

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DÉVELOPPEMENT D'ADHÉSIFS SENSIBLES À LA PRESSION  
À BASE DE LIGNINES ORGANOSOLV

MÉMOIRE PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA  
MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR  
JEANNE GENDRON

OCTOBRE 2022

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## Résumé

Le développement des adhésifs de sources renouvelables tels que les adhésifs à base de composantes du bois est une alternative intéressante aux adhésifs d'origine fossile. Ces adhésifs renouvelables sont également biodégradables et respectueux de l'environnement. Les lignines sont les candidates renouvelables les plus susceptibles de remplacer les molécules aromatiques issues du pétrole. Elles présentent aussi une grande variété de groupements hydroxyles (OH), de liaisons C-H et C=C aliphatiques et aromatiques offrant un grand potentiel d'utilisation dans les adhésifs comme ceux sensibles à la pression (PSA). Les PSA, dont le marché mondial est en forte croissance, sont la classe d'adhésifs la plus commune dans les produits de consommation. On les retrouve notamment dans les rubans adhésifs, les étiquettes et les notes autocollantes.

Dans ce projet de recherche, nous nous sommes intéressés à l'influence des caractéristiques de la lignine sur la formulation aqueuse d'adhésifs sensibles à la pression (PSA) à base de polycarboxylate de polyéther (PCE). Le PCE, polymère peu étudié dans la littérature sur les adhésifs, possède une faible écotoxicité et peut former des liaisons hydrogène avec les groupements OH de la lignine. Le mélange lignine-PCE présente plusieurs propriétés similaires à celles d'un PSA commercial fortement utilisé, soit le Post-it®. Notre travail étudie la caractérisation et l'incorporation de différents types de lignine (trois lignines organosolv issues de différents procédés et une lignine Kraft commerciale) dans une formulation de PSA optimisée par deux plans expérimentaux. Les caractéristiques de la lignine peuvent affecter les propriétés du PSA. Nous avons constaté que les lignines présentant des teneurs élevées en OH et des faibles masses moléculaires offrent de meilleures performances comme PSA. Ce travail a permis d'utiliser des méthodes connues de caractérisation des adhésifs telles que la distance parcourue par la bille et la résistance au cisaillement, mais aussi d'en développer comme celle mesurant les pertes au décollage de notes adhésives et une autre pour la stabilité de collage.

Ce projet de recherche s'inscrit dans une optique de développement de biomatériaux valorisant des coproduits de la fabrication de la pâte à papier. Nous avons été en mesure de réaliser une formulation de PSA à base de lignine organosolv pouvant être utilisée dans les notes adhésives. Les résultats de cette recherche ont permis l'écriture de deux articles scientifiques qui ont été soumis et acceptés pour la publication. Ces derniers ont été joints au mémoire présenté.

## Mots-clés

Lignine, Organosolv, Polycarboxylate de polyéther, Adhésifs sensibles à la pression, Note adhésive, Pertes au décollage

## Remerciements

Mon plus grand remerciement va à ma sœur jumelle, ma meilleure amie et ma collègue Claire. Sans elle, ma vie ne serait pas aussi belle et je n'aurais jamais eu la motivation et le courage de me rendre où je suis aujourd'hui. Nous nous sommes toujours dit qu'être jumelles, c'est une chance que la vie nous a donnée et qu'il faut en profiter chaque jour. J'aimerais également remercier ma grande famille qui m'a toujours encouragée. Papa, maman, J-F, Philippe et Claire, nous formons toute une équipe! Un merci tout particulier à Laurent Thibault. Il a pris de son temps pour m'aider et me conseiller. J'aimerais également remercier mon directeur de recherche Daniel Montplaisir qui a cru en moi et qui m'a permis de me perfectionner dans le domaine des biomatériaux. Malgré tous les problèmes qui sont arrivés au cours de cette maîtrise, vous m'avez appuyée. Votre femme Amel Hadj Bouazza et votre fils Noah ont également été là tout au long de ma maîtrise. Merci également à mon codirecteur Charles Bruel qui m'a beaucoup aidée dans mes analyses, mes rédactions et qui m'a fourni de belles lignines Organosolv. Un merci tout particulier à Yacine Boumghar, au personnel du CÉPROCQ et aux techniciens de l'UQTR qui m'ont apporté leur aide.

La maîtrise m'a permis d'approfondir mes connaissances et le sens du mot *recherche*, mais aussi de développer un beau lien d'amitié avec ma collègue de recherche et chère amie Imene. Cette femme est extraordinaire. Nous avons éprouvé beaucoup de plaisir même quand les moments étaient plus difficiles. Je remercie Wendy pour tous les conseils donnés et pour avoir été une oreille attentive à chaque moment. Je remercie également mon amie Janye pour son soutien et son amitié qui traverse le temps. J'aimerais témoigner mon amour et dédier ce mémoire à ma grand-maman Dodo et à ma chienne Bella qui sont toujours là avec moi, même si ce n'est plus physiquement. Nous avons commencé l'aventure ensemble et nous la terminerons ensemble.

Pour terminer, chers lecteurs, j'espère que vous aimerez cette recherche et que cela vous inspirera. Bonne lecture!

# Table des matières

Résumé.....	ii
Mots-clés .....	iii
Remerciements .....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux .....	ix
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes .....	x
Introduction .....	1
Objectifs du projet .....	3
CHAPITRE 1 : Revue bibliographique.....	4
1.1 Les composantes principales du bois.....	4
1.1.1 La cellulose.....	4
1.1.2 Les hémicelluloses.....	5
1.1.3 Les lignines.....	6
1.1.3.1 Structure de la lignine.....	7
1.1.3.2 Liaisons de la lignine.....	8
1.2 Méthodes d'extraction de la lignine .....	9
1.2.1 Procédé Kraft.....	10
1.2.2 Procédé organosolv .....	11
1.2.3 Procédés soda et sulfite .....	15
1.2.4 Comparaison des divers types de lignine .....	15
1.3 Solubilité de la lignine.....	18
1.4 Application des lignines .....	18
1.5 Les adhésifs .....	19
1.5.1 Historique .....	19
1.5.2 Généralités.....	20
1.5.3 Adhésifs sensibles à la pression (PSA).....	23
1.5.4 Évaluation des PSA .....	25
1.5.5 Les PSA de notes adhésives .....	28
1.5.6 Composition des adhésifs .....	29
1.5.6.1 Résine primaire ou matrice polymère.....	29
1.5.6.2 Résine biosourcée.....	32

1.5.6.3 Solvants .....	34
1.5.6.4 Renforts .....	34
1.5.6.5 Autres additifs .....	36
1.5.7 La lignine dans les adhésifs .....	37
CHAPITRE 2 : Matériels et méthodes .....	40
2.1 Matériel et procédés d'extraction des lignines .....	40
2.2 Méthodes de caractérisation structurale des lignines .....	41
2.2.1 Composition et pureté des lignines.....	41
2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	43
2.2.3 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup> C.....	43
2.2.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du <sup>31</sup> P .....	43
2.2.5 Chromatographie par perméation gel (GPC).....	44
2.2.6 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) .....	44
2.2.7 Solubilité dans divers solvants .....	45
2.3 Caractérisation thermique des lignines.....	45
2.3.1 Analyses thermogravimétriques (TGA) .....	45
2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	46
2.4 Plans d'expérience.....	46
2.5 Synthèse des PSA à base de lignines.....	46
2.5.1 Préparation optimisée des essais de PCE/H <sub>2</sub> O/Lignine pour la comparaison des diverses lignines .....	46
2.5.2 Synthèse des PSA à base de résines (RES) et de PCE .....	46
2.5.3 Analyses physico-chimiques des adhésifs.....	47
CHAPITRE 3 : Résultats et discussions.....	48
3.1 Tests préliminaires pour la préparation des adhésifs.....	48
3.2 Résultats et discussion sur la formulation de PSA pour les notes adhésives à base de lignine organosolv .....	58
3.3 Résultats de l'ajout de résines de pin aux PSA .....	61
CHAPITRE 4 : <i>Preparation and optimisation of a lignin-based pressure sensitive adhesive (Article A)</i> .....	67
4.1 Avant-propos.....	67
4.2 Résumé .....	68
4.3 Article.....	69
4.4 Liens entre les deux articles présentés (A et B).....	89

CHAPITRE 5 : Article <i>Characterization of different types of lignin and their potential use in green adhesive (Article B)</i> .....	90
5.1 Avant-propos.....	90
5.2 Résumé.....	91
5.3 Article.....	92
5.4 Information supplémentaire (Article B).....	119
Conclusions et perspectives.....	122
Bibliographie.....	125
Annexes.....	135
A1 Données de la caractérisation des lignines.....	135
A1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du <sup>31</sup> P.....	135
A1.2 Test de solubilité.....	137
A1.3 Chromatographie par perméation gel (GPC).....	138
A1.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	141
A2 Préparation des adhésifs.....	142
A3 Caractérisation des adhésifs.....	146
A3.1 Données du test de la distance parcourue par la bille.....	146
A3.2 Données du test de pertes au décollage.....	159
A3.3 Données du test de stabilité de collage.....	173
A3.4 Données du test de résistance au cisaillement.....	174
A4 Graphical Abstract Article A.....	175
A5 Graphical Abstract Article B ( <i>Industrial Crops and Products</i> ).....	175

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> Résumé schématique des objectifs du projet de recherche .....	3
<b>Figure 2</b> Source et configuration de la cellulose (adaptée de Piras et al. <sup>39</sup> ).....	5
<b>Figure 3</b> Structure moléculaire de la cellulose, ses liaisons hydrogène et sa liaison $\beta$ -1,4-glucosidique reliant deux unités pyranose (adaptée de Poletto et al. <sup>40</sup> ).....	5
<b>Figure 4</b> Répartition des composantes principales de la paroi secondaire des végétaux <sup>42</sup> .....	6
<b>Figure 5</b> Représentations des monolignols et des unités aromatiques de la lignine (adaptée de Ganewatta et al. <sup>43</sup> ) .....	7
<b>Figure 6</b> Représentation d'une structure de la lignine et de ses liaisons <sup>44,46</sup> .....	9
<b>Figure 7</b> Procédé de mise en pâte Kraft.....	11
<b>Figure 8</b> Procédé de mise en pâte organosolv .....	14
<b>Figure 9</b> Composantes de l'adhésion (adaptée de Silva et al. <sup>72</sup> ).....	21
<b>Figure 10</b> L'adhésion et la cohésion selon des exemples de rupture (adaptée de Silva et al. <sup>72</sup> ) .....	22
<b>Figure 11</b> Différences physiques (rigidité à gauche et répartition des contraintes à droite) entre joints rivetés et joints collés (adaptée de Silva et al. <sup>72</sup> ) .....	22
<b>Figure 12</b> Principe d'adhésivité d'un PSA .....	24
<b>Figure 13</b> Avantages des PSA .....	24
<b>Figure 14</b> Schéma du montage pour mesurer le pouvoir adhésif selon ASTM D3121 (adaptée de Gendron et al. <sup>86</sup> ) .....	26
<b>Figure 15</b> Échelle de la distance parcourue par la bille et les types de PSA reliés.....	27
<b>Figure 16</b> Test de pelage à 180° et 90° <sup>87</sup> .....	27
<b>Figure 17</b> Classification des types de PSA commerciaux selon leur force de pelage .....	27
<b>Figure 18</b> Test de résistance au cisaillement d'un ruban de PSA selon PSTC-107.....	28
<b>Figure 19</b> Représentation moléculaire du PCE <sup>11</sup> .....	32
<b>Figure 20</b> Comparaison entre l'acide abiétique (un acide résinique) et le PCE.....	33
<b>Figure 21</b> Principaux acides résiniques (encadré rouge : acide abiétique, encadré bleu : acide pimarane) <sup>97</sup> .....	34
<b>Figure 22</b> Représentation schématique d'un test de force de cisaillement : (A) Sans renforts et (B) Avec renforts (adaptée de Silva et al. <sup>72</sup> ) .....	36
<b>Figure 23</b> Exemple de réaction de synthèse de polyuréthane à base de lignine et d'isocyanates <sup>103</sup> .....	38
<b>Figure 24</b> Représentation de la formation de liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques du polycarboxylate de polyéther en solution aqueuse avec les hydroxyles de la lignine.....	38



<b>Figure 25</b> Étapes de la réalisation du test de solubilité de la lignine dans un solvant .....	45
<b>Figure 26</b> Représentation schématique de la préparation des essais PCE/Résine .....	47
<b>Figure 27</b> Apparence des essais TP-1 à TP-10 à partir de PCE 40 % m/m et de lignine Kraft (PCE:KL) après un chauffage sur plaque à 100°C/15 min suivi d'un chauffage au four à 150°C/60 min (à noter que l'essai TP-10 n'a pas subi le chauffage sur plaque) .....	49
<b>Figure 28</b> Apparence des essais TP-11 à TP-17 à partir de PCE 40 % m/m et de lignine Kraft (PCE:KL) .....	53
<b>Figure 29</b> Apparence de l'essai TP-18 PCE:KL chauffé seulement au four à 100°C pendant 0 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 45 min (d) et 60 min (e) .....	54
<b>Figure 30</b> Spectres infrarouge (FTIR) des essais TP-15 (chauffage sur plaque) et TP-18 (chauffage dans le four pendant 60 min et 120 min) par rapport au PCE <b>en solution aqueuse</b> et à la lignine KL .....	54
<b>Figure 31</b> Apparence des mélanges adhésifs PCE:OL-A après leur chauffage et étalés sur un substrat de papier : TP-19 avec la OL-A non séchée après 180 min au four (a), TP-20 avec la OL-A non séchée après 15 min sur plaque chauffante (b), TP-22 fait avec 7 % m/m de OL-A séchée après 180 min au four (c) et TP-23 fait avec 15 % m/m de OL-A après 180 min au four (d).....	57
<b>Figure 32</b> Apparence des lignines brutes : lignine Kraft (a) et lignine organosolv OL-A (b).....	58
<b>Figure 33</b> Apparence des essais contenant de la résine de pin selon le tableau 10 .....	64
<b>Figure 34</b> Spectre FTIR-ATR. La ligne noire est la résine de pin séchée à 60°C une nuit au four, la ligne rouge est le PCE <b>séché</b> à 60°C une nuit au four et la ligne bleue est l'essai R2 (non séché) contenant un mélange de 10 % m/m en RES et 90 % m/m en PCE chauffé .....	65

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> Proportion des composantes de biomasse végétale sèche <sup>33,34</sup> .....	4
<b>Tableau 2</b> Différentes liaisons de couplage des monomères de la lignine (selon la figure 6) <sup>45</sup> .....	8
<b>Tableau 3</b> Exemples de procédés organosolv avec différents systèmes de solvants <sup>55</sup> .....	13
<b>Tableau 4</b> Propriétés caractéristiques selon le type de lignine <sup>22,23,45,56-59</sup> .....	17
<b>Tableau 5</b> Parts de marchés et informations économiques des différents types de lignine <sup>49,60</sup> .....	17
<b>Tableau 6</b> Classification de matrices polymères utilisées dans les adhésifs <sup>78</sup> .....	30
<b>Tableau 7</b> Comparaison du contenu en acides résiniques de gommés de colophane de différentes espèces de pin et endroits de la planète <sup>98</sup> .....	33
<b>Tableau 8</b> Exemples d'additifs utilisés dans la formulation de PSA et leurs rôles <sup>29</sup> .....	37
<b>Tableau 9</b> Pureté et fournisseurs des produits utilisés dans le projet .....	41
<b>Tableau 10</b> Paramètres du plan expérimental et données expérimentales du mélange PCE/Résine.....	47
<b>Tableau 11</b> Ratios, masses pesées et observations pour les essais adhésifs préliminaires PCE:KL .....	49
<b>Tableau 12</b> Masses pesées pour les essais préliminaires PCE:KL TP-11 à TP-17 .....	52
<b>Tableau 13</b> Masse finale, masse perdue et quantités finales en KL et en PCE des essais préliminaires TP-11 à TP-17 (100°C/15 min sur plaque chauffante).....	52
<b>Tableau 14</b> Apparence et masse perdue de l'essai 18 selon le temps de chauffage au four (100°C).....	53
<b>Tableau 15</b> Préparation des essais TP-19 à TP-23, masse des pertes et quantités finales en lignine organosolv/PCE.....	56
<b>Tableau 16</b> Apparences et résultats au test du tack des essais adhésifs TP-19 à TP-23.....	57
<b>Tableau 17</b> Apparences des essais RES/PCE (R1 à R7).....	64
<b>Tableau 18</b> Apparences et observations des essais 31, 38, R7 .....	65
<b>Tableau 19</b> Résultats de caractérisation des adhésifs #31, #38 et R7 (résine) comparativement à ceux d'un PSA de notes adhésives commerciales.....	66

## Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

AIL : Acid Insoluble Lignins (Lignines insolubles dans l'acide)

AIR : Acid Insoluble Residue (Résidus insolubles dans l'acide)

ASL : Acid Soluble Lignins (Lignines solubles dans l'acide)

ATR : Attenuated Total Reflectance (Réflectance totale atténuée)

C : Carbone

CÉPROCQ : Centre d'études des procédés chimiques du Québec

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)

EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

FTIR : Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)

GC-MS : Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)

GPC : Gel Permeation Chromatography (Chromatographie par perméation gel)

H : Hydrogène

HPLC : High-Performance Liquid Chromatography (Chromatographie en phase liquide haute performance)

K : Potassium

MDI : Méthylène diphényle diisocyanate

MEB : Microscopie à balayage électronique

M<sub>w</sub> : Masse moléculaire

Na : Sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

Na<sub>2</sub>S : Sulfure de sodium

NREL : National Renewable Energy Laboratory (Laboratoire National des Énergies Renouvelables)

O : Oxygène

OH : Groupement hydroxyle

P : Phosphore

PCE : Polycarboxylate de polyéther

PEG : Polyéthylène glycol  
PEO : Oxyde de polyéthylène  
PET : Poly(téréphtalate d'éthylène)  
PF : Phénol-formaldéhyde  
pH : Potentiel hydrogène  
PP : Polypropylène  
PSA : Pressure Sensitive Adhesive (Adhésif sensible à la pression)  
PVA : Polyvinyl Alcohol (Alcool polyvinylique)  
RES : Résine de pin  
RMN du  $^{13}\text{C}$  : Résonance magnétique nucléaire du carbone  
RMN du  $^1\text{H}$  : Résonance magnétique nucléaire du proton  
RMN du  $^{31}\text{P}$  : Résonance magnétique nucléaire du phosphore  
S : Soufre  
SO<sub>2</sub> : Dioxyde de soufre  
T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse  
TGA : Thermogravimetric Analysis (Analyse thermogravimétrique)  
TP : Température pièce  
UQTR : Université du Québec à Trois-Rivières  
UV : Ultraviolet

## Introduction

Le pétrole est une ressource fossile qui n'est ni biodégradable ni renouvelable, ce qui entraîne plusieurs problématiques environnementales et sa raréfaction.<sup>1-3</sup> Au cours des trente dernières années, la demande en pétrole a augmenté drastiquement. Les ressources pétrolières sont à la base de la majorité des produits de consommation. En 2019, le Canada a produit 145 milliards de litres de produits pétroliers raffinés.<sup>4</sup> Ce problème se joint à celui de la diminution de la demande dans les industries des pâtes et papiers à cause de la domination du numérique dans l'information, la publicité et le divertissement. Pour remédier à ces problématiques, les industries sont de plus en plus nombreuses à employer des ressources naturelles telles que la cellulose et les lignines<sup>5-8</sup> incitant ainsi les usines de pâtes et papiers à se tourner vers de nouveaux marchés comme celui de l'emballage, de l'industrie alimentaire et de la construction. Dans l'industrie papetière, les lignines sont considérées comme un sous-produit du procédé Kraft, car seule la cellulose y est conservée pour la production de la pâte à papier. La production annuelle mondiale de lignines industrielles était approximativement de 100 millions de tonnes par année en 2015 et devrait dépasser les 900 millions de tonnes par année en 2025.<sup>9,10</sup> La quasi-totalité de ces lignines est valorisée comme source d'énergie (chauffage par combustion). Seulement 1 % est commercialisé.<sup>1,11</sup> Puisqu'elles sont renouvelables et peu valorisées au niveau commercial, les lignines sont des candidates idéales pour remplacer les produits pétroliers phénoliques dans plusieurs applications<sup>12</sup> comme les polyuréthanes<sup>13</sup>, les fibres de carbone<sup>14</sup> et les adhésifs<sup>15</sup>.

Les lignines sont des polymères aromatiques non linéaires. Elles sont le deuxième polymère naturel le plus abondant de la biomasse terrestre après la cellulose.<sup>11,16</sup> Leur structure hétéroclite diversifie leurs possibilités d'application, mais aussi leur complexité.<sup>17</sup> Les lignines possèdent ainsi différents groupements hydroxyles aliphatiques et aromatiques<sup>18</sup> aux réactivités variées. Leur côté aromatique (phénolique) leur confère des propriétés intéressantes. Ces composés aromatiques disposent ainsi d'une forte hydrophobicité<sup>3,19</sup>, d'une capacité antioxydante<sup>20</sup> et d'un pouvoir calorifique élevé.<sup>21</sup> Les lignines ont pourtant des limitations d'utilisation à cause de leur hétérogénéité, de leur structure complexe et de leur masse moléculaire élevée. Différentes méthodes d'extraction et/ou de modifications des lignines permettent d'atténuer ces limitations.<sup>3,22,23</sup> Les adhésifs représentent une piste prometteuse pour la valorisation des lignines. Ils pourraient engendrer une source de revenus additionnels pour les bioraffineries en offrant un débouché à un coproduit, la lignine. Dans la communauté scientifique, les adhésifs biosourcés à base de lignine sont un sujet de recherche de plus en plus abordé.<sup>15,19,24</sup> Le projet de recherche

présenté est principalement basé sur les nombreuses propriétés de la lignine et les valeurs ajoutées que cette dernière apporte aux produits la contenant. Il est question de l'incorporation de lignines organosolv (extraites à l'aide de l'éthanol) dans une matrice de polycarboxylate de polyéther en solution aqueuse (PCE) à des fins de formulation d'adhésifs sensibles à la pression (PSA). Depuis plusieurs années, une augmentation de la production des lignines organosolv est observée. L'utilisation d'un milieu d'extraction éthanol/eau en conditions acides fournit en effet des lignines aux propriétés intéressantes : grande pureté, faible masse moléculaire, et moindre coût environnemental en comparaison aux lignines extraites par le procédé Kraft.<sup>25</sup> La valorisation de la cellulose organosolv en éthanol permet également d'obtenir un procédé autosuffisant en éthanol, les excédents pouvant être utilisés comme substituts aux combustibles fossiles.<sup>26</sup> À cause de ces avantages, les propriétés de plusieurs lignines organosolv seront comparées entre elles dans une formulation optimisée de PSA. Un adhésif produit à base de lignine Kraft sera employé à des fins de comparaison.

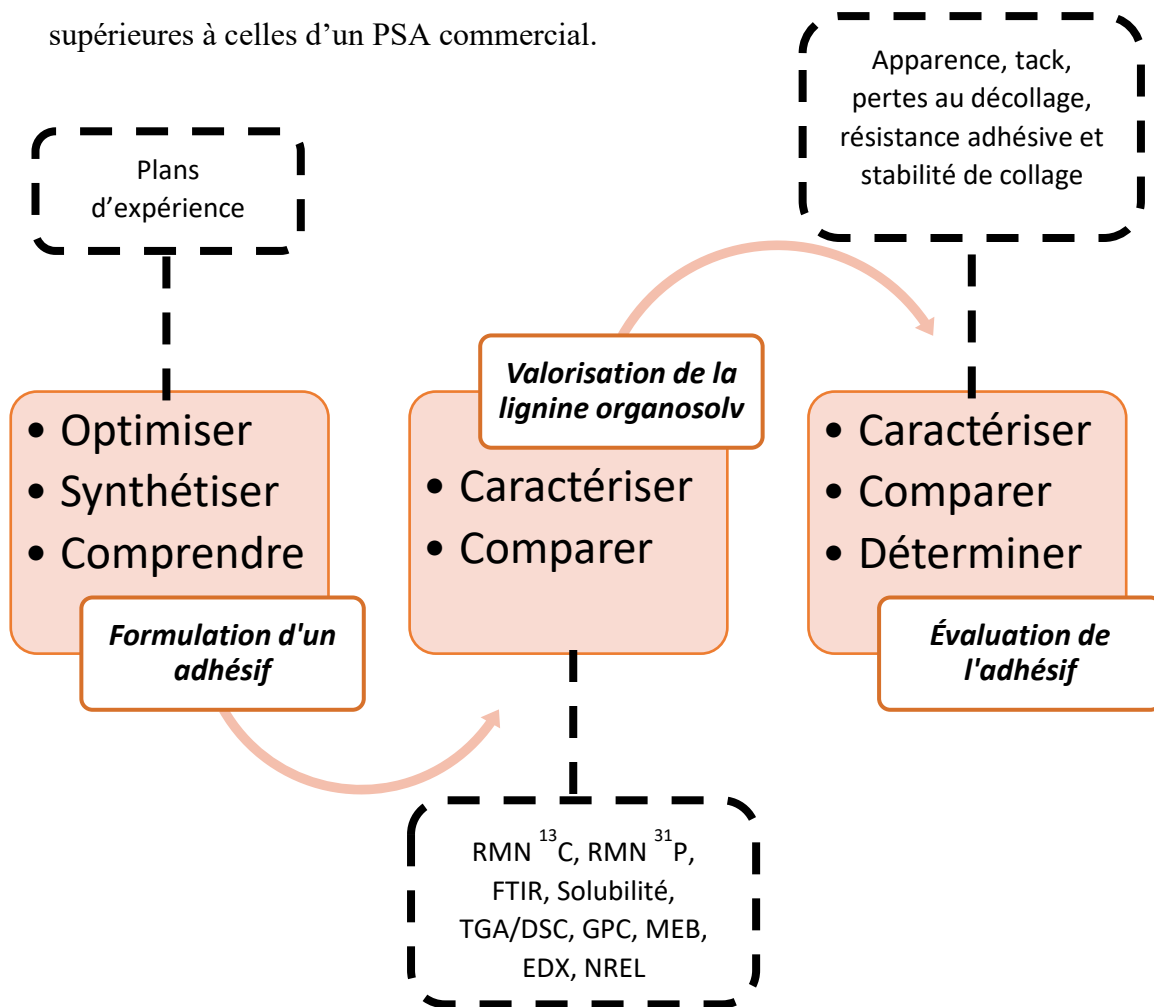
Les PSA sont une classe d'adhésifs où le collage se fait instantanément par application d'une pression externe. Ces adhésifs peuvent adhérer sur presque toutes les surfaces grâce à une légère pression appliquée et un court temps de pressage. Ils représentent peut-être la classe d'adhésifs la plus commune dans les produits de consommation : on les retrouve dans les rubans adhésifs, les étiquettes et les notes adhésives.<sup>27</sup> Le marché global des PSA ne cesse de croître et devrait atteindre 13 milliards de dollars d'ici 2023.<sup>28</sup> Les PSA sont habituellement composés de polymères thermoplastiques ou d'élastomères qui sont majoritairement de sources pétrochimiques, non miscibles avec l'eau et toxiques pour l'environnement. Dû à sa non-toxicité, sa bonne miscibilité avec les lignines, son utilisation en milieu aqueux et son pouvoir plastifiant élevé, la matrice polymérique de PCE est un choix logique pour ce projet. Les PSA commerciaux peuvent être également composés d'agents collants et/ou des additifs comme des charges et des plastifiants.<sup>29</sup> Incorporées comme additifs dans les PSA, les lignines augmentent leur côté biosourcé, mais aussi leur résistance<sup>30</sup> et leur adhésivité. Il sera donc intéressant de poursuivre l'étude de l'incorporation de lignines organosolv dans une préparation à base de matrice polymérique de PCE et d'eau pour des applications dans les notes adhésives.

## Objectifs du projet

**Objectif principal :** Synthétiser un adhésif sensible à la pression fonctionnel pour son utilisation dans les notes adhésives à partir de polycarboxylate de polyéther (PCE), de lignine et d'eau.

### Objectifs spécifiques :

1. Analyser les interactions entre les variables de synthèse de l'adhésif et développer, le cas échéant, les corrélations entre ces variables affectant les propriétés de l'adhésif.
2. Valoriser différentes lignines organosolv, obtenues de divers procédés d'extraction, dans des adhésifs. Comparer son utilisation par rapport à celle de la lignine Kraft.
3. Caractériser les lignines et déterminer quelles caractéristiques ont l'influence la plus importante sur les propriétés de l'adhésif synthétisé.
4. Obtenir un PSA expérimental, ayant un caractère vert et des propriétés similaires ou supérieures à celles d'un PSA commercial.



*Figure 1* Résumé schématisé des objectifs du projet de recherche

# CHAPITRE 1 : Revue bibliographique

## 1.1 Les composantes principales du bois

Le bois est une biomasse lignocellulosique qui comprend majoritairement des lignines et des polysaccharides tels la cellulose et les hémicelluloses. La proportion de ces trois composantes varie selon la source et la partie du végétal d'où elles sont extraites (exemples donnés dans le tableau 1).<sup>31,32</sup> Généralement, le bois dur (feuillus) contient plus d'hémicelluloses que de lignines tandis que le bois mou (résineux) contient plus de lignine que d'hémicelluloses.<sup>33</sup> D'ici 2030, près de 1 milliard de tonnes de biomasse lignocellulosique sèche seront collectées chaque année.<sup>32</sup> La biomasse naturelle végétale est donc très disponible, ce qui rend son utilisation souhaitable.

