lignine extrudée) et du mélange LIG/40PEBA de 30°C à 250°C à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>

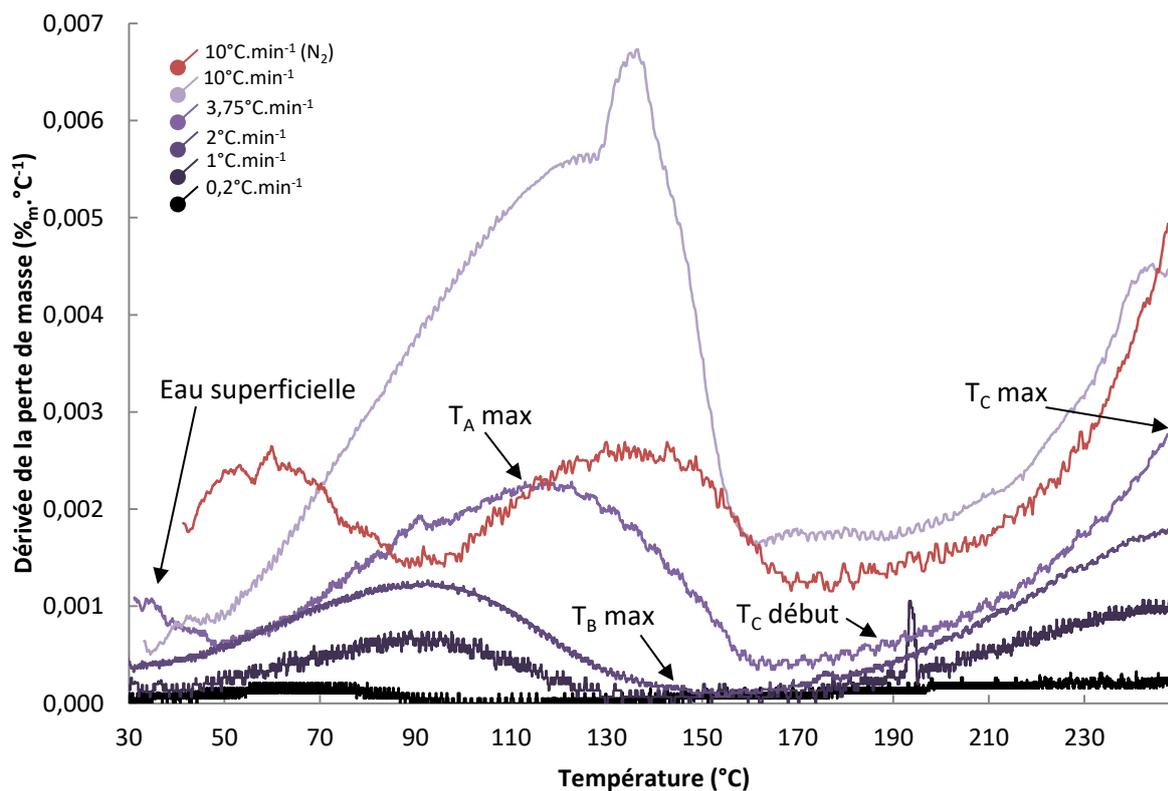


Figure V-13 : Dérivées des courbes thermogravimétriques du mélange LIG/40PEBA en fonction de la vitesse de stabilisation sous air de 30 à 250°C

Si l'on compare les résultats du mélange avec PEBA (Tableau V-5) avec celui contenant du PA11 (Tableau V-3), on constate que les  $T_A$  sont quasiment identiques aux très faibles vitesses de stabilisation. Ceci témoignerait que ce pic provient de produits de dégradation d'un composé commun, c'est-à-dire de la lignine. Par contre, aux vitesses supérieures à 1°C.min<sup>-1</sup>, les  $T_A$  du mélange

LIG/PEBA sont de 10°C plus basses que leurs homologues contenant du PA11. Les  $T_B$  ne sont pas décelables dans ce type de mélange, laissant supposer qu'aucune interaction lignine et PEBA n'engendre les produits de dégradations observés sur le mélange LIG/40PA11. Enfin, en dessous de 2°C.min<sup>-1</sup>, les  $T_C$  du mélange LIG/40PEBA sont de 10 à 30°C inférieures à celles des mélanges LIG/40PA11, les autres  $T_C$  étant tout à fait comparables. Cela suppose que les principaux phénomènes de dégradation entrant en jeu sont identiques et que les types de polyamides n'engendrent pas de différences notables de ce point de vue.

Vitesse de stabilisation (°C.min <sup>-1</sup> )	$T_A$ max (°C)	$T_C$ début (°C)	$t_A$ max (min)	$t_C$ début (min)
0,2 (AIR)	65	120	175	450
1 (AIR)	92	164	62	134
2 (AIR)	91	168	31	69
3,75 (AIR)	119	209	24	48
10 (AIR)	137	206	11	18
10 (N <sub>2</sub> )	133	205	10	18

N.I. : Non Identifié

Tableau V-5 : Grandeurs thermogravimétriques du mélange LIG/40PEBA selon les vitesses de stabilisation de 30 à 250°C

Concernant les tendances des pertes massiques (Tableau V-6 et Figure V-14) des effluents gazeux, les pertes liées au pic  $T_A$  sont plus importantes d'environ 0.6% pour les vitesses supérieures à 2°C.min<sup>-1</sup> lorsqu'on les compare au mélange LIG/40PA11. Cependant la réduction notable de la perte observée dans les mélanges à matrice PA11 lorsque la vitesse de stabilisation diminue, n'est pas observée ici (flèche A de la Figure V-14).

De plus, alors que l'on observe un plateau avec le mélange LIG/PA11, les pertes à la fin de la rampe à 250°C s'accroissent de façon continue avec le mélange LIG/40PEBA (flèche B de la Figure V-14). Par exemple, la stabilisation à 0,2°C.min<sup>-1</sup> présente une très forte perte massique de 7,8%<sub>m</sub> entre 95 et 250°C, soit deux fois plus que son homologue PA11. Différentes hypothèses peuvent être émises sur cette constatation :

- La  $T_{5\%}$  de la lignine vierge (sous N<sub>2</sub> ou sous air) est de 265°C, on notera que cette température est relativement proche de la température maximum de stabilisation réalisée (250°C). De plus et malgré la miscibilité PEBA et lignine, l'effet protecteur de la matrice semble moindre avec le PEBA qu'avec le PA11. Ce surplus de pertes serait donc imputable à la lignine et ses relargages d'hydrocarbures ;
- L'eau non complètement désorbée, peut provoquer un phénomène d'hydrolyse sur les blocs PA 12. Etant donné les très faibles longueurs des blocs ( $\overline{M}_n=1500$  g.mol<sup>-1</sup>), l'hydrolyse peut scinder en petites molécules ces dernières qui peuvent alors s'évaporer en deçà de 250°C.

On constate cependant que le plateau de 30 min à 250°C engendre une évolution semblable aux mélanges LIG/40PA11.

Vitesse de stabilisation (°C.min <sup>-1</sup> )	Perte de masse relative au pic A (% <sub>m</sub> )	Perte de masse de la fin du pic A jusqu'à 250°C (% <sub>m</sub> )	Perte liée au plateau de 30 min à 250°C (% <sub>m</sub> )	Perte totale de stabilisation P <sub>s</sub> (% <sub>m</sub> )
0,2 (AIR)	2,1	7,8	0,4	10,3
1 (AIR)	2,3	2,9	1,1	6,3
2 (AIR)	2,7	2,4	1,6	6,7
3,75 (AIR)	2,9	1,7	2,2	6,8
10 (AIR)	2,7	1,4	3,0	7,1
10 (N <sub>2</sub> )	1,2	1,3	-	2,5

Tableau V-6 : Pertes massiques du mélange LIG/40PEBA selon les vitesses de stabilisation de 30 à 250°C

On distinguera également qu'avec la stabilisation à la plus faible vitesse (courbe noire de la Figure V-14) aucun gain de masse n'est enregistré contrairement à celui avec PA11, bien que le PEBA soit plus hydrophile que le PA11 à cause des chaînes PEO. Le mélange intime de la lignine avec les blocs PEO peuvent limiter la reprise d'humidité de ces deux espèces.

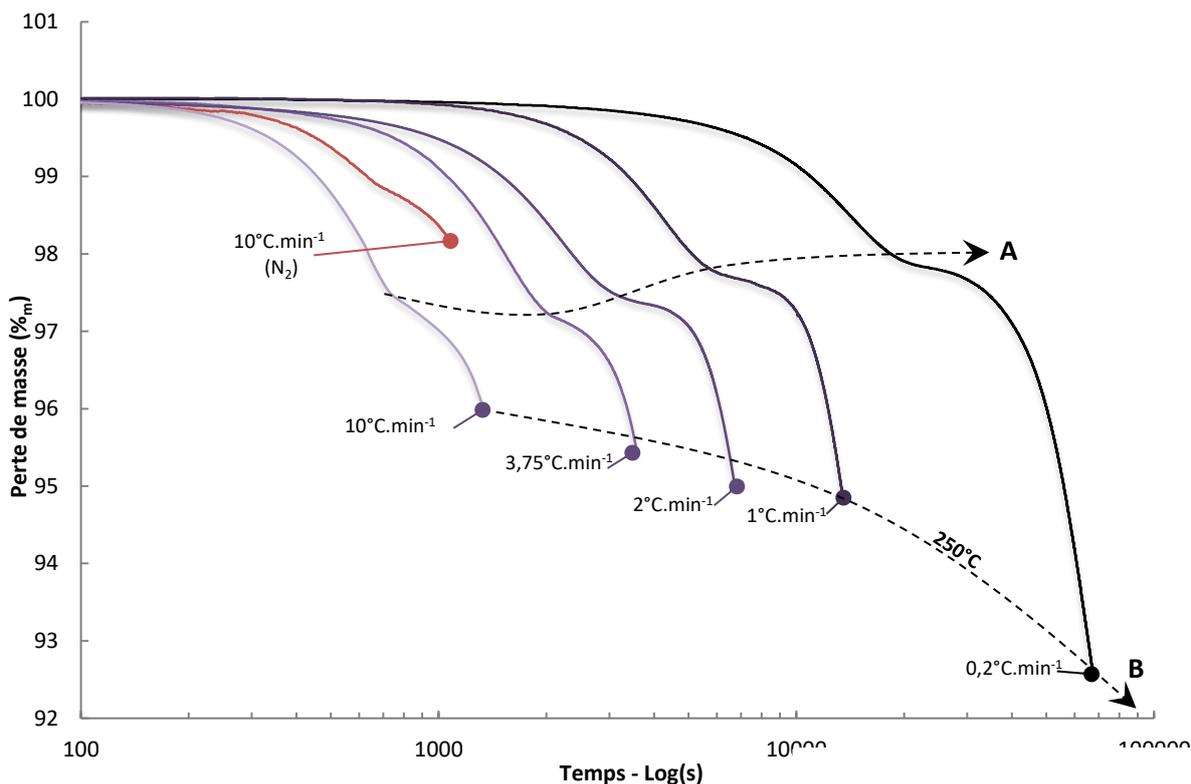


Figure V-14 : Analyse thermogravimétrique du mélange LIG/40PEBA lors de stabilisation sous air de l'ambiante à 250°C

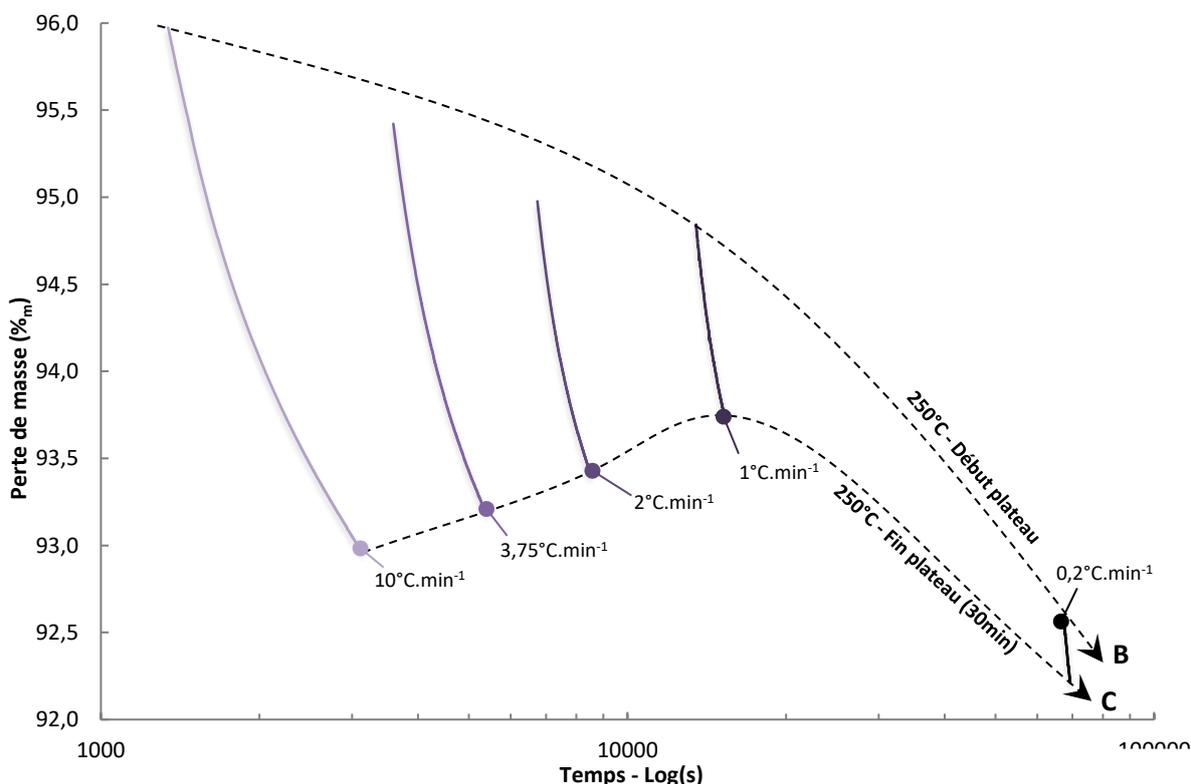


Figure V-15 : Analyse thermogravimétrique du mélange LIG/40PEBA lors de l'isotherme de 30min à 250°C sous air

### V.3.2 Analyse calorimétrique du mélange LIG/40PA11

L'étude de la stabilisation thermo-oxydative par analyse calorimétrique ne sera traitée qu'avec le mélange LIG/40PA11. Un examen préliminaire des ingrédients de base (PA 11 et lignine) et du

mélange LIG/40PA11) exposés à une rampe de température de 30 à 250°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> sous air, est présenté sur la Figure V-16.

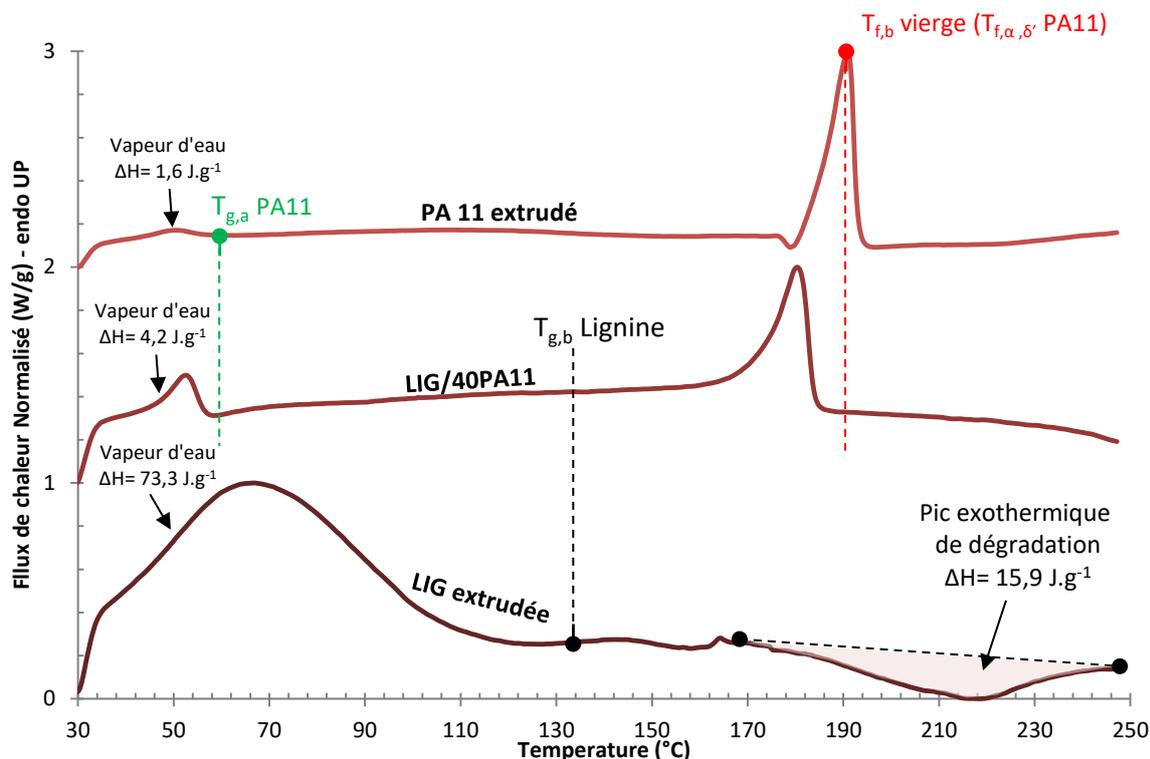


Figure V-16 : Thermogrammes DSC du PA11 (en haut), du mélange LIG/40PA11 (au milieu) et de la lignine (en bas) exposés à une rampe de 30 à 250°C à 10°C.min<sup>-1</sup> sous air.

La Figure V-16 montre très clairement les pics endothermiques assujettis à la perte d'eau résiduelle vers 60-70°C. La lignine est clairement plus hydrophile que le PA 11 (proportionalité des enthalpies d'évaporation de l'eau). Cependant, le point remarquable consiste en un pic exothermique commençant à 170°C et finissant à 250°C pour la lignine extrudée. C'est le seul matériau à se dégrader ou à s'oxyder sur ce domaine et à cette vitesse. Le mélange LIG/40PA11 ne présente pas ce phénomène car la lignine y est probablement protégée par la matrice PA 11. Il est rappelé que le polyamide utilisé est un grade commercial contenant des agents stabilisants à la température. Ces additifs agissant comme antioxydants, peuvent donc limiter le phénomène d'oxydation observé sur la lignine vierge.

Ayant connaissance des phénomènes enthalpiques intervenant pour chaque espèce, il est alors possible d'étudier l'effet de la vitesse de stabilisation sur le mélange LIG/40PA11. La Figure V-17 présente différents thermogrammes ayant subi un cycle de thermo-stabilisation de 30 à 250°C à différentes vitesses de chauffe (de 10 à 0,2°C.min<sup>-1</sup>) et sous différentes atmosphères (N<sub>2</sub>, air). Un plateau de 5 min est ensuite effectué une fois les 250°C atteints. Enfin, un refroidissement de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 30 °C est réalisé pour revenir à température ambiante de façon contrôlée. Il est précisé que les analyses sont effectuées avec capsule ouverte dans le cas des mesures sous air. Les courbes relatives à la première rampe de température sont regroupées dans la Figure V-17.

