

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

VINCHELIN Pierre, GERARDIN Philippe, FREDON Emmanuel

LERMAB (Laboratoire d'Études et de Recherche sur le Matériau Bois), Université de Lorraine, France

pierre.vinchelin@univ-lorraine.fr

Mots clefs : imprégnation du bois ; préservation du bois ; *non-isocyanate polyurethane* ; adhésifs ; finitions ; modification chimique du bois

Contexte et objectifs

Le bois est un matériau d'origine biologique dont l'emploi est courant en structure. Étant hygroscopique, ses interactions avec l'eau sont fortes et peuvent engendrer des variations dimensionnelles ainsi qu'un risque de dégradation par les agents de dégradation du bois et donc à terme des détériorations mécaniques. Dans le but de protéger le bois des attaques biologiques, de nombreux traitements biocides ont été développés et demeurent encore aujourd'hui très utilisés. Le problème majeur avec les traitements biocides classiques est leur toxicité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement (Hill 2006, Rowell 2013). De nouvelles alternatives de traitement ont été mises au point pour pallier la toxicité des traitements de préservation du bois. Ces nouvelles méthodes, qualifiées de « non biocides », sont divisées en deux catégories : le traitement thermique et la modification chimique. Elles visent à éliminer ou masquer les sites de sorption de l'eau du bois (notamment les groupements hydroxyles –OH des hémicelluloses, un des trois polymères pariétaux du bois avec la cellulose et la lignine). Le traitement thermique du bois consiste en une dégradation contrôlée du matériau par chauffage (notamment des hémicelluloses riches en groupements hydroxyles). La modification chimique peut être une imprégnation de composés polymérisant *in situ* dans le bois ou de composés modifiant chimiquement la structure des polymères pariétaux en se greffant aux groupements hydroxyles (Zelinka et al 2022).

Le projet de thèse s'inscrit dans une démarche de développement durable en proposant des solutions biosourcées et innovantes de modification chimique du bois. Actuellement, les bois modifiés constituent encore un marché de niche et seules quelques solutions sont industrialisées (e.g. bois acétylé et furfurylé) (Hill 2006, Rowell 2013). Lorsqu'un traitement de modification chimique est mis en place, le bois est protégé contre les attaques biologiques et devient moins sensible aux variations dimensionnelles mais peut néanmoins devenir plus cassant (Kurkowiak et al 2022). Pour corriger cela, les polymères dénommés *NIPU* (*non-isocyanate polyurethanes*) sont investigués. Ce sont des polymères souples (élastomères), pouvant polymériser à basses températures, n'utilisant pas de monomères toxiques comme les polyuréthanes classiques (i.e. diisocyanates) et étant imprégnables en phase aqueuse, évitant l'utilisation de solvants organiques et de monomères ou catalyseurs acides pouvant altérer le matériau. Le bois utilisé est le hêtre commun (*Fagus sylvatica* L.), une essence facilement imprégnable, faiblement durable et locale, pouvant contribuer à la réduction de l'empreinte carbone en limitant l'utilisation et l'importation d'essences tropicales.

Matériel et méthodes

Synthèse organique

Deux voies ont été étudiées pour synthétiser le polymère de *NIPU* : en une ou deux étapes (Fig. 1). La réaction entre les différents monomères va donner des motifs hydroxyuréthanes, qui polymériseront ensuite entre eux pour former le *NIPU* par polyaddition. Chimiquement parlant, les *NIPU* sont des polyhydroxyuréthanes (polyuréthanes possédant des groupements hydroxyyles).

