

Utilisation des lignines acrylées pour la protection du bois : le bois au service du bois

Juliette Triquet (Directrice : Véronic Landry)

Maxime Parot (Directrice : Tatjana Stevanovic)

Contexte

Matériau composite naturel et renouvelable, le bois est utilisé dans de nombreuses industries comme la construction, l'énergie, la chimie fine ou les pâtes et papiers. Alors qu'il est très apprécié pour son apparence et ses propriétés mécaniques remarquables, il véhicule toutefois une image traditionnelle. Matériau stratégique pour la lutte contre les changements climatiques, son utilisation est encore parfois freinée par ses propriétés physiques et mécaniques ainsi que sa durabilité par rapport à d'autres matériaux. Le développement de stratégies de protection est donc essentiel afin d'améliorer la durabilité du bois et de promouvoir son utilisation.

Parmi les méthodes de protection du bois, l'application de revêtements (Figure 1) est une solution pratiquée par tous les utilisateurs du matériau pour des applications d'apparence. Ces revêtements constituent une barrière à l'eau, à l'humidité et aux UV, tout en protégeant son apparence des dommages dus à de légères sollicitations mécaniques. Pour s'adapter à différents marchés et applications, les revêtements pour le bois se présentent sous de multiples formes. En ce qui concerne les revêtements industriels, les systèmes photo-polymérisables, c'est-à-dire qui durcissent grâce à la lumière UV, à base d'acrylates sont particulièrement adaptés pour des surfaces planes. Ils sont aussi considérés comme des solutions respectueuses de l'environnement en ce qu'ils ne mettent en jeu aucun solvant et présentent une haute efficacité énergétique.

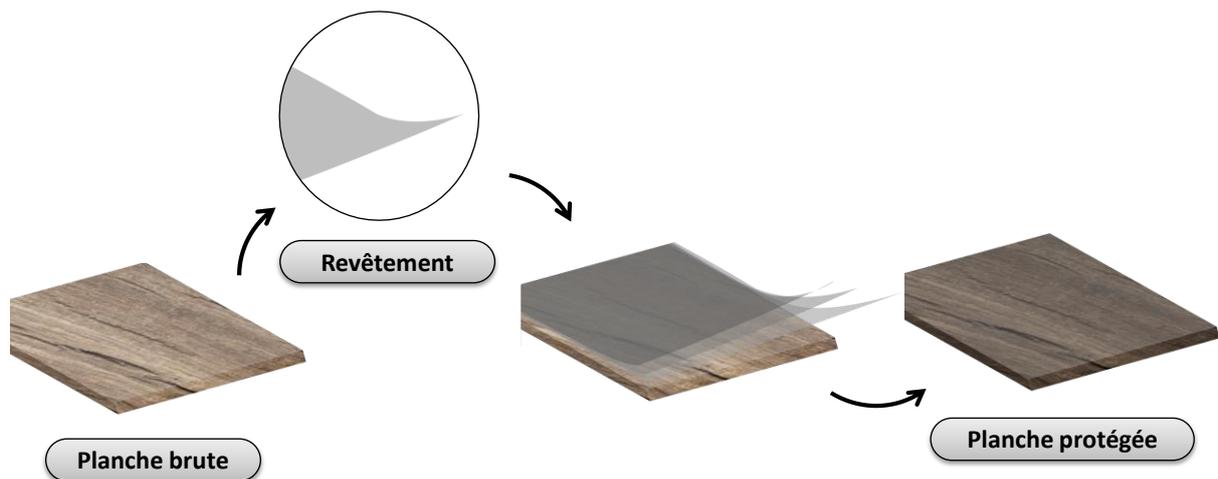


Figure 1. Principe du revêtement pour le bois (schéma original)

Si de nombreuses améliorations des revêtements photo-polymérisables ont permis d'améliorer leurs performances mécaniques, un défi persiste : la majorité des systèmes chimiques mis en œuvre dans ces revêtements sont issus de la pétrochimie ce qui augmente leur coût environnemental. L'utilisation de résines et monomères biosourcés est une voie d'amélioration de l'empreinte environnementale des revêtements pour le bois. Parmi les facteurs importants de l'empreinte environnementale des matériaux biosourcés, la provenance de la biomasse utilisée est un enjeu majeur. L'industrie forestière peut répondre elle-même à ce défi grâce à une ressource qu'elle génère dans ses chaînes de production de bois.

