

Mise au point de formulations biosourcées innovantes à base de NIPU (polyuréthanes sans isocyanate) comme produit de traitement du bois

VINCHELIN Pierre, GERARDIN Philippe, FREDON Emmanuel

Université de Lorraine, INRAE, UR 4370 USC 1445 LERMAB (Laboratoire d'Études et de Recherche sur le Matériau Bois), France
pierre.vinchelin@univ-lorraine.fr

Mots clefs : modification chimique du bois ; imprégnation du bois ; préservation du bois ; polyuréthanes sans isocyanate ; chimie verte

Contexte et objectifs

Le bois est un matériau apprécié en construction : biosourcé, au potentiel d'atténuation du changement climatique (séquestration à long terme du CO₂) et ratio résistance/poids élevé (Keplinger et al 2015, Damay et al 2023, Kurkowiak et al 2023). Trois polymères pariétaux le composent : cellulose, hémicelluloses et lignine, riches en hydroxyles (–OH), le rendant hygroscopique et sensible à l'alternance du retrait – gonflement. L'humidité rend également le bois sujet à des attaques d'organismes xylophages (e.g. champignons). Ces phénomènes peuvent mener à terme à une perte de résistance mécanique (Khademibami et Bobadilha 2022).

La préservation classique du bois met en œuvre des produits biocides pour pallier les attaques biologiques. Souvent toxiques pour l'homme et néfastes pour l'environnement, certains sont désormais soumis à des restrictions d'usage par les États-Unis et l'Union Européenne (Khademibami et Bobadilha 2022, Kurkowiak et al 2023). La modification chimique du bois est proposée comme alternative non-biocide. Elle repose sur le greffage de composés chimiques sur les polymères pariétaux, la polymérisation *in situ* ou une combinaison des deux. Elle mène à un matériau plus durable et plus stable dimensionnellement (Keplinger et al 2015, Damay et al 2023, Kurkowiak et al 2023).

Le LERMAB travaille sur la modification chimique du bois, compatible avec certains principes de chimie verte. Des travaux ont déjà été menés sur l'utilisation du glycérol (Dumarçay et al 2015, Chabert et al 2022). Les polyuréthanes (PU) sont très employés comme adhésifs pour le bois. Leur synthèse repose sur l'emploi de diisocyanates toxiques, soumis à de fortes restrictions par la directive REACH. Les NIPUs (Non-Isocyanate Polyurethanes) synthétisés à partir de carbonates cycliques et d'amines, sont une alternative non toxique aux PU classiques et peuvent être biosourcés (Cornille et al 2017). Étant également des polymères souples, les NIPUs synthétisés à partir de polyols biosourcés et d'amines sont investigués pour valoriser des bois locaux faiblement durables et instables dimensionnellement.

Matériel et méthodes

Synthèse organique

Le bicarbonate d'érythritol (BCE) est synthétisé dans un ballon à l'évaporateur rotatif et le carbonate de glycérol (GC) dans un ballon monté sur un bain d'huile, muni d'un réfrigérant. Le carbonate de diméthyle (DMC) est utilisé en excès pour obtenir le BCE, tandis que 3 équivalents suffisent pour le GC (Schéma 1). À la fin des deux synthèses, l'excès de DMC est évaporé sous vide. Le BCE est lavé à l'eau distillée par filtration sous vide au Büchner. Un dicarbamate est synthétisé à partir de GC et d'hexaméthylènediamine (HMDA) dans un ballon placé à l'étuve pendant 1 à 2h, en remuant de temps en temps à la spatule (Schéma 2).

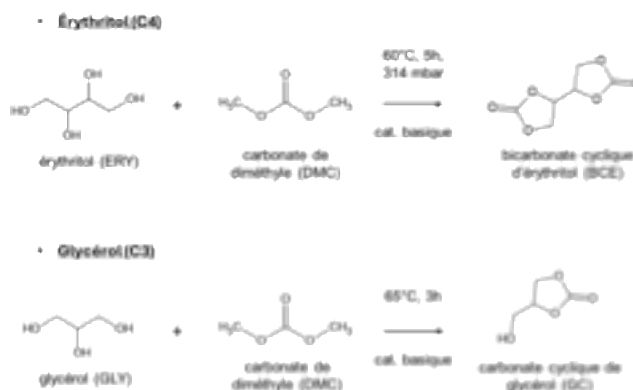


Schéma 1 : voies de synthèse des carbonates cycliques à partir de polyols naturels