**Tableau 1** Proportion des composantes de biomasse végétale sèche <sup>33,34</sup>

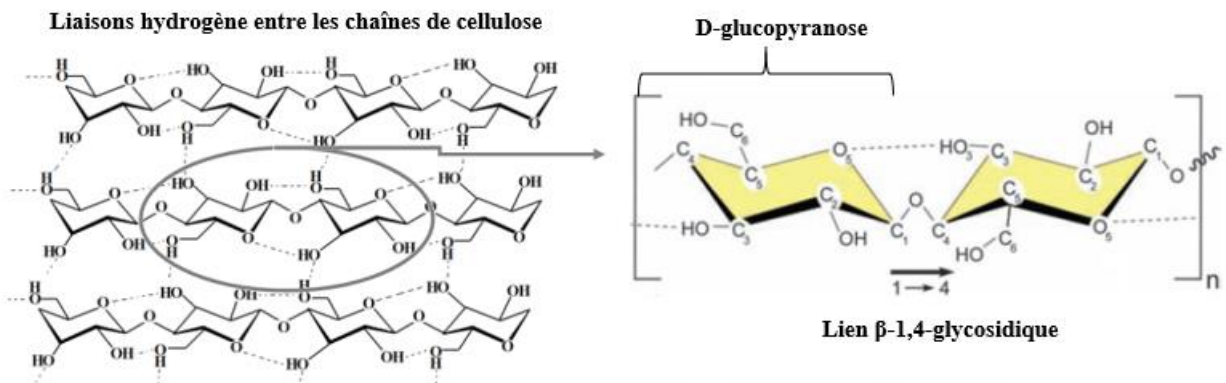
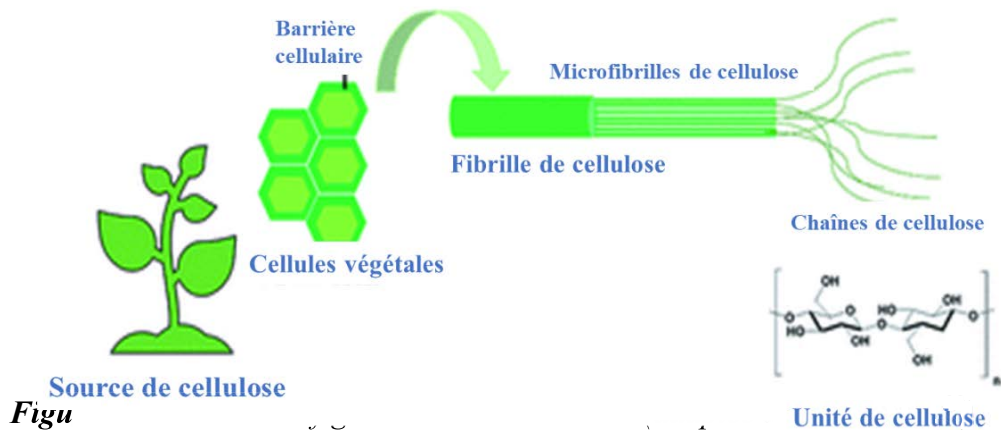
Source de la biomasse	Cellulose (% m/m)	Lignine (% m/m)	Hémicelluloses (% m/m)
<i>Bois de peuplier</i>	42-48	21-27	16-22
<i>Bambou</i>	26-43	21-31	15-26
<i>Bois d'épinette</i>	40-48	25-30	6-23
<i>Épi de maïs</i>	34-52	6-16	32-36

### 1.1.1 La cellulose

La cellulose est le polymère organique le plus présent dans la nature, car elle est la composante principale de la membrane des cellules végétales.<sup>35</sup> La cellulose constitue entre 40 et 60 % en masse du bois sec et plus de 90 % du coton brut.<sup>36</sup> Elle confère la rigidité aux plantes et agit à titre de soutien pour les végétaux. La cellulose est un homopolymère linéaire fait d'unités D-glucopyranose (monomère). Ces unités sont reliées entre elles par un atome d'oxygène entre le carbone C-1 d'un des pyranoses et le carbone C-4 de l'autre pyranose. Les monomères sont donc reliés entre eux par des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques.<sup>37</sup> Les unités sont composées de trois groupements hydroxyles libres correspondant à des alcools secondaires (carbones C-2 et C-3) ou primaire (C-6). La fonction hydroxyle primaire est la plus réactive, car elle est plus accessible en zone amorphe.<sup>38</sup> Les hydroxyles, en position équatoriale, sont positionnés sur les côtés de la chaîne de cellulose (figures 2 et 3).<sup>39</sup> Ils sont alors disponibles pour réaliser des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Ces dernières permettent une organisation cristalline des chaînes de cellulose. À l'échelle nanométrique, la cellulose est ainsi constituée d'une succession de zones cristallines (riches en liaisons hydrogène) et de zones amorphes. La structure macroscopique des fibres de cellulose est donc semi-cristalline. La force des liaisons hydrogène intermoléculaires fournit une



bonne résistance mécanique et thermique aux fibres de cellulose ainsi qu'une insolubilité dans la plupart des solvants. La longueur de la chaîne de cellulose est exprimée par le degré de polymérisation qui varie selon l'origine et le traitement subi par la cellulose.<sup>35,36</sup> Les nombreux groupements hydroxyles présents dans la chaîne moléculaire de cellulose donnent le caractère polaire à ce polymère. Ces groupements présents en surface permettent l'affinité avec les molécules d'eau, ce qui lui confère sa nature hydrophile.<sup>35,36</sup>

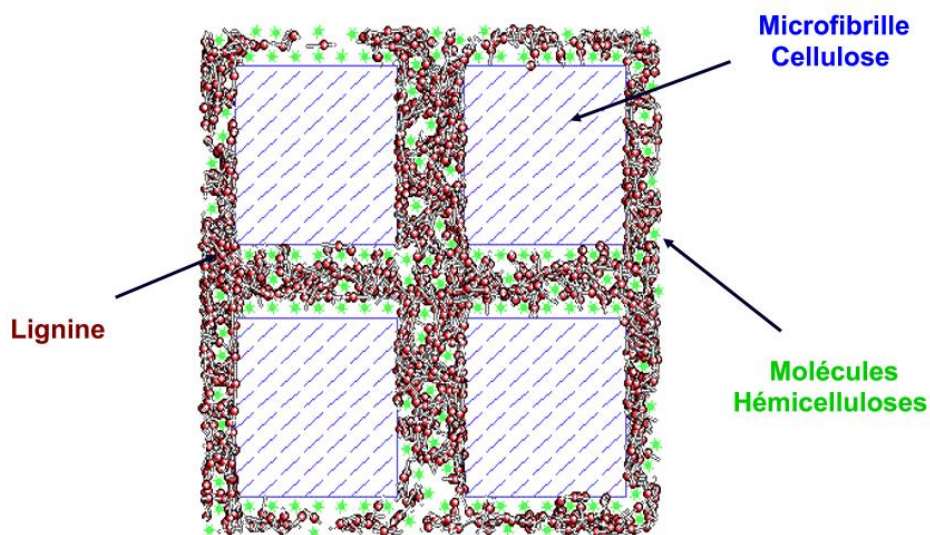


**Figure 3** Structure moléculaire de la cellulose, ses liaisons hydrogène et sa liaison  $\beta$ -1,4-glycosidique reliant deux unités pyranose (adaptée de Poletto et al.<sup>40</sup>)

### 1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont le deuxième polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elles composent 20 à 35 % de la biomasse lignocellulosique.<sup>41</sup> Elles représentent la partie charnue en surface de la fibre de bois. Les hémicelluloses jouent le rôle de liant entre les fibres (figure 4). Elles comprennent des polymères d'hexoses (monosaccharides à 6 carbones), de pentoses (monosaccharides à 5 carbones) et d'acides uroniques linéaires ou ramifiés. Il s'agit

principalement : du glucose, du mannose et du galactose (hexoses); du xylose et de l'arabinose (pentoses); et du 4-O-méthyl-D-glucuronique (acides uroniques). Les hémicelluloses sont donc des hétéropolymères de carbohydrates. Il est possible de différencier les hémicelluloses des feuillus de celles des résineux par leur composition. Les hémicelluloses des résineux contiennent principalement des galactoglucomannanes (glucose-galactose-mannose) tandis que celles des feuillus comprennent majoritairement des xylanes.<sup>41</sup> Les hémicelluloses sont liées à la cellulose par des liaisons hydrogène et à la lignine par des liens covalents.<sup>42</sup>



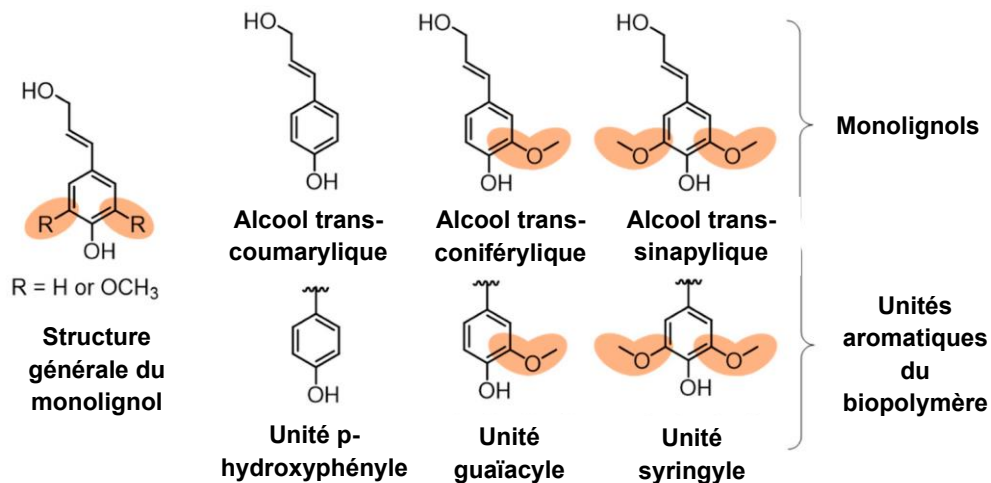
**Figure 4** Répartition des composantes principales de la paroi secondaire des végétaux<sup>42</sup>

### 1.1.3 Les lignines

Les lignines sont le second biopolymère le plus abondant sur Terre après la cellulose.<sup>11</sup> Il est le polymère principal de la biomasse à avoir des structures aromatiques.<sup>3</sup> Le bois sec en contient entre 20 et 35 % m/m : de 20 et 25 % pour les feuillus, et de 25 à 35 % pour les résineux. Sa teneur est donc dépendante de la source. Lors de la fabrication du papier à base de pâtes chimiques, les lignines sont extraites des copeaux de bois pour ne conserver que la cellulose utile à la production de la pâte à papier. Par définition générale, les lignines sont un polymère à caractère aromatique (de type polyphénol) et sont présentes dans certains tissus végétaux. Les lignines confèrent la rigidité aux végétaux en liant leurs fibres de cellulose entre elles. Elles agissent donc comme des adhésifs naturels.<sup>30</sup>

### 1.1.3.1 Structure de la lignine

Par sa structure variée, la lignine n'existe pas sous une forme unique, mais bien sous plusieurs formes. On parle ainsi fréquemment de lignines et non de la lignine. Toutefois, pour simplifier la chose, le mot *lignine* sera employé dans le mémoire. Du point de vue structurel, l'unité de base de la lignine est le phénylpropane. Cette unité peut contenir des fonctions additionnelles telles des hydroxyles et des méthoxyles (figure 5). Le bois contient environ 10 % d'unités hydroxylées et entre 15 % (résineux) et 20 % (feuillus) d'unités méthoxylées. Le nombre et le type de fonctions présentes sur les unités phénylpropane sont caractéristiques de l'essence du bois et permettent, à priori, son identification. La lignine est composée de trois monomères nommés monolignols : l'alcool trans-coniférylique, l'alcool trans-sinapylique et l'alcool trans-coumarylique (figure 5). Ces monolignols peuvent se condenser et former des unités aromatiques : guaiacyle (G), syringyle (S) et p-hydroxyphényle (H) (figure 5).



**Figure 5** Représentations des monolignols et des unités aromatiques de la lignine (adaptée de Ganewatta et al.<sup>43</sup>)

Le bois mou (résineux) comporte des unités guaiacyles (alcools trans-coniféryliques). Ces unités comprennent une fonction hydroxyle en para du groupement alcool propylique et un groupement méthoxyle en méta. Le bois dur (feuillus) est composé de ces mêmes unités guaiacyles, mais aussi d'unités syringyles (alcools trans-sinapyliques). Ces unités syringyles ont deux groupements méthoxyles en méta du groupement alcool propylique et un groupement hydroxyle en para. Il existe une troisième forme d'unité qui est l'unité p-hydroxyphényle (alcool trans-coumarylique).<sup>44</sup> Cette

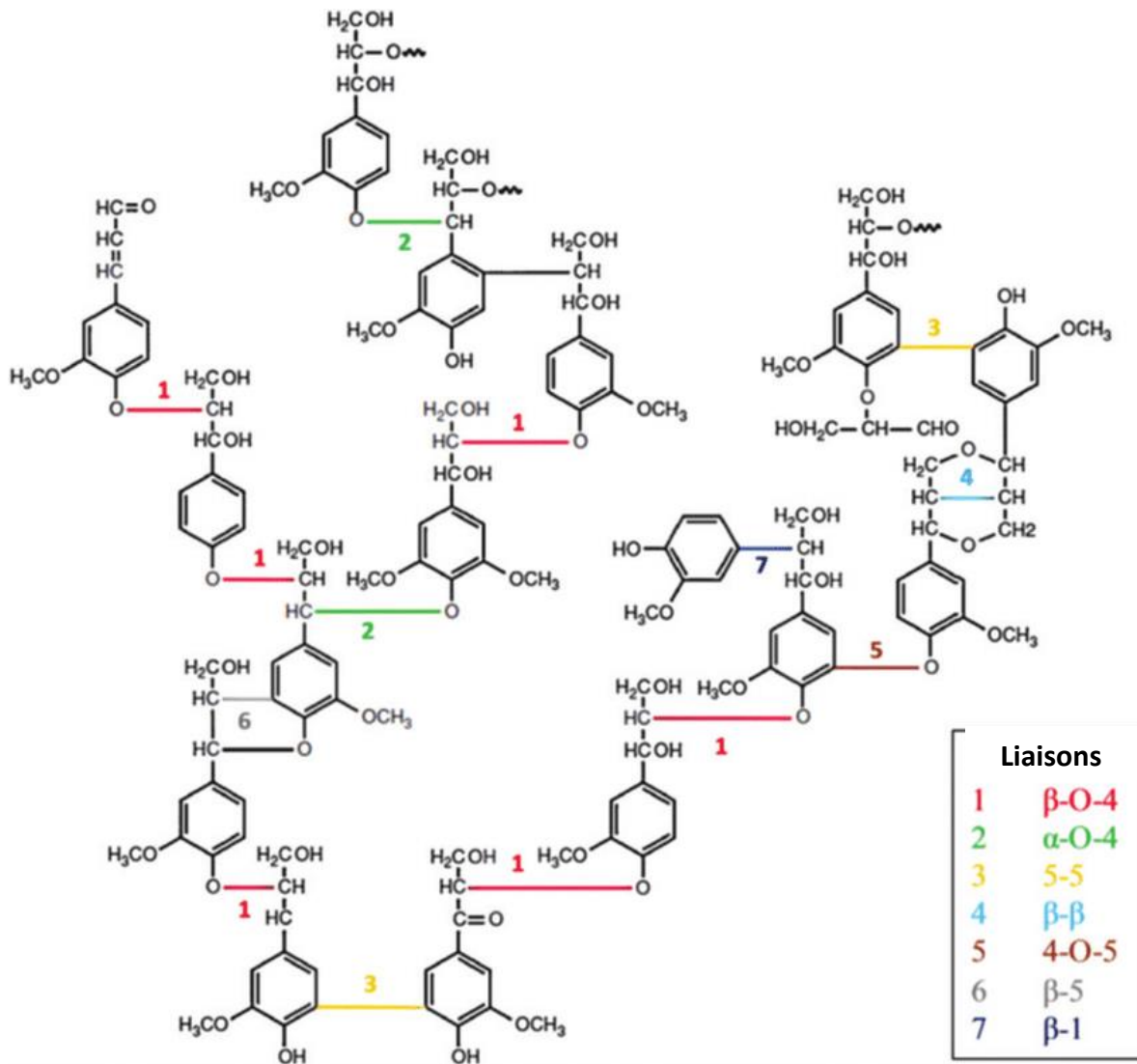
unité est notamment présente dans les herbacés et a un groupement hydroxyle en para de la fonction alcool propylique. Ces unités peuvent se lier entre elles par des liaisons covalentes.

### 1.1.3.2 Liaisons de la lignine

Il est possible de retrouver plusieurs types de liaisons au sein de la lignine. Les unités phénoliques sont liées entre elles par des liaisons covalentes telles des liaisons éther (oxygène-carbone) ou bien carbone-carbone. On peut y retrouver des liaisons  $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4 et 4-O-5 (liaisons éther) et des liaisons 5-5,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -5 et  $\beta$ -1 (liaisons carbone-carbone). Le tableau 2 et la figure 6 illustrent ces différentes liaisons dans un fragment de lignine. Les liaisons éther sont plus nombreuses dans le polymère de lignine que les liaisons carbone-carbone.<sup>18</sup> Les liaisons carbone-carbone sont dues à des réactions de condensation entre les diverses unités de la lignine. Ces liaisons sont stables. Elles rendent donc difficile la dépolymérisation de la lignine. La dépolymérisation de la lignine est la conversion de cette dernière en monomères (situation idéale) ou en mélange d'oligomères et possiblement aussi de monomères. Elle permet l'obtention de fragments de masses molaires inférieures à la lignine de départ et avec une quantité accrue de fonctionnalités (hydroxyles).<sup>1</sup> Il est possible d'augmenter le contenu en lignine de faible masse moléculaire dans des applications nécessitant une faible masse du produit final avec un haut contenu biosourcé : matériaux composites pour le revêtement de moyens de transport (avion, bateau...), les peintures, les adhésifs, l'emballage, etc. Outre son caractère aromatique, la lignine possède une réactivité chimique principalement orientée sur ses groupements hydroxyles qui lui permettent de former des liaisons hydrogène.