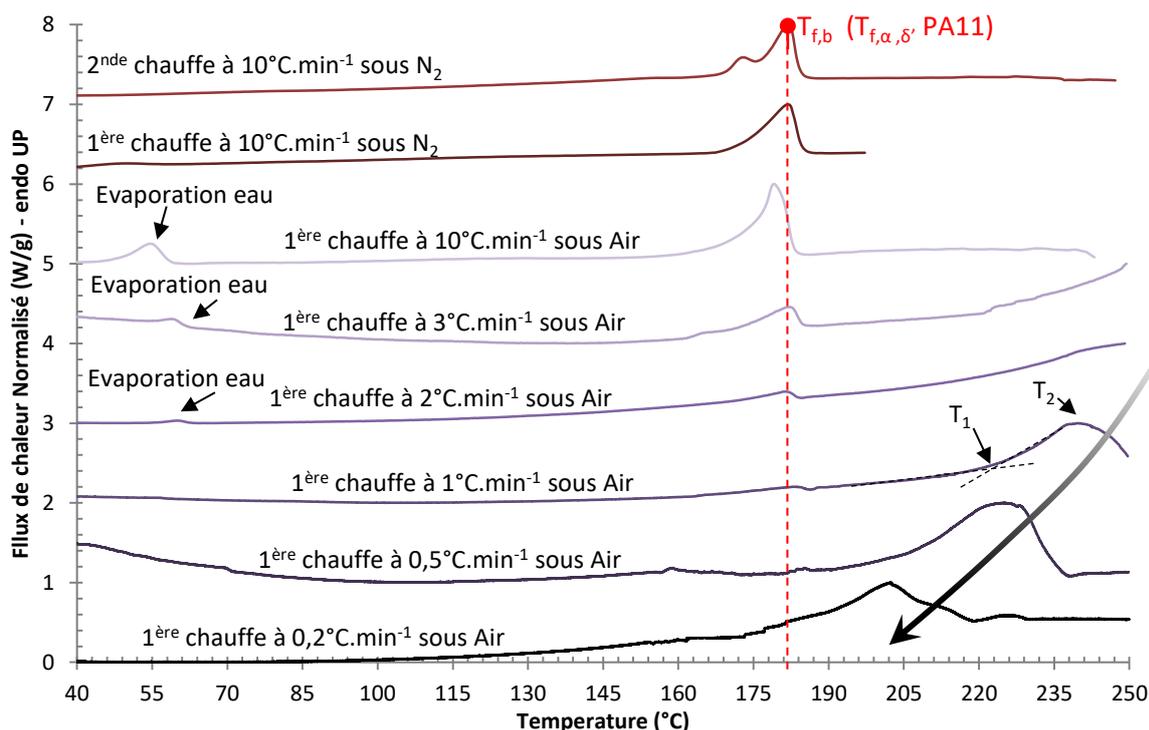


Figure V-17 : Effet de la vitesse de stabilisation lors de la première chauffe en DSC sur le mélange LIG/40PA11

La Figure V-17 permet de mettre en évidence différents phénomènes enthalpiques dont les principales grandeurs sont synthétisées dans le Tableau V-2 ci-après. On peut observer :

- La présence d'eau résiduelle dans le mélange vers 55°C que l'on peut évaluer grâce à l'enthalpie d'évaporation de l'eau (c.f. Chapitre II §1.1). En moyenne les échantillons contiennent  $0,25^{\pm 0,05}\%$  d'eau selon la méthode DSC et  $0,25^{\pm 0,12}\%$  sur le domaine de 30 à 60°C en ATG ;
- La présence du pic de fusion de la phase PA11 vers 180°C qui diminue jusqu'à 160°C avec la diminution de la vitesse de stabilisation. L'enthalpie de fusion ( $\Delta H_{f,b}$ ) du PA 11 varie aussi de façon peu conventionnelle avec une certaine fluctuation pour les vitesses de stabilisation comprises entre 10 et 3°C.min<sup>-1</sup>. Par contre, les valeurs d'enthalpie de fusion pour des vitesses de chauffes sous air inférieures à 2°C.min<sup>-1</sup> conduisent à des taux de cristallinité invraisemblables pouvant monter jusqu'à 300% pour la vitesse de 0,2°C.min<sup>-1</sup>. L'aire des pics endothermiques mesurée à ces basses vitesses de chauffe est probablement perturbée par d'autres phénomènes enthalpiques qui interviennent aux mêmes températures comme par exemple le phénomène d'hydrolyse évoqué lors des analyse ATG. Hypothèse appuyée par la diminution de la  $T_{f,b}$  avec la diminution de la vitesse de stabilisation. En effet, une diminution de masse molaire du PA11 engendrée par une hydrolyse, conduit vers des diminutions de températures de fusion / cristallisation.
- L'apparition d'un pic endothermique à haute température se décalant vers 200°C lorsque la vitesse de stabilisation diminue. Ce pic n'est pas sans rappeler le pic endothermique décelé sur le plateau isotherme à 250°C au début de ce paragraphe. En effet, sur un échantillon chauffé à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 400°C (non représenté ici), ce pic présente une enthalpie de 13,8 J.g<sup>-1</sup> contre 15,4 J.g<sup>-1</sup> mesuré sur le plateau isotherme. On nommera  $T_1$  la température (ou le temps  $t_1$ ) de début d'apparition de ce pic tel qu'il est montré sur la Figure V-17 (sur la courbe de 1°C.min<sup>-1</sup>). Puis  $T_2$  la température (ou le temps  $t_2$ ) correspondant à son maximum lorsque celui-ci est mesurable. L'enthalpie correspondant à ce phénomène est appelé  $\Delta H_{1,2}$ . Il est rappelé qu'il est généralement admis que sous atmosphère d'azote, les phénomènes de scission de chaîne, de réticulation, de cyclisation, de réaction ou de dégradation peuvent être endo ou exothermique

alors que sous oxygène (ou air) le phénomène d'oxydation est toujours exothermique [4]. Il est donc délicat de corrélérer un phénomène d'oxydation à ce pic endothermique.

A noter que les thermogrammes de refroidissements (non présentés ici), ne présentent aucun pic de cristallisation car comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, une fois les 250°C atteints, la cristallisation du PA 11 en présence de lignine n'est plus détectable à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Rampe de stabilisation (°C.min <sup>-1</sup> ) de 30 à 250°C	$\Delta H_{\text{eau}}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_{f,b}$ ( $T_{f,\alpha,\delta}$ °C)	$\Delta H_{f,b}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$t_1$ (min)	$t_2$ (min)	$\Delta H_{1,2}$ (J.g <sup>-1</sup> )
10 (N <sub>2</sub> )	N.I.	183,7	21,3	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
10 (Air)	5,66	179,0	25,4	298*	N.E.	27*	N.E.	13,8*
3(Air)	4,08	181,5	17,1	217	N.E.	62	N.E.	N.E.
2(Air)	5,83	181,8	46,0	225	N.E.	97	N.E.	N.E.
1(Air)	1,64	181,0	41,1	220	238	190	208	1159
0,5(Air)	6,77	158,0	101,1	205	225	351	390	1386
0,2(Air)	N.I.	160,1	227,2	173	202	717	860	957

N.E. : Non Existant, N.I. Non Identifié

\*Mesurée sur une analyse complémentaire de 30 à 400°C

Tableau V-7 : Grandeurs thermodynamiques en fonction de la vitesse de stabilisation lors de la première chauffe en DSC pour le mélange LIG/40PA11

### V.3.3 Analyse spectroscopique du mélange LIG/40PA11

Etant donné que les analyses DSC précédentes sont réalisées avec échantillons posés en surface de capsule ouverte, il est alors possible de récupérer ces derniers et de les analyser par spectroscopie IRTF. Le module ATR permet la mesure avec de petits échantillons de quelques milligrammes. L'analyse IRTF étant focalisée sur la surface de l'objet (moins de 2 µm), il est alors simple d'identifier des événements de surface comme pourrait l'être un phénomène d'oxydation.

La littérature rapporte l'existence de phénomènes d'oxydation de la lignine lors d'irradiation UV. Ceci est mis en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics IRTF vers 1709 à 1740 cm<sup>-1</sup> assimilables aux liaisons de type C=O des groupes carbonyles [5,6]. D'autre part, une étude sur l'oxydation du PA11 [7] montre (Figure V-19) une augmentation du taux de carbonyles (pics vers 1700-1770 cm<sup>-1</sup>). Ces observations sont faites sur du PA 11 non stabilisé et sont cohérentes avec l'hypothèse selon laquelle les produits stables d'oxydation proviendraient d'un seul et unique précurseur, qui serait probablement le radical α-N alkoxyde (instable).

Il est alors raisonnable de penser que l'évolution d'un pic d'absorption issu de cette région, par exemple celui à 1711 cm<sup>-1</sup>, soit attribuable à la fois à l'oxydation de la lignine mais aussi à celle du PA 11. C'est en tout cas le constat fait sur le mélange LIG/40PA11 par IRTF sur la figure VI-19 en Annexe.

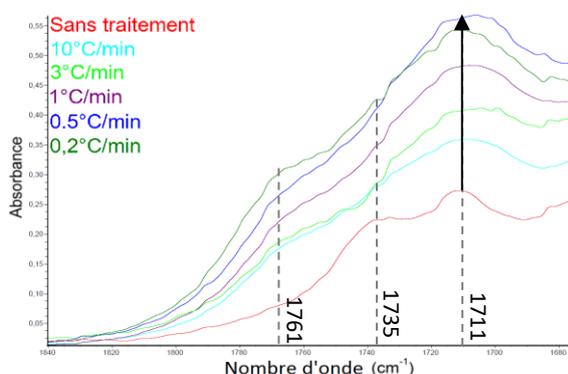


Figure V-18: Agrandissement dans la zone des carbonyles du mélange LIG/40PA11 stabilisé sous air à différentes vitesses

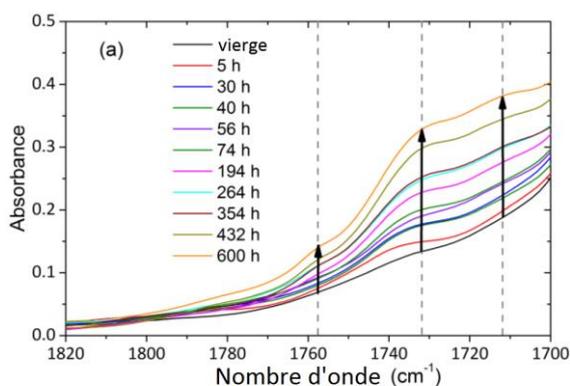


Figure V-19 : Agrandissement dans la zone des carbonyles d'un film de PA11 vieilli à 110 °C sous air[7]

En effet, les spectrogrammes des échantillons de LIG/40PA11 illustrés sur la Figure V-18 montrent bien l'évolution croissante des intensités et des aires de pics en fonction de la réduction de la vitesse de stabilisation. A noter que l'échantillon non traité est le seul à avoir subi une chauffe à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$  ce qui permet de vérifier l'effet de l'atmosphère.

Si l'on tente de corréler les observations faites en DSC, ATG et IRTF, à savoir :

- L'apparition d'un pic endothermique au-delà de la  $T_f$  du PA11 (évolution des  $T_1$  et  $t_1$ ) ;
- L'apparition du dernier pic de dégradation au-delà du dégazage des effluents (évolutions des  $T_c$  et  $t_c$ ) ;
- Ainsi que l'évolution croissante du taux de carbonyles lors de l'augmentation du temps d'exposition sous air.

On obtient la Figure V-20 ci-dessous qui présente l'évolution de la hauteur du pic correspondant au taux de carbonyle (à  $1711\text{cm}^{-1}$ ) et les temps de début d'apparition des pics caractéristiques mesurés en DSC et ATG.

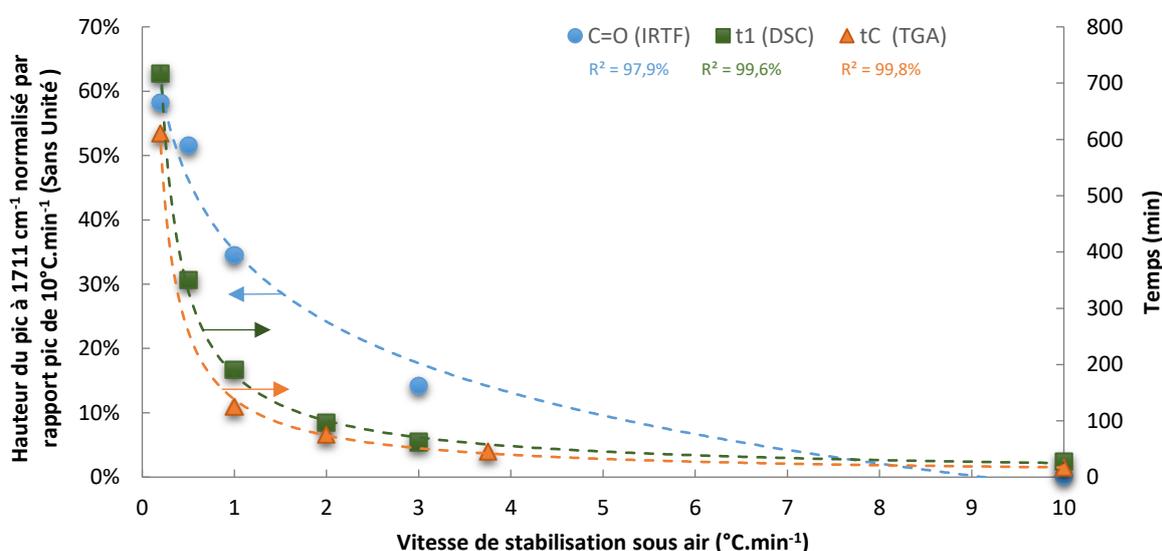


Figure V-20 : Comparaison de l'évolution du taux d'oxydation mesuré en IRTF, du temps  $t_1$  d'apparition du pic endothermique en DSC et du temps  $t_c$  du début d'apparition du pic dérivé en ATG.

La Figure V-20 permet de constater que la tendance « logarithmique » (courbe bleue) de l'oxydation du mélange évolue dans le même sens que les temps d'apparitions  $t_1$  (DSC) et  $t_c$  (ATG). Les évolutions sont assez proches et laissent envisager un certain lien entre les phénomènes thermiques et chimiques.

Si l'on compare les pertes enregistrées sur le domaine de température post pic A (ATG) jusqu'à la fin de la rampe à  $250^{\circ}\text{C}$ , on constate sur la Figure V-21 de gauche que les tendances « logarithmique » du taux de carbonyle et des pertes massiques évoluent dans le même sens. Plus il est perdu de matière, et plus l'oxydation en découlant semble accentuée. A contrario, la perte engendrée par le plateau isotherme au bout de 5 minutes à  $250^{\circ}\text{C}$  (Figure V-21 de droite) montre que moins il est perdu de matière à ce moment, et plus le taux de carbonyle augmente. Ce comportement laisse supposer la formation de carbonyles lors du plateau isotherme.

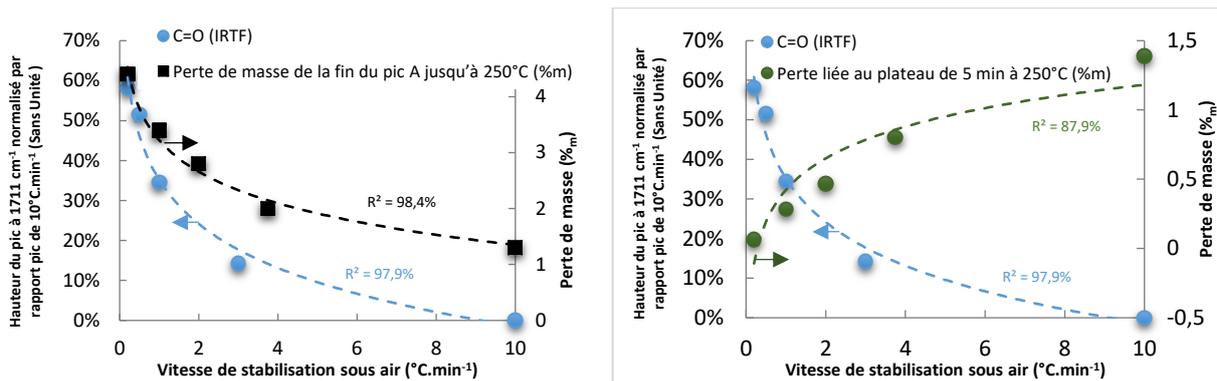


Figure V-21 : Comparaisons de l'évolution du taux d'oxydation mesuré en IRTF en fonction des pertes engendrées par le pic A (à gauche) et par le plateau isotherme de 250°C (à droite) en ATG.

En somme, sans recours à des analyses d'effluents, par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) et de la matière durant la stabilisation du matériau par IRTF, il est délicat de connaître les mécanismes exacts d'oxydation. La connaissance des paramètres étudiés permet pourtant d'optimiser les vitesses, temps et températures de stabilisation.

## EVALUATION DU RENDEMENT DE CARBONISATION

### V.4.1 Mélange base LIG/40PA11

Une estimation du rendement de carbonisation est réalisée à la suite des essais de stabilisation à 250°C en ATG. La carbonisation est réalisée à la vitesse de 3°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub> jusqu'à 1000°C. Les courbes dérivées des variations de masses des matériaux de base puis celles des essais de stabilisation sont respectivement présentées dans la Figure V-22 et la Figure V-23.

La Figure V-22 montre que le comportement en pyrolyse de la lignine poudre et de la lignine extrudée diffère légèrement vers 350°C. Plus généralement, la dégradation de la lignine intervient bien avant celle du PA 11, le mélange LIG/40PA11 ayant un comportement intermédiaire.

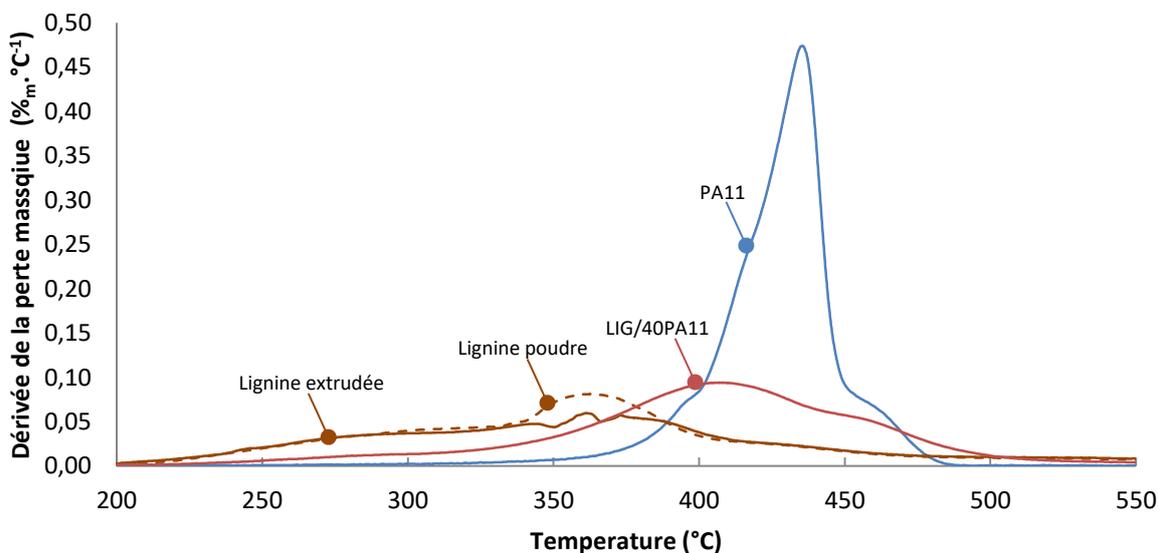


Figure V-22 : Dérivées des courbes thermogravimétriques de la carbonisation des matériaux de base (PA11, lignine poudre, lignine extrudée) et du mélange LIG/40PA11 de 250°C à 1000°C à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub> (sans stabilisation)

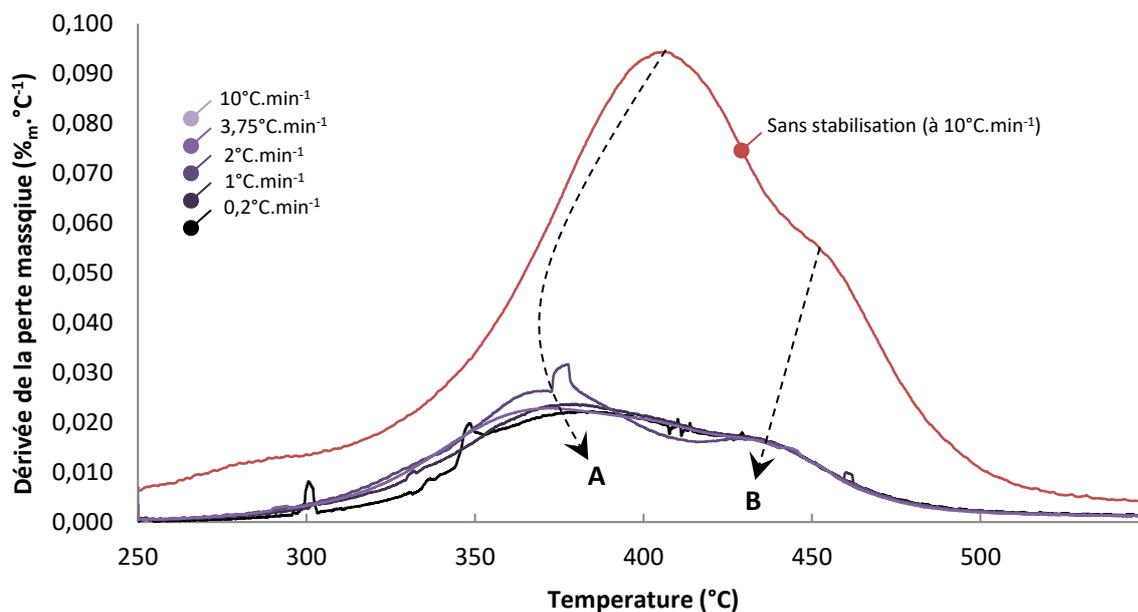


Figure V-23 : Dérivées des courbes thermogravimétriques de la carbonisation du mélange LIG/40PA11 en fonction de la vitesse de stabilisation de 250°C à 1000°C à 3°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>

La pyrolyse standard (sans stabilisation sous air) sous N<sub>2</sub> du mélange LIG/40PA11 est représentée par la courbe rouge sur la Figure V-23. Deux pics distincts (Flèches A et B) d'intensités différentes sont aisément discernables. Leur base s'étale de 250°C à 500°C. Le premier épaulement de gauche (Flèche A) est bien plus intense que le 2<sup>nd</sup> (Flèche B) qui est également décalé de 30°C vers les basses températures pour les échantillons stabilisés sous air (Tableau V-8). Les différents types de résidus affichés dans le Tableau V-8 sont extraites des analyses ATG suivant les représentations graphiques de la Figure V-24.