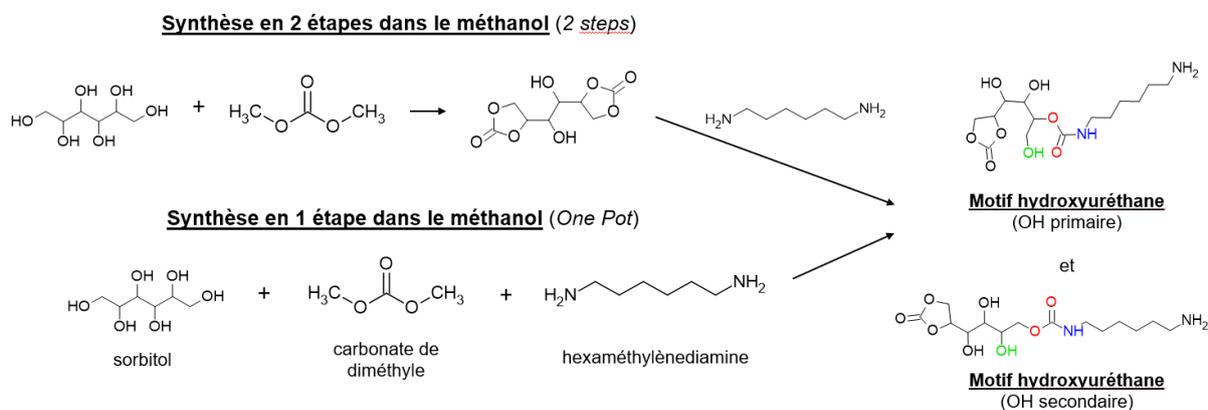


Fig. 1 : voies de synthèse des motifs hydroxyuréthanes

Les réactifs biosourcés et non toxiques sont préférentiellement utilisés dans notre approche. Les essais préliminaires ont été menés avec le sorbitol (polyol), le carbonate de diméthyle et l'hexaméthylènediamine (diamine). Pour s'inscrire dans le cadre du respect des principes de la chimie verte, des conditions de réactions « douces » de pré-polymérisation sont choisies : 50°C pendant 1h, avec ou sans catalyseur (K_2CO_3), méthanol (solvant de réaction). Le produit formé est analysé par spectroscopie dans l'infrarouge moyen (MIR) pour confirmer la formation des groupements hydroxyuréthanes.

Modification du bois

Des petites éprouvettes de dimensions suivantes ont été débitées dans des planches de hêtre selon les trois directions de référence du bois : longitudinale (2,5 cm) ; tangentielle (1,5 cm) et radiale (0,5 cm).

Pour l'imprégnation des *NIPU* synthétisés, les éprouvettes anhydres sont immergées dans une solution aqueuse de *NIPU* à 50% dans des béciers en verre à l'intérieur d'une cloche à vide. Le vide est appliqué pendant 20 min suivi d'un trempage de 1h ou 2h. Les échantillons sont systématiquement traités en triplicats. Différentes conditions sont testées : imprégnation du *NIPU* seul, avec ajout de catalyseurs (PC = carbonate de potassium ou TBD = triazabicyclodécène) ou d'un réticulant (GDE = glycérol diglycidyle éther) dans la solution d'imprégnation. Après l'imprégnation, les éprouvettes sont placées à l'étuve à 80°C pendant 24h, température compatible avec le maintien de l'intégrité du *NIPU*, contrôlé par MIR. Les éprouvettes sont enfin lessivées à l'eau pendant une semaine en s'inspirant de la norme NF EN-84, pour étudier la rétention du produit dans le bois.

Résultats

Le carbonate de sorbitol et le *NIPU* ont bien été synthétisés comme l'atteste leur bande respective à 1773 cm^{-1} (carbonate cyclique) et 1693 cm^{-1} (motif uréthane) (Fig. 2). Le bois de hêtre natif montre une bande carbonyle (C=O) à 1730 cm^{-1} et les bois modifiés avec les *NIPU* une bande uréthane à 1693 cm^{-1} , prouvant que le produit a bien été imprégné (Fig. 3). Des bandes similaires sont retrouvées chez le hêtre modifié par des *NIPU* de structure différente à

base de polyglycérol par Dumarçay et al (2015) : 1780 cm^{-1} pour le carbonate cyclique et 1704 cm^{-1} pour le *NIPU*.