**Tableau 2** Différentes liaisons de couplage des monomères de la lignine (selon la figure 6)<sup>45</sup>

Liaisons	Type	# sur la figure 6	% des liaisons dans la lignine	
			Feuillus	Résineux
$\beta - O - 4$	Liaison éther (carbone-oxygène)	1	50-70	35-60
$\alpha - O - 4$		2	7	6-8
4 - O - 5		5	7	4-8
5 - 5	Liaison de condensation (carbone-carbone)	3	~5	18-25
$\beta - \beta$		4	3-4	2-3
$\beta - 5$		6	4-9	9-12
$\beta - 1$		7	7	7-10



**Figure 6** Représentation d'une structure de la lignine et de ses liaisons <sup>44,46</sup>

## 1.2 Méthodes d'extraction de la lignine

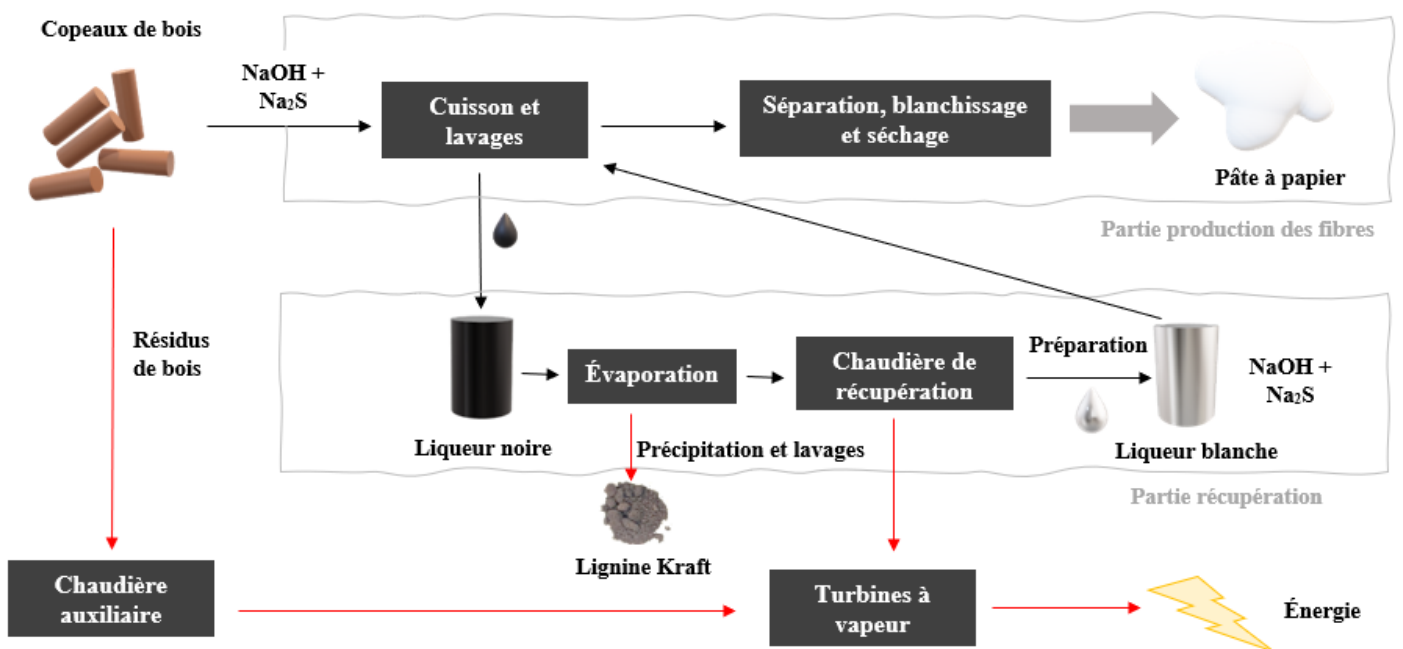
Il existe plusieurs méthodes d'extraction des lignines. La majorité des lignines se retrouvant sur le marché proviennent des usines de pâtes et papiers utilisant le procédé Kraft. Elles sont le coproduit principal, car seule la cellulose intervient dans la production de la pâte à papier. La méthode d'extraction est importante puisqu'elle influencera le type de lignine obtenue, notamment sa structure, ses fonctionnalités et sa masse moléculaire. Il est possible de classer les lignines industrielles : celles contenant du soufre (lignosulfonates et lignines Kraft) et celles n'en contenant pas (lignines de bioraffinage : organosolv et soda).<sup>47</sup> Le projet se concentre sur la comparaison de deux types de lignine commerciale, soit la Kraft et l'organosolv.

### 1.2.1 Procédé Kraft

Le processus de production de la pâte à papier Kraft est la méthode chimique la plus utilisée pour isoler la cellulose et fabriquer ensuite le papier. Ainsi, le procédé Kraft est responsable de la majorité de la production de lignines extraites de la liqueur noire.<sup>48</sup> La production annuelle de pâte Kraft est d'environ 130 millions de tonnes par année engendrant entre 55 et 90 millions de tonnes de lignine Kraft par année.<sup>49</sup> C'est le chimiste allemand Dahl qui mit sur pied ce procédé. Cette méthode s'est beaucoup développée entre 1915 et 1930, et ce, particulièrement dans le sud des États-Unis où la mise en pâte des essences de résineux était difficile avec le procédé sulfite à base de calcium. Le but premier de ce processus de mise en pâte est la délignification du bois. Pour cela, la méthode Kraft consiste à mettre des copeaux de bois en contact avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et du sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S) à un pH de 12. Le mélange de ces deux composés est appelé liqueur blanche. Cette étape permet de fragiliser les liaisons entre les composantes de la biomasse lignocellulosique. Elle permet le bris des liaisons éther par les ions sulfure et disulfure. Les groupes phénoliques de la lignine sont alors convertis en groupes quinone méthide par l'hydroxyde de sodium. Par la suite, l'ion de sulfure d'hydrogène attaque l'atome de carbone  $\alpha$  formé par le bris de la liaison éther. Il y a formation de l'anion benzylthiolate. L'anion  $\beta$ -phénolate est libéré de l'anion benzylthiolate pour produire des groupes phénoliques libres. Ces groupes rencontrent à leur tour les groupes quinone méthide. Ce processus se répète pour permettre le bris continu des liaisons éther. Cela permet la formation de fragments de plus petites masses moléculaires. Les liaisons carbone-carbone de la lignine sont formées en dernier dans le processus par une réaction de condensation.<sup>50,51</sup> Les principales fonctions chimiques de la lignine Kraft sont des groupements méthoxyles (14 %), hydroxyles aliphatiques (10 %), hydroxyles aromatiques (2-5 %) et acides carboxyliques (4-7 %). Ces teneurs dépendent de la biomasse utilisée (origine et espèce) et des conditions de production.<sup>50</sup> La mixture résultant du mélange entre les copeaux de bois et la liqueur blanche est placée à pression et à température élevées (160-180°C) pour enlever la lignine. C'est l'étape de cuisson. Le temps de cuisson dépend de la quantité résiduelle de lignine voulue et de la température employée. L'obtention d'une pâte Kraft de bois mou avec 5 % de lignine nécessitera au choix : 3 heures à 162°C, une heure et demie de cuisson à 170°C ou trois quarts d'heure à 178°C.<sup>52</sup> La pâte obtenue contient de la matière organique dissoute et de la matière inorganique soluble. Une étape de lavage est donc nécessaire pour la purifier. La pâte lavée est envoyée pour tamisage (séparation). Cette étape de séparation permet d'isoler la liqueur noire qui comprend entre 13 et 16 % en contenu solide. Ce contenu solide est traité dans la ligne de

récupération du processus et retournera dans la ligne de production de la pâte à papier (figure 7).<sup>53</sup> Une fois la lignine et les hémicelluloses retirées de la pâte (liqueur noire), la cellulose est isolée par filtration.<sup>5,52</sup> Cette cellulose est blanchie et séchée avant d'obtenir la pâte à papier finale. La méthode Kraft est utilisée pour toutes les espèces de bois et conserve l'intégrité des fibres de cellulose, ce qui permet l'obtention d'une pâte à papier avec des propriétés mécaniques élevées.

Les résidus solides du procédé sont brûlés pour leur valeur énergétique. De plus, les résidus de bois non utilisés sont brûlés dans une chaudière auxiliaire tandis que les matières organiques et inorganiques récupérées à l'étape d'évaporation (après cuisson et lavages) sont brûlées dans une chaudière de récupération. Cette dernière étape permet de régénérer une partie des produits chimiques de mise en pâte. Les cendres sont dissoutes et envoyées à l'usine pour être recyclées (préparation de la liqueur blanche). La vapeur haute pression des chaudières de récupération et auxiliaires est dirigée vers des générateurs pour produire de l'électricité et de la chaleur pour l'usine.<sup>53</sup> Tous ces procédés de récupération et de génération rendent le procédé Kraft économique.



*Figure 7 Procédé de mise en pâte Kraft*

### 1.2.2 Procédé organosolv

Le procédé organosolv (figure 8) permet l'isolation d'une lignine de haute pureté (sans soufre) relativement à celle issue du procédé Kraft. Le procédé organosolv a été développé par Theodor Kleinert en 1968 comme alternative au procédé Kraft. Les méthodes organosolv sont moins

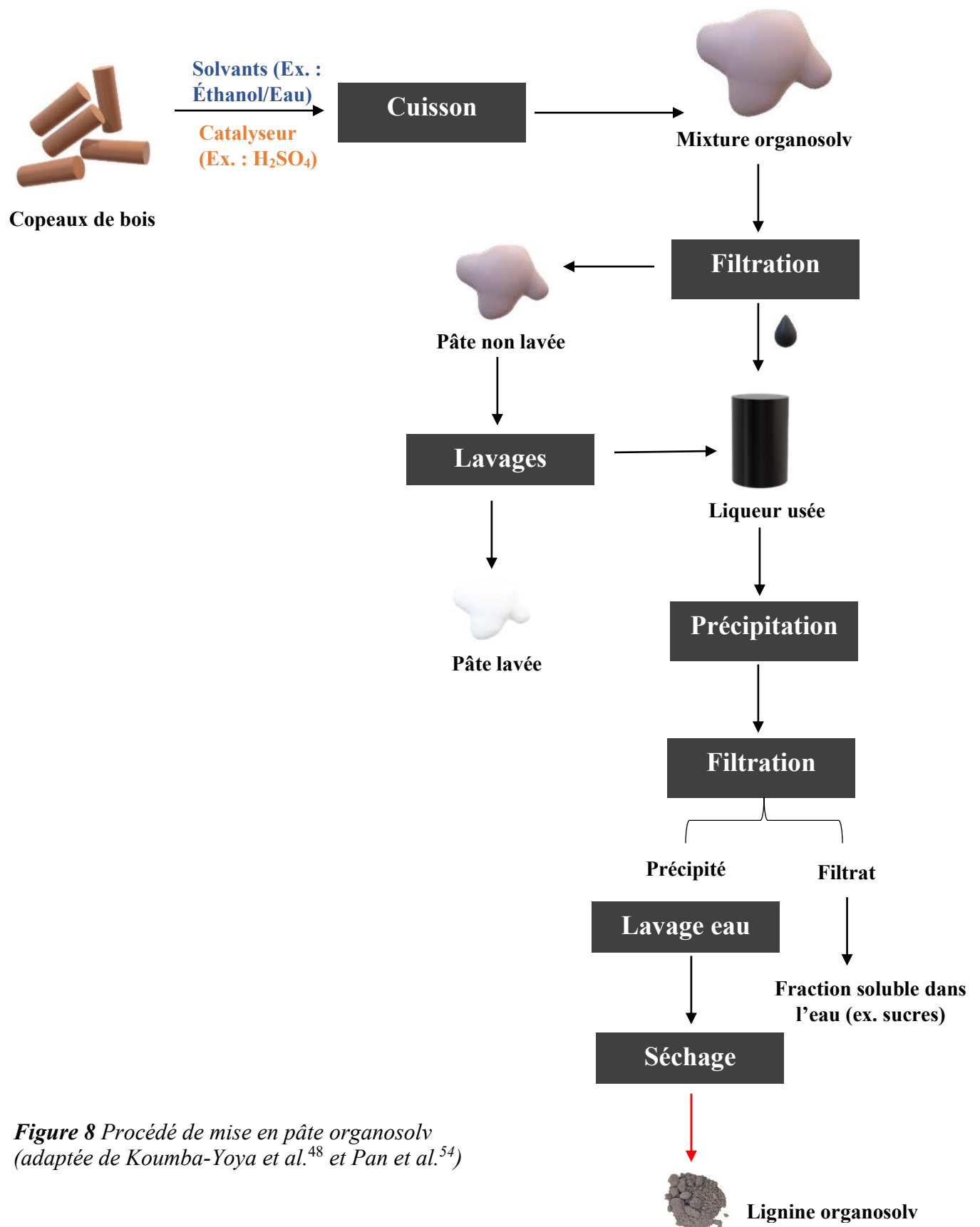
énergivores et les produits (ex : solvants) utilisés y sont généralement moins polluants et recyclables.<sup>52</sup> Ce procédé permet la séparation de copeaux de bois en trois fractions, soit une pâte cellulosique, une lignine organosolv (précipitée à partir de la liqueur usée) et une fraction aqueuse contenant des sucres d'hémicelluloses, des produits de dégradation des sucres, de la lignine dépolymérisée et d'autres composantes.

Les copeaux de bois sont d'abord cuits dans un mélange de solvants en présence d'un catalyseur acide. Il s'agit originellement de l'acide sulfurique<sup>54</sup>, mais l'utilisation de catalyseurs plus respectueux de l'environnement, comme le chlorure de fer, a depuis été rapportée.<sup>48</sup> Cette étape de cuisson provoquera une hydrolyse acide partielle des carbohydrates permettant la libération de la lignine. Cette dernière, solubilisée par le mélange de solvants aux côtés des hémicelluloses et des produits de dégradation, est ainsi séparée de la cellulose. À l'issue de la cuisson, une filtration permet de récupérer une pâte non lavée et une liqueur usée. La pâte est d'abord lavée avec un solvant ou un mélange de solvants (comme l'éthanol pur ou un mélange eau/éthanol), puis avec de l'eau pour retirer toutes impuretés encore présentes. Une pâte cellulosique est alors obtenue. Les filtrats issus des étapes de lavage sont mélangés avec la liqueur usée. La lignine est précipitée de la liqueur usée par un ajout d'eau (acidifiée ou non), puis collectée par filtration. La lignine récoltée est lavée à l'eau et séchée au four ou à l'air. Cela permet de retirer principalement les sucres (comme les hémicelluloses) qui sont solubles dans l'eau contrairement à la lignine. Les eaux de lavage sont conservées avec le filtrat, car elles représentent la fraction soluble dans l'eau. Les solvants résiduels sont retirés des fractions par distillation. En plus de purifier la lignine organosolv obtenue, la distillation permet la récupération des solvants utilisés durant le procédé organosolv.<sup>54</sup> Il existe plusieurs configurations technologiques du procédés organosolv (*Alcell*, *Organocell*, *ASAM*, *Acetosolv*, etc.) nommés en fonction des solvants et des catalyseurs employés. Quelques exemples sont énumérés dans le tableau 3. Il est possible de les différencier selon le système de solvants employés. Le procédé *Alcell* est très utilisé industriellement, car il nécessite que de l'eau, de l'éthanol et un catalyseur d'acide sulfurique. L'eau et l'éthanol sont des solvants peu toxiques et disponibles. Le procédé Kraft a, quant à lui, un bilan environnemental plus critique, car il consomme, entre autres, des quantités élevées de réactifs chimiques de blanchiment et les effluents liquides contiennent des contaminants organiques et inorganiques. Comme le procédé organosolv est moins « agressif » que le procédé Kraft, il permet l'obtention d'une lignine avec des propriétés différentes (sans soufre, faible masse moléculaire, bonne solubilité dans les solvants organiques...). Structuralement, la lignine organosolv contient plus d'hydroxyles phénoliques.



