

Formulation et caractérisation de résines phénoliques biosourcées et fonctionnalisées en vue de la production de revêtement et de matériaux poreux

SENHAJI Youness, CHARRIER - EL BOUHTOURY Fatima

IPREM – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E25 UPPA, CNRS, IPREM, Mont de Marsan, France
youness.senhaji@univ-pau.fr

Mots clés : pin maritime, lignine, subérine, revêtement, fonctionnalisation.

Contexte et objectifs

En raison de contraintes environnementales strictes, il existe une tendance croissante à promouvoir l'utilisation de résines phénoliques biosourcées au niveau industriel et donc à substituer les matières premières toxiques et non renouvelables que sont le phénol et le formaldéhyde par d'autres composés chimiques, d'origine naturelle, renouvelables et plus respectueux de l'environnement tel que la lignine. Cependant, même si ce résidu de l'industrie papetière représente une alternative de substitution du phénol, sa valorisation est relativement difficile. Cette difficulté est principalement due à sa structure complexe et variable, selon l'origine et le procédé d'extraction, ainsi qu'à la difficulté de surmonter plusieurs inconvénients tels que la forte polydispersité, la faible réactivité et la forte teneur en impuretés des échantillons de lignine obtenus. Ainsi, l'extraction, la purification, la caractérisation de la lignine dans le but d'uniformiser ses propriétés constitue un défi à relever.

Dans ce contexte l'objectif des travaux menés, est l'amélioration et l'optimisation d'une résine phénolique biosourcée, à base de lignine, en vue de l'utiliser en tant que revêtement pour la protection du bois contre l'humidité, l'augmentation de sa résistance au feu et de sa durabilité biologique. Il est donc important d'utiliser une lignine aux caractéristiques maîtrisées et ayant une réactivité intéressante.

Diverses techniques peuvent aider à surmonter les limitations d'utilisation de la lignine. Premièrement, la dépolymérisation peut faciliter sa fragmentation en composés plus réactifs et homogènes. Ainsi, cette technique peut permettre d'utiliser plus facilement ces composés dans le processus de synthèse. Deuxièmement, la fonctionnalisation chimique, en lui incorporant des groupes réactifs additionnels pour améliorer sa réactivité. Enfin, le couplage avec d'autres polymères, par greffage ou mélange, peut enrichir ses propriétés mécaniques et thermiques, ce qui rend cette substance plus appropriée pour l'utilisation dans l'industrie, y compris dans celle des produits de traitement du bois.

Comme point de départ, nous avons choisi de suivre deux démarches, pour améliorer les propriétés de la lignine. La première est la fonctionnalisation de la lignine pour la rendre plus réactive chimiquement. Les composés choisis pour ce faire sont à base de silicium et ils sont également susceptibles d'améliorer sa résistance au feu, puisqu'ils sont connus pour leur résistance au feu. La seconde consiste à réaliser le couplage de la lignine avec d'autres polymères apolaires, tels que la subérine, en visant le fait que la résine finale puisse apporter une résistance à l'humidité au bois qui sera traité.

Matériel et méthodes

Fonctionnalisation de la lignine Kraft

Nous avons utilisé de la lignine Kraft, fournie par l'entreprise UPM biochemicals (UPM Biopiva™), que nous avons fonctionnalisée en nous servant et testant trois types de composés à base de silicium (Fig. 1) :

- 3-aminopropyl (triéthoxysilane) (APTÉS)
- Tetraéthyl orthosilicate (TEOS)
- 1-hexaméthylsiloxane (1-HMDS)