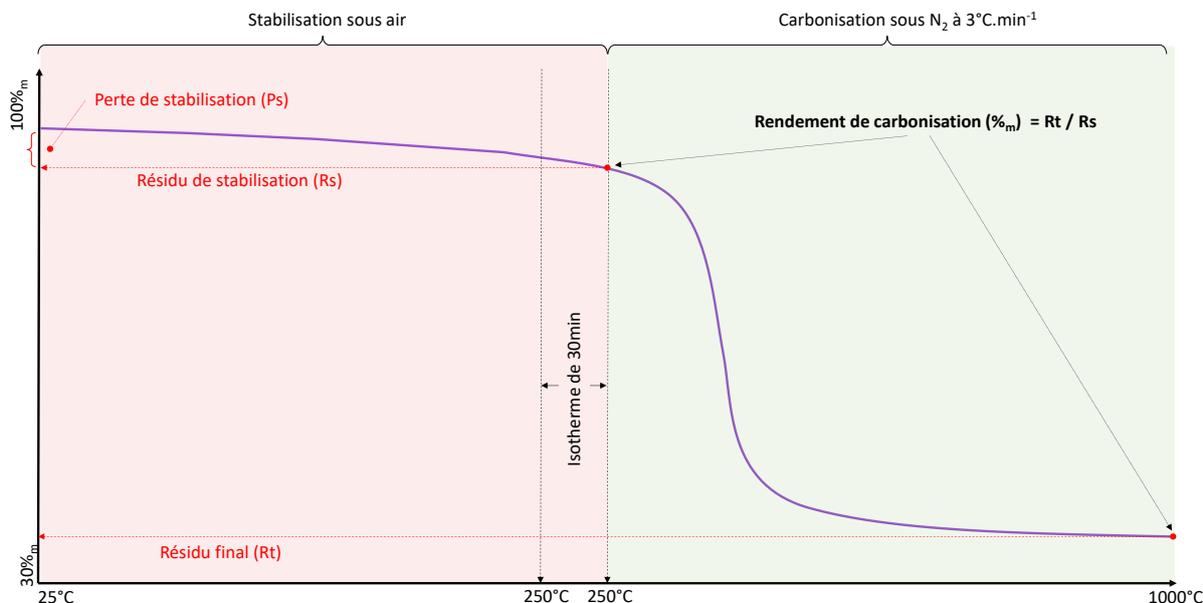


Figure V-24 : Représentation graphique des grandeurs mesurées (Ps, Rs et Rt) par thermogravimétrie lors des étapes de stabilisation et de carbonisation ATG

Vitesse de stabilisation (°C.min <sup>-1</sup> )	Température max du pic A (°C)	Température max du pic B (°C)	Résidu de stabilisation Rs = 1-Ps (% <sub>m</sub> )	Résidu final Rt (% <sub>m</sub> )	Rendement de carbonisation = Rt/Rs (% <sub>m</sub> )
0,2 (AIR)	380	425	94,4	37,3	39,5
1 (AIR)	380	425	93,8	33,7	35,9
2 (AIR)	378	430	93,5	33,4	35,7
3,75 (AIR)	370	430	93,5	26,2	28,0
10 (AIR)	371	426	93,5	30,4	32,5
10 (N <sub>2</sub> )	382	460	93,4	30,5	32,7

*Ps : Perte lors de la stabilisation*

Tableau V-8 : Grandeurs thermogravimétriques du mélange LIG/40PA11 selon la vitesse de stabilisation

Si l'on compare le taux de carbonisation (dernière colonne du Tableau V-8), on constate un effet non négligeable de la vitesse de stabilisation sur la production de carbone. En effet, ce dernier est amélioré dès lors que la vitesse de stabilisation sous air est inférieure à 2°C.min<sup>-1</sup>. A la vitesse la plus lente, le rendement est amélioré de 21% par rapport à une carbonisation effectuée sous N<sub>2</sub> sans aucune stabilisation.

#### V.4.2 Mélange base LIG/40PEBA

Les pyrolyses sous N<sub>2</sub> des constituants et celles du mélange LIG/40PEBA, effectuées dans les mêmes conditions que les mélanges basés sur le PA11, sont respectivement présentées dans la Figure V-25 et la Figure V-26.

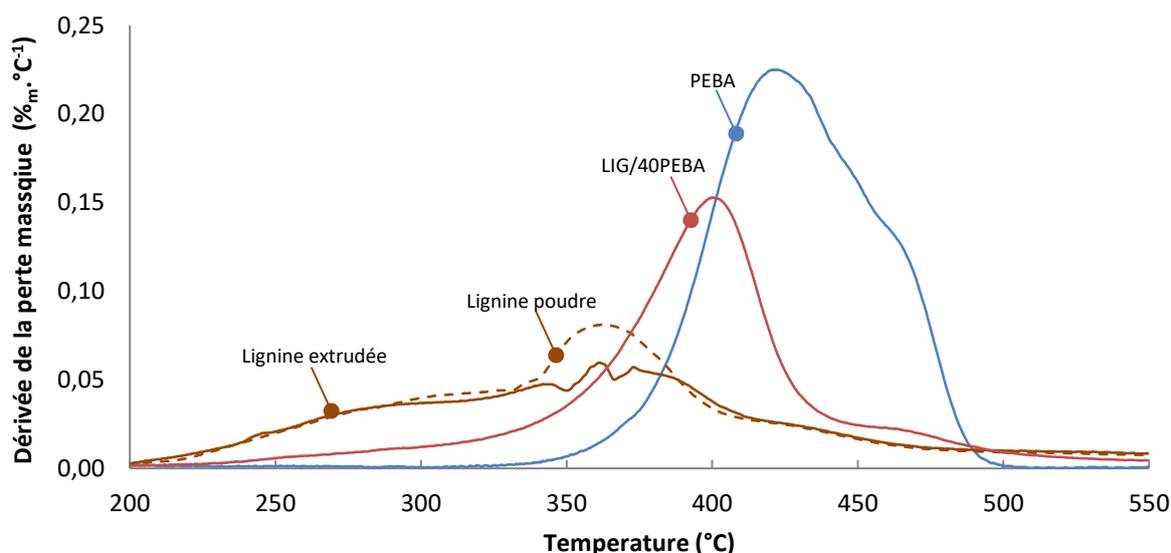


Figure V-25 : Dérivées thermogravimétriques de la carbonisation des matériaux de base (PEBA, lignine poudre, lignine extrudée) et du mélange LIG/40PEBA de 250°C à 1000°C à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub> (sans stabilisation)

Tout comme avec les mélanges base PA 11, l'allure de la courbe rouge de la Figure V-25 correspondant au mélange LIG/40PEBA a une apparence intermédiaire entre celle des deux matériaux de base. Le PEBA est également le composant se dégradant le plus tardivement.

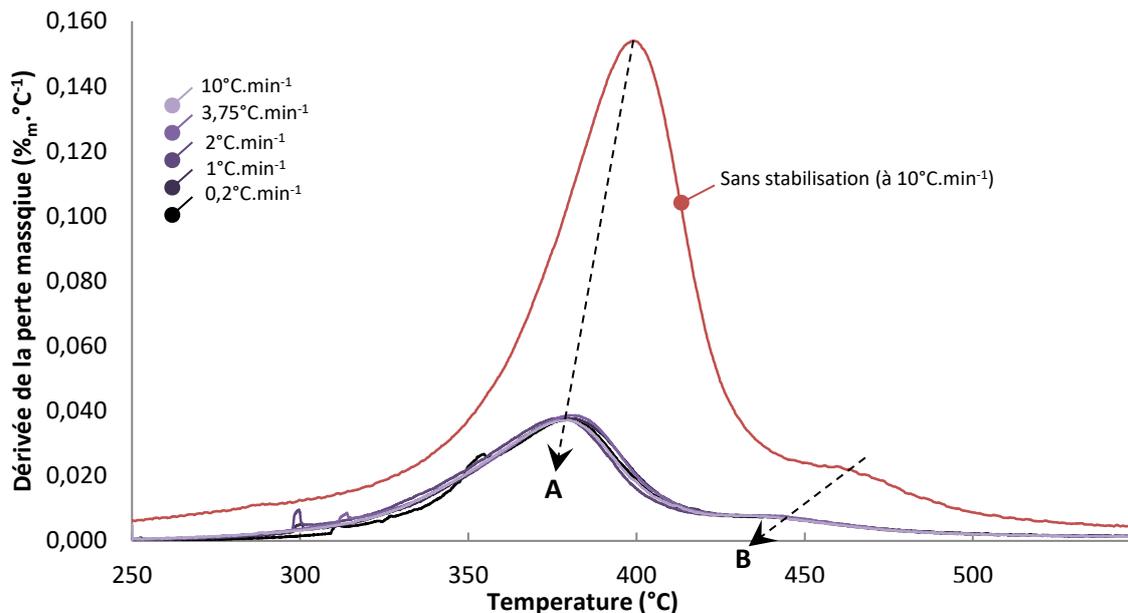


Figure V-26 : Dérivées thermogravimétriques de la carbonisation du mélange LIG/40PEBA en fonction de la vitesse de stabilisation de 250°C à 1000°C à 3°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>

Comparé aux pyrolyses des mélanges LIG/40PA11, le pic de dégradation A (flèche A) intervient à la même température (environ 380°C). Ce qui signifie que ce pic est plutôt corrélé à la partie lignine du mélange qui est commune entre les deux types de système. A l'inverse le pic B (flèche B), d'intensité bien plus faible que le pic A, intervient à une température de 10°C supérieure à ce qui est constaté avec le mélange LIG/40PA11. Les pics B sont donc plutôt typiques d'une dégradation engendrée par la phase polyamide.

Vitesse de stabilisation (°C.min <sup>-1</sup> )	Température max du pic A (°C)	Température max du pic B (°C)	Résidu de stabilisation Rs = 1-Ps (%m)	Résidu final Rt (%m)	Rendement de carbonisation = Rt/Rs (%m)
0,2 (AIR)	378	441	89,7	32,4	36,1
1 (AIR)	381	443	93,7	31,1	33,2
2 (AIR)	378	440	93,3	31,8	34,1
3,75 (AIR)	375	447	93,2	29,3	31,4
10 (AIR)	381	443	92,9	32,0	34,4
10 (N <sub>2</sub> )	394	463	97,5	33,0	33,8

Ps : Perte lors de la stabilisation

Tableau V-9 : Grandeurs thermogravimétriques du mélange LIG/40PEBA selon la vitesse de stabilisation

Le Tableau V-9 montre qu'une stabilisation sous air de 0,2°C.min<sup>-1</sup> produit un rendement de carbonisation de 36%, soit près de 10% supérieur à une simple pyrolyse à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>. Plus la stabilisation est longue et plus le taux de carbonisation augmente. Cependant, la stabilisation semble moins efficace avec la matrice PEBA qu'avec la matrice PA 11.

## ESSAIS EXPERIMENTAUX DE STABILISATION ET CARBONISATION DE FIBRE

### V.5.1 Réalisation de la fibre

La fibre blanche est produite directement à partir de la mini extrudeuse équipée d'une filière de 500µm selon le protocole précédemment établi. La différence étant que l'extrudât n'est pas récupéré à l'aide d'une bande transporteuse mais à l'aide d'un bobinoir monté sur un mélangeur à vitesse réglable (Figure V-27). La matière est récupérée sur une bobine en carton tel que présenté sur la Figure V-28 puis stockée dans un sachet hermétique en LDPE en attendant son utilisation. La

fibres ainsi obtenues possèdent un diamètre variable entre 30 et 50  $\mu\text{m}$  étirées à chaud lors du bobinage (paramètre peu contrôlable en l'état).



Figure V-27 : Système de filage sur mini-extrudeuse



Figure V-28 : Type de bobine de fibre blanche LIG/PA

### V.5.2 Stabilisation et carbonisation fibre

Afin d'évaluer une stabilisation sur fibre, il a été utilisé un four tubulaire vertical qui permet de traiter des fibres soit mono soit multi filamentaires (Figure V-29). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il est possible de produire des bobines mono-filament ayant un diamètre de plusieurs dizaines de micromètre.

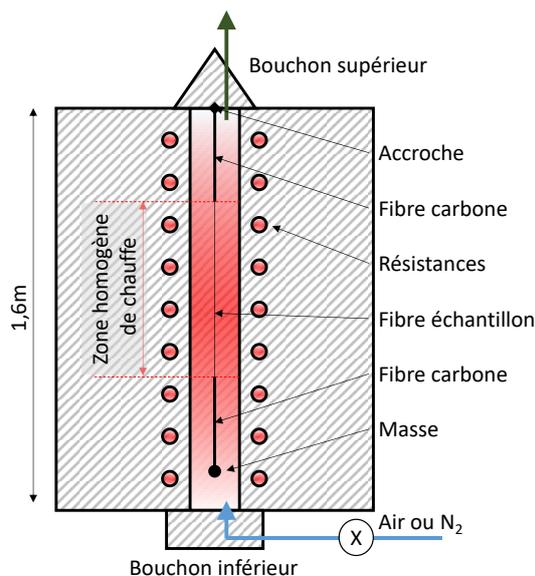


Figure V-29 : Four tubulaire vertical Nabertherm utilisé (à gauche) et schématique (à droite)

Une fibre blanche d'une longueur d'environ 1m est extraite de sa bobine. Elle est directement suspendue dans le four de carbonisation avec une masse d'une dizaine de milligramme. La stabilisation a été effectuée sous air de la température ambiante jusqu'à 280°C à la vitesse de 2°C.min<sup>-1</sup>. La vitesse, la masse et la température finale de la rampe sont à la limite de ce que nos types de mélanges peuvent supporter. Enfin, un refroidissement par convection naturelle est réalisé et la fibre prélevée pour inspection.

Une fois le contrôle visuel réalisé (absence d'agrégat, différence de diamètre...), une longueur d'environ 20 cm est prélevée pour essai de carbonisation. Il est collé à chacune des extrémités de la fibre à tester une portion de 10 à 30 cm de fibre de carbone ex-PAN permettant une exposition optimale du précurseur dans la zone homogène de chauffe tel que représenté sur la Figure V-29 de droite. Enfin, un cycle de carbonisation optimisé pour la fibre ex-PAN (Figure V-30) est programmé sous flux d'azote.

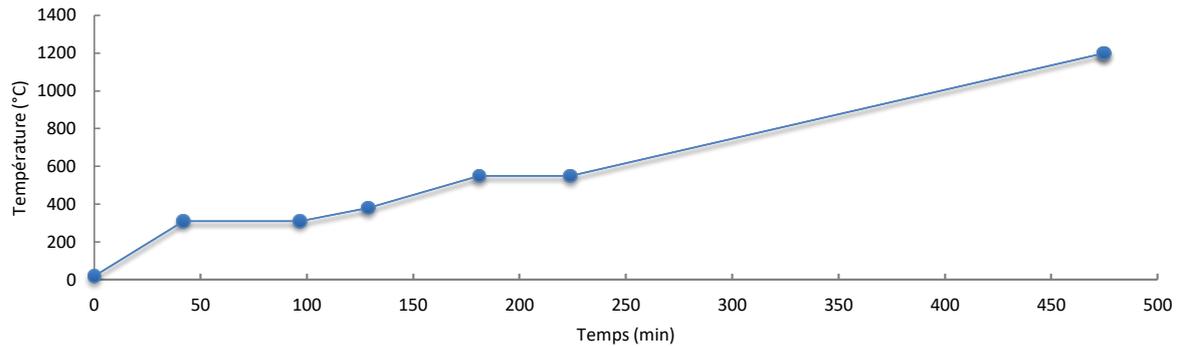


Figure V-30 : Profil temps et température de carbonisation

Tout comme avec la stabilisation, le refroidissement du four une fois les 1200°C atteints est réalisé par convection naturelle. La fibre carbonisée (Figure V-31) est extraite du four tubulaire puis stockée dans une boîte de pétri étanche.

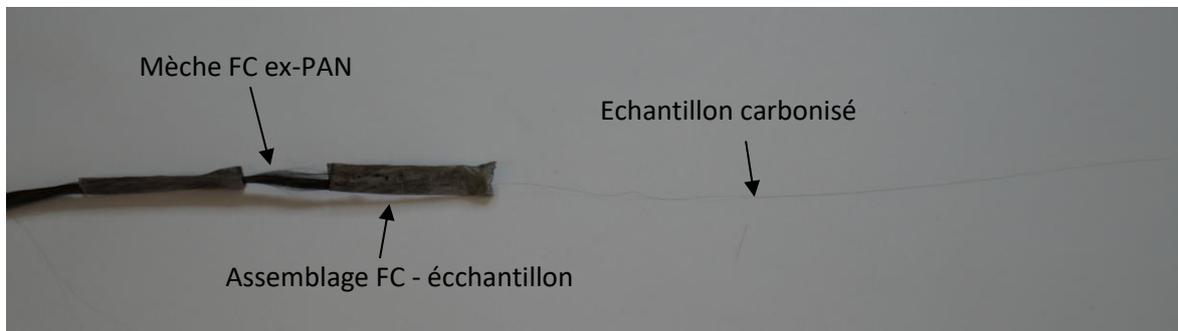


Figure V-31 : Exemple d'une fibre LIG/PA carbonisée

### V.5.3 Evaluation d'une fibre carbonisée de LIG/40PEBA

L'essai de carbonisation n'a pu être réalisé que sur un seul échantillon par contrainte de disponibilité machine. La fibre proposant la meilleure flexibilité mécanique (LIG/40PEBA) a été sélectionnée afin d'accroître les chances de succès.

#### Observation MEB

Une observation au MEB de la fibre stabilisée est présentée sur la Figure V-32. La fibre ne présente aucune porosité apparente, et son diamètre vaut environ 10 à 25µm. La Figure V-33 présente une fibre carbonisée d'un diamètre d'environ 20µm.

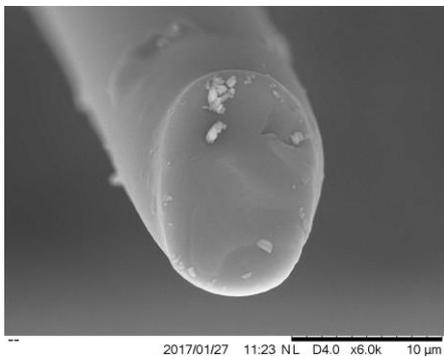


Figure V-32: Fibre de LIG/40PEBA Stabilisée



Figure V-33: Fibre de LIG/40PEBA carbonisée

## Essais de tractions

Le filament précédent carbonisé a permis la réalisation de quelques éprouvettes d'essais. L'essai est basé sur la norme ISO 5079 et est réalisé à la vitesse de  $100\%.\text{min}^{-1}$ . Les diamètres de chaque filament ont été mesurés par microscopie optique et ont pour valeur  $18,0^{\pm 2,3}\mu\text{m}$ . Les résultats sont représentés dans la Figure V-34 ci-dessous.

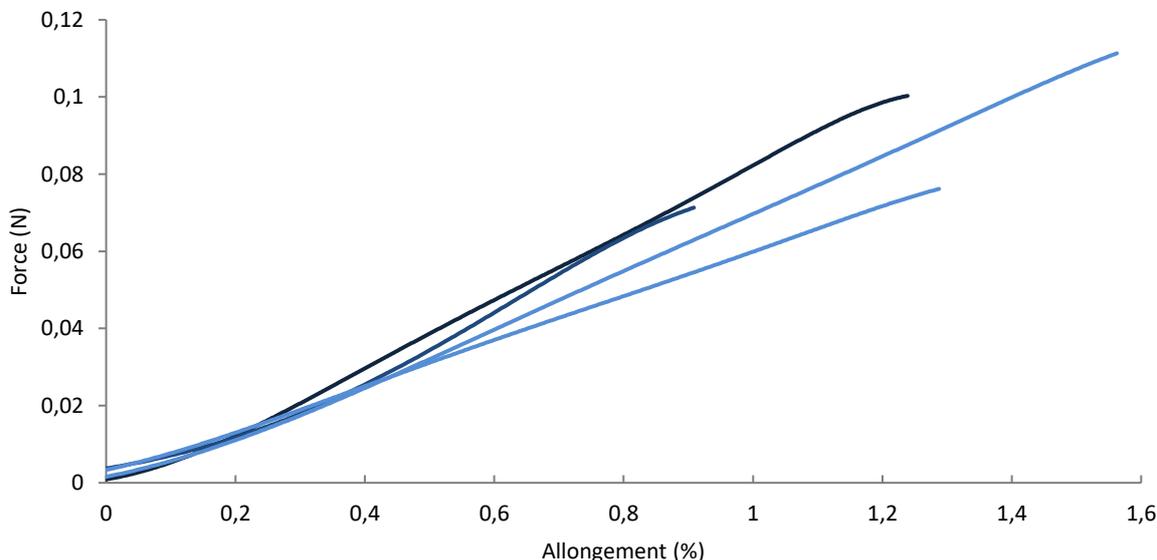


Figure V-34 : Essais de tractions sur mono filaments de FC ex-LIG/40PEBA à la vitesse de  $100\%.\text{min}^{-1}$  à  $T^{\circ}_{amb}$

Les valeurs moyennes obtenues sont synthétisées dans le Tableau V-10 et sont tout à fait comparables aux valeurs issues de la littérature telles que les premières FC ex-Lignine de la société Kayacarbon[8], ou encore celles des récentes études du centre Innventia[9,10].

	E (Gpa)	$\sigma_{Max}$ (Mpa)	$\epsilon_{Rupture}$ (%)	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )
<b>Moyenne</b>	27,5	330	1,25	18,0
<b>ET</b>	1,6	88	0,27	2,3

Tableau V-10 : Propriétés mécaniques de la FC ex-LIG/40PEBA

Il est rappelé que les traitements de stabilisation et de carbonisation ne sont aucunement optimisés, ce qui peut expliquer les faibles valeurs lorsqu'elles sont comparées à des FC ex-PAN.