*Tableau 3 Exemples de procédés organosolv avec différents systèmes de solvants<sup>55</sup>*

<b>Nom du procédé</b>	<b>Système de solvants</b>
<i>Alcell</i>	Eau + éthanol + acide sulfurique
<i>Organocell</i>	Eau + hydroxyde de sodium + méthanol
<i>Acetosolv</i>	Eau + acide acétique + acide chlorhydrique
<i>Acetocell</i>	Eau + acide acétique
<i>Formasolv</i>	Eau + acide formique + acide chlorhydrique
<i>Formacell</i>	Eau + acide acétique + acide formique
<i>Milox</i>	Eau + acide formique + peroxyde d'hydrogène
<i>ASAM</i>	Eau + sulfure alcalin



**Figure 8** Procédé de mise en pâte organosolv  
(adaptée de Koumba-Yoya et al.<sup>48</sup> et Pan et al.<sup>54</sup>)

### 1.2.3 Procédés soda et sulfite

Le procédé soda est la méthode d'extraction des lignines la plus ancienne qui utilise l'hydroxyde de sodium (NaOH) comme réactif principal. La biomasse lignocellulosique réagit avec ce NaOH à température et pression élevées respectivement de 140 à 170°C et de 10 psi. Les liaisons  $\alpha$ -éther peuvent être brisées de façon hydrolytique engendrant ainsi une diminution de la masse molaire et une augmentation de la solubilité de la lignine récupérée.<sup>50,56</sup> Le procédé sulfite peut aussi être employé pour extraire les lignines. Il consiste en la cuisson de la biomasse avec du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) aqueux et une base de calcium, de sodium, de magnésium ou d'ammonium<sup>56</sup> à de températures entre 125 et 150°C pendant 3 à 7 heures. La lignine extraite durant ce processus a des groupements fonctionnels tels que l'acide lignosulfonique, les lignosulfonates, l'acide carboxylique ainsi que les hydroxyles phénoliques et aliphatiques. À cause de sa forte teneur en groupements sulfonates, la lignine extraite est nommée lignosulfonate. Cette dernière a l'avantage d'être soluble dans l'eau.

### 1.2.4 Comparaison des divers types de lignine

Au niveau de la pureté, la lignine organosolv se démarque des autres lignines. En fait, la lignine organosolv n'a pas de soufre (organique ou provenant de groupes sulfonates) comparativement aux lignines Kraft et lignosulfonates qui en contiennent. La présence de groupements sulfonates permet une bonne solubilité des lignosulfonates. Cette absence de soufre, sous forme de groupements sulfates, diminue le pouvoir dispersant dans l'eau des lignines organosolv et soda (tableau 4).<sup>23</sup> Les groupements sulfates sont négativement chargés à des pH supérieurs à environ 2, ce qui rend les lignines, contenant des molécules chargées, solubles dans l'eau.<sup>56</sup> La lignine soda ressemble structurellement à la lignine naturelle (non traitée) comparativement aux lignines Kraft et aux lignosulfonates. Cela permet l'utilisation de la lignine soda sans purification.<sup>23</sup> Tout comme la lignine soda, celle issue du procédé organosolv subit peu de modifications physiques et chimiques, car c'est le phénomène de solubilité qui est impliqué dans le procédé organosolv (voir la figure 8). La grande pureté de la lignine organosolv lui permet une utilisation directe.<sup>23</sup> En fait, la lignine organosolv contient aussi peu de cendres (matière résiduelle après combustion comme les minéraux et les oxydes) comparativement à la lignine Kraft et est donc plus facile à brûler.<sup>25</sup> Les lignines sulfites ont un taux de cendres relativement élevé (tableau 4)<sup>50</sup> comparativement aux autres lignines. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la lignine organosolv est également plus faible que les autres lignines (tableau 4). Sa température de dégradation thermique est plus élevée

(390-400°C) que les trois autres types de lignines. Couramment, le taux de sucres contenu dans les lignines organosolv se trouve entre 1 et 3 % m/m. Leur taux de sucre est similaire à celui des lignines Kraft (entre 1 et 2 % m/m) et des lignines soda (entre 2 et 3 % m/m). La masse molaire est très différente d'une lignine à une autre. Le procédé d'extraction influence grandement cette propriété. Les lignosulfonates ont des masses molaires très variées allant de 1000 à 150000 g/mol avec une polydispersité élevée entre 4 et 8. Les lignines sulfites ont alors une grande distribution de masses. Elle est suivie par les lignines Kraft qui peuvent avoir des masses molaires entre 1500 et 25 000 g/mol. Ce sont les lignines organosolv qui ont les masses molaires les plus faibles, soit inférieures à 5000 g/mol. La masse molaire de la lignine organosolv est aussi généralement plus faible que la lignine Kraft favorisant son emploi dans des applications diverses comme les emballages et les adhésifs.

D'après les données du tableau 5, il est possible de remarquer que le lignosulfonate se vend à un prix moins élevé que les autres lignines à cause de sa faible pureté et de sa grande disponibilité. C'est la lignine organosolv qui a le prix le plus élevé pour une tonne métrique sèche, car elle est de plus grande pureté et son procédé de production est encore à l'échelle pilote. La production annuelle de la lignine organosolv est d'ailleurs la plus faible.<sup>49</sup>

**Tableau 4** Propriétés caractéristiques selon le type de lignine<sup>22,23,45,56-59</sup>

Propriété	Lignine Kraft	Lignine organosolv	Lignine soda	Lignosulfonates
<i>Production</i>	Industrielle	Échelle pilote	Industrielle	Industrielle
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	1500-25 000	< 5000	< 15000	1000-150 000
<i>Polydispersité</i>	2-4	2-6	3-4	4-8
<i>Température de dégradation thermique (°C)</i>	340-370	390-400	360-370	250-260
<i>Température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) (°C)</i>	108-165	90-110	140-155	127-154
<i>Taux de cendres (% m/m)</i>	0,5-3 <sup>a</sup>	< 2	0,7-2	4-8
<i>Taux de soufre (% m/m)</i>	1-3	0	0	4-8
<i>Taux de sucres (% m/m)</i>	1-2	1-3	2-3	--- <sup>b</sup>
<i>Pureté</i>	Modérée	Élevée	Modérée-Faible	Faible
<i>Solubilité</i>	Eau alcaline	Plusieurs solvants organiques	Eau alcaline	Eau

<sup>a</sup>Après purification, sinon elle a un taux de cendres jusqu'à 30 % m/m. <sup>b</sup>Information non disponible.

**Tableau 5** Parts de marchés et informations économiques des différents types de lignine<sup>49,60</sup>

Type de lignine	Production annuelle (kt/année)	Prix (\$ US/t métrique)
<i>Kraft</i>	90	260-500
<i>Organosolv</i>	3	280-520
<i>Soda</i>	5-10	200-300
<i>Lignosulfonate</i>	1000	180-500

### 1.3 Solubilité de la lignine

En raison de sa structure tridimensionnelle complexe et de son hétérogénéité, la lignine est généralement insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. La solubilité de la lignine dépend principalement de sa source et de sa méthode d'extraction, car ces dernières influencent sa masse moléculaire et ses groupements fonctionnels.<sup>17</sup> Les lignines techniques peuvent être séparées en trois catégories de solubilité. Il y a la lignine qui se dissout dans l'eau telle la lignine sulfonée (lignosulfonate), la lignine qui se dissout dans les solvants organiques telles la lignine organosolv et celle insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques comme la lignine Kraft.<sup>61</sup> Le principe du traitement organosolv est basé sur la solubilité de cette dernière dans certains solvants organiques. Elle est insoluble dans l'eau. Sa solubilité est bonne dans les solvants protiques polaires comme le méthanol et l'éthanol, mais aussi dans les solvants aprotiques telle l'acétone.<sup>62,63</sup> Hansen et *al.* ont observé une grande solubilité de la lignine organosolv dépolymérisée dans le dioxane (solvant aprotique apolaire), le tétrahydrofurane (solvant aprotique apolaire) et la pyridine (solvant aprotique polaire).<sup>62</sup>

La dissolution des polymères, telle la lignine, implique la diffusion du solvant suivie d'un démêlement des chaînes polymériques.<sup>64</sup> Cette diffusion est influencée par les interactions entre le polymère et le solvant. Vu et *al.* ont étudié les interactions des molécules d'eau avec celles de la lignine via la simulation de la dynamique moléculaire.<sup>65</sup> Ils ont conclu que la mobilité des molécules d'eau est réduite aux alentours des groupements hydroxyles de la lignine à cause de la formation de liaisons hydrogène. Ce phénomène de diminution de la mobilité est moins important à proximité des groupements méthoxyles hydrophobes de la lignine. Ces groupements volumineux forcent les molécules d'eau à les entourer et les empêchent d'accéder aux groupements hydroxyles où la formation de liaisons hydrogène s'effectue. La diffusion moyenne de l'eau est ainsi corrélée avec la quantité de groupements méthoxyles de la lignine.

### 1.4 Application des lignines

La lignine est une matière première très intéressante pour les biomatériaux, car elle est abondante, biodégradable, naturelle et relativement peu coûteuse (tableau 5). Sa forte teneur en carbone et en groupements aromatiques favorise des applications comme le remplacement du phénol dans les adhésifs de phénol-formaldéhyde et son incorporation dans les polyuréthanes. Cependant, sa structure complexe, son hétérogénéité et sa faible solubilité dans les solvants demandent des études plus approfondies de son comportement avant son ajout dans les matériaux. Les applications de la

lignine sont nombreuses.<sup>12</sup> La présence de plusieurs groupements hydroxyles dans la structure de la lignine lui permet d'être directement utilisée (sans prétraitement) comme polyol dans la synthèse de polyuréthanes.<sup>66</sup> Duong et *al.* (2014) ont ainsi synthétisé du polyuréthane à haute masse moléculaire contenant jusqu'à 42 % m/m de lignine Kraft.<sup>67</sup> Xue et *al.* (2014) ont étudié l'incorporation de la lignine alcaline dans des mousses de polyuréthane rigides en remplacement des polyols traditionnels à base de pétrole. La lignine est une bonne candidate pour le remplacement du polyol, nonobstant l'ajout au mélange de fibres naturelles qui agissent comme renforts supplémentaires pour les mousses.<sup>68</sup> La lignine peut également être utilisée dans la production de fibres de carbone en raison de son faible coût comparativement aux précurseurs commerciaux comme le poly(acrylonitrile), et de sa forte teneur en carbone.<sup>14,69</sup> Les adhésifs sont une autre piste, de valorisation de la lignine. Ce mémoire se concentre sur cette dernière application.

## 1.5 Les adhésifs

### 1.5.1 Historique

Les premiers usages de la colle remonteraient à 3000 ans avant Jésus Christ.<sup>70</sup> En fait, des chercheurs ont découvert des artefacts dans les tombes d'Égyptiens témoignant de l'utilisation de la colle à cette époque. Les incrustations, les placages dans les meubles en bois et le papyrus des Égyptiens montrent aussi cette utilisation. Les Grecs et les Romains, quant à eux, employaient la colle pour construire leurs sols en mosaïque, leurs murs et leurs baignoires en carrelage. Certaines de ces structures sont toujours intactes.<sup>70,71</sup> Jusqu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle, la majorité des colles étaient faites avec des éléments naturels comme les végétaux (lignine), la peau animale (collagène), le sang (albumine), le lait (caséine) et les os (collagène). Aujourd'hui, elles sont principalement constituées de polymères synthétiques.<sup>72</sup> L'industrie des adhésifs est un marché important dans notre société, car les adhésifs sont nécessaires en ébénisterie, pour la fabrication de panneaux de bois ou pour l'assemblage de pièces automobiles, dans les applications temporaires (ruban adhésif, notes adhésives, protection de pièces), dans les emballages et en médecine pour la suture chirurgicale.<sup>72,73</sup> Au cours de la période de prévision allant de 2022 à 2032, le marché devrait enregistrer un taux de croissance annuel moyen de 5 % pour atteindre 102,6 milliards de dollars US en 2032.<sup>74</sup>

### 1.5.2 Généralités

Le collage est un procédé qui permet d'assembler deux substrats par application d'un adhésif entre ceux-ci. Ce collage est dit structural s'il participe directement à la résistance de l'assemblage. Il doit donc résister à des charges importantes et est responsable de la rigidité de la structure. L'adhésif peut être non structural, dans le cas d'un collage décoratif par exemple.<sup>72,75</sup> Les adhésifs servent à lier deux substrats ensemble. Une fois collés, les substrats deviennent des adhérents, plus précisément des surfaces où il y a adhésion. L'adhésion se définit comme l'attraction entre deux substances résultant de forces intermoléculaires interfaciales. Elle diffère de la cohésion qui provient de forces intermoléculaires à l'intérieur d'une même substance. Les forces intermoléculaires impliquées dans l'adhésion et dans la cohésion sont principalement de type Van der Waals. La différence entre ces deux phénomènes est bien visible lors d'un test de rupture. La rupture est possible à l'interphase entre l'adhérent et l'adhésif (rupture adhésive), dans l'adhésif ou dans l'adhérent (ruptures cohésives), ou par une combinaison des trois types (figure 10). Elle est différente de l'interface qui se définit comme étant le plan de contact entre la surface et les deux matériaux. L'interface est aussi nommée couche limite. Il peut y avoir plusieurs interfaces entre différents matériaux se trouvant entre l'adhésif et l'adhérent. Ainsi, les interfaces se situent dans l'interphase (figure 9).<sup>72</sup>

Le collage par les adhésifs comporte plusieurs avantages comparativement à d'autres techniques d'assemblage tel que le soudage et rivetage (figure 11). Les joints collés fournissent notamment une répartition plus uniforme des contraintes sur la zone collée. Cela permet d'obtenir une rigidité et une transmission de charge plus grande réduisant également le poids et le coût de l'assemblage. Le collage facilite un meilleur assemblage de substrats fragiles tels le carton et le bois. Son ajout est discret et permet de conserver l'esthétisme du produit. Les adhésifs sont flexibles, car la majorité de ceux-ci sont de nature polymérique. Cette flexibilité peut compenser les variations de températures, ce qui permet de coller des matériaux avec différents coefficients de dilatation thermique. En fait, les polymères apportent plusieurs propriétés avantageuses aux adhésifs. Ils permettent un étalement facile de la résine sur la surface des substrats à assembler (mouillance), la formation de nombreuses liaisons fortes avec les substrats (adhésion) et le développement d'une grande cohésion après leur étalement (la prise).<sup>75</sup> Le collage permet également d'assurer une étanchéité à la jonction, au contraire du rivetage. Les autres techniques d'assemblage peuvent

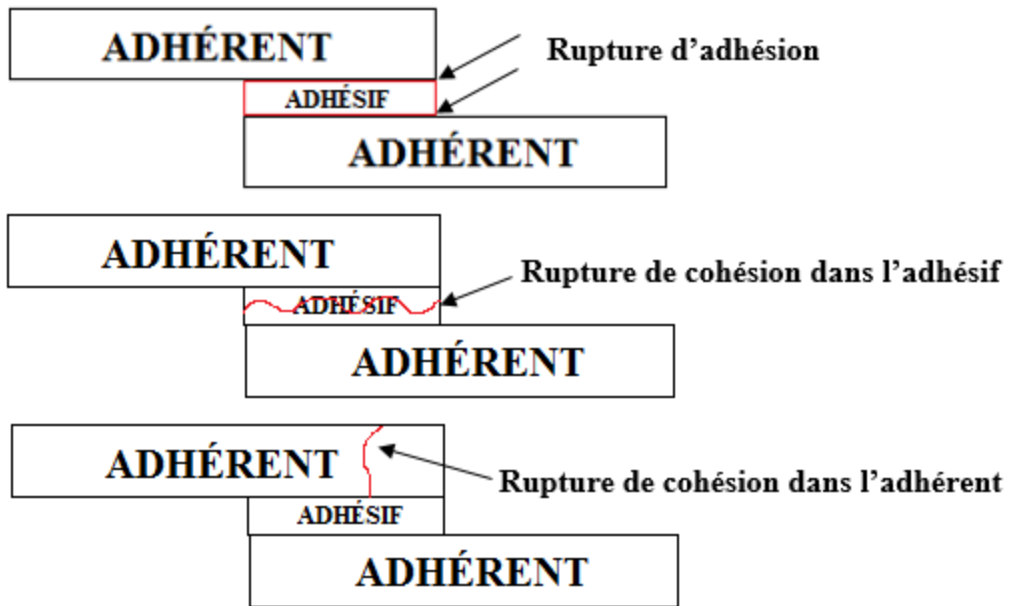


nécessiter de plier, de percer ou de chauffer les pièces, ce qui peut favoriser la corrosion. Le collage, qui peut être instantané (par simple pression) ou non, permet d'éviter ces problématiques.