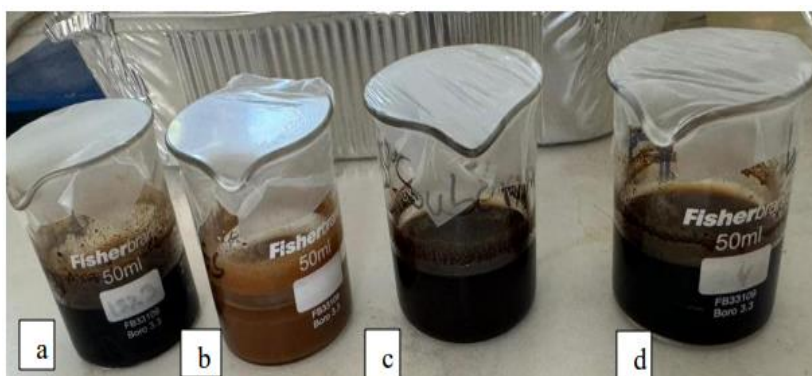


Fig. 1: Image représentative de lignine fonctionnalisée (silanisée) :
(a) lignine seule ; (b) lignine-APTÉS ; (c) lignine-TEOS ; (d) lignine-1-HMDS

Ces additifs inorganiques vont permettre d'apporter une résistance au feu à la résine (de Hoyos Martinez et al 2021).

Extraction de subérine à partir de liège

L'extraction de la subérine a été réalisée selon le protocole de Ferreira et al (2013), Fig. 2.

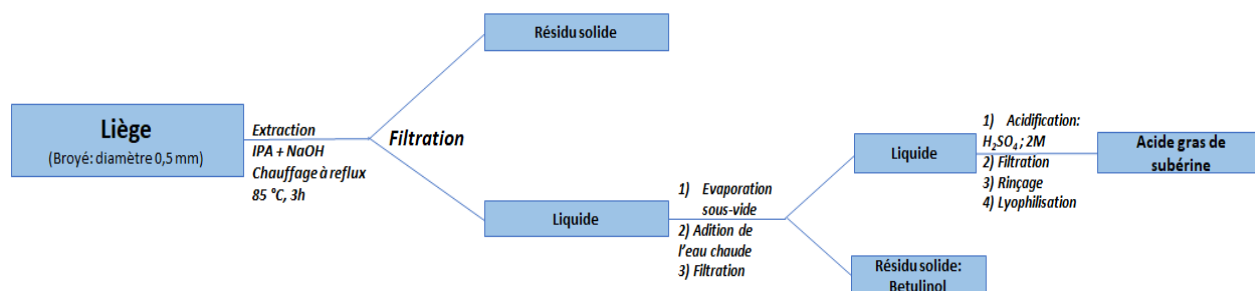


Fig. 2: Protocole d'extraction de subérine à partir de liège

N.B : Le liège que nous avons utilisé a été fourni par l'entreprise Agglo Lux (*liège de Landes*)

Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

Le suivi des modifications a été effectué au moyen de la spectrométrie infrarouge, réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge Jasco FT/IR-4700. Les mesures ont été effectuées en mode absorbance avec 64 balayages et une résolution de 4 cm^{-1} de 4000 à 400 cm^{-1} . Cette modification peut être prouvée par l'apparition dans le spectre infrarouge de nouvelles bandes caractéristiques des liaisons entre l'agent modifiant et la lignine. Cette technique a également été utilisée pour aider à caractériser les extraits de subérine.

Formulation de la résine à base de la lignine fonctionnalisée et la subérine

Différentes formulations de résines ont été élaborées et le Tab. 1 indique la composition de ces dernières.

Tab. 1 : Composition chimique des quatre résines

Résine	Lignine	Subérine	APTES	TEOS	HMDSO
1	+	+			
2	+	+	+		
3	+	+		+	
4	+	+			+

Résultats et discussions

Résultats d'analyse infrarouge

Les résultats de la Fig. 4 représentent l'analyse IR de la lignine kraft fournie par UPM biochemicals. Sur le graphe A on observe un large pic vers 3300 cm^{-1} , ce pic représente la vibration de groupe hydroxyle (OH), un autre pic à 2900 cm^{-1} correspond à la vibration de liaison C-H, le pic à 1700 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle (C=O). Les autres graphes représentent l'analyse IR de lignine kraft silanisée par l'APTES, TEOS et HMDSO (graphes B, C et D successivement). D'après ces graphes, on peut voir clairement que l'intensité du pic correspond au groupe hydroxyle est diminué, cette diminution est peut-être expliquée par la réaction de groupe OH de lignine avec le groupe silane, l'intensité du pic qui correspond à la vibration de liaison C-H est augmentée en raison de l'introduction de nouvelle liaison C-H, ces changements d'intensité confirment la réussite de silanisation de la lignine.

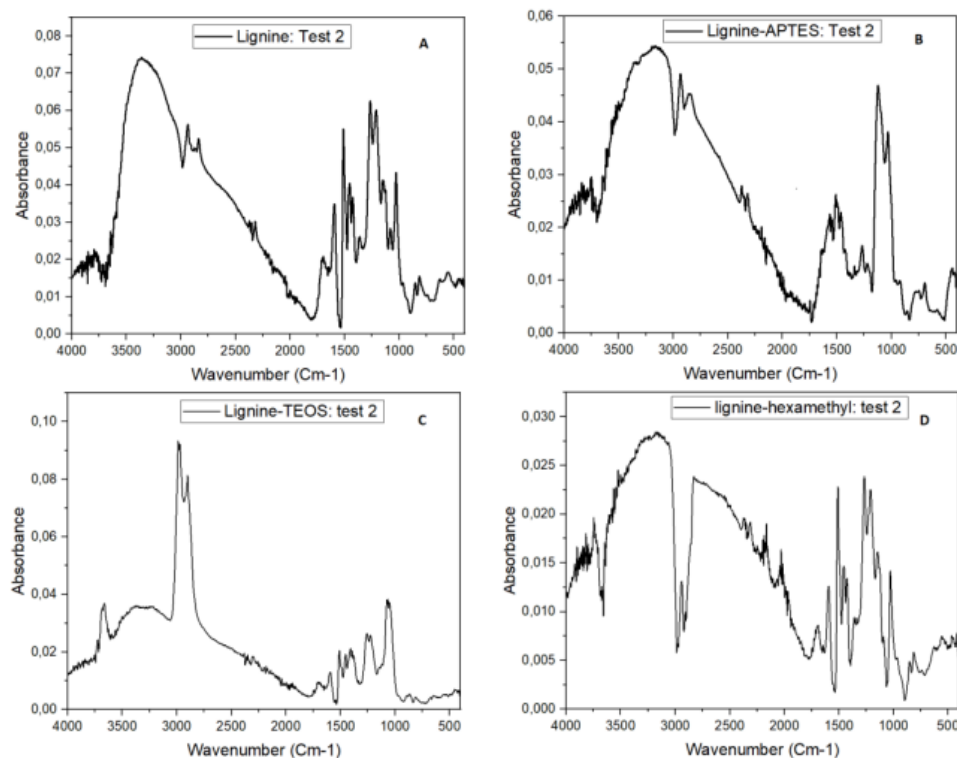


Fig. 4 : Résultat d'analyse infrarouge.

A- lignin seul, B- lignine + APTES, C- lignine + TEOS, D- lignine + HMDSO

Caractérisation de la subérine

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) des acides gras de la subérine permet d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans la structure moléculaire de ces composés. D'après le graphe (Fig. 3) les pics caractéristiques sont :

- La bande autour de 3300 cm^{-1} indiquant la présence de groupes hydroxyles, souvent en liaison hydrogène.
- Les deux bandes fortes près de 2918 et 2850 cm^{-1} sont typiques des élongations C-H des méthylènes (CH_2) dans les chaînes aliphatiques longues.
- Une bande distincte près de 1735 cm^{-1} est indicative des liaisons ester C=O, ce qui est cohérent avec les esters formés dans la structure polymérique de la subérine.
- Une bande autour de 1460 cm^{-1} , est due à la déformation de la liaison C-H dans les groupes méthylène et méthyle.

Ce résultat est conforme à celui obtenu par plusieurs travaux dont celui de Kumar et al. (2022).

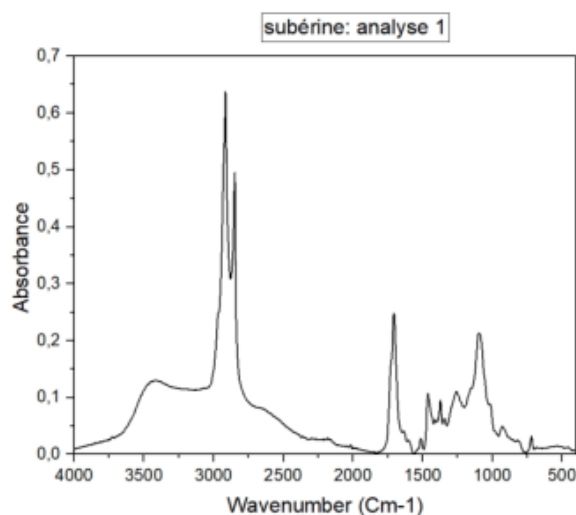


Fig. 5 : Analyse IR du produit extrait à partir de liège

Conclusion et perspectives

Ce travail a permis d'obtenir une lignine fonctionnalisée, de réaliser une extraction réussie de la subérine et d'élaborer des résines. Ces dernières ont été appliquées sur le bois en utilisant la technique du deep-coating et les tests de résistances sont en cours et font partie des travaux futurs à mener (Fig. 6).

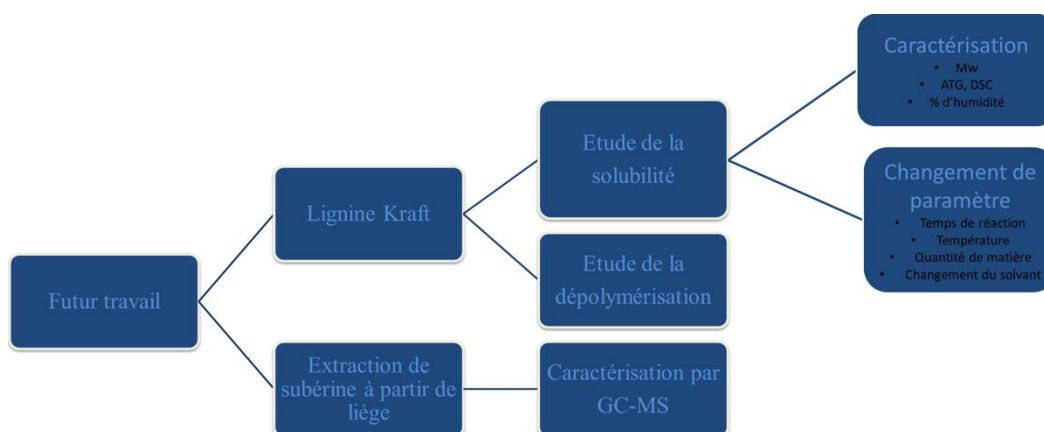


Fig. 6 : Plan du prochain travail

Remerciements

Les auteurs remercient le soutien financier du Conseil départemental des Landes (CD40).

Références

De Hoyos-Martínez PL, Issaoui H, Herrera R, Labidi J, Charrier-El Bouhtoury F (2021) Wood Fireproofing Coatings Based on Biobased Phenolic Resins, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (4), 1729–1740.

Ferreiraa R, Garciaa H, Andreia F, Carmen F, Armando.S, Luís Pa, Silva P.C(2013) Isolation of suberin from birch outer bark and cork using ionic liquids: A new source of macromonomers, *Industrial Crops & Products*, 44: 520-527.

Anuj K, Risto K, Veikko M, Erkki V (2022) Suberin Fatty Acid Hydrolysates from Outer Birch Bark for Hydrophobic Coating on Aspen Wood Surface, *polymers*, 14 (4): 832.