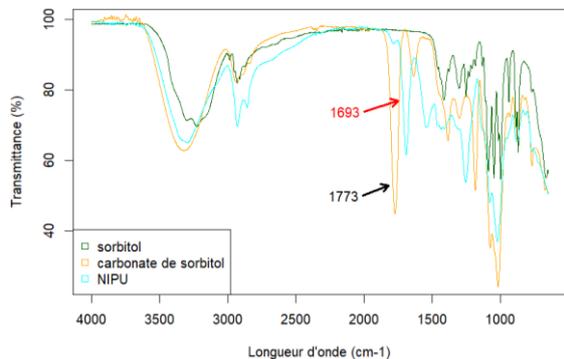


Fig.2 : spectres infrarouges des produits obtenus hors du bois

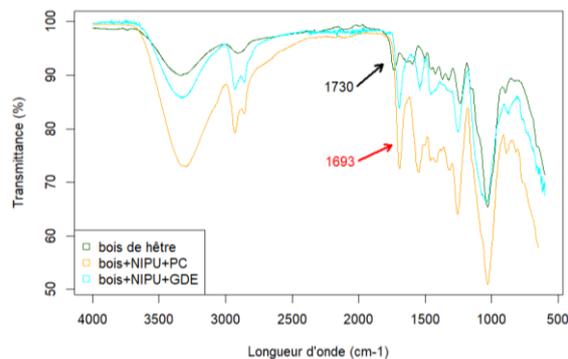
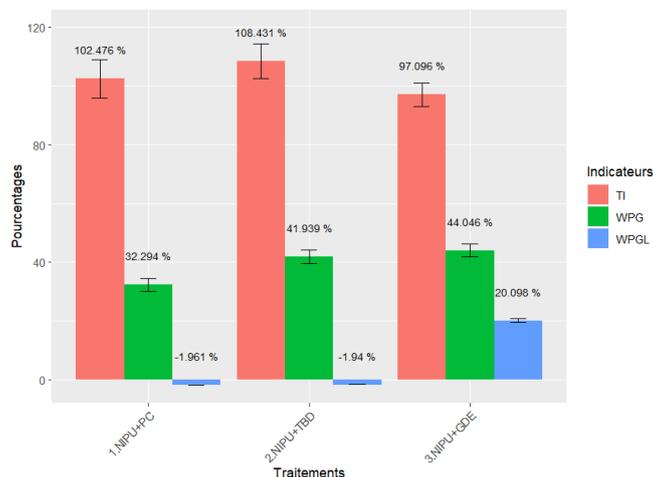


Fig. 3 : spectres infrarouges du bois témoin et des bois traités

Des taux d'imprégnation satisfaisants, proches de 100%, ont été atteints pour chaque traitement, ce qui était attendu avec le bois de hêtre, une essence très imprégnable. Des gains de masse après séchage satisfaisants sont également reportés, jusqu'à 44% avec le traitement NIPU+GDE (Fig. 4). Ces taux sont similaires à ceux obtenus par Chabert et al (2022) pour la même essence avec des polyesters : 117,3% d'imprégnation et 37,8% de gain de masse. Les taux de lessivage sont très élevés pour les traitements NIPU+PC et NIPU+TBD, l'ajout de catalyseur dans la solution d'imprégnation ne semble donc pas permettre une polymérisation supplémentaire du produit dans le bois. Le taux légèrement négatif correspond probablement à la perte de masse des éprouvettes due aux extractibles hydrosolubles, non retirés avant traitement. L'ajout d'un réticulant (GDE), permet de retenir 45,6% du produit dans le bois après un lessivage à l'eau d'une semaine (Fig. 4). Dumarçay et al (2015) ont également obtenus des taux de lessivage assez élevé pour des bois modifiés avec des *NIPU*.



Fi. 4 : Indicateurs de modification chimique des éprouvettes de bois de hêtre (TI = taux d'imprégnation, WPG = gain de masse, WPLG = gain de masse après lessivage) avec différents traitements

Le traitement NIPU+GDE permet d'obtenir un produit gélifiant à température ambiante, pouvant expliquer la rétention de près de la moitié du produit dans le bois. Pour le bois modifié, les parois des vaisseaux sont enduites de produit et les parois des fibres semblent saturées puisque leurs lumens ne sont quasiment plus discernables comme chez le bois témoin (Fig. 5).