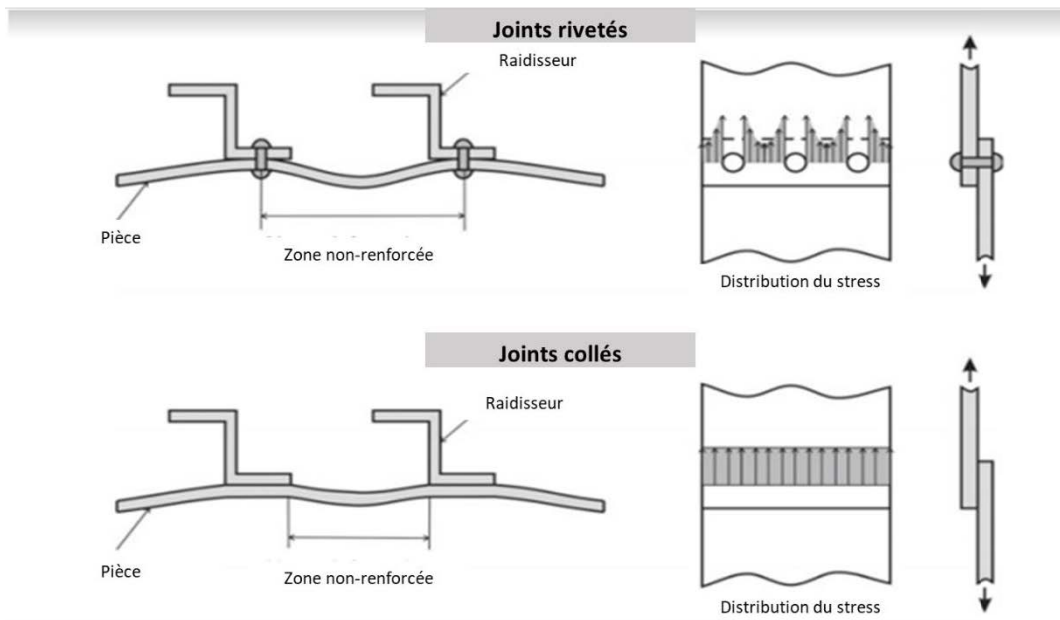
Même si les avantages du collage sont nombreux, certains inconvénients sont à considérer selon l'usage final de l'assemblage, notamment dans des procédés où le collage ne peut pas se faire de façon instantanée. Le collage peut nécessiter l'utilisation d'outils pour maintenir les substrats en place le temps du durcissement de la colle. Parfois, ce durcissement nécessite une température spécifique. De l'énergie est ainsi consommée; ce qui engendre des coûts de production plus élevés. Les résines à base de formaldéhyde comprises dans les bois composites, comme les résines urée-formaldéhyde, sont une source importante de toxicité des environnements intérieurs par le formaldéhyde. Ces dégagements sont toxiques pour l'humain.<sup>76</sup> Un traitement de surface est souvent nécessaire pour stabiliser et améliorer l'adhérence et la durabilité de l'adhésion. En outre, ce traitement de surface peut aussi comporter des avantages intéressants; cela permet d'éliminer les poussières des surfaces polluées (cohésion faible) et peut servir à implanter des sites réactifs et à augmenter la mouillabilité, c'est-à-dire l'étalement de l'adhésif sur le substrat. Le traitement de surface apporte aussi un facteur de fiabilité en créant un état de surface reproductible (faible porosité et sans impuretés de surface par exemple). En milieu industriel, le contrôle qualité est plus difficile avec les joints collés, car il est difficile de les démonter.<sup>72,75</sup> Les adhésifs sensibles à la pression ne rencontrent pas ces problèmes, car leur principal avantage est le collage instantané.



*Figure 9 Composantes de l'adhésion (adaptée de Silva et al.<sup>72</sup>)*



**Figure 10** L'adhésion et la cohésion selon des exemples de rupture (adaptée de Silva et al.<sup>72</sup>)



**Figure 11** Différences physiques (rigidité à gauche et répartition des contraintes à droite) entre joints rivetés et joints collés (adaptée de Silva et al.<sup>72</sup>)

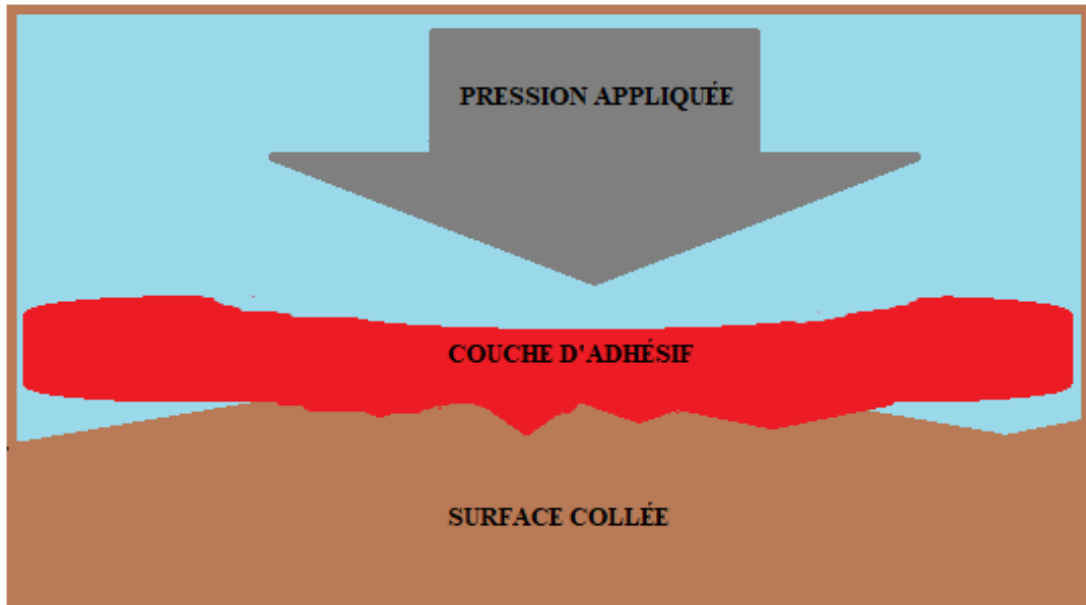
### 1.5.3 Adhésifs sensibles à la pression (PSA)

Les PSA sont une classe d'adhésifs où les collages se font en appliquant une pression sur la couche d'adhésif. Ces adhésifs sont reconnus pour adhérer sur presque toutes les surfaces simplement grâce à une légère pression appliquée et à un court temps de pressage. Un PSA peut être utilisé efficacement pour lier ensemble deux surfaces avec seulement une faible pression. Il doit pouvoir être enlevé sans laisser des résidus de colle et se recoller à nouveau.<sup>77,78</sup> La rupture doit être adhésive et non cohésive (figure 10).

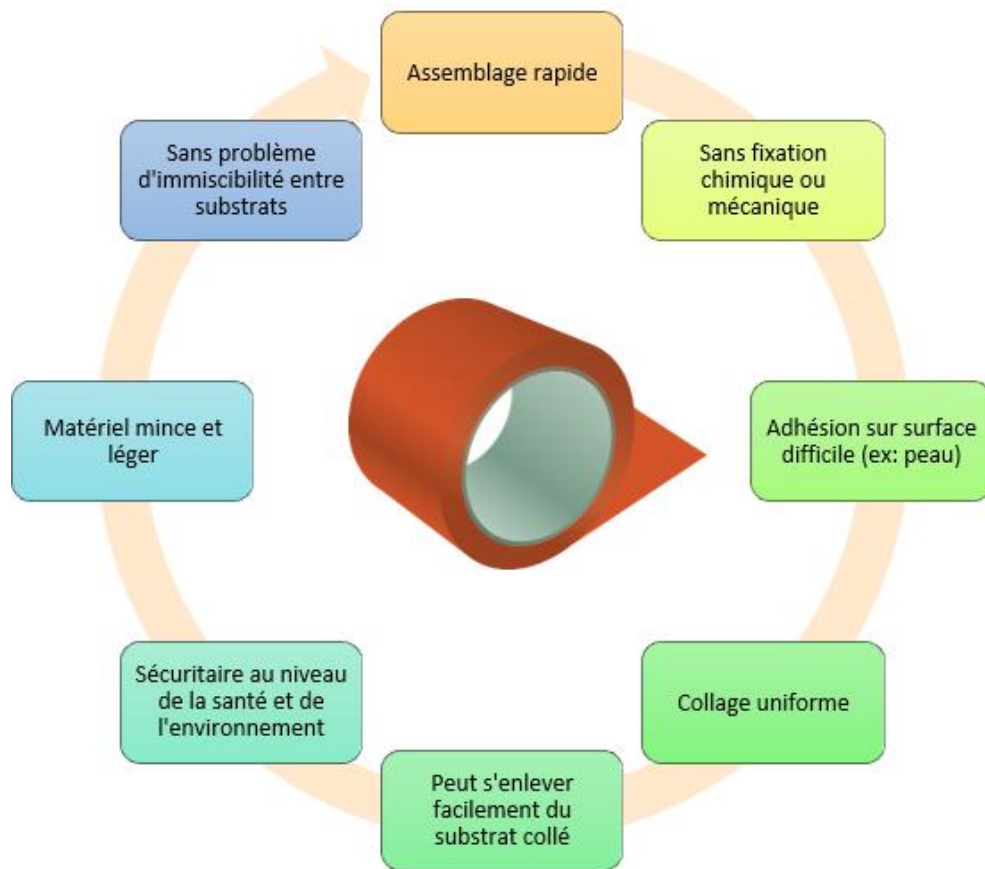
Les collages se font en appliquant une pression sur la couche d'adhésif - plus la pression appliquée est forte, meilleure est l'adhésion (figure 12). Ce sont des adhésifs doux et déformables qui forment facilement des fibrilles entre les deux surfaces au décollage. Les adhésifs préparés doivent posséder trois caractéristiques pour être considérés comme des PSA :

1. Avoir un certain degré d'adhésivité (pouvoir collant élevé) : former de bons liens avec presque n'importe quelle surface. Devoir adhérer sous un simple contact (*tack*);
2. Avoir une force de pelage contrôlée en fonction de la vitesse de pelage et d'un contrôle précis du résidu restant (dépendant de l'application finale);
3. Avoir un fluage ou un glissement minimum.

Pour compléter ces caractéristiques, les PSA doivent manifester une certaine combinaison de viscosité et d'élasticité. Ils sont généralement assez visqueux et élastiques. Leur texture est analogue à celle du miel. Pour que ces adhésifs soient collants, leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) doit être de 25-45°C plus basse que la température d'utilisation souhaitée. Optimiser cet écart permet de maximiser la dissipation énergétique. Les avantages des PSA (figure 13) sont nombreux avec notamment un assemblage rapide et une adhésion sur les surfaces dites difficiles (par exemple la peau). Ce type d'adhésifs se retrouve dans plusieurs applications de la vie courante comme les rubans adhésifs, les emballages, les autocollants, les revêtements et les notes adhésives.<sup>27,29</sup>



*Figure 12 Principe d'adhésivité d'un PSA*



*Figure 13 Avantages des PSA*

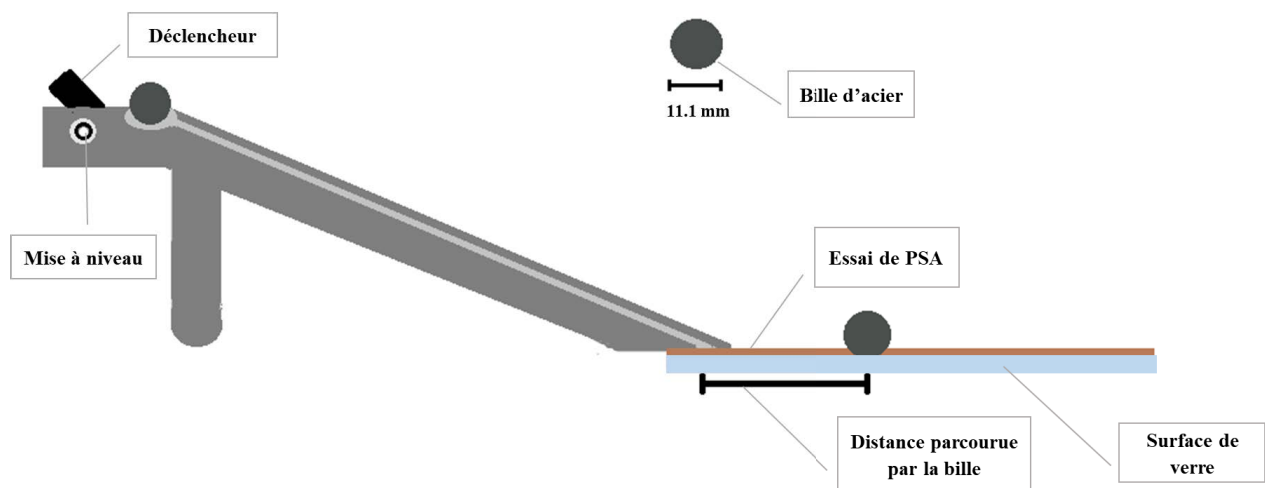
#### 1.5.4 Évaluation des PSA

Les PSA sont un type d'adhésif dont les applications dépendent de leurs propriétés. Ces propriétés sont principalement le *tack*, la force de pelage et la résistance adhésive (résistance au cisaillement ou *shear adhesion*). Le *tack* est la propriété d'un adhésif qui lui permet d'adhérer à une autre surface lors d'un contact immédiat. Plusieurs méthodes ont été établies pour mesurer cette propriété et elles détermineront la réponse obtenue. Cela peut se faire par la mesure de la distance parcourue par une bille selon la méthode standardisée ASTM D3121.<sup>79</sup> Elle consiste à positionner une bille en acier de dimensions standardisées au sommet d'une surface plane rigide inclinée (figure 14, tirée de l'article A joint) se prolongeant sur une surface horizontale recouverte de l'adhésif testé. La bille est mise en mouvement par un déclencheur et se déplace sur la surface adhésive jusqu'à ce qu'elle s'arrête. Le *tack* est déterminé par la mesure de la distance parcourue par la bille sur la surface collée. Deux forces peuvent occasionner l'arrêt de la bille, soit l'adhésion entre la bille et l'adhésif (grippage ou *grab*) et l'énergie nécessaire pour pousser l'adhésif en dehors de la trajectoire de la bille (*plowing effect*). La distance est inversement corrélée à l'adhésivité. Les résultats du test sont principalement influencés par trois facteurs : l'épaisseur de l'adhésif, la liaison de l'adhésif au substrat et la rigidité du support.<sup>79,80</sup> En général, les réponses obtenues peuvent être divisées en trois catégories : très adhésif, moyennement adhésif et faiblement adhésif (figure 15).<sup>11,81</sup> Ces catégories détermineront le type de PSA. La méthode PSTC-6 est similaire à celle ASTM D3121 et peut être utilisée pour mesurer le *tack*. La méthode de la boucle (*loop tack test*) est aussi retrouvée dans la littérature. Les échantillons de ruban adhésif sont modulés en boucles circulaires qui sont ensuite installées dans un testeur de traction. Un substrat à l'horizontale est mis en contact avec la boucle d'adhésif. Le *tack* est mesuré par la force maximale nécessaire pour séparer le substrat de la boucle de colle.<sup>80,82</sup>