## BILAN ET PROBLEMATIQUES

Ce chapitre a permis de mettre en exergue des phénomènes de relargage, de dégradation et d'oxydation intervenant sur les mélanges LIG/40PA chauffés de 30 à 250°C sous air. En effet, en deçà de 190°C les mélanges ne semblent perdre que des effluents gazeux tels que de la vapeur d'eau et des hydrocarbures. Bien que les mélanges puissent subir jusqu'à 4 cycles de chauffe et de refroidissement entre 30 et 200°C (sous  $\text{N}_2$ ) sans engendrer de changements thermiques notables. Cependant, on peut constater qu'entre 190 et 250°C sous air, des phénomènes complexes de dégradation et/ou d'oxydation semblent intervenir. La présence d'oxydation croissante avec l'augmentation du temps de stabilisation, montre que la lignine et le polyamide peuvent devenir infusibles dans ces conditions.

Une fibre blanche de lignine intégrant 40%<sub>m</sub> de PEBA a été parfaitement stabilisée sous air à la vitesse de  $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . La carbonisation de cette fibre a également pu être réalisée dans un four approprié mais dont la tension, et la rampe de température n'ont pas été optimisées. Les FC qui ont été produites ont néanmoins des propriétés mécaniques intéressantes car comparable à celles des

FC ex-Lignine de la littérature. Il est donc tout à fait envisageable de produire une fibre de carbone à partir d'un mélange polyamide et lignine.

L'intérêt de nos systèmes réside principalement dans l'origine renouvelable du carbone puisque le coût du précurseur PAN actuellement utilisé varie de 3 à 4€/kg[11] alors que nos mélanges LIG/40PA atteignent les 6€/kg. L'étape de stabilisation de la fibre qui ne comprend qu'un coût énergétique, représente toutefois près de 15%[12,13] du coût total de la FC. En effet, cette étape étant particulièrement longue et gourmande en énergie, la réduire ou la supprimer permettrait de diminuer le coût total de la FC. Des stratégies permettant d'accélérer la stabilisation ou de s'en affranchir permettrait de diminuer le coût de la fibre de façon non négligeable. Enfin, il faut également considérer le rendement de carbonisation du PAN qui est d'environ 55% alors que notre système admet au mieux 40%. Cela implique un coût de matière première lorsqu'il est normalisé au rendement de 5 à 7€/kg[11] pour le PAN contre 15€/kg avec les mélanges LIG/40PA. Néanmoins, le rendement (tout comme les propriétés mécaniques) peut être optimisé lors de la carbonisation sous tension contrôlée ou par le choix de rampes thermiques plus adaptées.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M. Brebu, T. Tamminen, I. Spiridon, Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 104 (2013) 531–539. doi:10.1016/j.jaap.2013.05.016.
- [2] M. Zhang, F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, D.E. Raynie, Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 98 (2012) 65–71. doi:10.1016/j.jaap.2012.05.009.
- [3] M. Foston, G.A. Nunnery, X. Meng, Q. Sun, F.S. Baker, A. Ragauskas, NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin, *Carbon*. 52 (2013) 65–73. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.006.
- [4] R.P. Chartoff, A.K. Sircar, Thermal analysis of polymers, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* (2005). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471440264.pst367/full> (accessed September 30, 2017).
- [5] M. Zhang, J. Jin, A. Ogale, Carbon Fibers from UV-Assisted Stabilization of Lignin-Based Precursors, *Fibers*. 3 (2015) 184–196. doi:10.3390/fib3020184.
- [6] O. Faix, Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy, *Holzforschung*. 45 (1991) 21–28. doi:10.1515/hfsg.1991.45.s1.21.
- [7] O. Okamba Diogo, Thermo-oxydation des polyamides, Paris, ENSAM, 2015. <http://www.theses.fr/2015ENAM0002> (accessed July 28, 2017).
- [8] V. Davé, A. Prasad, H. Marand, W.G. Glasser, Molecular organization of lignin during carbonization, *Polymer*. 34 (1993) 3144–3154.
- [9] Y. Nordström, Development of softwood kraft lignin based carbon fibers, 2012.
- [10] Y. Nordström, I. Norberg, E. Sjöholm, R. Drougge, A new softening agent for melt spinning of softwood kraft lignin, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 1274–1279. doi:10.1002/app.38795.
- [11] A. Singh Gill, D. Visotsky, L. Mears, J.D. Summers, Cost Estimation Model for Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Manufacturing Process, *J. Manuf. Sci. Eng.* 139 (2016) 041011. doi:10.1115/1.4034713.
- [12] Amit K Naskar, Carbon Fiber Composites Presentation to the Bridging the Gap Conference at ORNL, (2013). [http://web.ornl.gov/adm/partnerships/events/2013\\_BTG/Presentations/7\\_Naskar\\_Carbon%20fiber%20composites.pdf](http://web.ornl.gov/adm/partnerships/events/2013_BTG/Presentations/7_Naskar_Carbon%20fiber%20composites.pdf) (accessed December 13, 2013).
- [13] Cliff Eberle, ORNL Carbon Fiber R&D Update, (2012). [http://www.cfcomposites.org/PDF/cliff\\_day1.pdf](http://www.cfcomposites.org/PDF/cliff_day1.pdf) (accessed December 13, 2013).

## CONCLUSION GENERALE

Tout au long de ces travaux, il a pu être démontré que la bioressource lignine est une molécule ayant la capacité d'être transformée avec des polymères techniques de la famille des polyamides. Bien que différents comportements aient pu être mis en évidence selon la structure du polyamide étudié, il a pu être observé une assez bonne affinité entre les différents types de mélanges. Le PA 12, peu développé dans ce manuscrit reste néanmoins un des rares polyamides techniques ayant une température de fusion assez basse (175°C), particulièrement compatible avec les températures de transformation à chaud de la lignine. Le maximum acceptable étant 200°C puisqu'au-delà, la lignine se dégrade rapidement. Dégradation qui génère un produit issu de la réaction de combustion : l'eau. Or, les polyamides en présence d'eau à des températures élevées peuvent engendrer une réaction d'hydrolyse qui scinde les chaînes polyamides en morceaux plus petits. Il en résulte une perte importante des propriétés mécaniques. Bien que le PA 12 présente des affinités comparables au PA 11, ce dernier a l'avantage d'être entièrement produit à partir de l'huile de ricin (ressource renouvelable). Cette originalité est mise à profit pour la réalisation d'un alliage avec la lignine complètement dénuée de carbone fossile. Enfin, le PEBA également utilisé dans ces travaux, bien que constitué de blocs PA 12 est également constitué de bloc PEO dont la miscibilité avec la lignine a été largement démontrée. Il faut bien comprendre que la famille des PEBA peut être assez vaste et qu'il existe des copoblocs biosourcés de type PA<sub>11</sub><sub>b</sub>PTMG ; le PTMG étant de la famille des polyéthers est lui aussi compatible avec la lignine. Cependant, ce type de mélange n'a pas été étudié pour la simple raison que les premiers essais ont été conduits afin de maximiser les chances de compatibilité entre PEBA et lignine, et que les PEBA de type PA<sub>b</sub>PEO n'existent qu'avec des blocs PA 12.

D'un côté, il a pu être démontré que les mélanges lignine et PA 11 (LIG/PA11) conduisent à des alliages compatibles. Les analyses calorimétriques (DSC) et les analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont mis en évidence la présence des  $T_g$  de chacun des constituants dans les mélanges. De plus, la présence d'une double  $T_g$  montre généralement une faible miscibilité des ingrédients. Hypothèse confirmée grâce à des observations sur microscope électronique à balayage (MEB) haute résolution des mélanges LIG/PA11. En effet, il apparaît une séparation de phase à l'échelle nanométrique entre PA 11 et lignine. Les essais mécaniques sur fibre ont pu montrer que l'ajout de 20 à 30%<sub>m</sub> de lignine dans le PA11 conduit à des propriétés égales voire supérieures au PA 11 vierge. Ce constat montre que l'affinité entre la lignine et le PA 11 est plutôt haute, c'est notamment ce qui a pu être observé lors des essais calorimétriques puisqu'une dépression de la température de fusion du PA 11 est constatée lors de l'ajout de lignine. Cette observation a conduit à l'hypothèse d'une miscibilité de la lignine dans la phase cristalline du PA11 pour des concentrations ligneuses inférieures à 20-30%<sub>m</sub>. Le résultat pratique de ce type de mélange est surtout un intérêt économique sachant que la lignine est près de 50 fois moins coûteuse que le polyamide. Si on envisage la réalisation d'un bio composite qui peut intégrer un fort pourcentage de charges renforçantes (Ex. : fibre de lin), on peut envisager diviser par 2 le prix du composite par rapport à un produit vierge. Il en découle alors un produit complètement renouvelable, recyclable et aux propriétés mécaniques améliorées.

D'un autre côté, les mélanges PEBA et lignine (LIG/PEBA) sont pressentis comme fortement miscibles grâce aux blocs hydrophiles PEO. Prédiction confirmée par les analyses DSC et DMA qui ne montrent l'existence que d'une seule  $T_g$  dans tout le spectre des ratios testés. Le MEB haute résolution, n'a pas montré l'existence d'une séparation de phase et confirme donc une grande miscibilité. Cependant, si la miscibilité est totale avec les blocs PEO, les blocs PA12 (également compatibles avec la lignine) toujours décelable par DSC, ne semble pas perturber la miscibilité globale du mélange. En effet, la phase cristalline du PA 12 semble partiellement miscible lors de l'ajout de faible quantité de lignine mis en évidence par une dépression de sa  $T_f$ . La  $T_g$  des mélanges LIG/PEBA pouvant varier de -50 à 120°C selon le ratio utilisé, couvre un large domaine d'application possible, avec par exemple le

mélange 50/50 qui permet l'utilisation d'une large part de matériaux biosourcés bon marché tout en proposant un matériau aux propriétés mécaniques proches d'un TPE dont la  $T_g$  est proche de l'ambiant.

Tous ces mélanges permettent la réalisation de fibres pouvant être largement biosourcées et aux propriétés mécaniques intéressantes. Elles ouvrent un large potentiel d'application possible pour le secteur de la plasturgie, du textile et même de la fabrication additive en tant que matériaux de base. Toutefois, l'utilisation de ces produits comme précurseurs de FC a été étudié depuis l'étape de stabilisation jusqu'à l'étape de carbonisation. Le comportement de ces fibres, notamment les mélanges ne contenant que 40%<sub>m</sub> de polymère (LIG/40PA), ont un comportement à la stabilisation thermique assez proche. Avec une vitesse de thermo-stabilisation sous air relativement lente (2 à 0,2°C.min<sup>-1</sup>), il est possible d'oxyder les polyamides ainsi que la lignine bien que cette dernière semble se dégrader une fois les 250°C atteints. Il est d'ailleurs fortement suspecté que des réactions d'hydrolyse se produisent vers les hautes températures de stabilisation ce qui peut conduire à une fragilisation des fibres. Il a néanmoins pu être validé qu'une thermo-oxydation de l'ambiant jusqu'à 280°C à la vitesse de 2°C.min<sup>-1</sup> permet de produire une fibre infusible de LIG/40PEBA. Cette dernière a été par la suite carbonisée suivant une rampe particulière de pyrolyse en atmosphère inerte. Les FC en résultant, montrent des propriétés mécaniques comparables aux FC exLignine issues de la littérature scientifique ou même industrielle. Bien que la valorisation de ces alliages puisse être envisagée pour la confection de précurseurs de FC, il reste encore à effectuer une optimisation des paramètres de stabilisation et de carbonisation qui permettrait d'améliorer le rendement et les propriétés des FC. Néanmoins, le coût des polyamides de base reste encore trop élevé comparé au précurseur de type PAN. L'intérêt d'une fibre économique n'est donc actuellement pas envisageable mais les autres voies de valorisation précédemment explicitées restent par contre très prometteuses.

## Table des matières

<b>VI. Annexes .....</b>	<b>201</b>
<b>Mélanges complémentaires .....</b>	<b>201</b>
VI.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	201
Les mélanges Lignine / PEO .....	201
Les mélanges Lignine / PLA .....	202
Les mélanges Lignine / EBA.....	204
VI.1.2 Analyse thermogravimétrique (TGA) .....	205
Les mélanges Lignine / PEO .....	205
Les mélanges Lignine / PLA .....	206
Les mélanges Lignine / EBA.....	207
VI.1.3 Microscopie électronique en transmission (MEB) .....	208
Les mélanges Lignine / PEO .....	208
Les mélanges Lignine / PLA .....	208
Les mélanges Lignine / EBA.....	209
<b>Détermination des CTE .....</b>	<b>210</b>
VI.2.1 De la lignine .....	211
VI.2.2 Du PA 11.....	212
<b>Essais de traction sur fibre .....</b>	<b>212</b>
VI.3.1 Généralité .....	212
VI.3.2 Essais d'étirement.....	213
<b>Analyse Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) .....</b>	<b>213</b>
VI.4.1 Mélanges lignine et PA 11.....	214
VI.4.2 Mélanges lignine et PEBA .....	216
<b>Bibliographie .....</b>	<b>217</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>222</b>

## VI. ANNEXES

### MELANGES COMPLEMENTAIRES

L'étude principale étant concentrée sur l'utilisation de polyamide avec la lignine, des essais préliminaires avaient été effectués avec les matériaux suivants :

Nature	Grade	Type et particularité	MFI (g.10 min <sup>-1</sup> ) avec 2,16 kg	T <sub>f</sub> (°C) DSC @ 10°C.min <sup>-1</sup>	T <sub>g</sub> (°C) DSC @ 10°C.min <sup>-1</sup>	masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) à 20°C
PEO	ALKOX E-30	Polymère semi-cristallin hydrosoluble	N.M.	63	-55	1,233
PLA	INGEO 4043D	Polymère semi-cristallin Biosourcé / compostable	2 @ 190°C	153	60	1,240
EBA	LOTRYL 28BA175	Co-polymère semi- cristallin (Hotmelt)	175 @ 190°C	77	-50[1]	0,931

*N.M.* : Non Mesuré, *MFI* : Melt Flow Indexer, *EBA* : Ethylene-Butyl Acrylate

*Tableau VI-1 : Liste des polymères complémentaires utilisés en alliage avec la lignine organosolv*

Les mélanges avec la lignine sont donc présentés dans le Tableau VI-2 avec l'utilisation de 15 et 30%<sub>m</sub> d'agent plastifiant.

Référence	Lignine Organosolv	PEO	PLA	EBA
LIG/15PEO	85%	15%		
LIG/30PEO	70%	30%		
LIG/15PLA	85%		15%	
LIG/30PLA	70%		30%	
LIG/15EBA	85%			15%
LIG/30EBA	70%			30%

*Tableau VI-2: Identification des formulations exprimées en %<sub>m</sub>*

Les méthodes de préparations des éprouvettes d'essais sont identiques à celles des mélanges LIG/PEBA.

#### VI.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

##### Les mélanges Lignine / PEO

La première combinaison est illustrée avec les mélanges binaires de lignines et de PEO tels que présentés sur la figure suivante :

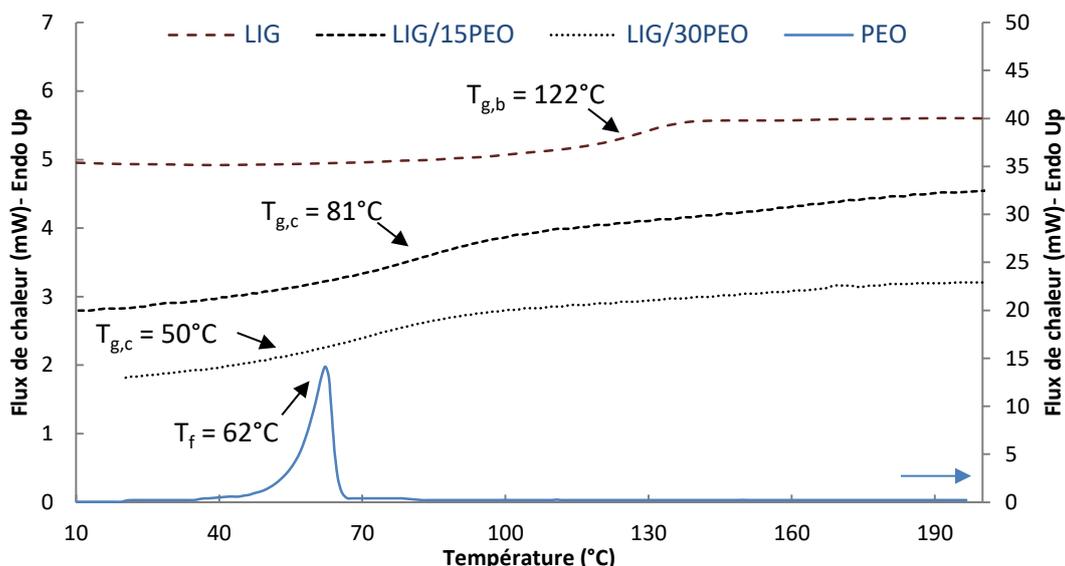


Figure VI-1: DSC des mélanges lignine et PEO (2<sup>nd</sup> chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>)

La Figure VI-1 représente un cas de mélange miscible largement étayé dans la littérature, les mélanges PEO et lignine [2–5]. Le PEO utilisé ici possède une masse molaire proche de 400 000 g mol<sup>-1</sup> avec une  $T_f$  de 62°C et une  $T_{g,a}$  à basse température de -55°C. Le thermogramme de la lignine (courbe en pointillé large de couleur marron) provient d'une mesure réalisée sur un extrudât vierge ayant subi un temps de séjour en extrusion à 175°C durant 5 minutes, sa  $T_{g,b}$  est de 122°C.

On remarque immédiatement l'absence de pic de fusion liée à la phase cristalline du PEO dans les mélanges mais l'apparition d'une unique  $T_g$  qui diminue lorsque le taux de PEO augmente. En effet, à de faibles taux de PEO dans la lignine (i.e. inférieure à 50%<sub>m</sub>), le polymère semi-cristallin est complètement solubilisé dans la matrice de lignine amorphe[3]. Il est d'ailleurs aisément perceptible à la main que la flexibilité/étirabilité de l'extrudât s'accroît au fur et à mesure que le taux de plastifiant augmente. La mesure DSC semble montrer une miscibilité totale entre ces deux composants avec l'apparition de  $T_{g,c}$  intermédiaires entre celle de la lignine vierge ( $T_{g,b} = 122^\circ\text{C}$ ) et celle du PEO vierge ( $T_{g,a} = -55^\circ\text{C}$ ). Bien que ce cas de figure soit favorable, il n'est pas poursuivi dans notre étude puisque déjà largement usité mais servira de référence pour des mélanges miscibles.

### Les mélanges Lignine / PLA

Les mélanges lignine et PLA sont également un mélange intéressant dans le sens où chacun des constituants est d'origine renouvelable. Comme il a été vu dans le chapitre bibliographique, ce type de mélange a également été bien traité par la communauté scientifique [6–11], mais nous servira de référence dans le cas de mélanges binaires non miscibles mais compatibles dont l'additif est un polymère de type semi-cristallin. Les analyses calorimétriques sont présentées dans la figure ci-après :

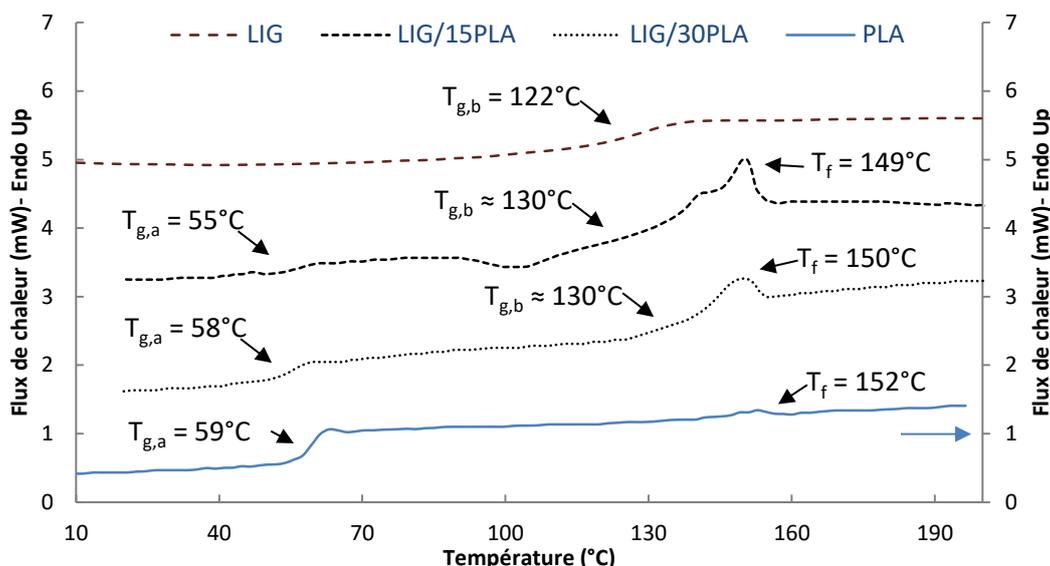


Figure VI-2: DSC des mélanges lignine et PLA (2<sup>nd</sup> chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>)

Tout comme précédemment, les deux mélanges binaires incluant 15 et 30%<sub>m</sub> de PLA dans la lignine sont comparés à leurs matrices vierges (Figure VI-2). Il est important de préciser que le grade de PLA utilisé est un grade amorphe dédié à la confection de film mince. C'est la raison pour laquelle, l'enthalpie de fusion est particulièrement faible avec l'absence de cristallisation froide lors de la chauffe. D'un point de vue calorimétrique, l'apparition dans les mélanges binaires des  $T_g$  de chacun des constituants (celle du PLA vers 59°C ( $T_{g,a}$ ) et celle de la lignine vers 130°C ( $T_{g,b}$ )) laisse supposer une non miscibilité du mélange bien que certains auteurs observent une légère évolution de cette transition en utilisant des lignines traitées (Lignine Butyrate) [9].

Pourtant, on peut relever deux phénomènes intéressants :

1. L'apparition de larges pics de fusion dans les mélanges binaires sont clairement visibles, la lignine joue le rôle d'agent nucléant, augmentant de facto la cristallinité des mélanges. Pour un PLA vierge ayant une cristallinité de  $\chi_c^{PLA} = 2^{\pm 1}\%$  (pour le PLA  $\Delta H_0 = 93 \text{ J.g}^{-1}$ ) [12,13], il en résulte une cristallinité de  $\chi_c^{LIG/15PLA} = 13^{\pm 2}\%$  et  $\chi_c^{LIG/30PLA} = 10^{\pm 1}\%$ . L'augmentation du taux de PLA faisant diminuer la cristallinité.
2. Un décalage du pic de fusion des mélanges vers les basses températures lorsque le taux de lignine augmente.

Dans notre cas de figure où  $T_{f2}^{0,PLA} = 165,8^\circ\text{C}$  (Figure VI-3) [14], le manque d'essais à des ratios LIG/PLA complémentaires ne nous permet pas de vérifier l'exactitude de l'équation III-2 comme le démontre la courbe rouge de la Figure VI-4 avec un coefficient de détermination ( $R^2$ ) particulièrement faible de 34% si l'on considère la pente comme linéaire. De plus, si l'on réalise ce calcul avec des mesures issues de la littérature (lignine butyrate modifiée chimiquement) [9], on retrouve une loi linéaire (courbe bleue) avec un  $R^2=99\%$  prédisant une miscibilité partielle du PLA avec cette lignine spécifique dans la zone cristalline.

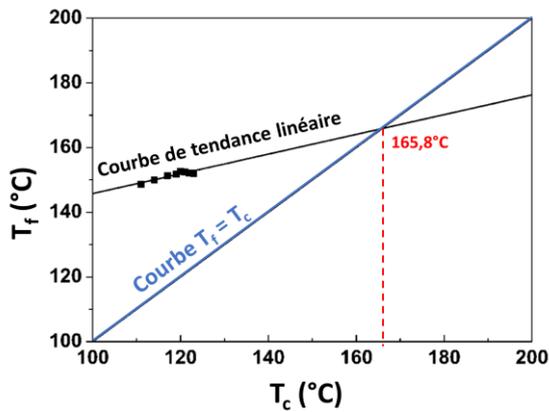


Figure VI-3 : Méthode d'Hoffman et Weeks permettant d'estimer la température de fusion d'équilibre du PLA [22]

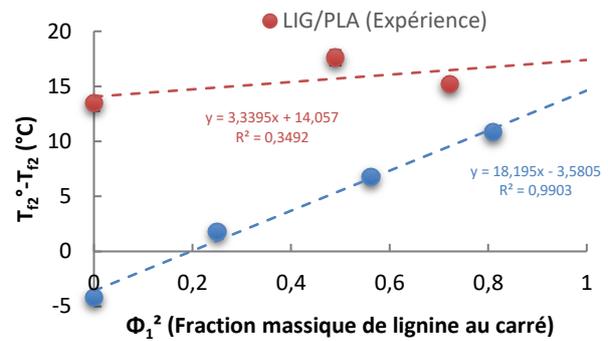


Figure VI-4 : Tracé de  $(T_{f2}^0 - T_{f2})$  en fonction de  $\Phi_1^2$  de mélanges lignine et PLA

### Les mélanges Lignine / EBA

Les mélanges polyoléfines et lignines sont réputés être des mélanges hétérogènes principalement à cause du caractère hydrophobe des PP et PE[15–19]. Un alliage est ici tenté avec un copolymère d'éthylène-butyl acrylate (EBA) qui contient près de 28%<sub>m</sub> de butyle acrylate (BA) qui pourrait jouer le rôle d'agent compatibilisant. Le BA semblerait être un bon candidat puisqu'un copolymère de BA et de méthyle méthacrylate (MMA) en mélange avec de la lignine produit un composite aux propriétés mécaniques améliorées par rapport à sa matrice vierge[20]. Il est rappelé que l'éthylène est ici employé dans l'espoir d'apporter du rendement carbonique lors de l'étape de carbonisation (Rappel : PE =  $(C_2H_4)_n$  où  $Taux_{atomC}^{PE} = 85\%_{atomique}$ ).

Les thermogrammes des mélanges LIG/15EBA et LIG/30EBA sont présentés ci-après :

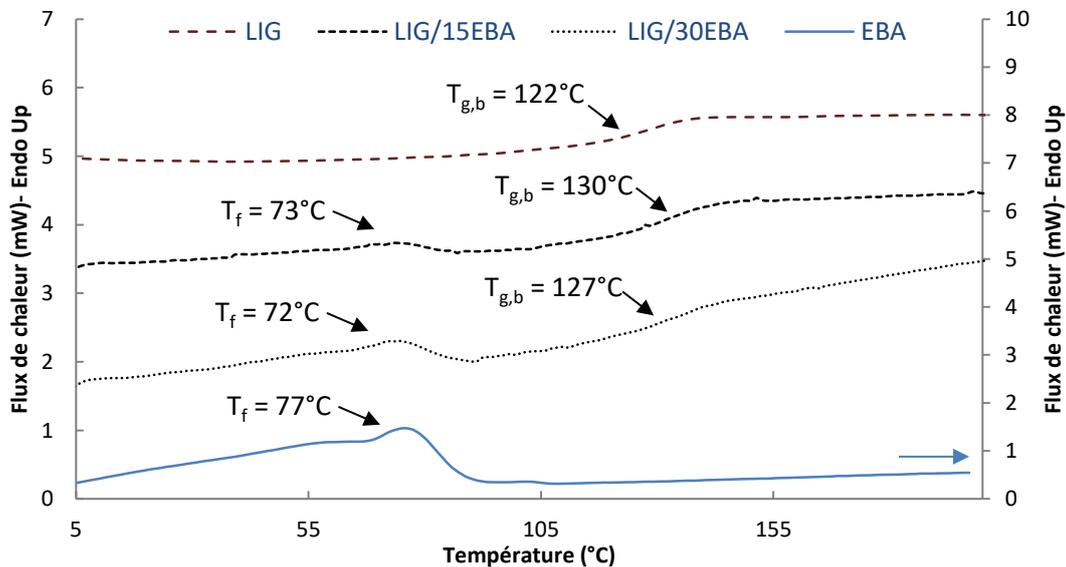


Figure VI-5: DSC des mélanges lignine et EBA (2<sup>nd</sup> chauffe à  $10^\circ C.min^{-1}$  sous  $N_2$ )

L'EBA est un copolymère utilisé dans le domaine des hotmelts, ces derniers possèdent en général des températures de fusion relativement basses comme c'est le cas ici pour ce grade d'EBA qui possède une  $T_f$  de  $77^\circ C$  (courbe bleue de la Figure VI-5) avec une large bande de fusion. A noter que le polymère de butyle acrylate (PBA) a une  $T_g$  très basse de  $-56^\circ C$ [21], et l'EBA une  $T_g$  avoisinante les  $-50^\circ C$ , la DSC utilisée dans cet essai n'as pas permis la mesure de la transition vitreuse à ces basses températures. Néanmoins, il est aisément observable que la  $T_{gb}$  de la lignine est toujours présente dans les mélanges LIG/EBA sans évolution majeure vers les basses températures. Par déduction, la  $T_g$  de la phase EBA n'a probablement pas évolué vers les hautes températures.

De la même façon que dans le cas du PLA, si l'on considère la phase polyéthylène (PE) comme la seule phase cristalline (le PBA tout comme la lignine étant amorphe), avec un  $\Delta H_0$  de  $287,6 \text{ J g}^{-1}$  [22], la cristallinité du grade d'EBA vierge vaut  $\chi_c^{EBA} = 3^{\pm 0.5}\%$  ce qui en fait un copolymère d'éthylène relativement peu cristallin (rappel:  $\chi_c^{LDPE} \approx 40\%$ ). Les mélanges binaires d'EBA et de lignine conduisent également à un effet nucléant :  $\chi_c^{LIG/15EBA} = 11^{\pm 4}\%$  et  $\chi_c^{LIG/30EBA} = 9^{\pm 1}\%$  qui diminue lorsque le taux de lignine diminue.

Les températures de fusion évoluent suffisamment vers les basses températures pour considérer cet effet comme notable. Le  $T_{f2}^0$  de l'EBA est difficilement estimable par le manque d'essais réalisés et n'a pu être identifié dans la littérature. Toutefois le  $R^2$  de la courbe  $T_{f2}$  Vs  $\Phi_1^2$  vaut 89% et pourrait suggérer une certaine compatibilité entre l'EBA et la lignine.

### VI.1.2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

#### Les mélanges Lignine / PEO

La représentation du thermogramme gravimétrique des mélanges LIG/PEO ainsi que celle des matériaux vierges sont présentés dans le graphique suivant :

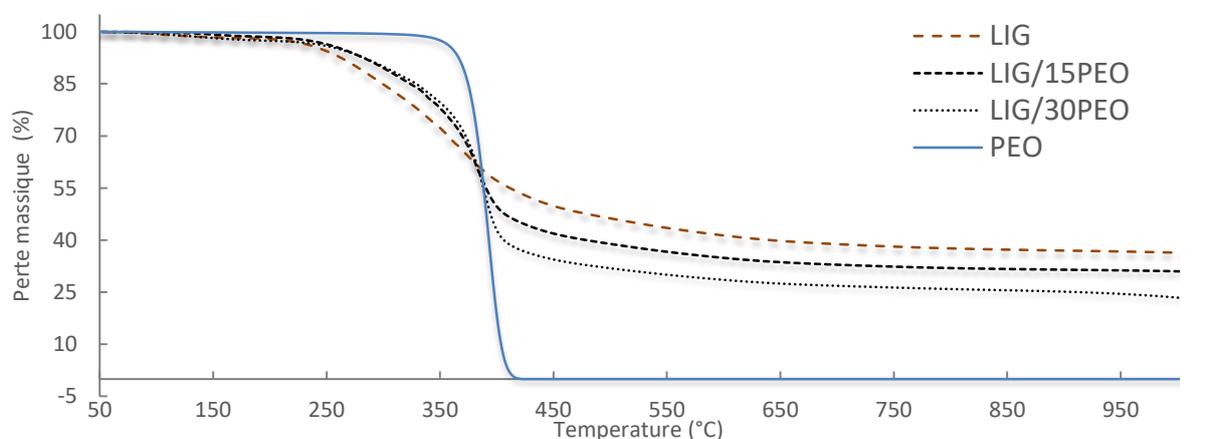


Figure VI-6: Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PEO (Sous  $N_2$  à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

La référence lignine de la Figure VI-6 a été réalisée sur un extrudât ayant subi un temps de séjour de 5 min à  $175^\circ\text{C}$  et 100RPM dans la mini extrudeuse (identique pour les essais suivants). On remarque immédiatement que le polymère, ici le PEO, est un matériau qui possède une bonne tenue thermique sous  $N_2$  ( $T_{PEO}^{5\%} = 362^\circ\text{C}$ ) comparée à la lignine ( $T_{LIG}^{5\%} = 259^\circ\text{C}$  - Tableau VI-3). Cependant, bien que le PEO soit un plastifiant miscible à la lignine, ce dernier n'apporte aucun apport de carbone une fois l'analyse effectuée.

En effet, grâce au Tableau VI-3 on peut mesurer les taux de coke suivants :

- $Taux_{PEO}^{coke} = 0,2\%_m$ , ce qui signifie que la totalité du polymère s'est décomposée en gaz une fois les  $420^\circ\text{C}$  atteints. Les effluents gazeux sont des alcools d'éthyle et de méthyle, des alcènes, des éthers non-cyclique, du formaldéhyde, de l'aldéhyde acétique, de l'oxyde d'éthylène, de l'eau, du mono et di-oxyde de carbone ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) [23]. Il est intéressant de constater que le PEO ne possède quasiment pas d'impureté de type inorganique car le taux de cendre ne vaut que  $0,3\%_m$ .
- $Taux_{LIG}^{coke} = 36,4\%_m$ , contrairement à ce qui a été vu dans le chapitre précédent (combustion de la lignine), ici la pyrolyse permet à ce matériau de se structurer pour ainsi produire du coke. Les effluents gazeux tout de même produits sont de type carbonyles, aromatiques, alcènes, alkyles ainsi que de l'eau, du  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  [24]. La lignine est particulièrement pure puisqu'elle ne présente pas d'impureté inorganique ;
- $Taux_{LIG/15PEO}^{coke} = 31\%_m$ , si l'on prédit une loi linéaire sur la production du taux de coke en fonction du ratio LIG/PEO, le taux de coke pour cette formulation devrait être de  $30,9\%_m$ , la

prédiction est vérifiée et on peut affirmer que le PEO n'aide, ni n'empêche, la formation d'une structure carbonée lorsqu'il est ajouté au taux de 15%<sub>m</sub> ;

- $Taux_{LIG/30PEO}^{coke} = 23,4\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation est de 25,5%<sub>m</sub>, ici la prédiction n'est pas tout à fait vérifiée et l'expérience montre un taux légèrement inférieur. L'ajout de PEO de façon croissante dans le mélange (au moins jusqu'à 30%<sub>m</sub>) semblerait avoir un effet antagoniste avec la lignine pour la production de coke.

LIG/PEO	T <sup>5%</sup> (°C)	Pic de la principale vitesse de dégradation (°C)	Taux de coke (% <sub>m</sub> )	Taux de cendre (% <sub>m</sub> )
LIG	259	358	36,4	0,0
LIG/15PEO	274	381	31,0	0,3
LIG/30PEO	282	387	23,4	0,4
PEO	362	393	0,2	0,3

Tableau VI-3 : Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/PEO (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

Le PEO est donc un plastifiant miscible à la lignine n'ayant pas d'effet néfaste sur la production de coke lors de la pyrolyse du mélange. En simple mélange avec la lignine, elle permet également de protéger la lignine de la dégradation thermique avec un gain de 15 à 20°C par rapport au T<sup>5%</sup> de la lignine qui est de 259°C

### Les mélanges Lignine / PLA

Le PLA, partiellement miscible à la lignine est présenté dans les analyses thermogravimétriques de la Figure VI-7 et les grandeurs thermiques sont synthétisées dans le Tableau VI-4:

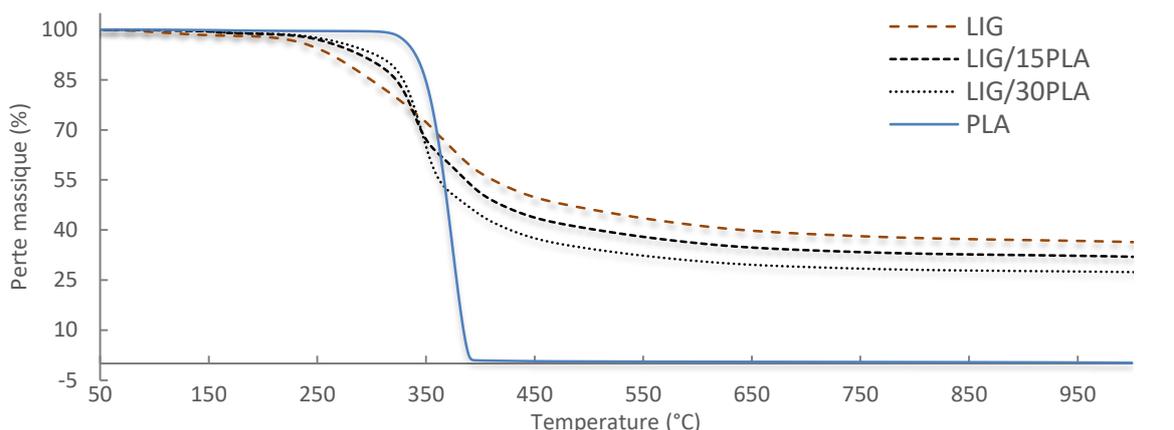


Figure VI-7: Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/PLA (Sous N<sub>2</sub> à 10°C.min<sup>-1</sup>)

On peut noter que :

- $Taux_{PLA}^{coke} = 0,2\%_m$ , ce qui signifie que la totalité du polymère s'est décomposé en gaz une fois les 395°C atteints. Les effluents gazeux sont des CO, CO<sub>2</sub>, des acétaldéhydes, de l'acide acrylique, des isomères de lactides et des oligomères cycliques[25]. Tout comme le PEO, le PLA ne possède que peu d'impureté de type inorganique avec un taux de cendre de 0,2%<sub>m</sub> identique au taux de coke ;
- $Taux_{LIG/15PLA}^{coke} = 32\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation est de 30,9%<sub>m</sub>, la prédiction est presque vérifiée bien que la valeur expérimentale ait un point de plus ;
- $Taux_{LIG/30PLA}^{coke} = 27,4\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation est de 25,5%<sub>m</sub>, ici la prédiction n'est plus vérifiée et l'expérience montre un taux supérieur (+2 points). L'ajout de PLA de façon croissante dans le mélange (au moins jusqu'à 30%<sub>m</sub>) semblerait avoir un effet synergique avec la lignine pour la production de coke.

LIG/PLA	$T^{5\%}$ (°C)	Pic de la principale vitesse de dégradation (°C)	Taux de coke (% <sub>m</sub> )	Taux de cendre (% <sub>m</sub> )
LIG	259	358	36,4	0,0
LIG/15PLA	280	340	32,0	0,2
LIG/30PLA	292	348	27,4	0,2
PLA	336	375	0,2	0,2

Tableau VI-4 : Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/PLA (Sous  $N_2$  à  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ )

Bien que le PLA ait un  $T_{PLA}^{5\%} = 336^\circ C$  (soit  $30^\circ C$  plus faible que celui du PEO vierge), les mélanges ont cependant un  $T^{5\%}$  bien plus important que leurs homologues basés sur 15 et 30%<sub>m</sub> de PEO (respectivement  $+6^\circ C$  et  $+10^\circ C$ ). Concernant le rendement carbonique, le PLA est plus effectif que le PEO.

## Les mélanges Lignine / EBA

L'EBA dont le butyle acrylate est partiellement miscible avec la lignine est également analysé en thermogravimétrie et les courbes correspondantes sont présentées dans la figure ci-dessous :

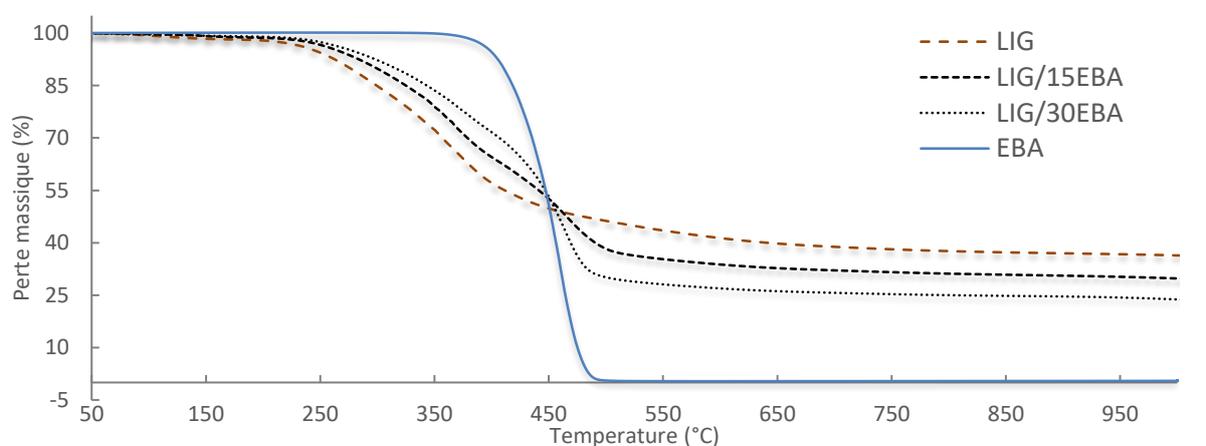


Figure VI-8: Analyse thermogravimétrique des mélanges LIG/EBA (Sous  $N_2$  à  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ )

On peut noter que :

- $Taux_{EBA}^{coke} = 0,5\%_m$ , ce qui signifie que la quasi-totalité du polymère s'est décomposé en gaz une fois les  $495^\circ C$  atteints et qu'il ne possède presque pas d'impureté. Les gaz générés sont de type butène pour la phase butyle acrylate [26] et méthane, éthane, butane et propane, ainsi qu'un faible volume de C4–C6 hydrocarbonés pour la phase PE [27].
- $Taux_{LIG/15EBA}^{coke} = 29,8\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation étant de  $30,9\%_m$ , la prédiction est presque vérifiée bien que la valeur expérimentale soit un point en deçà ;
- $Taux_{LIG/30EBA}^{coke} = 23,8\%_m$ , le taux de coke théorique pour cette formulation est de  $25,5\%_m$ , ici la prédiction n'est plus vérifiée et l'expérience montre un taux inférieur ( $-1,7$  points). L'ajout d'EBA de façon croissante dans le mélange (au moins jusqu'à  $30\%_m$ ) semblerait avoir un effet antagoniste avec la lignine pour la production de coke.

LIG/EBA	$T^{5\%}$ (°C)	Pic de la principale vitesse de dégradation (°C)	Taux de coke (% <sub>m</sub> )	Taux de cendre (% <sub>m</sub> )
LIG	259	358	36,4	0,0
LIG/15EBA	275	461	29,8	0,3
LIG/30EBA	286	461	23,8	0,4
EBA	394	438	0,5	0,4

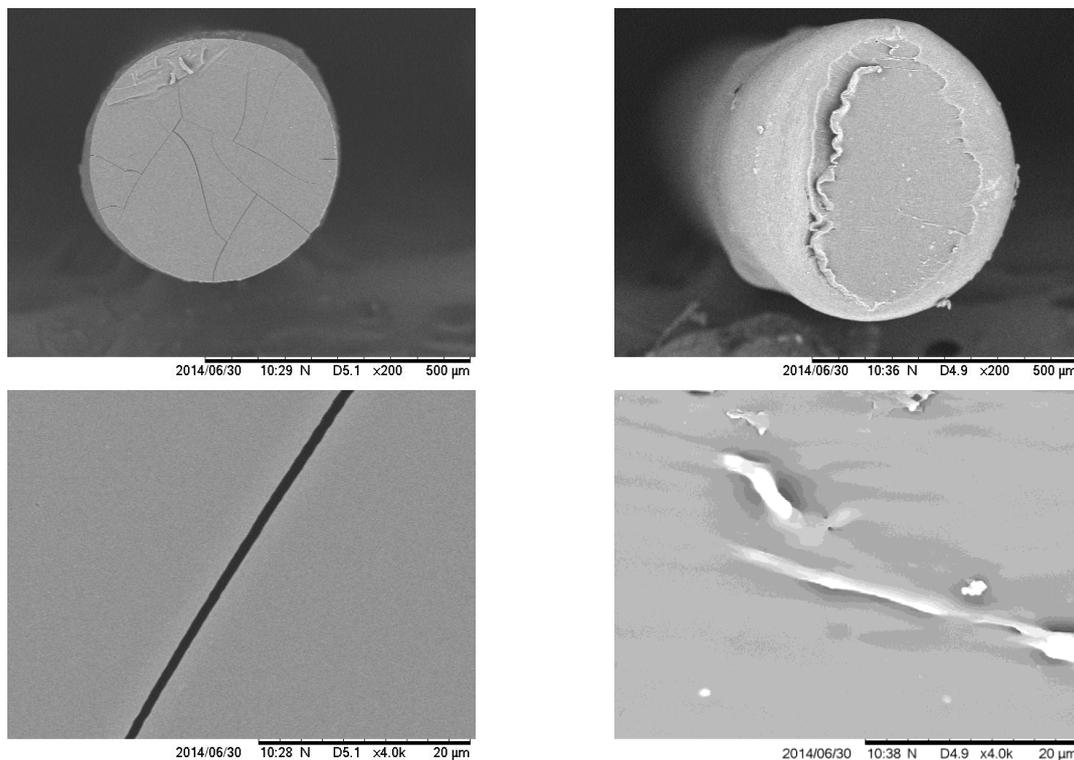
Tableau VI-5 : Propriétés thermogravimétriques des mélanges LIG/EBA (Sous  $N_2$  à  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ )

Concernant la résistance à la dégradation thermique, le  $T^{5\%}$  des mélanges LIG/EBA est comparable à celui des mélanges LIG/PEO.

### VI.1.3 Microscopie électronique en transmission (MEB)

#### Les mélanges Lignine / PEO

Les clichés MEB des mélanges LIG/PEO sont présentés ci-après avec un aperçu à faible grossissement (500µm) en haut, et un fort grossissement (20µm) en bas.

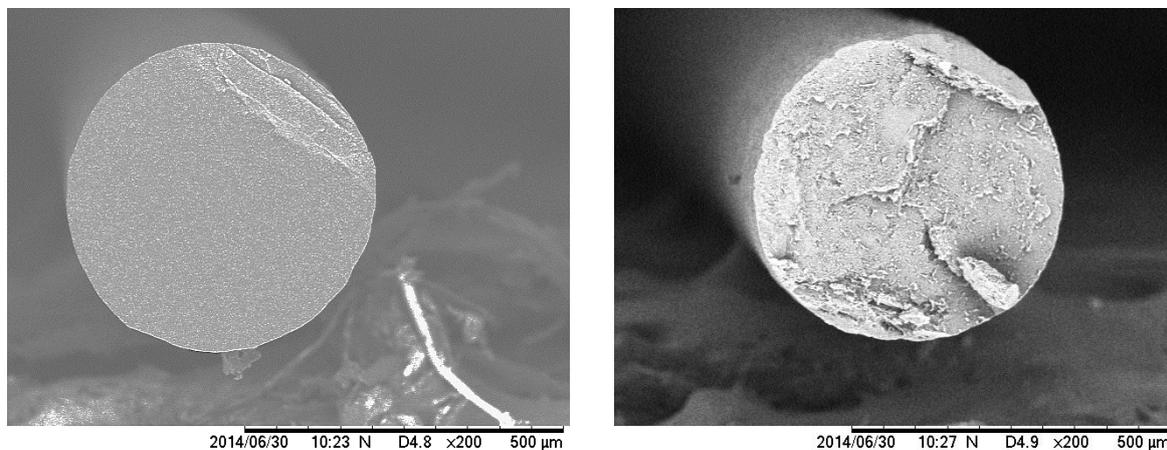


*Figure VI-9 : Clichés MEB des mélanges LIG/15PEO à gauche et LIG/30PEO à droite*

Les mélanges LIG/PEO conduisent à un aspect de surface complètement homogène dans les deux cas de figure (15 et 30% de PEO). A noter que la cryofracture du mélange LIG/15PEO a conduit à la formation de fissures à travers la fibre alors que la Figure VI-9 à droite, la fracture ayant été réalisée à l'ambiante (pour ce cas seulement), ne présente pas de fissures. Cette fracture à l'ambiante présente les caractéristiques d'un matériau mou comme le laisse présager l'effet de bord sur le faible grossissement et la faible  $T_g$  du mélange LIG/30PEO de 50°C (rappel : Figure VI-1). Ce cas modèle est une bonne référence visuelle pour un mélange lignine et polymère dit miscible.

#### Les mélanges Lignine / PLA

Les clichés MEB des cryofractures des fibres de PLA sont présentés ci-après :



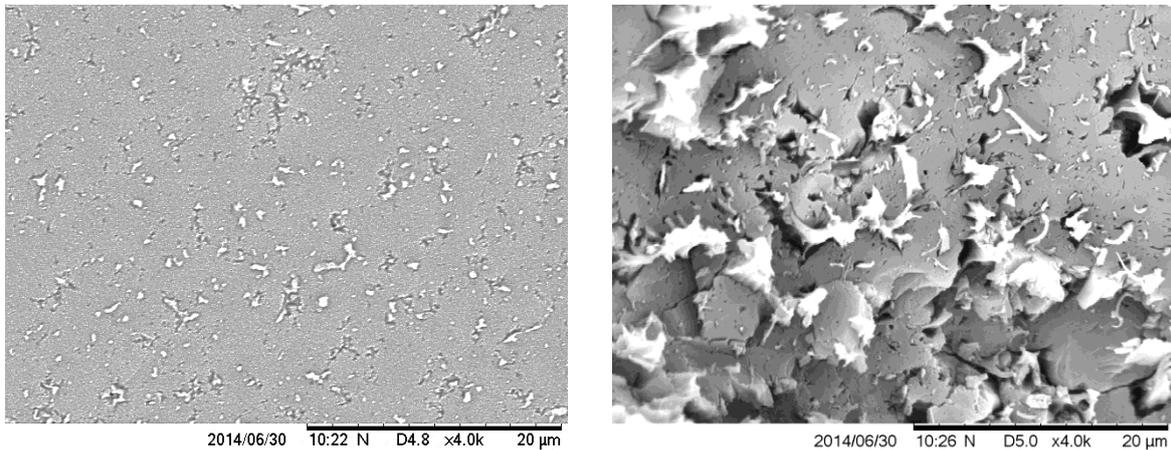


Figure VI-10 : Clichés MEB des mélanges LIG/15PLA à gauche et LIG/30PLA à droite

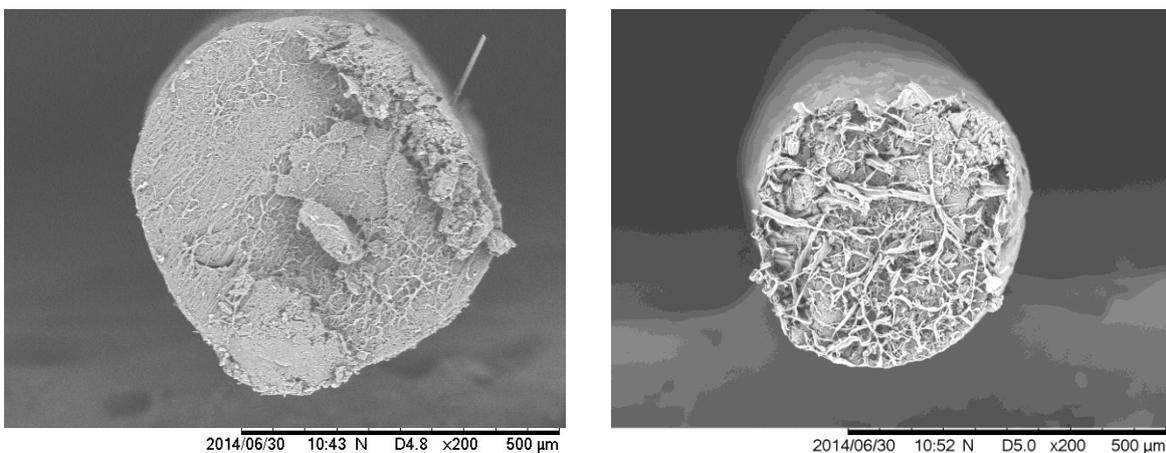
Les mesures calorimétriques laissent suggérer une certaine miscibilité, ce qui semble être le cas sur ces clichés MEB malgré les évidentes séparations de phases sur les forts grossissements de la Figure VI-10. En effet, les tâches blanches attribuées à la composante PLA, ne semblent pas être proportionnelles au taux de PLA des mélanges mais de facto plus faible, d'où vraisemblablement une miscibilité partielle. On constate cependant que plus le taux de PLA augmente et plus la surface de ces tâches blanches augmente. Des résultats assez similaires en termes de séparation de phases ont été obtenus dans des mélanges de lignines butyrate avec du PLA mais l'arrangement des deux phases est cependant différente comme le montre la Figure VI-11.



Figure VI-11 : Clichés MEB de mélanges de lignine butyrate avec 25%<sub>m</sub> de PLA à gauche et 10%<sub>m</sub> de PLA à droite[9]

### Les mélanges Lignine / EBA

L'observation au microscope électronique des copolymères d'éthylène avec la lignine est présentée dans la figure suivante :



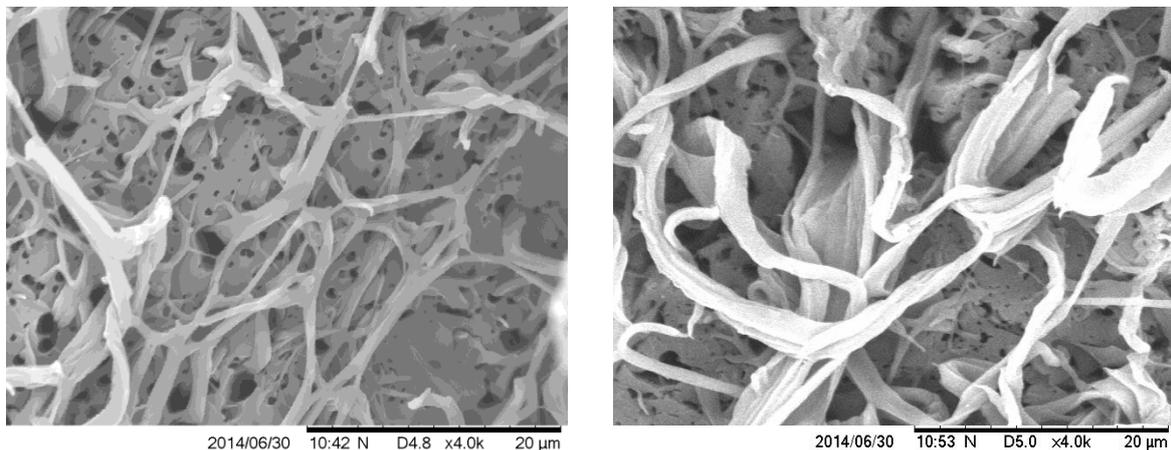


Figure VI-12 : Clichés MEB des mélanges LIG/15EBA à gauche et LIG/30EBA à droite

Malgré la cryofracture, l'aspect de surface de la coupe représentée sur les images de la Figure VI-12 n'est pas plane mais permet de visualiser la complète démixtion de phase. La lignine est ici attribuée à la couleur sombre et la phase éthylène à la couleur claire. Cette séparation de phase a déjà été observée sur des mélanges de polypropylène et lignine kraft où la polyoléfine apparaît sous forme de fibrilles (Figure VI-13). Selon l'analyse DSC, il semblerait y avoir une certaine affinité de la lignine avec un des éléments de l'EBA et si les polyoléfines (PE, PP) sont immiscibles, cette affinité serait donc attribuée à la composante butyle acrylate de ce copolymère.

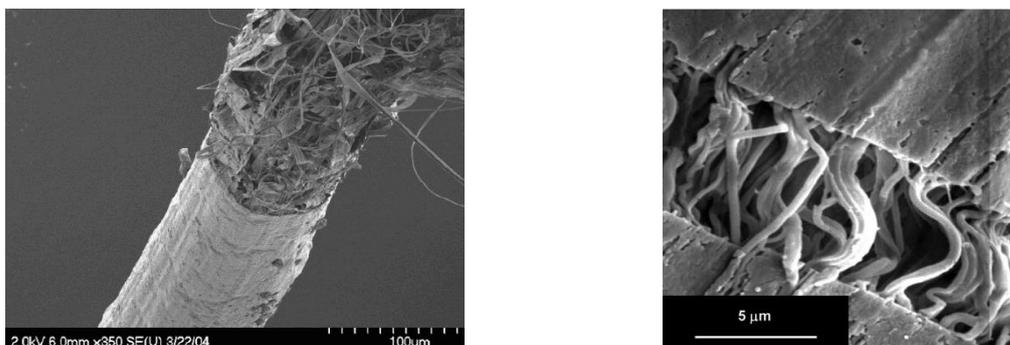


Figure VI-13 : Clichés MEB de mélanges d'une lignine kraft contenant 25%<sub>m</sub> de PP [17,28]

Il n'en reste pas moins que ce faciès de rupture présente une hétérogénéité non souhaitable pour la production d'une FC.

## DETERMINATION DES CTE

L'utilisation du rhéomètre MCR 301 lors d'une mesure DMA permet également de suivre l'évolution dimensionnelle de l'échantillon en cours de mesure suivant l'axe vertical (déplacement du mors supérieur ayant une résolution de  $\pm 1\mu\text{m}$ ). Ce déplacement, permet lors d'une rampe de température de suivre l'évolution dimensionnelle de l'échantillon et grâce à l'équation ci-dessous, il est possible de calculer le coefficient de dilatation thermique (CTE ou  $\alpha$ ) du matériau en question.

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \times (T_f - T_0)$$

Avec :

- $l_f$  et  $l_0$  : respectivement la longueur de l'échantillon à la température T et la longueur initiale (mm) ;
- $T_f$  et  $T_0$  : respectivement les températures finale et initiale de l'échantillon (°C) ;
- $\alpha$  : Coefficient de dilatation thermique (CTE) qui représente la pente de la courbe  $\frac{\Delta l}{l_0} = f(T_f - T_0)$  en  $\text{K}^{-1}$ .

Équation VI-1 : Détermination du CTE ( $\alpha$ ) en fonction de la taille de l'échantillon et de la température[29]

A noter que cette méthode permet également de déterminer la  $T_g$  du matériau qui correspond à l'intersection des régressions linéaires des parties de courbes  $\frac{\Delta l}{l_0} = f(T_f - T_0)$ .

### VI.2.1 De la lignine

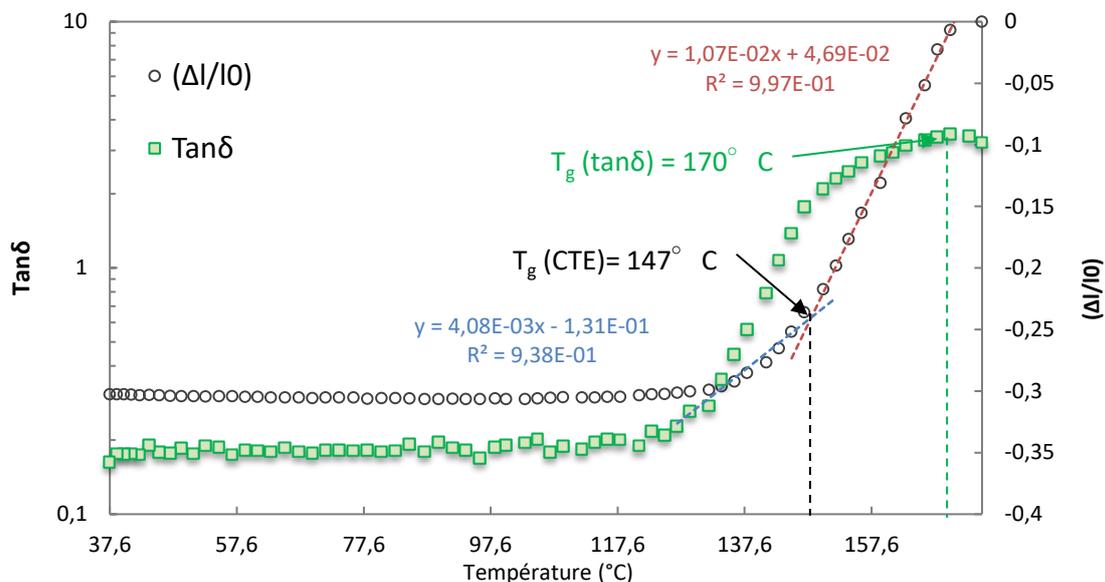


Figure VI-14 : Détermination des CTE de la lignine en dessous et au dessus de la  $T_g$  par DMA (refroidissement à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous air avec un gap initial ( $l_0$ ) de 1 mm sur une géométrie plan/plan de 25mm)

Le CTE de la lignine organosolv de hêtre vaut donc :

- Au dessus de  $T_g$  :  $\alpha = 1,36^{\pm 0,48} \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (dans la littérature  $\alpha = 11,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [30]);
- Au dessous de  $T_g$  :  $\alpha = 3,76^{\pm 0,05} \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (dans la littérature  $\alpha = 9,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [30]).

A noter que le CTE de la lignine est particulièrement important comparé à la valeur issue de la littérature (2 décades), ce qui peut s'expliquer par les nombreuses natures de lignines et les différentes méthodologies utilisées. On remarquera qu'en dessous de  $120^\circ\text{C}$ ,  $(\Delta l/l_0)$  est partiellement nul.

## VI.2.2 Du PA 11

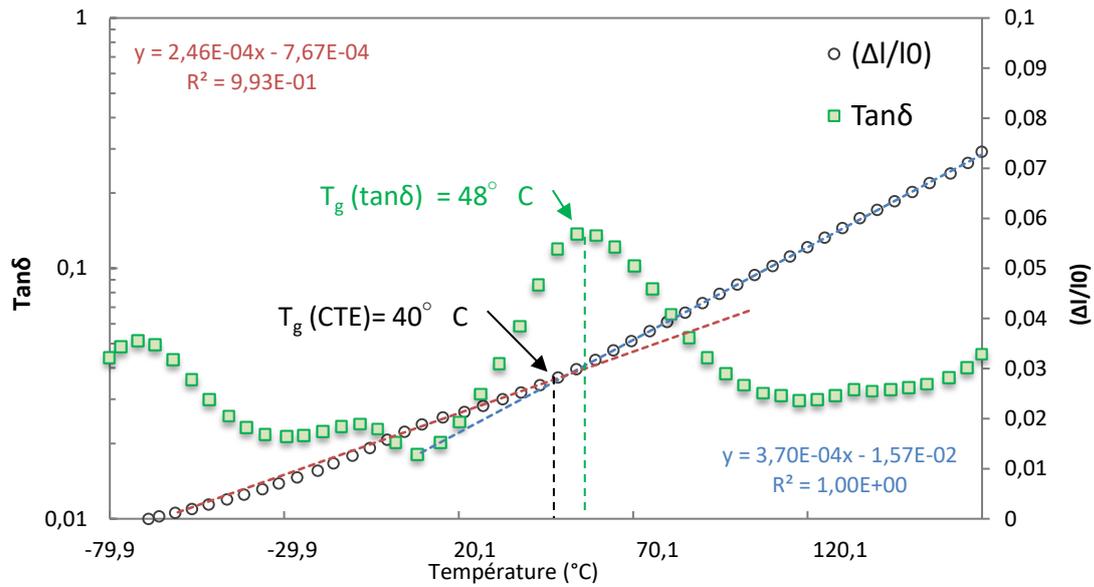


Figure VI-15 : Détermination des CTE du PA 11 en dessous et au dessus de la T<sub>g</sub> par DMA (chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup> sous air avec un gap initial (l<sub>0</sub>) de 24,7 mm sur une géométrie torsion rectangulaire avec un échantillon d'une section de 5 x 1 mm<sup>2</sup>)

Le CTE du PA 11 vaut donc :

- Au dessus de T<sub>g</sub> :  $\alpha = 3,70^{\pm 0,02} \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (Dans la littérature  $\alpha = 1,5$  à  $2,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [31,32]);
- Au dessous de T<sub>g</sub> :  $\alpha = 2,46^{\pm 0,06} \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (Dans la littérature  $\alpha = 1,1$  à  $0,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [31,32]).