Pour la suite des travaux, l'amélioration de la rétention du produit dans le bois sera primordiale et plusieurs approches seront investiguées : jouer sur le solvant d'imprégnation, rajout de réactifs dans la solution d'imprégnation (carbonate et amine notamment) pour favoriser la

polymérisation ou utilisation d'amines plus hydrophobes. Lorsque la rétention de *NIPU* sera jugée satisfaisante, des tests de stabilité dimensionnelle, de résistance à la dégradation biologique et des tests de résistance mécanique seront effectués*. L'objectif final du projet serait d'étudier le transfert du traitement à l'échelle industrielle et l'élargissement à d'autres essences. Enfin, l'aptitude des *NIPU* à entrer dans des formulations d'adhésifs ou de finitions pour le bois est une piste à envisager pendant le projet.

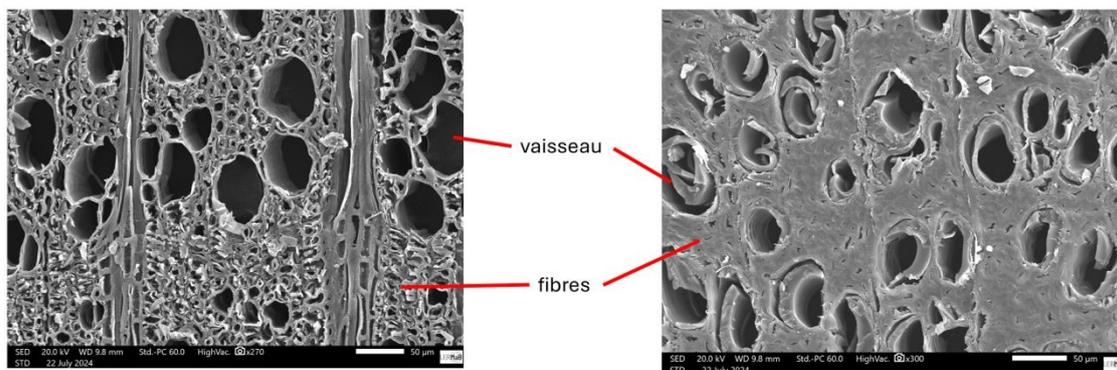


Fig.5 : Observation en coupe transversale des éprouvettes de bois au microscope électronique à balayage: à gauche, bois de hêtre natif (grossissement x270) ; à droite, bois de hêtre modifié avec le traitement NIPU+GDE après une semaine de lessivage (grossissement x300)

*n.b. : des tests préliminaires de résistance à la dégradation biologique ont déjà été réalisés, la présence de *NIPU* dans le bois semble apporter une protection contre les champignons de pourriture, comme l'avaient observé Dumarçay et al (2015).

Références

- Chabert A J, Fredon E, Rémond R (2022) Improving the stability of beech wood with polyester treatment based on malic acid. *Holzforschung*. Vol. 76, no 3, pp. 268-275.
- Dumarçay S, Iaych K, Lemor A, Gérardin P (2015) Investigations on wood treatment by eco-friendly hydroxypolyurethanes. *International Wood Products Journal*. Vol. 6, no 1, pp. 31-35.
- Hill C (2006) *Wood Modification - Chemical, Thermal and Other Processes*. John Wiley & Sons.
- Kurkowiak K, Emmerich L, Militz H (2022) Wood chemical modification based on bio-based polycarboxylic acid and polyols – status quo and future perspectives. *Wood Material Science & Engineering*. Vol. 17, no 6, pp. 1040-1054.
- Rowell RM (2013) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press Taylor & Francis Group.
- Zelinka SL, Altgen M, Emmerich L, Guigo N, Keplinger T, Kymäläinen M, Thybring EE, Thygesen L G (2022) Review of Wood Modification and Wood Functionalization Technologies. *Forests*. Vol. 13, no 7, p. 1004.