L'industrie du bois génère des sous-produits tels que la sciure ou les écorces. Si ces sous-produits ne peuvent être recyclés, ils peuvent être valorisés. Actuellement, la combustion pour produire de l'énergie constitue la principale voie de valorisation des déchets de bois. De nombreuses études ont été menées pour démontrer que ces sous-produits peuvent être utilisés pour créer du biocarburant, du bioplastique, des matériaux innovants ou encore en extraire des molécules pharmaceutiques [1].

Le bois est un biomatériau composé de 3 polymères principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Cette dernière représente 15 à 35 % de la masse sèche du bois selon les espèces. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses qui sont des polysaccharides, la lignine possède une structure aromatique et de nombreux groupements hydroxyles phénoliques et aliphatiques très réactifs visibles en bleu sur la Figure 3. C'est cette fraction qui nous intéresse ici comme biomasse à valoriser.

La lignine joue le rôle de "colle" entre la cellulose et les hémicelluloses, contribuant à la rigidité de l'arbre. Elle ne possède pas de structure bien définie, car elle est constituée principalement de trois unités différentes. La lignine est une macromolécule complexe dont la composition varie énormément selon les espèces et le mode d'extraction, ce qui la rend difficile à étudier. Ainsi, il est préférable de parler des lignines, au pluriel.

Extraction des lignines

Il existe différentes méthodes d'extraction qui produisent des lignines de différentes structures plus ou moins fractionnées. Parmi elles, le procédé Organosolv [2] consiste à solubiliser la lignine dans un solvant. Comme la lignine joue le rôle de colle entre chaque fraction du bois, à la fin du procédé il ne reste plus qu'une liqueur composée des 3 fractions mélangées les unes aux autres. Le solvant utilisé ici est un mélange d'eau et d'éthanol. La délignification se fait à 180 °C pendant 90 min dans un réacteur fermé. Après avoir solubilisé la lignine, la liqueur est filtrée afin de séparer la lignine (liquide) de la

cellulose et d'une partie des hémicelluloses (solides). Le mélange solide est appelé la pâte cellulosique et peut être utilisé dans de nombreux domaines (papiers et cartons, production de bio-alcool, amélioration des performances du caoutchouc naturel...). Une fois séparée, la lignine est précipitée dans l'eau et retrouve donc son état solide. Finalement, une dernière filtration permet de séparer la lignine du solvant. La lignine extraite se présente sous forme d'une poudre de couleur beige à marron foncé. Les principales étapes du procédé d'extraction sont représentées à la Figure 2.

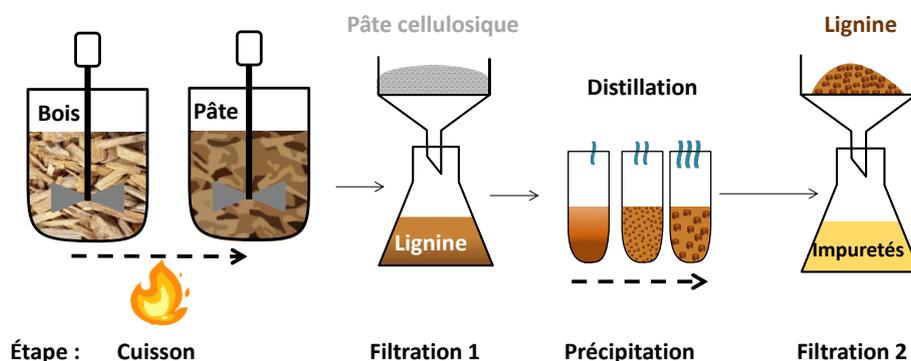


Figure 2. Procédé Organosolv d'extraction de la lignine (schéma original)

Modification de la lignine

La lignine ainsi extraite présente de nombreuses fonctions hydroxyles qui peuvent être des sites réactifs pour des réactions de modification (Figure 3). Il devient donc possible de la fonctionnaliser en lui ajoutant de nouvelles fonctions réactives. Dans le but d'intégrer la lignine à des revêtements photopolymérisables pour le bois, la stratégie choisie ici est l'ajout de fonctions acrylates.