## ESSAIS DE TRACTION SUR FIBRE

## VI.3.1 Généralité

Les paramètres de traction tels que les contraintes et modules extraits des courbes suivent les recommandations de la norme ISO 527-1[33] telles que présentées sur la figure suivante :

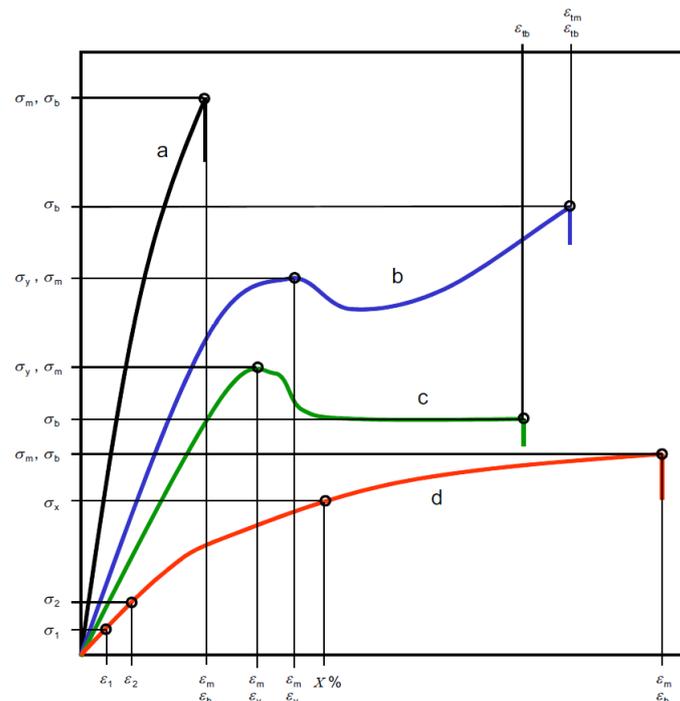


Figure VI-16: Courbes types de contrainte / déformation

Avec les courbes :

- De type a associées à une matière fragile (typiquement de la lignine ou des mélanges très riches en lignine) ;
- De type b et c associées à une matière ductile avec présence de seuil d'écoulement (typiquement le type de courbe obtenu pour un polyamide vierge ou faiblement chargé en lignine) ;
- De type d associées à une matière ductile sans seuil d'écoulement (typiquement le type de courbe d'un polyamide modérément chargé en lignine) ;

Sont également représentés sur la figure ci-dessus, les points de calcul permettant d'évaluer le module d'Young, à savoir  $(\sigma_1, \epsilon_1)$  et  $(\sigma_2, \epsilon_2)$  montrés uniquement sur la courbe d avec  $\epsilon_1 = 0,25\%$  et  $\epsilon_2 = 0,5\%$ .

### VI.3.2 Essais d'étirement

Il est également rappelé que certains polymères sont plus ou moins sensibles au phénomène d'écrouissage lors de la réalisation du filament. Le PA 11 étant relativement sensible à ce phénomène de structuration tel qu'il est présenté sur la Figure VI-17.

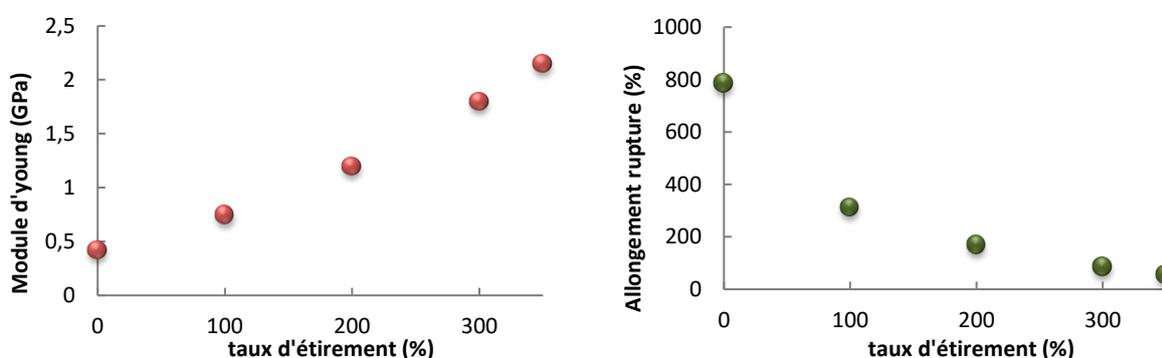


Figure VI-17 : Essais de traction de fibre PA 11 BMNO possédant différent taux d'étirement obtenu lors du filage (Module à gauche, Allongement à rupture à droite)

## ANALYSE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IRTF)

La spectrométrie infra rouge a transformé de fourrier (IRTF) utilisée dans cette étude est le modèle Nicolet iS10 de Thermo Scientific (Allemagne) tel que présenté sur la Figure VI-18. L'appareil est équipé du module de réflexion totale atténuée (ATR) qui permet une analyse rapide de l'échantillon par simple contact sur le Cristal de mesure. Ce dernier est un diamant d'une surface de 1.5 mm de diamètre qui permet d'obtenir une plage de mesure de 650 à 4200  $\text{cm}^{-1}$ . Une des particularités du module ATR est notamment que l'analyse n'est pas effectuée au travers tout l'échantillon mais sur une fine épaisseur de surface variant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Sous l'action d'un rayonnement infrarouge (Figure VI-19), certaines liaisons atomiques ont la possibilité de vibrer suivant une longueur d'onde qui leur est caractéristique. La connaissance de ces longueurs d'onde permet d'identifier la nature des liaisons atomiques d'un composé inconnu.



Figure VI-18 : Spectromètre IR-TF Nicolet iS10

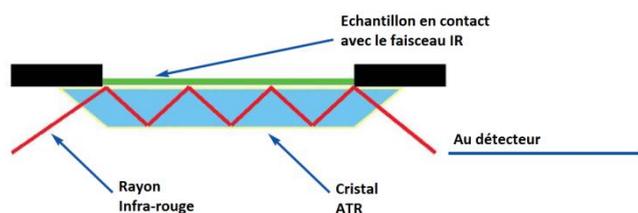


Figure VI-19: Principe de fonctionnement d'un analyseur FTIR

### VI.4.1 Mélanges lignine et PA 11

Pour chaque échantillon, une analyse IRTF en absorbance est effectuée sur plusieurs points de la surface des extrudats avec un moyennage de 16 analyses par essais. Un spectrogramme représentatif est sélectionné pour chaque référence est disponible en annexe.

Du fait du nombre important de pics observables, il est difficile d'évaluer une tendance de mélange à cette échelle. Un zoom sur la zone de  $700$  à  $900\text{ cm}^{-1}$  permet de mettre en évidence la présence d'un pic et donc d'une liaison chimique spécifique à la lignine se retrouvant dans les mélanges. La Figure VI-20 met en exergue ce pic situé à  $825\text{ cm}^{-1}$  attribuable à une liaison C-H des unités S ou G[34,35]. Ce pic, est l'un des rares à être remarquablement lié aux ratios de chacun des constituants. En effet, le PA 11 et la lignine vierge ont régulièrement des pics communs vibrant au même nombre d'onde ce qui rend difficile la tâche d'assimilation des espèces chimiques.

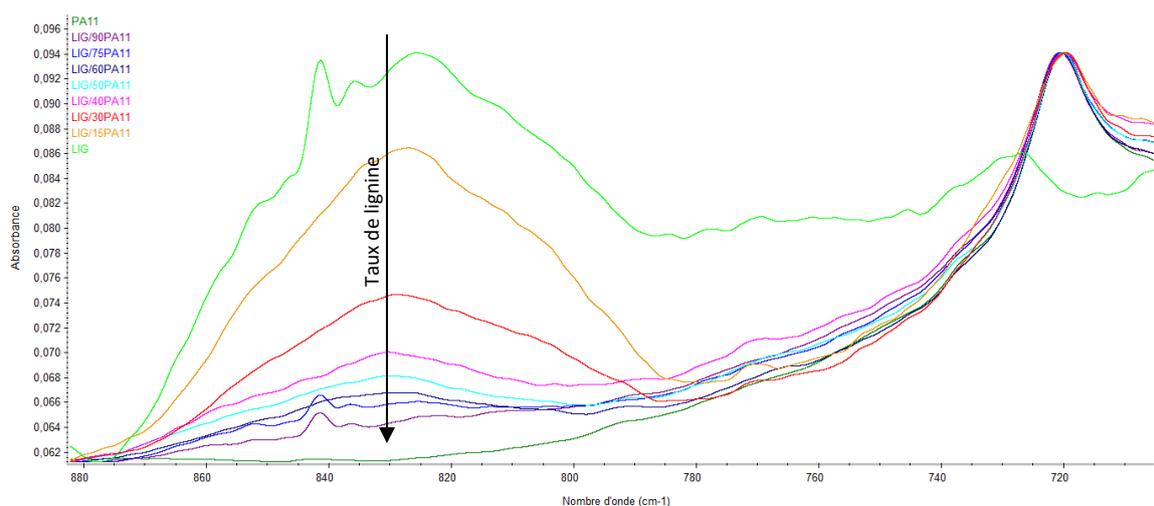


Figure VI-20 : Analyse IRTF en mode ATR des échantillons de LIG/PA11 sur la plage de  $700$  à  $900\text{ cm}^{-1}$  (courbes normalisées)

Si l'on extrait les valeurs des aires du pic à  $825\text{ cm}^{-1}$  attribuable à lignine mais aussi ceux des pics vibrant à  $1543\text{ cm}^{-1}$  attribuable au PA 11 (liaison C-N et N-H)[36] des différents mélanges, on obtient la figure ci-après.

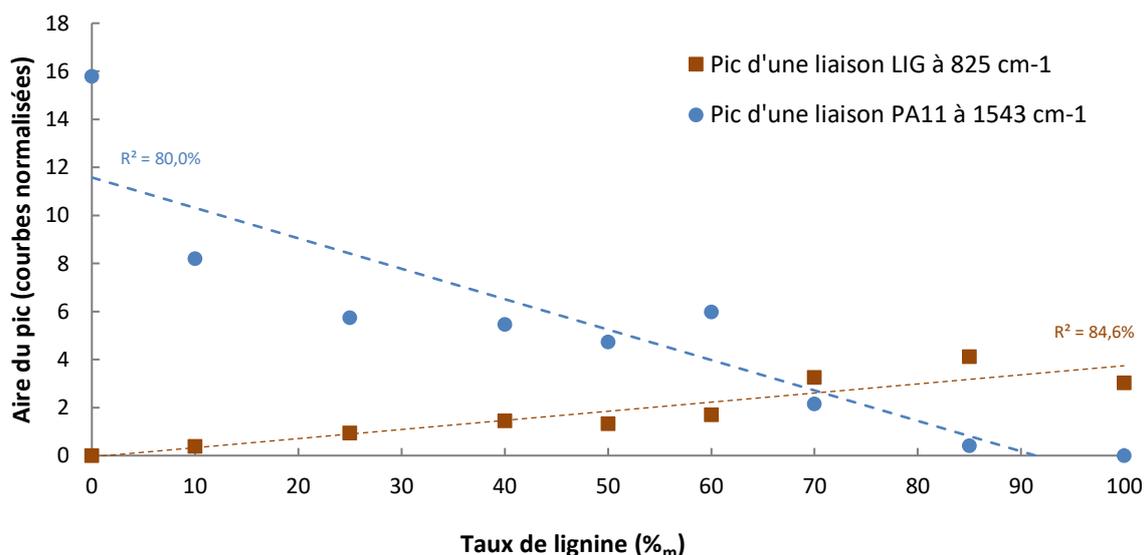


Figure VI-21 : Évaluation de l'aire du Pic à  $825\text{ cm}^{-1}$  (Carrés marrons) et du Pic à  $1543\text{ cm}^{-1}$  (Points bleus) des mélanges LIG/PA11

On peut remarquer une évolution quasi linéaire des deux tracés en fonction du taux de lignine présent dans le mélange. La non linéarité peut provenir soit de simple hétérogénéité de mesure ou d'une réelle évolution de la quantité des types de liaison mis en évidence par diverses réactions. Néanmoins, en l'état, ce type de mesure permet de vérifier le taux de chacun des constituants.

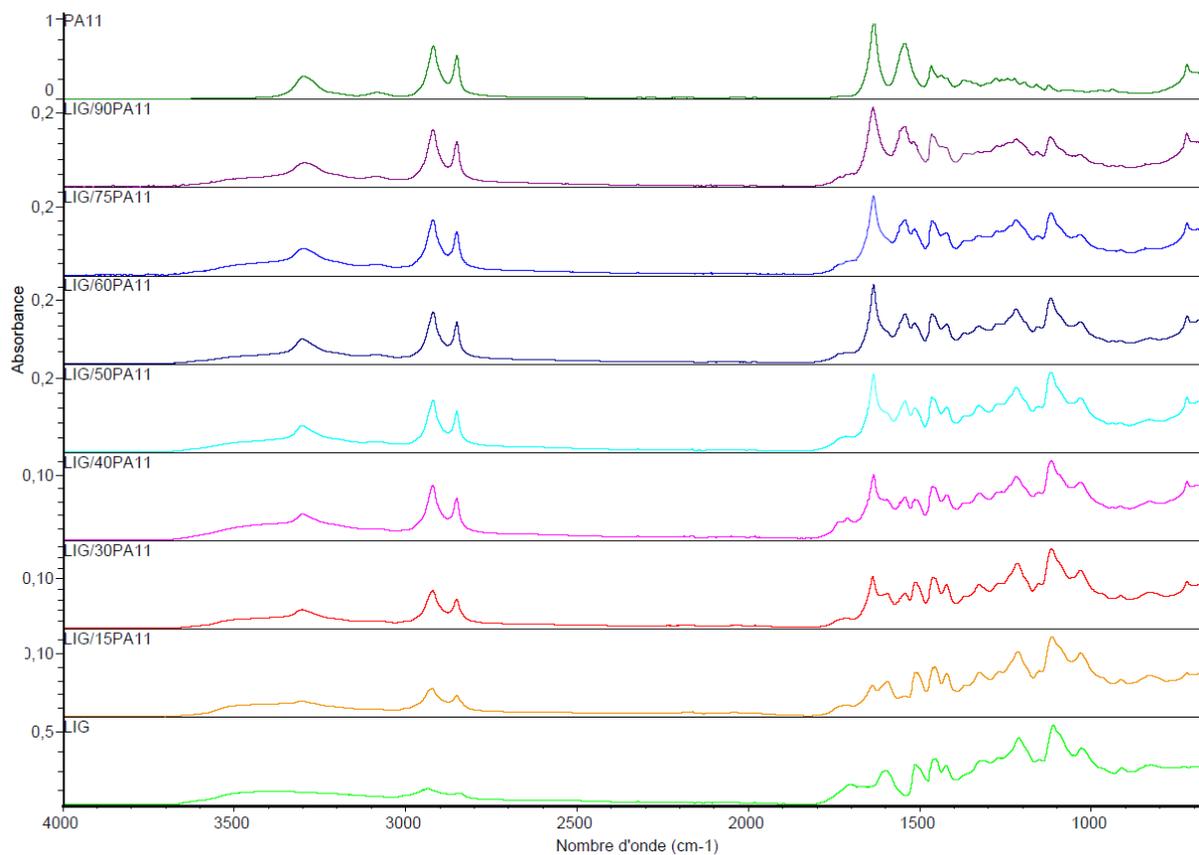


Figure VI-22 : Analyse IRTF en mode ATR des échantillons de *LIG/PA11* (courbes normalisées)

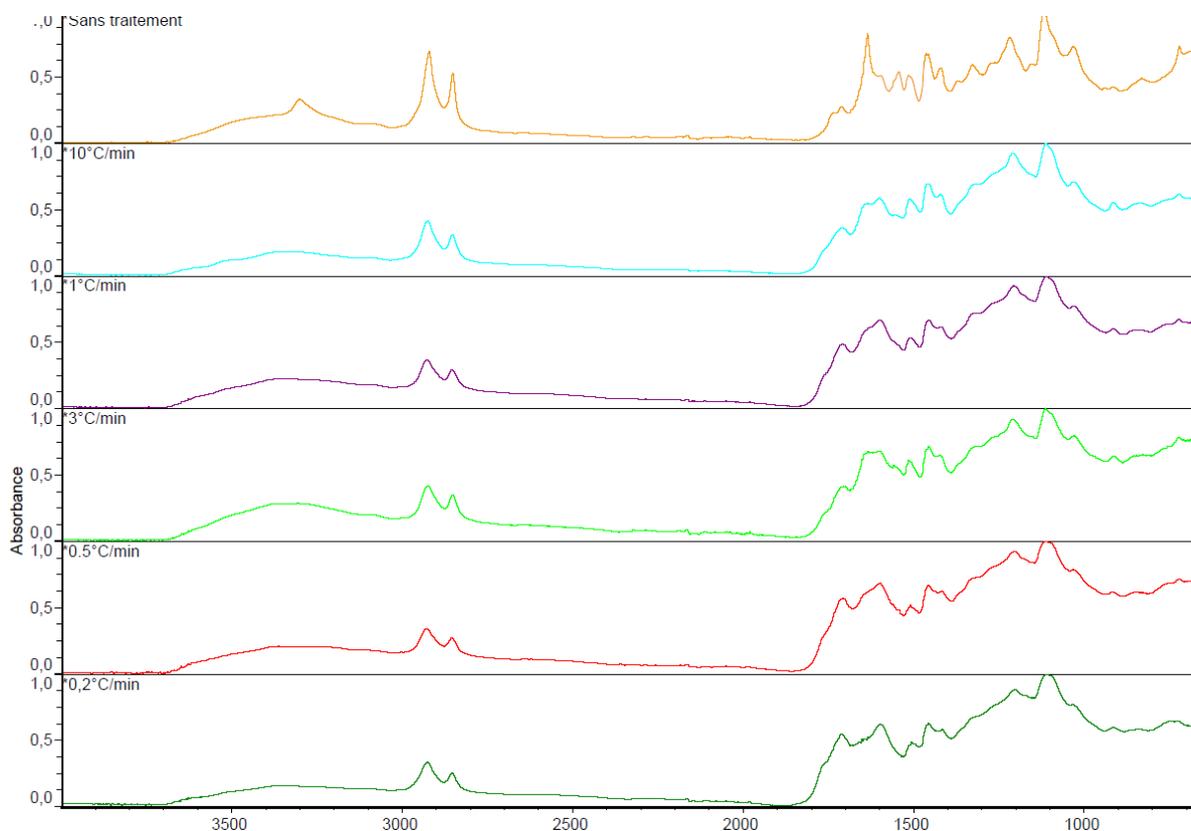


Figure VI-23: Spectre infrarouge ATR des mélanges *LIG/40PA11* stabilisés à différentes vitesses sous air (Echantillons issus des analyses DSC effectuée sous air excepté pour celui du haut qui n'a pas été stabilisé)

## VI.4.2 Mélanges lignine et PEBA

Le même type d'essais que précédemment est effectué sur les mélanges à base de PEBA, les spectres infra-rouges sont présentés en annexes. Tout comme dans le cas précédent, le nombre important de pic dans les matrices de base, tout comme dans les mélanges rendent difficiles le traitement de ces derniers.

Néanmoins certains pics relatifs aux espèces de base du mélange sont discernables :

- Lignine avec un pic à  $1210\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux liaisons C-C, C-O et C=O [34,35] ;
- Bloc PA12 avec un pic à  $721\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux liaisons  $-\text{CH}_2-$  de la région cristalline et C-H de ce même groupe [37] ;
- Bloc PEO avec un pic à  $1345\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux liaisons  $\text{CH}_2$ [38].

La Figure VI-24 qui regroupe les mesures d'aires de ces pics montre une évolution parfaitement linéaire où les espèces relatives au PEBA diminuent lorsque le taux de lignine augmente et vice-versa avec le pic relatif à la lignine.