La force de pelage est définie comme la force de liaison entre la colle et la surface d'application. Pour mesurer cette force, une bande de colle est appliquée sur une plaque d'acier inoxydable qui est ensuite retirée à une vitesse et à un angle précis. La force nécessaire pour retirer la bande de colle est quantifiée en once par pouce de ruban ou bien en N/cm. Deux méthodes sont souvent employées pour déterminer cette force, soit celle à un angle de 180° (ASTM D3330 ou PSTC-101)<sup>81</sup> ou bien à 90° (ASTM D6862) (figure 16). Un appareil testeur de pelage doit être employé pour ces tests. Ces méthodes permettent la comparaison entre plusieurs essais au niveau de leur force de pelage, mais ne permettent pas une corrélation exacte entre la force de pelage de l'adhésif

et la force de la liaison adhésive. Elles mesurent la force de la liaison initiale, mais certains PSA renforcent leur liaison adhésive avec le temps. De plus, le test se réalise sur une plaque d'acier inoxydable et la plupart du temps, les PSA ne s'utilisent pas ou rarement avec ce type de substrat comparativement au papier ou aux plastiques.<sup>83</sup> Les notes adhésives ont une force de pelage très faible comparativement aux rubans adhésifs (figure 17).<sup>81</sup>

La résistance au cisaillement (ou résistance adhésive) est la résistance interne ou cohésive de l'adhésif lorsqu'un poids est appliqué. L'ASTM D3654<sup>84</sup> est une des méthodes employées pour déterminer la capacité d'un ruban PSA à rester collé sous l'application d'un poids constant parallèle à la surface du ruban et du substrat. La méthode PSTC-107<sup>85</sup> peut aussi être utilisée et est similaire à celle ASTM D3654. Dans cette dernière méthode, la résistance au cisaillement est mesurée en appliquant un ruban avec l'essai de colle sur une plaque en acier inoxydable, puis en suspendant un poids à l'autre extrémité du ruban (figure 18). La résistance au cisaillement est exprimée en unités de temps que la bande de colle met pour glisser de la plaque d'acier (décollage complet).



**Figure 14** Schéma du montage pour mesurer le pouvoir adhésif selon ASTM D3121 (adaptée de Gendron et al.<sup>86</sup>)

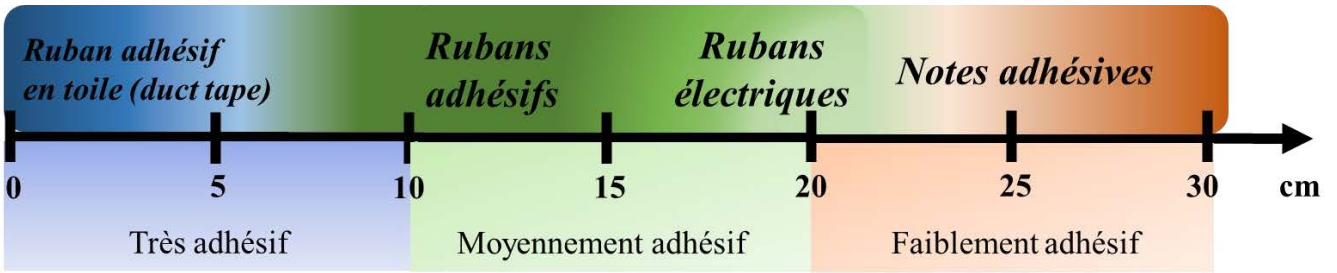


Figure 15 Échelle de la distance parcourue par la bille et les types de PSA reliés

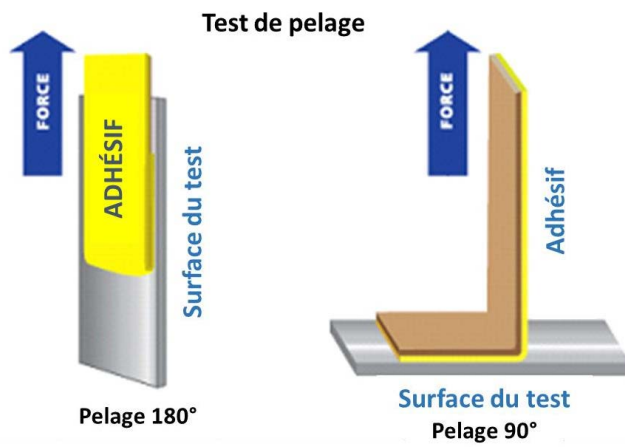


Figure 16 Test de pelage à 180° et 90°<sup>87</sup>

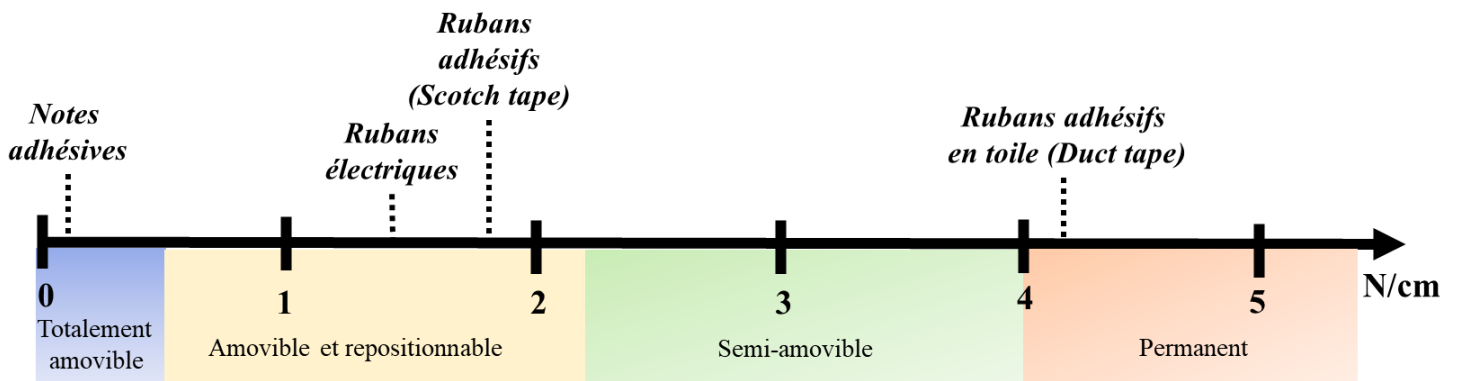
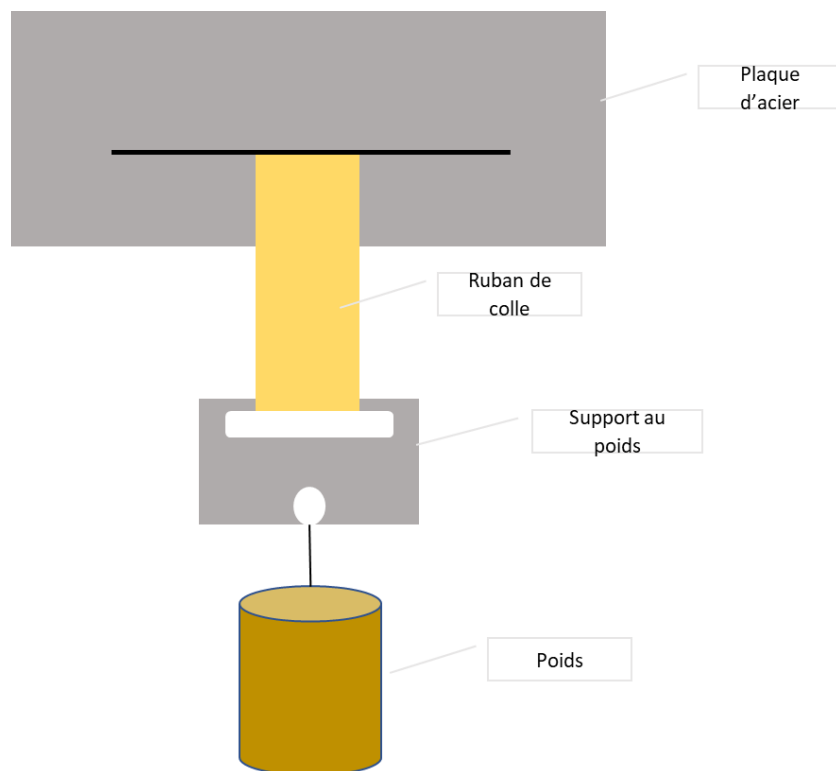


Figure 17 Classification des types de PSA commerciaux selon leur force de pelage



**Figure 18** Test de résistance au cisaillement d'un ruban de PSA selon PSTC-107

### 1.5.5 Les PSA de notes adhésives

Les PSA utilisés pour la fabrication de notes adhésives ou autocollantes permettent le collage et le décollage réversibles sur presque n'importe quelle surface (papier, carton, verre ...). L'exemple le plus commun est le *Post-it*<sup>®</sup>. Les forces de Van der Waals sont responsables des interactions adhésives des notes autocollantes. Ces interactions créées aux interfaces doivent être repositionnables, c'est-à-dire qu'elles doivent être facilement rompues. Comme tout PSA, l'adhésif pour les notes autocollantes doit avoir un faible module de Young, car sinon, le contact sur une surface rugueuse ne se fera pas assez bien pour permettre un collage persistant. De plus, pour avoir une adhésion réversible et pour ne pas endommager la couche adhésive, la dissipation d'énergie lors du décollement et la déformation de la couche adhésive doivent être contrôlées. Si la dissipation et la déformation sont faibles, l'adhésif se décollera facilement et si elles sont trop élevées, l'adhésif favorisera la fibrillation et endommagera la couche adhésive et le substrat collé. Le décollage sera alors difficile. Pour éviter ces problématiques, le décollement doit se faire uniquement par une propagation interfaciale. Il faut donc que cette propagation soit peu dissipative



et que l'adhésif soit peu viscoélastique comparativement aux PSA traditionnels. Le pouvoir collant doit être faible. La matrice polymère principale (voir la prochaine section) doit être très élastique, mais avec un faible module ( $E \sim 10^4$  Pa).<sup>27,88</sup>

### 1.5.6 Composition des adhésifs

En général, les adhésifs sont des mélanges de polymères ou d'un matériau polymérisable à l'état liquide ou semi-liquide qui fait adhérer les substrats entre eux.<sup>78,89</sup> Les adhésifs peuvent être formés de plusieurs composantes telles que des résines primaires, des solvants, des renforts et des additifs de sources naturelles ou synthétiques. Chacune de ces composantes a un rôle défini au sein du mélange et influencera les propriétés de l'adhésif.

#### 1.5.6.1 Résine primaire ou matrice polymère

La résine primaire sert de base et de soutien au mélange adhésif. Comme elle est souvent le composant majoritaire d'une formulation adhésive, elle dicte l'essentiel de ses propriétés : mouillabilité, force d'adhésion, résistance thermique, résistance chimique et résistance environnementale. Le mot *résine* est employé, car les sécrétions hydrocarbonées de végétaux étaient anciennement utilisées comme une base pour les adhésifs. Aujourd'hui, dans l'industrie des adhésifs, la résine primaire est un polymère, souvent synthétique.<sup>78</sup> Ainsi, il est possible de nommer *matrice polymère* la résine primaire. Un mélange de plusieurs polymères synthétiques peut être employé comme matrice principale. Le choix de la matrice polymère dépend de l'application souhaitée de l'adhésif. Le tableau 6 liste des exemples de matrices polymériques couramment employées dans l'industrie des adhésifs.

**Tableau 6** Classification de matrices polymères utilisées dans les adhésifs<sup>78</sup>

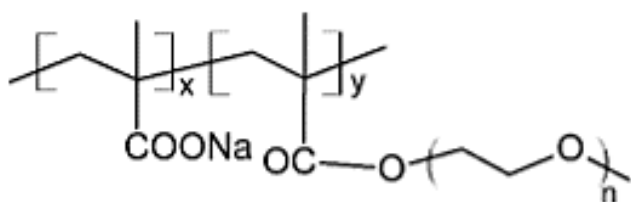
Catégorie principale	Sous-catégorie d'adhésif	Matrice polymère
<i>Les caractéristiques</i>	Élastique	Silicone, polyuréthane, polysulfures
	Conducteur	Époxy, polyacrylate, polyimide, silicone, polyphénol
	Ignifuge	Polybenzimidazole, polyquinoxaline, polyimide, époxy
	Amortisseur	Silicone, alcool polyvinylique
<i>Les méthodes de durcissement</i>	À séchage rapide	Cyanoacrylate
	Durcissement par UV	Polyacrylate, polyène
	Thermofusible	Polyamide, polyacrylate
<i>Les applications</i>	Médicale	Gélatine, cyanoacrylate, polyuréthane
	Structurale	Polyphénol, époxy, polyuréthane, polyacrylate

Beaucoup de recherches ont fait état des polymères miscibles avec la lignine pour la synthèse d'adhésifs. Kadla et al. (2004) ont étudié les interactions entre la lignine Kraft de bois durs et les polymères synthétiques : l'oxyde de polyéthylène (PEO), l'alcool polyvinylique (PVA), le polypropylène (PP) et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET). D'après des analyses thermiques et spectroscopiques, les mélanges de lignine/PEO et de lignine/PET sont miscibles. Les auteurs ont toutefois observé un comportement d'immiscibilité pour les mélanges de lignine/PP et de lignine/PVA.<sup>90</sup> Les polymères synthétiques souvent employés pour les PSA sont le caoutchouc synthétique, les acryliques, l'éther polyvinylique, le polybutadiène et le polyisobutylène.<sup>29</sup> Les PSA à base d'élastomères sont généralement non polaires et adhèrent bien sur des surfaces non polaires de faibles énergies tels que les plastiques. Les PSA à base d'acrylique sont naturellement polaires et adhèrent facilement sur des surfaces polaires de hautes énergies telles que le métal et le verre.<sup>29</sup> L'ajout de la lignine dans la formulation engendre un défi supplémentaire dans le choix du polymère de base. En fait, il doit être compatible avec ce dernier et avoir les caractéristiques spécifiques des PSA. Sivasankarapillai et al. (2019) ont récemment travaillé sur une formulation de base potentielle pour les PSA à partir de PCE (figure 19) et de lignine Organosolv.<sup>11</sup>

Le PCE, dont la structure est montrée à la figure 19, est un superplastifiant commercial utilisé dans les mélanges. Les superplastifiants sont des polymères synthétiques qui sont très utilisés dans la préparation de bétons. Ils permettent de réduire de 30 % la teneur en eau dans la préparation des bétons comparés à 15 % pour les plastifiants. Cette diminution du rapport eau/ciment permet

d'augmenter la force de résistance du béton. Les superplastifiants empêchent l'agglomération des particules de ciment en les maintenant en suspension.<sup>91</sup> Ce sont des porteurs d'anions (groupements carboxylates par exemple) qui s'absorbent sur les particules de ciment chargées positivement. Le PCE est un polymère synthétique ayant des groupements éthers, des PEO greffés et un ion carboxylate (souvent vendu sous forme de sel en suspension aqueuse). Avec le développement important et rapide de l'industrie du béton, la demande en gravier a augmenté. Comme cette ressource s'épuise, des alternatives de moins grandes qualités, soit du sable à haut contenu en argile, sont employées. La présence de minéraux d'argile comme la kaolinite et la montmorillonite affaiblit la capacité de dispersion du PCE par son absorption sur l'argile. Les chaînes latérales d'oxyde d'éthylène du PCE sont intercalées entre les couches d'aluminosilicates de l'argile. Plusieurs recherches ont été réalisées pour augmenter le pouvoir dispersant du PCE malgré la présence de ces minéraux nuisibles. Ng et *al.* (2012) ont travaillé sur l'emploi d'agent sacrificiel tel le polyéthylène glycol (PEG).<sup>92</sup> Cet agent, qui s'est révélé efficace pour les PCE possédant une haute densité de chaînes latérales, ne l'est pas pour ceux ayant des densités plus faibles. Li et *al.* (2017) ont synthétisé un nouvel agent sacrificiel par greffage du polyéthylène glycol sur de la lignine Kraft (*PEG-grafted-lignin*). Les résultats obtenus ont démontré une augmentation de la fluidité du ciment contenant de la montmorillonite combinée au PCE. Cette lignine modifiée améliore aussi les propriétés rhéologiques de ce ciment.<sup>93</sup>

Le PCE est un candidat idéal comme polymère pour les PSA avec la lignine, car il a une faible température de transition vitreuse ( $-60^{\circ}\text{C}$ )<sup>11</sup> et a des groupements pouvant interagir avec ceux de la lignine. En fait, les oxygènes des groupements éthers du PCE peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles de la lignine. La création de liaisons favorise la miscibilité des composants du mélange. Le PCE joue le rôle de résine primaire, mais également de plastifiant. Il augmente donc la flexibilité de l'adhésif. Le désavantage du PCE est qu'il est de source pétrochimique, mais comme il est principalement vendu et employé sous forme aqueuse, cela augmente son caractère vert.<sup>11,94</sup> Certaines résines primaires utilisées dans les adhésifs, comme la résine de pin, sont complètement biosourcées et permettent d'augmenter leur caractère vert.