La lignine acrylée a déjà été utilisée comme monomère dans des hydrogels, des capsules ou des revêtements acrylates photo-polymérisables [3–6]. La modification peut avoir lieu en une ou plusieurs étapes. La diversité des réactions mettant en jeu les hydroxyles rend les possibilités d'utilisations très larges. En ce qui concerne la lignine acrylée, la réaction peut faire appel à divers réactifs. Le réactif qui a été choisi dans un premier temps est le chlorure d'acryloyle qui permet un greffage direct à température ambiante [3]. Le chlorure d'acryloyle est une molécule très réactive vis-à-vis des groupements hydroxyles. Pour cette raison, la réaction peut avoir lieu à température ambiante mais il est nécessaire de prendre des précautions : le milieu doit être sec et sous diazote afin d'éviter toute réaction entre le chlorure d'acryloyle et l'eau. Dans un premier temps, la lignine solide est dissoute dans un solvant organique. Le chlorure d'acryloyle est ensuite ajouté lentement au goutte à goutte et la réaction a lieu à température ambiante pendant 24 h. Après 24 h, les réactifs en excès sont neutralisés et la lignine acrylée est précipitée, filtrée, rincée et séchée.

La modification de la lignine peut être vérifiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). La spectroscopie FT-IR permet d'analyser la structure des molécules grâce aux vibrations des liaisons. Chaque molécule absorbe la lumière infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques. Le spectre d'absorption obtenu est comme une empreinte digitale de la molécule, ce qui permet de l'identifier. La Figure 3 présente les spectres infrarouges d'une lignine Organosolv extraite et modifiée en laboratoire. On peut ainsi observer la disparition des hydroxyles de la lignine (en bleu) par l'absence de signal vers $3100-3500\text{ cm}^{-1}$ sur la lignine acrylée (en rouge). L'apparition de plusieurs bandes caractéristiques des groupements acrylates sur la lignine modifiée (en rouge), telles que la liaison C=O carbonyle à 1734 cm^{-1} ou la liaison C=C à 1634 cm^{-1} et 810 cm^{-1} , témoigne de la présence de fonctions acrylates sur la lignine modifiée.

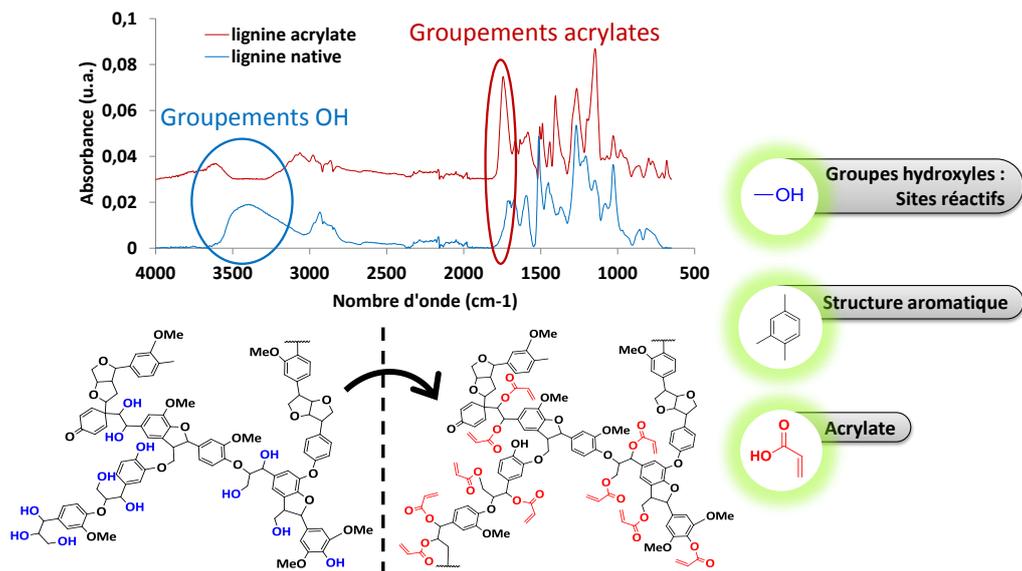


Figure 3 : Acrylation de la lignine (schéma original)

Utilisation de la lignine

Souvenez-vous : le but est de protéger le bois et d'utiliser les alternatives biosourcées aux monomères pétrochimiques conventionnels. La Figure 4 présente comment l'utilisation des lignines Organosolv modifiées peuvent répondre à ce défi tout en valorisant un déchet issu de la même industrie. Autrement dit, utiliser du bois pour protéger le bois ! C'est le but de ce travail : utiliser la lignine issue des copeaux de bois afin de produire des monomères biosourcés pour des revêtements photopolymérisable. Pour cela, la lignine extraite en laboratoire a été acrylée afin d'être un élément réactif à part entière dans les revêtements de surface.

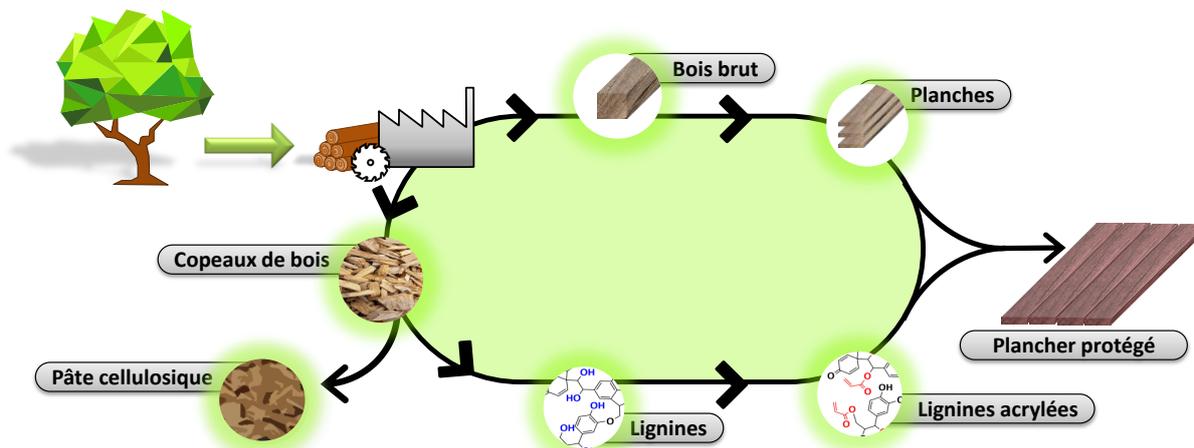


Figure 4. Densification du bois par la revalorisation de copeaux (schéma original)

Perspectives

Dans un premier temps, cette lignine modifiée pourra être incorporée dans différentes proportions à des revêtements acrylates ensuite appliqués sur le bois. Des tests tels que la résistance aux égratignures, la résistance aux UV ou la mesure des propriétés mécaniques des revêtements permettront d'évaluer leurs performances. En comparant les propriétés des revêtements avec et sans lignines

acrylées, il sera possible d'évaluer la quantité de monomères conventionnels qui pourra être substituée par la lignine modifiée sans pertes de performances.

Par la suite, les possibilités d'améliorations sont nombreuses. Puisque la structure de la lignine varie selon les espèces de bois, des lignines issues de diverses espèces pourraient être étudiées. La lignine étant une macromolécule phénolique, elle se présente sous la forme d'une poudre brune, forme et couleur que conserve la lignine acrylée la plus simple présentée ici (Figure 3). Pour cette raison, elle est incorporée en suspension dans les formulations acrylates. Cependant, la présence de poudre constitue un frein à la pénétration des UV créant ainsi un risque de perte de performances. Fractionner la lignine avant la modification pourrait être une piste pour permettre d'incorporer plus de lignine sans limiter la polymérisation sous UV. Fonctionnaliser la lignine avec d'autres groupements réactifs permettrait aussi d'élargir les possibilités de réactions et de systèmes chimiques pour des revêtements.

Finalement, les revêtements photo-polymérisables pour le bois sont généralement appliqués en plusieurs couches ayant des propriétés et compositions variées. L'ajout de lignine acrylée pourrait donc avoir un intérêt différent selon la couche dans laquelle elle est introduite. Grâce à la présence de cycles aromatiques dans leur structure, les monomères de lignine acrylée peuvent agir comme absorbeurs d'UV [7]. Lorsqu'introduite dans la couche supérieure, la lignine acrylée pourrait donc protéger le bois contre les dommages dus aux UV de la lumière naturelle. Dans les couches inférieures, la lignine acrylée permettrait de remplacer les monomères issus de la pétrochimie par des monomères biosourcés.

Conclusion

De nombreuses industries doivent s'adapter aux nouveaux enjeux de développement durable et l'industrie du bois ne fait pas exception. Elle peut cependant répondre elle-même à ce défi grâce à sa propre ressource en valorisant ses sous-produits. L'extraction de molécules actives et la séparation des biopolymères du bois est une voie de valorisation très prometteuse. Compte tenu de sa structure, la lignine est une fraction très intéressante de la biomasse forestière. La fonctionnalisation de la lignine permet d'élargir ses possibilités d'utilisation. Ce travail propose l'utilisation de lignine acrylée comme monomère pour les revêtements photo-polymérisable pour le bois. Il reste encore de nombreuses voies d'amélioration et d'exploration pour cette étude sur le plan de la synthèse comme sur le plan de la mise en œuvre et de la caractérisation des propriétés. Cette collaboration a mis en avant un sujet intéressant qui pourra faire l'objet d'une recherche plus poussée.

Bibliographie

1. Jardim JM, Hart PW, Lucia L, Jameel H (2020) Insights into the Potential of Hardwood Kraft Lignin to Be a Green Platform Material for Emergence of the Biorefinery. *Polymers* 12:1795. <https://doi.org/10.3390/polym12081795>
2. Koumba-Yoya G, Stevanovic T (2016) New Biorefinery Strategy for High Purity Lignin Production. *ChemistrySelect* 1:6562–6570. <https://doi.org/10.1002/slct.201601476>
3. Feng Q, Chen F, Zhou X (2012) Preparation of Thermo-Sensitive Hydrogels from Acrylated Lignin and N-Isopropylacrylamide Through Photocrosslinking. *J Biobased Mat Bioenergy* 6:336–342. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2012.1218>
4. Podkościelna B, Sobiesiak M, Zhao Y, et al (2015) Preparation of lignin-containing porous microspheres through the copolymerization of lignin acrylate derivatives with styrene and divinylbenzene. *Holzforchung* 69:769–776. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0265>

5. Yan R, Yang D, Zhang N, et al (2018) Performance of UV curable lignin based epoxy acrylate coatings. *Progress in Organic Coatings* 116:83–89. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.11.011>
6. Sutton JT, Rajan K, Harper DP, Chmely SC (2018) Lignin-containing photoactive resins for 3D printing by stereolithography. *ACS applied materials & interfaces* 10:36456–36463. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.6820229.v2>
7. Sadeghifar H, Ragauskas A (2020) Lignin as a UV Light Blocker—A Review. *Polymers* 12:1134. <https://doi.org/10.3390/polym12051134>