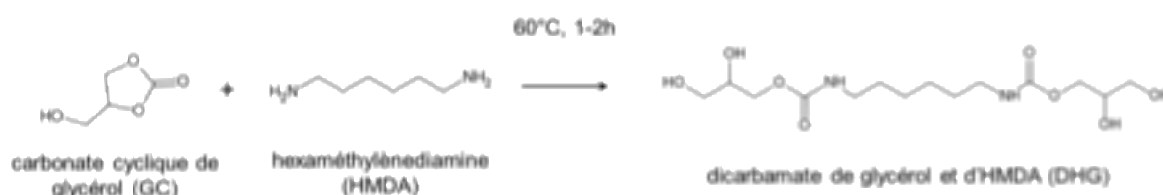


Schéma 2 : voie de synthèse du dicarbonate de glycérol et d'hexaméthylènediamine (DHG)

Essences étudiées, imprégnation et modification du bois

Le bois de hêtre (*Fagus sylvatica* L.), une essence abondante dans le Grand Est, est utilisé. C'est une essence non durable, instable dimensionnellement et facilement imprégnable (Chabert et al 2022). L'aulxier de pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.), non durable, est utilisé à des fins de comparaison feuillus – résineux (AFNOR 2014). Les éprouvettes utilisées sont de dimensions 2,5 x 2,5 x 1,5 cm (Longitudinal x Radial x Tangentiel). La première voie investiguée est l'aminolyse du BCE par l'HMDA (Schéma 3).

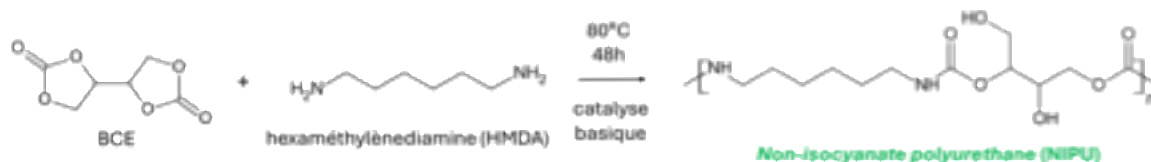


Schéma 3 : voie de synthèse de NIPU par aminolyse de carbonate cyclique

Le BCE, insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques, a été solubilisé avec l'HMDA en rapport équimolaire à 21 % dans le DMF (diméthylformamide), avec 5 % molaire de catalyseur basique. Les éprouvettes anhydres sont placées dans un bécier dans un dessiccateur (relié à une pompe) entre des maillages en plastique et lestées par des billes. Le protocole d'imprégnation est le suivant : 20 min de vide (20 mbar), aspiration de la solution et 40 min de trempage (pression normale). La modification se déroule à l'étuve à 80°C pendant 48h.

Pour la seconde voie, un NIPU hybride est formé dans le bois à l'aide d'une solution aqueuse d'acide citrique (CA) et de DHG à 44 %, en ratio molaire 3 CA : 1 DHG, sans catalyseur (Schéma 4).

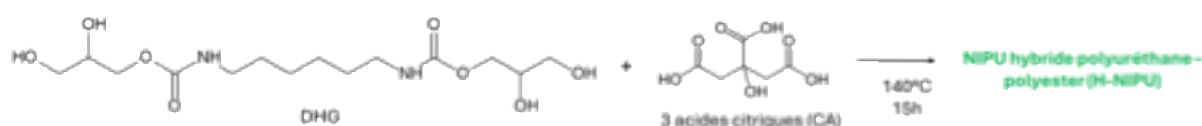


Schéma 4 : voie de synthèse du NIPU hybride

Le matériel pour l'imprégnation est le même mais la procédure est différente : 20 minutes de vide (20 mbar), aspiration de la solution et 20 minutes de trempage (pression normale), 20 minutes de vide (20 mbar) puis 1h de trempage (pression normale). Les éprouvettes sont placées à l'étuve à 140°C pendant 15h après imprégnation. Différents indicateurs de modification chimique sont relevés :

$$\text{Taux d'imprégnation (TI)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100$$

$$\text{Gain de masse (WPG)} = \frac{m_3 - m_1}{m_1} * 100$$

$$\text{Taux de lessivage (LR)} = \frac{m_4 - m_1}{m_1} * 100$$

Avec m_1 = masse initiale éprouvette anhydre ; m_2 = masse éprouvette imprégnée (saturée de solution) ; m_3 = masse anhydre éprouvette après passage à l'étuve ; m_4 = masse anhydre éprouvette après lessivage. Les éprouvettes sont systématiquement traitées en triplicats.