**Figure 19** Représentation moléculaire du PCE <sup>11</sup>

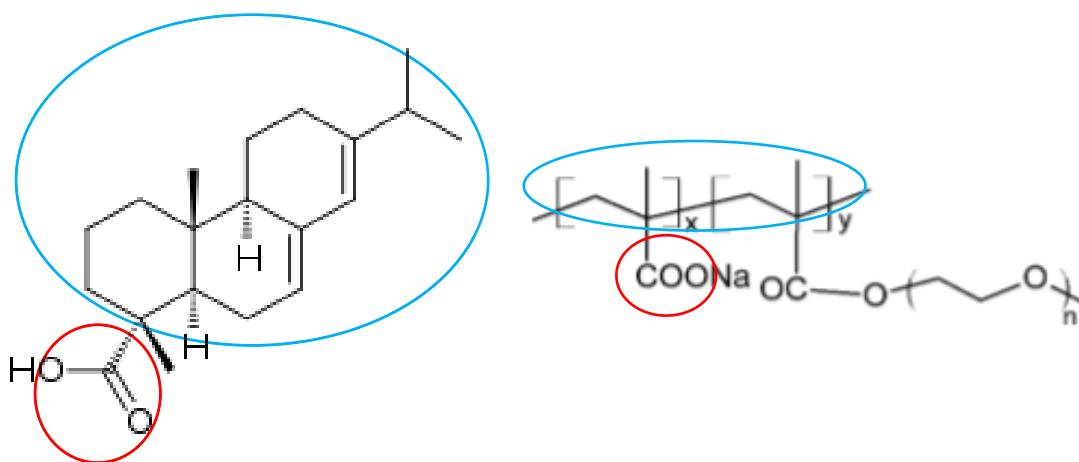
### 1.5.6.2 Résine biosourcée

La rosine, aussi nommée colophane, est une résine solide thermoplastique qui est principalement extraite des pins.<sup>95</sup> Cette essence d'arbre est priorisée comme source de colophane, car les pins sont fortement consommés dans l'industrie des pâtes et papiers (très disponibles). Plus d'un million de tonnes de gomme de résine sont produites mondialement par année. Avant, la colophane était surtout employée pour imperméabiliser les navires à cause de sa structure complexe organique qui est hydrophobe. Elle est aussi utilisée dans les encres, les adhésifs, les cosmétiques, en médecine et dans l'alimentation.<sup>96</sup> Ses domaines d'utilisation sont variés parce que la résine est non toxique. Sa coloration peut être claire, jaune pâle à ambre foncé et même brune. La colophane correspond chimiquement à un mélange solide et fragile de composantes non volatiles du bois de résineux. Sa teneur dans le bois se situe entre 2 et 5 %.

La colophane est composée majoritairement (environ 90 à 95 %) d'acides résiniques (figures 20 et 21).<sup>96,97</sup> Ces acides résiniques se trouvent sous forme d'isomères d'acide carboxylique diterpéniques de forme de C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH et de masse molaire de 302 g/mol. Le principal de ces acides est l'acide abiétique. Cinq acides résiniques ont le squelette abiétane. On les appelle également acides abiétadiénoïques. Il est question des acides abiétique, néoabiétique, palustrique, lévopimarique et déhydroabiétique (en plus faible quantité). Les trois autres acides résiniques sont de type pimarane. Ce sont les acides pimarique, isopimarique et sandaracopimarique. La double liaison diffère ces deux types de résines. Elle est présente chez le type abiétane, mais absente pour le type pimarane. La composition chimique de la colophane dépend de plusieurs facteurs : son type (gomme, *tall oil* ou bois), sa source d'arbre, son origine géographique (tableau 7) et son passé thermique.

Dans le projet de recherche proposé, le PCE est utilisé comme matrice polymère principale dans les adhésifs, mais peut être comparé à cette résine de pin totalement biosourcée. Comme la figure 20 le montre bien, les deux molécules ont des caractéristiques communes, soit un groupement

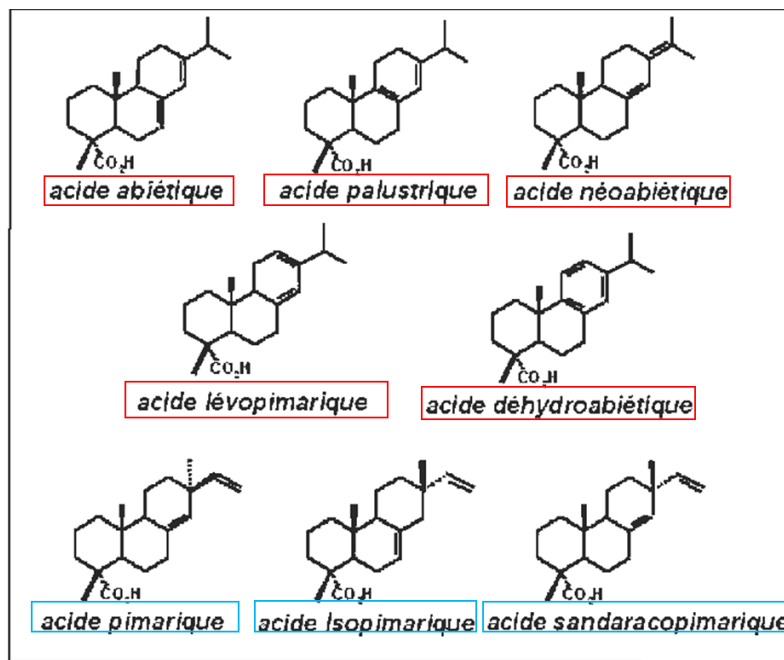
carboxylate possible (encerclé en rouge) et un squelette carboné permettant une hydrophobicité (encerclé en bleu). Comme les deux structures se ressemblent, il serait possible de les mélanger dans la formulation. Cela permettrait de réduire la quantité de PCE ajouté et d'augmenter le caractère vert et biosourcé de l'adhésif, car la résine est issue des végétaux (renouvelable) tandis que le PCE est issu du pétrole (non renouvelable). Le PCE est un polymère synthétique tandis que les acides résiniques sont issus de la colophane extraite de la biomasse terrestre. Elle est donc peu coûteuse, abondante et biodégradable. Les acides résiniques sont facilement modifiables, car ils sont très réactifs. Ils comprennent deux centres réactifs chimiquement, soit l'acide carboxylique et les liaisons doubles.



**Figure 20** Comparaison entre l'acide abiétique (un acide résinique) et le PCE

**Tableau 7** Comparaison du contenu en acides résiniques de gommés de colophane de différentes espèces de pin et endroits de la planète<sup>98</sup>

Espèce d'arbre	Origine géographique	Acides de type abiétane (% m/m)				Autres acides (% m/m)
		Abiétique	Palustrique + Levopimarique	Néoabiétique	Déhydroabiétique	
<i>Pinus massoniana</i>	Chine	39	25	16	7	13
<i>Pinus sylvestris</i>	Russie	35	23	15	10	17
<i>Pinus halepensis</i>	Grèce	45	23	13	5	14
	France	35	20	15	9	21
<i>Pinus pinaster</i>	Portugal	34	21	19	9	17
	États-Unis	14	39	18	4	25



**Figure 21** Principaux acides résiniques (encadré rouge : acide abiétique, encadré bleu : acide pimarane)<sup>97</sup>

### 1.5.6.3 Solvants

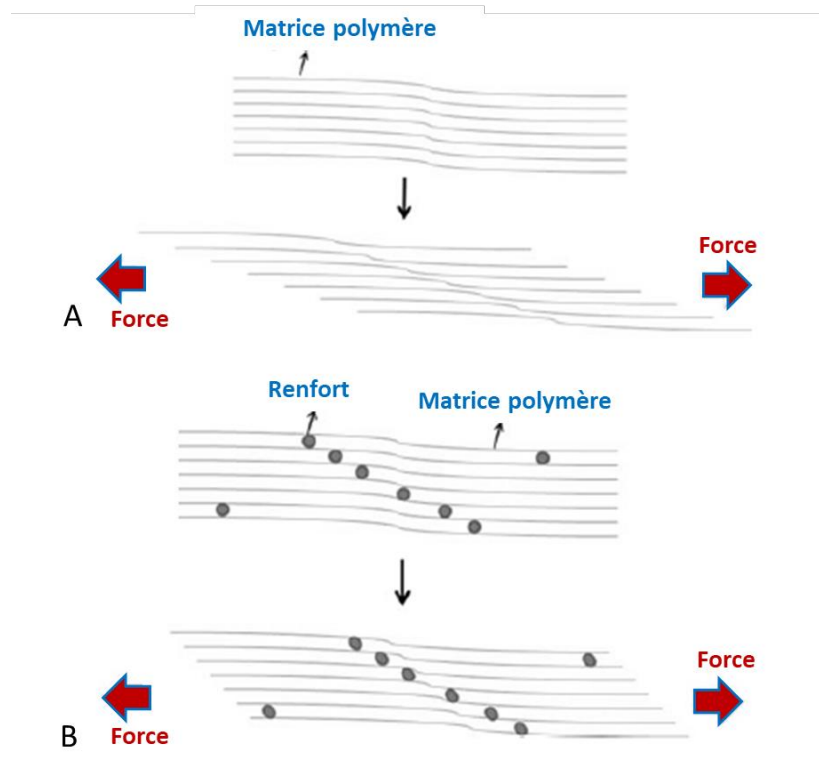
Le solvant ou les solvants pouvant être utilisés dans les formulations d'adhésifs sont des liquides qui comportent, dans les conditions de séchage considérées, une ou plusieurs composantes volatiles et qui peuvent solubiliser les agents du mélange afin de fournir à la résine la texture (viscosité, élasticité) souhaitée. Généralement, ces solvants servent ainsi à réduire la viscosité de la formulation pour rendre l'application de l'adhésif plus facile. Ils peuvent également servir à liquéfier la résine primaire pour faciliter l'incorporation des autres additifs dans la formulation et permettre un mélange uniforme. Pour se faire, la matrice polymère doit être miscible dans le solvant. Cette miscibilité entre ces deux composantes peut être prédite par la comparaison de leurs paramètres de solubilité ( $\delta_{\text{solvant}}$  et  $\delta_{\text{matrice}}$ ). Le  $\delta$  est la mesure des forces d'interaction entre les molécules du matériel. La différence de solubilité entre la matrice et le solvant doit être petite pour une bonne miscibilité.<sup>78</sup>

### 1.5.6.4 Renforts

Les renforts sont utilisés principalement pour augmenter les propriétés mécaniques de l'adhésif. Plusieurs types de renforts sont maintenant disponibles, ils sont généralement spécifiques de la matrice polymère considérée. Ils agissent comme agent de réticulation pour augmenter la force de liaison interne de l'adhésif. En fait, les renforts réduisent la déformation dans un essai de force de

cisaillement (figure 22) et peuvent augmenter la force mécanique de l'adhésif.<sup>78</sup> Ils peuvent également servir de charges, car ils sont ajoutés pour améliorer, entre autres, la résistance mécanique, les propriétés thermiques et les forces d'adhésion.

L'utilisation des renforts dans les formulations adhésives est de plus en plus populaire en raison de leur préparation facile, de leur faible coût et de leur potentiel significatif d'amélioration des propriétés mécaniques des adhésifs. Ces renforts peuvent être inorganiques comme les argiles et les silicates ou organiques comme la cellulose et la lignine. Khalina et *al.* (2015) ont démontré que l'incorporation de 4 % m/m en nanoparticules de silicates dans une formulation de PSA d'acrylate/silice avait significativement augmenté de 300 % le pouvoir adhésif du PSA par rapport à un blanc (sans nanoparticules de silicates).<sup>99</sup> La cellulose est un renfort très étudié dans la littérature. Karimi Shamsabadi et Moghbeli (2017) ont étudié l'incorporation de la cellulose nanocristalline dans un PSA à base de poly-(n-butyle-acrylate-co-2-ethyl hexyl acrylate). Ils ont conclu que les forces de pelage et de cisaillement du PSA étaient augmentées avec 4 % m/m de cellulose nanocristalline. Il suffit d'introduire une petite quantité de ces nanoparticules de cellulose pour améliorer la résistance au cisaillement du PSA sans affecter à la baisse les autres propriétés mécaniques telle l'adhésivité.<sup>100</sup> Pakdel et *al.* (2020) ont également ajouté de la cellulose nanocristalline dans une formulation de PSA à base d'eau. Le poly(acrylate de butyle/acétate de vinyle) a été employé comme matrice polymère et l'acide acrylique comme comonomère de polymérisation. Il a été démontré que c'est la combinaison du comonomère et de la cellulose nanocristalline qui a permis d'augmenter la résistance au cisaillement du PSA.<sup>101</sup> La lignine est un renfort naturel aussi employé dans les adhésifs, mais moins fréquemment. Hu et *al.* (2019) ont démontré que l'ajout de lignine Aquasolv dans un adhésif sensible à la pression à base de caoutchouc donnait des propriétés comparables à des PSA commerciaux en plus de démontrer d'excellentes propriétés thermiques et antioxydantes (après un traitement au *spray dryer*).<sup>102</sup> Dans leurs recherches, Nasiri et *al.* (2020) ont opté pour l'utilisation de la lignine Kraft modifiée chimiquement dans des PSA à base d'émulsion d'acrylate de butyle et de méthacrylate de méthyle. La lignine acrylée et la lignine maléate ont été incorporées facilement dans les formulations de PSA à des concentrations de 5 % m/m et de 10 % m/m. Ces deux lignines ont augmenté le pouvoir adhésif et la force de cisaillement des PSA synthétisés en conservant une force de pelage semblable.<sup>30</sup>



**Figure 22** Représentation schématique d'un test de force de cisaillement : (A) