



NOTE DE RECHERCHE

MARS 2016 • V.3, N°3.

MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA LIGNINE EN VUE DE L'INTÉGRER COMME POLYOL À DES MOUSSES DE POLYURÉTHANES

Résumé : Afin d'accroître la part de lignine qu'il est possible d'introduire dans des polyuréthanes biosourcés, la quantité de fonctions hydroxyles, et en particulier celle des aliphatiques, doit être augmentée. Dans cette étude, la réaction du glycidol sur la lignine et ses conséquences sur les fonctions hydroxyles (OH) ont été étudiées. Les lignines modifiées ont été caractérisées par spectroscopie Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{31}P , nous permettant ainsi de quantifier avec précision les fonctions OH aliphatiques et phénoliques. Pour une réaction de 30 g de lignine avec 1 g de soude en respectant un ratio molaire OH lignine/glycidol de 1/0,3, il a été conclu qu'il était possible d'obtenir des concentrations en alcools aliphatiques et phénoliques de 4,05 mmole/g et 2,63 mmole/g de lignine. Ceci représente un gain de 163 % en aliphatiques et une perte de 29 % en phénoliques par rapport à la lignine non modifiée.

Applications potentielles et retombées industrielles : Les polyuréthanes sont les polymères synthétiques les plus vendus au monde. Incorporer la lignine dans leurs formulations est un moyen de diminuer la part de ressources fossiles employées et ainsi de les rendre plus écologiques. À côté de cela, l'industrie des pâtes et papier mondiale, et particulièrement celle du Québec, subit une crise sans précédent depuis l'avènement du numérique, poussant de nombreuses industries à fermer leurs portes. La valorisation de la lignine, traitée jusqu'à présent comme un déchet, est donc un des moyens de relancer ce marché qui fit l'histoire du Québec.

INTRODUCTION

La lignine est un des matériaux renouvelables les plus abondants sur Terre après la cellulose. Elle est un sous-produit de l'industrie des pâtes et papiers et est généralement brûlée pour alimenter en énergie le procédé de fabrication de la pâte à papier. Structurellement parlant, la lignine est un polyol naturel (polyphénol). Or, l'industrie des polyuréthanes combine des polyisocyanates avec des polyols pour former ces polymères. Il est donc théoriquement possible de remplacer les polyols pétrochimiques par des polyols d'origines naturelles comme la lignine.

En tant que polyol naturel, celle-ci peut déjà être introduite dans des mousses de polyuréthane à hauteur de 20 % maximum sans modification chimique. Au-delà, la mousse perd son uniformité et devient dure et fragile, faisant ainsi chuter sa résistance mécanique et les capacités isolantes qui en découlent. L'objectif de cette étude est donc de réaliser des modifications chimiques de la lignine afin d'augmenter sa compatibilité avec la matrice polyuréthane. Étant donné que seules les fonctions hydroxyles (OH) réagissent dans la synthèse du polyuréthane, nous souhaitons augmenter la part de celle-ci. Cependant, il existe deux types de fonctions OH : les aliphatiques et les phénoliques. Du fait de l'encombrement des OH phénoliques dans la structure aromatique complexe de la lignine, ceux-ci possèdent une disponibilité réduite. Les OH aliphatiques quant à eux, sont plus disponibles et donc plus réactifs. C'est pourquoi nous souhaitons augmenter la part de ceux-ci.

Dans la littérature scientifique, une méthode a déjà fait ses preuves, il s'agit de l'oxypropylation¹. La méthode que nous avons mise au point est directement inspirée de celle-ci et de l'époxydation par l'épichlorhydrine².

I. MATÉRIEL ET MÉTHODE

- La lignine, dénommée *LowAsh*, utilisée dans cette étude est une lignine de pâte Kraft de résineux précipitée par le procédé LignoBoost dans une usine du nord-est du Canada.
- La modification consiste à greffer le glycidol sur les fonctions OH libres de la lignine afin de faire apparaître de nouveau OH aliphatiques comme le montre la Figure 1. Pour ce faire, la modification a été traitée sous la forme d'un plan d'expérience (PExp-GCD) pour optimiser les conditions de réactions. L'influence des concentrations en lignine et en soude ont ainsi été étudiées respectivement entre 2,40 et 30,00 g et entre 0,10 et 1,00 g, sous la forme d'une série de 18 essais. La masse totale du mélange (100 g), le ratio molaire OH lignine/glycidol (1/0,3), la température et le temps de réaction sont quant à eux restés constants.

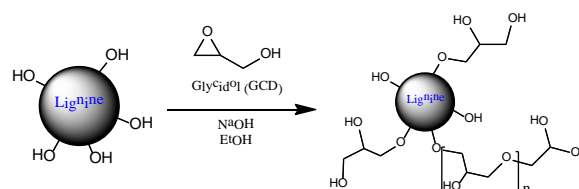


Figure 1. Schémas de réaction du glycidol sur la lignine.

- La lignine *LowAsh* a été mise à réagir dans un mélange éthanol/eau/soude durant 30 min. Le glycidol a ensuite été ajouté au milieu réactionnel puis la réaction a été menée durant 3 h à 70 °C sous agitation magnétique. À la fin de la réaction, le milieu a été refroidi dans un bain de glace avant d'être filtré sur Büchner puis lavé à l'éthanol glacé. La lignine a ensuite été lavée à l'éther pour faciliter le séchage puis séchée à l'étuve à 85 °C.

- La spectroscopie RMN du ^{31}P est une analyse quantitative qui nous permet de quantifier les différents types d'hydroxyles des lignines³. Elle a été réalisée sur un Bruker AVANCE III 400 équipé d'une sonde CPBBO de 5 mm. La position des pics a été référencée par rapport à un étalon interne, dans un mélange de solvant pyridine / CDCl_3 . Les fonctions OH ont été phosphorylées par le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane pour les rendre visibles en RMN du ^{31}P .

II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

- L'analyse RMN du ^{31}P de la lignine non modifiée *LowAsh* révèle que son taux de fonctions OH totaux s'élève à 5,22 mmole/g de lignine. Ceux-ci sont divisés entre les OH aliphatiques et phénoliques, soit respectivement 1,54 et 3,68 mmole/g.

- Sur la Figure 2, il est possible de constater l'apparition de nouveau OH aliphatiques sur les lignines modifiées par le glycidol, ainsi que la diminution des phénoliques, confirmant la réalisation de la réaction.

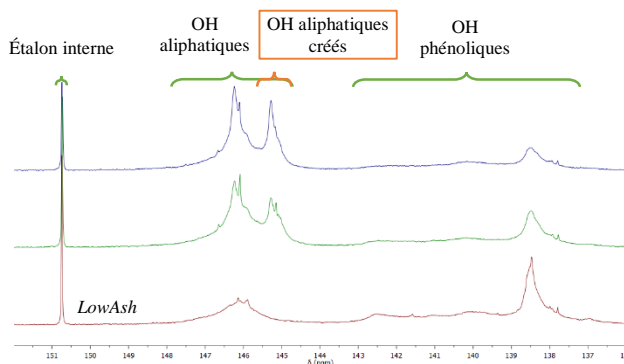


Figure 2. Spectres RMN du ^{31}P obtenus pour la lignine *LowAsh* non modifiée (en rouge) et après deux modifications par le glycidol aux concentrations lignine/NaOH de 17,50 g/1,00 g (en vert) et 8,66 g/0,87 g (en violet).

- Dans tous les essais, un gain en OH aliphatiques a pu être enregistré et ce, jusqu'à 136 % pour l'essai 12, comme le montre la Figure 3.

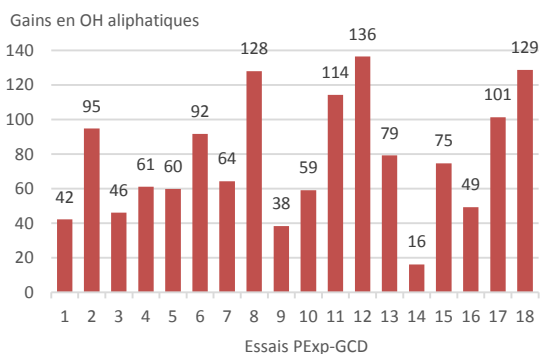


Figure 3. Gains en OH aliphatiques après réaction avec le glycidol.

- L'exploitation de ces résultats sous forme d'un plan d'expérience de type composite centré nous a permis de constater qu'une augmentation de la concentration en lignine favorise une augmentation des OH aliphatiques et phénoliques, mais induit une diminution du rendement massique de la réaction (Figure 4). En revanche, une augmentation de NaOH favorise les OH aliphatiques et le rendement massique, mais diminue les OH phénoliques.

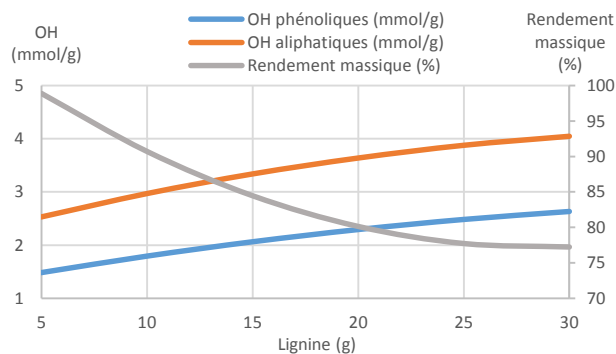


Figure 4. Variations des OH aliphatiques, phénoliques et du rendement en fonction du dosage de lignine pour 1 g de NaOH.

- De plus, l'analyse du plan d'expérience nous permet de déduire qu'il est possible d'obtenir aux conditions maximales de dosages, soit 30 g de lignine et 1 g de NaOH, un rendement massique de 77,2 % pour des concentrations en alcools aliphatiques et phénoliques de 4,05 mmole/g et 2,63 mmole/g. Ceci représente une augmentation de 163 % en aliphatiques pour une perte de 29 % en phénoliques.

III. CONCLUSIONS

- La caractérisation par RMN du ^{31}P démontre la bonne conduite de la réaction par l'apparition de nouveau OH aliphatiques et la diminution des OH phénoliques.
- Les résultats démontrent qu'une augmentation en lignine et en NaOH favorise la formation de fonctions OH aliphatiques.
- Par réaction de 30 g de lignine avec 1 g de soude et en respectant un ratio molaire OH lignine/glycidol de 1/0,3, il est possible d'obtenir une augmentation en OH aliphatiques de 163 %.

¹ Y. Li et A. J. Ragauskas (2012). Kraft Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam. *J. Wood Chem. Technol.* 32 (3) : 210-224.

² T. Malutan, R. Nicu, et V. I. Popa. Lignin modification by epoxidation (2008). *BioResources* 3 (4) : 1371-1376.

³ A. Granata et D. S. Argyropoulos. 2-Chloro-4, 4, 5, 5-tetraméthyl-1, 3, 2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins (1995). *J. Agric. Food Chem.* 43 (6) : 1538-1544.

Auteurs : Alexandre Fournier M.Sc., Rachida Zerrouki Ph.D. et Daniel Montplaisir Ph.D.

Pour plus d'informations : Daniel Montplaisir, professeur titulaire
Daniel.Montplaisir@uqtr.ca ; (819) 376-5011, poste 4506

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières

www.uqtr.ca/CRML

www.materiauxrenouvelables.ca