Le lessivage est réalisée à l'eau distillée selon la norme NF X41-568 (AFNOR 2014).

Spectroscopie infrarouge

Les composés obtenus ainsi que les bois modifiés sont caractérisés par moyen infrarouge (MIR) à l'aide d'un spectromètre FTIR (Perkin Elmer Spectrum 2000) de 650 à 4000 cm^{-1} .

Bulking et stabilité dimensionnelle : ASE (Anti-Swelling Efficiency)

Les éprouvettes anhydres sont mesurées au pied à coulisse avant modification, après modification, et après 3 cycles successifs d'immersion dans l'eau distillée : 20 minutes sous vide et 1h de trempage. Les formules utilisées sont les suivantes :

$$\text{Bulking (gonflement)} : \frac{V_2 - V_1}{V_1} * 100$$

$$\text{Coefficient de gonflement (G)} : \frac{V_4 - V_3}{V_3} * 100$$

$$\text{ASE} = \frac{G_1 - G_2}{G_1} * 100$$

avec V_1 = volume anhydre du bois témoin ; V_2 = volume anhydre du bois après modification ; V_3 = volume anhydre de bois après séchage suite à un cycle d'ASE ; V_4 = volume de bois saturé d'eau après un cycle d'ASE ; G_1 = coefficient de gonflement du bois non traité ; G_2 = coefficient de gonflement du bois modifié.

Résultats et discussion

Formation de NIPU par aminolyse

Une bande uréthane à 1690 cm^{-1} est bien observée sur le bois modifié, indiquant la formation in situ du NIPU (Fig. 1). Un *bulking* positif indique qu'un gonflement permanent du bois a été obtenu après modification et que le polymère a pu se former dans les parois cellulaires. Au 3^{ème} cycle d'ASE, une stabilité dimensionnelle de 33,3 % a été obtenu pour le pin, mais le hêtre n'a pas été stabilisé (présence de fentes en vue radiale transversale comme sur les témoins après les trois cycles d'ASE) (Tab. 1, *ns* = non significatif).

Tableau 1 : indicateurs des traitements de modification chimique

| Voies | Essences | TI | WPG | LR | Bulking | ASE |
|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Aminolyse | hêtre | 91,40 ± 5,47 | 29,19 ± 2,48 | 23,71 ± 1,44 | 13,41 ± 0,97 | ns |
| | pin sylvestre | 143,78 ± 3,54 | 42,11 ± 0,92 | 23,80 ± 0,51 | 7,65 ± 0,73 | 33,29 ± 3,22 |
| NIPU hybride | hêtre | 116,01 ± 6,31 | 36,61 ± 0,49 | 2,69 ± 0,49 | 16,23 ± 0,56 | 54,04 ± 5,14 |
| | pin sylvestre | 173,44 ± 9,95 | 39,64 ± 2,17 | 3,23 ± 0,69 | 10,47 ± 0,92 | 60,16 ± 1,90 |

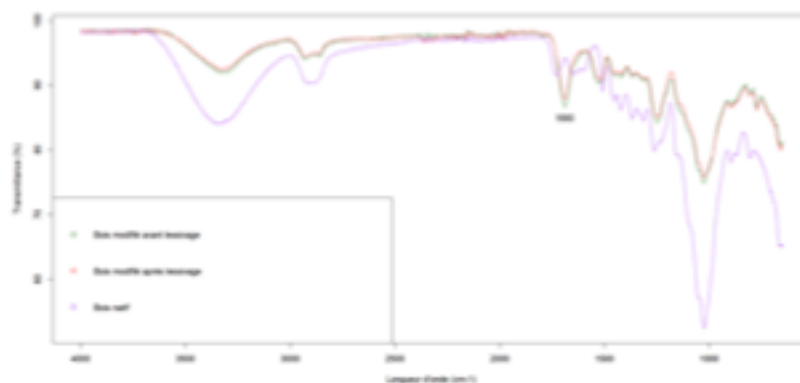


Fig. 1 : spectre IR d'un bois modifié par aminolyse

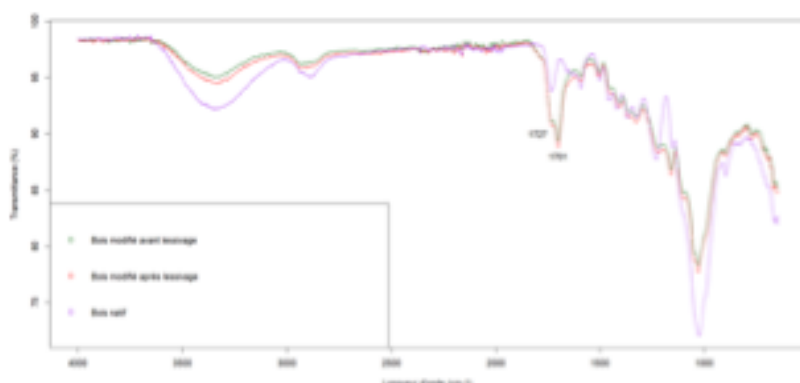


Fig. 2 : spectre IR d'un bois modifié par le NIPU hybride

Formation de NIPU hybride

Une double bande est obtenue sur le bois modifié : une bande uréthane à 1701 cm^{-1} ainsi qu'une bande ester à 1727 cm^{-1} , cette dernière indiquant les liaisons entre l'acide citrique et le dicarbamate mais également entre l'acide citrique et les OH du bois (Fig. 2). Le *bulking* du bois est plus important pour les deux essences pour cette voie. Des ASE satisfaisants, supérieurs à 50 % sont cohérents avec le greffage des OH du bois, diminuant l'affinité de ce dernier pour l'eau (Tab. 1).

Conclusion

Des monomères biosourcés ont été synthétisés à partir de polyols biosourcés : BCE, GC et DHG. Deux voies de modification chimique du bois ont été investiguées. La première, par aminolyse, a permis de former un NIPU *in situ* dans le bois de hêtre et de pin sylvestre, mais dans le DMF, freinant la valorisation du procédé à l'échelle industrielle. Le NIPU hybride polyuréthane – polyester a permis l'emploi d'un monomère en phase aqueuse, et a conféré une bonne stabilité dimensionnelle du bois des deux essences. Des tests de durabilité biologique pour les deux voies sont en cours.

Références

AFNOR (2014) NF X 41-568. Produits de préservation du bois - Méthode de laboratoire pour obtenir des échantillons pour analyse pour mesurer les pertes après délavage à l'eau ou à l'eau de mer synthétique.

Chabert A, Fredon E, Rémond R (2022) Improving the stability of beech wood with polyester treatment based on malic acid, *Holzforschung*, 76(3):268-275.

Cornille A, Auvergne R, Figovsky O, Boutevin B, Caillol S (2017) A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes, *European Polymer Journal*, 87:535-552.

Damay J, Bender T, Munk C, Jousserand M, Creton M, Fredon E, Rémond R, Meausoone PJ, Pfriem A, Gérardin P (2024) Properties improvement of seven hardwood species by combination of thermal and chemical modifications, *European Journal of Wood and Wood Products*, 82(1):93-106.

Dumarçay S, Iaych K, Lemor A, Gérardin P (2015) Investigations on wood treatment by eco-friendly hydroxypolyurethanes, *International Wood Products Journal*, 6(1):31-35.

Keplinger T, Cabane E, Chanana M, Hass P, Merk V, Gierlinger N, Burgert I (2015) A versatile strategy for grafting polymers to wood cell walls, *Acta Biomaterialia*, 11:256-263.

Khademibami L, Bobadilha GS (2022) Recent Developments Studies on Wood Protection Research in Academia: A Review, *Frontiers in Forests and Global Change*, 5:793177.

Kurkowiak K, Emmerich L, Militz H (2023) Biological durability and wood–water interactions of sorbitol and citric acid (SorCA) modified wood, *Journal of Wood Science*, 69(1):34.