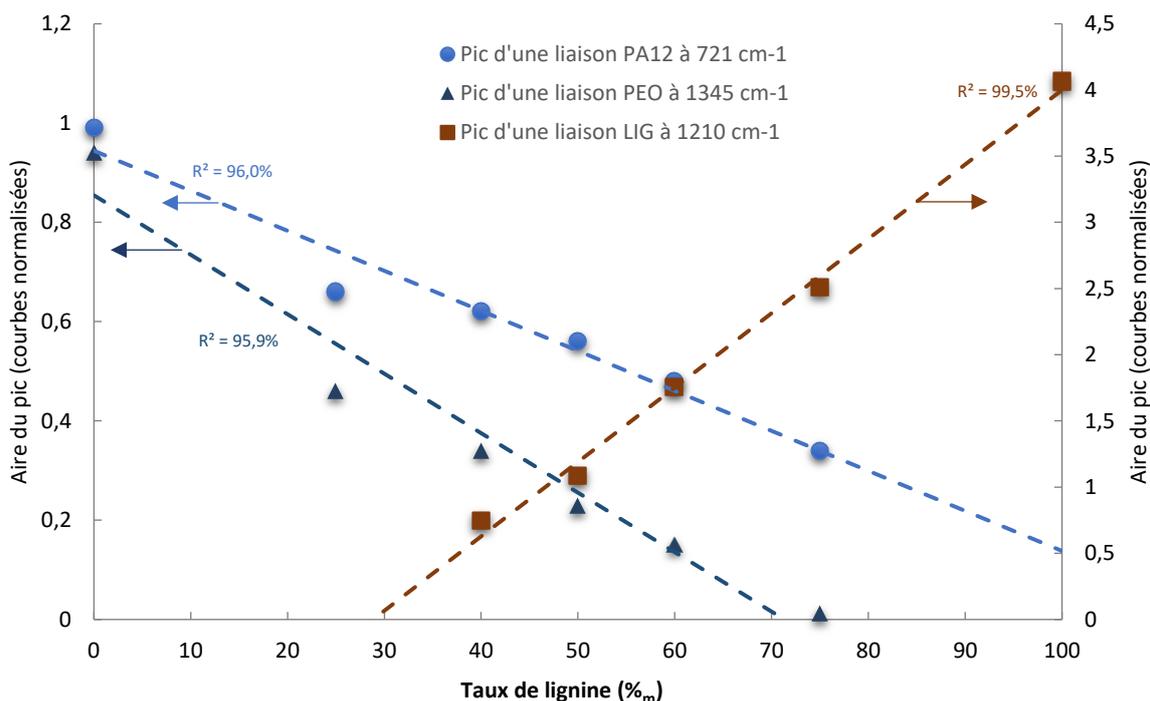


Figure VI-24 : Evaluation de l'aire du pic à  $721\text{ cm}^{-1}$  (Ronds bleus), du pic à  $1345\text{ cm}^{-1}$  (Triangles bleus) et du pic à  $1210\text{ cm}^{-1}$  (Carrés marrons) des mélanges LIG/PEBA

L'infrarouge demeure une méthode simple et rapide permettant de vérifier le taux de chacun des constituant une fois calibré. Cependant, le nombre important de pics rendent difficiles la tâche d'assimilation des liaisons et des interactions possibles entre constituants.

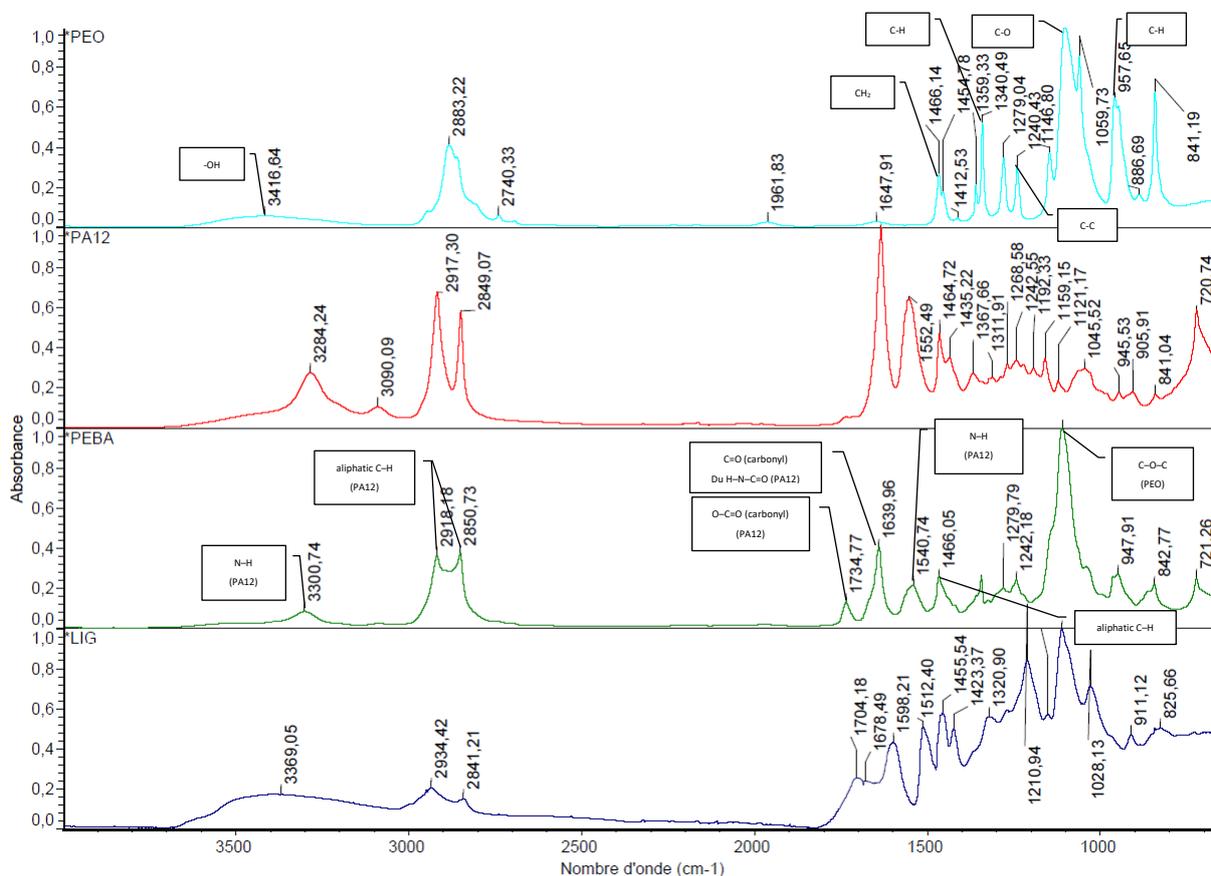


Figure VI-25 : Analyse IRTF en mode ATR d'échantillons de PEO (Alkox E-30), PA12(AMNO TLD), PEBA (MV1074)[39] et Lignine organosolv (courbes normalisées)

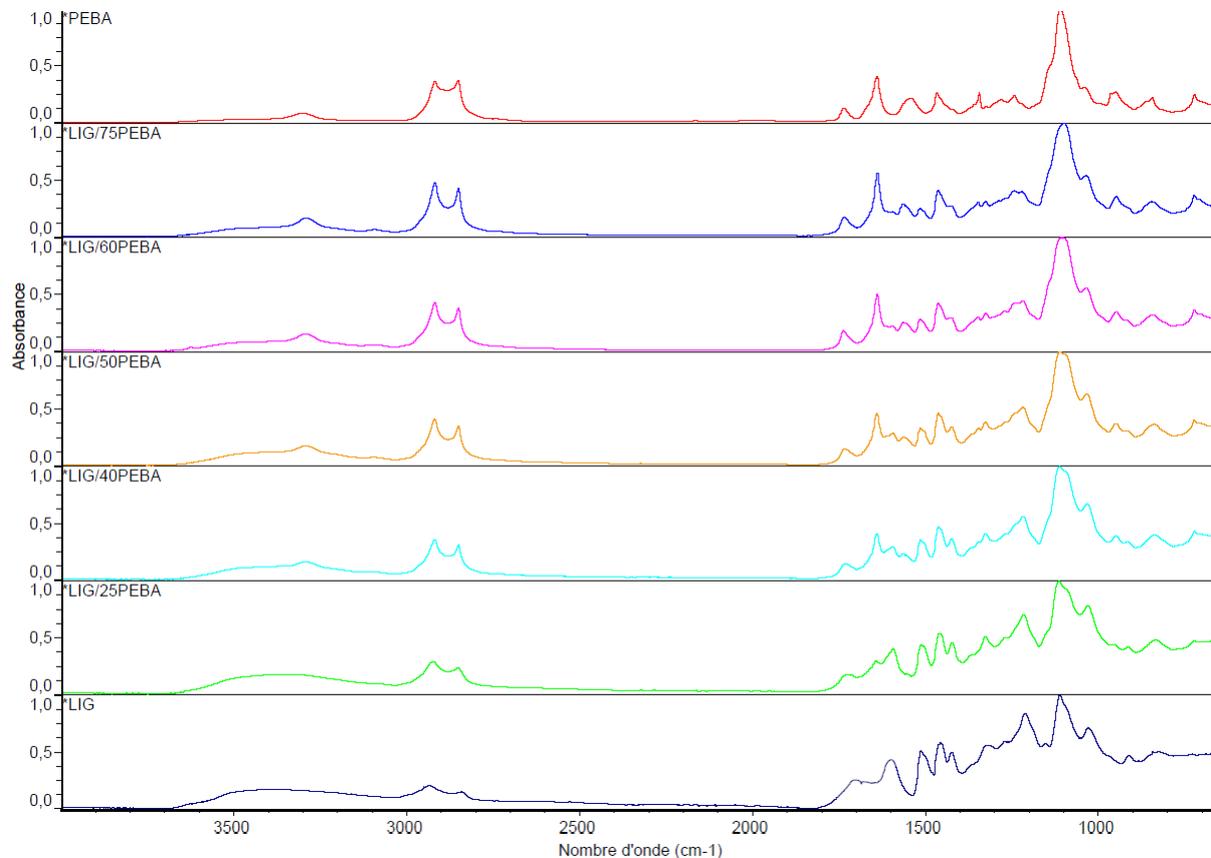


Figure VI-26 : Analyse IRTF en mode ATR des échantillons de LIG/PEBA (courbes normalisées)

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] F.P. Reding, J.A. Faucher, R.D. Whitman, Glass transitions in ethylene copolymers and vinyl homopolymers and copolymers, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 57 (1962) 483–498.
- [2] Q. Yu, A. Bahi, F. Ko, Influence of Poly(ethylene oxide) (PEO) Percent and Lignin Type on the Properties of Lignin/PEO Blend Filament: Influence of Poly(ethylene oxide) (PEO) Percent..., *Macromol. Mater. Eng.* 300 (2015) 1023–1032. doi:10.1002/mame.201500045.
- [3] S. Kubo, J.F. Kadla, Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior, *Macromolecules.* 37 (2004) 6904–6911. doi:10.1021/ma0490552.
- [4] S. Kubo, J.F. Kadla, Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1437–1444. doi:10.1002/app.22245.
- [5] J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, A.L. Compere, W. Griffith, Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, *Carbon.* 40 (2002) 2913–2920.
- [6] EDWARD J. ANGUS, Analysis of Biorenewable Precursor Fibers Formed From Blending Polylactic Acid, Butyrate Lignin, and Grafted Lignin, (2012) 69.
- [7] Hongbo Li, Nathalie Legros, Minh-tan Ton-that, PLA THERMOPLASTIC LIGNIN BLENDS, (2015).
- [8] S. Wang, Y. Li, H. Xiang, Z. Zhou, T. Chang, M. Zhu, Low cost carbon fibers from bio-renewable Lignin/Poly(lactic acid) (PLA) blends, *Compos. Sci. Technol.* 119 (2015) 20–25. doi:10.1016/j.compscitech.2015.09.021.
- [9] Keke Chen, Bio-renewable fibers extracted from lignin/ polylactide (PLA) blend, 2012.
- [10] M. Thunga, K. Chen, D. Grewell, M.R. Kessler, Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers, *Carbon.* 68 (2014) 159–166. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.075.
- [11] M. Thunga, K. Chen, M.R. Kessler, Compositions Including Esterified Lignin and Poly(lactic Acid) and Carbon Fibers Produced Therefrom, US2014099505 (A1), 2014. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140410&DB=&locale=en\\_EP&CC=US&NR=2014099505A1&KC=A1&ND=6](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20140410&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=2014099505A1&KC=A1&ND=6) (accessed April 15, 2017).
- [12] C. Praprudivongs, N. Sombatsompop, Roles and evidence of wood flour as an antibacterial promoter for triclosan-filled poly(lactic acid), *Compos. Part B Eng.* 43 (2012) 2730–2737. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.032.
- [13] S.O. Han, M. Karevan, I.N. Sim, M.A. Bhuiyan, Y.H. Jang, J. Ghaffar, K. Kalaitzidou, Understanding the Reinforcing Mechanisms in Kenaf Fiber/PLA and Kenaf Fiber/PP Composites: A Comparative Study, *Int. J. Polym. Sci. 2012* (2012) 1–8. doi:10.1155/2012/679252.
- [14] R. Liao, B. Yang, W. Yu, C. Zhou, Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 310–317. doi:10.1002/app.25733.
- [15] H. Sadeghifar, D.S. Argyropoulos, Macroscopic Behavior of Kraft Lignin Fractions: Melt Stability Considerations for Lignin–Polyethylene Blends, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 5160–5166. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00636.

- [16] G. Cazacu, M.C. Pascu, L. Profire, A.I. Kowarski, M. Mihaes, C. Vasile, Lignin role in a complex polyolefin blend, *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 261–273. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.030.
- [17] S. Kubo, J.F. Kadla, Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties, *J. Polym. Environ.* 13 (2005) 97–105. doi:10.1007/s10924-005-2941-0.
- [18] J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, Novel hollow core fibers prepared from lignin polypropylene blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 1353–1355. doi:10.1002/app.10640.
- [19] P. Alexy, B. Košíková, G. Podstránska, The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties, *Polymer.* 41 (2000) 4901–4908.
- [20] X. Liu, J. Wang, S. Li, X. Zhuang, Y. Xu, C. Wang, F. Chu, Preparation and properties of UV-absorbent lignin graft copolymer films from lignocellulosic butanol residue, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 633–641. doi:10.1016/j.indcrop.2013.11.036.
- [21] R. Popli, L. Mandelkern, The transition in ethylene copolymers: the  $\beta$ -transition, *Polym. Bull.* 9 (1983) 260–267.
- [22] R.R.N. Sailaja, M.V. Deepthi, Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin, *Mater. Des.* 31 (2010) 4369–4379. doi:10.1016/j.matdes.2010.03.046.
- [23] K. Pielichowski, K. Flejtuch, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 73 (2005) 131–138. doi:10.1016/j.jaap.2005.01.003.
- [24] M. Zhang, F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, D.E. Raynie, Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 98 (2012) 65–71. doi:10.1016/j.jaap.2012.05.009.
- [25] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly (lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.* 53 (1996) 329–342.
- [26] B.-\AAake Sultan, E. Sörvik, Thermal degradation of eva and eba—a comparison. I. Volatile decomposition products, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 1737–1745.
- [27] J. Walendziewski, M. Steininger, Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines, *Catal. Today.* 65 (2001) 323–330.
- [28] S. Kubo, T. Yoshida, J.F. Kadla, Surface Porosity of Lignin/PP Blend Carbon Fibers, *J. Wood Chem. Technol.* 27 (2007) 257–271. doi:10.1080/02773810701702238.
- [29] F. Cverna, others, ASM ready reference: thermal properties of metals, ASM International, 2002.  
<https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=qvrq96gJfXIC&oi=fnd&pg=PR5&dq=%22symmetry,+the+reader+is+referred+to%22+%22along+which+it+is+measured.+For+materials%22+%22must+be+measured+on+a+sample%22+%22may+be+extended+depending+on%22+%22engineering+alloys+at+very+high%22+&ots=Eh6uUOJla5&sig=vfIEZR7qmiuzt-TZciZeikmXvpo> (accessed August 5, 2017).
- [30] M.V. Ramiah, D.A.I. Goring, The thermal expansion of cellulose, hemicellulose, and lignin, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 11 (1965) 27–48. doi:10.1002/polc.5070110105.

- [31] M.I. Kohan, Nylon plastics handbook, Munich ; New York : Hanser Publishers ; Cincinnati : Distributed in the USA and in Canada by Hanser/Gardner Publications, 1995. <http://trove.nla.gov.au/version/45628965> (accessed July 28, 2017).
- [32] RILSAN® Polyamide 11 in Oil & Gas Off-shore Fluids Compatibility Guide, Atofina, 2003.
- [33] ISO 527-1:2012 - Plastiques -- Détermination des propriétés en traction -- Partie 1: Principes généraux, International Organization for Standardization, 2012. <https://www.iso.org/fr/standard/56045.html> (accessed August 24, 2017).
- [34] C.G. Boeriu, D. Bravo, R.J.A. Gosselink, J.E.G. van Dam, Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 205–218. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.022.
- [35] Y. Huang, L. Wang, Y. Chao, D.S. Nawawi, T. Akiyama, T. Yokoyama, Y. Matsumoto, Analysis of Lignin Aromatic Structure in Wood Based on the IR Spectrum, *J. Wood Chem. Technol.* 32 (2012) 294–303. doi:10.1080/02773813.2012.666316.
- [36] G. Serpe, N. Chaupart, Relaxation–structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 2351–2365.
- [37] L. Wen, J. Zhang, T. Zhou, A. Zhang, Hydrogen bonding in micro-phase separation of poly(polyamide 12-block-polytetrahydrofuran) alternating block copolymer: Enthalpies and molecular movements, *Vib. Spectrosc.* 86 (2016) 160–172. doi:10.1016/j.vibspec.2016.07.001.
- [38] X. Li, S.L. Hsu, An analysis of the crystallization behavior of poly (ethylene oxide)/poly (methyl methacrylate) blends by spectroscopic and calorimetric techniques, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 22 (1984) 1331–1342.
- [39] N. Azizi, H.R. Mahdavi, M. Isanejad, T. Mohammadi, Effects of low and high molecular mass PEG incorporation into different types of poly(ether-b-amide) copolymers on the permeation properties of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, *J. Polym. Res.* 24 (2017). doi:10.1007/s10965-017-1297-1.



**TITRE : Les mélanges polyamides et lignine, une alternative renouvelable pour la réalisation de nouvelles fibres organiques et de précurseurs pour fibres de carbone****RESUME**

La fibre de carbone (FC) est un matériau incontournable de l'industrie composite haute performance. Elaborée dans sa grande majorité à partir d'un précurseur coûteux et d'origine fossile, le Polyacrylonitrile (PAN), elle est principalement utilisée dans des secteurs à forte valeur ajoutée. Des précurseurs bio-sourcés et peu coûteux alternatifs sont envisagés afin de s'affranchir du PAN pour la réduction de poids dans l'industrie automobile. La lignine, depuis longtemps identifiée parmi les précurseurs d'origine renouvelable bon marché, est aujourd'hui disponible en quantité et qualité industrielles. Cependant, sa variabilité et sa complexité moléculaire, nécessitent bien souvent la réalisation de précurseurs hybrides. L'association avec d'autres polymères permet de garder les avantages de chacun des constituants (cout, mise en œuvre, propriétés mécaniques...). Les travaux présentés dans ce manuscrit, découlent de ce constat et s'orientent sur l'utilisation d'alliage lignine et de thermoplastiques polyamides. Différents types de polyamides (PA11, PA12, PEBA) sont étudiés en mélange par voie fondu avec une lignine de feuillu extraite via le procédé organosolv. Les matériaux sont caractérisés par analyses calorimétriques, thermogravimétriques, rhéologiques et mécaniques. Il est montré que le caractère hydrophile du copobloc PEBA conduit à une miscibilité totale de la lignine permettant d'intégrer une forte part de matière d'origine renouvelable. Le PA 11, bien que non miscible, présente néanmoins une forte affinité avec les molécules de lignines. Ces mélanges conduisent à des alliages aux propriétés mécaniques comparables à celles de la matrice polymère tout en contenant une forte composante renouvelable. De plus, la carbonisation de ces matériaux conduit à la formation de fibre de carbone aux propriétés modestes mais comparables avec les FC exLignine existantes.

**Mots clés:** lignine, carbone, polyamide, fibre, extrusion, stabilisation, DSC, ATG

**TITLE: Blends of lignin and polyamides, a renewable alternative for new organic fibers and carbon fiber precursors****ABSTRACT**

Carbon fibers (CF) are the essential reinforcing material in high performance composite industry. They are generally produced from polyacrylonitrile (PAN), a costly precursor from fossil origin, and are mainly used in high added-value sectors. Alternative bio-sourced and low-cost precursors are being considered in order to get rid of the PAN for weight reduction in automotive industry. Lignin, which has long been identified among the precursors of cheap renewable origin, is now available in industrial quantities and qualities. However, its variability and molecular complexity often require the production of hybrid precursors. Combination with other polymers makes it possible to retain the advantages of each of the constituents (cost, processability, mechanical properties, etc.). The work presented in this manuscript, stems from this observation and focusses on the use of blends of lignin and thermoplastic polyamides. Different types of polyamides (PA11, PA12, PEBA) are studied in a molten mixtures with a hardwood lignin extracted via the organosolv process. The materials are characterized by calorimetric, thermogravimetric, rheological and mechanical analyzes. It is shown that the hydrophilicity of the block copolymer PEBA leads to a total miscibility of the lignin; making it possible the integration of a high proportion of material from renewable sources. PA 11, although immiscible, has a high affinity with lignin molecules. These mixtures lead to blends with mechanical properties comparable to that of the neat polymer while containing a strong amount of renewable components. Moreover, the carbonization of these materials leads to the formation of carbon fibers, with modest properties but still comparable with the existing lignin based CFs.

**Keywords :** lignin, polyamid, carbon, fiber, compounding, stabilization, DSC, TGA

**Centre de Recherche Paul Pascal – CNRS**

[CRPP – UPR 8641 – 115 avenue du Dr Schweitzer – 33600 PESSAC]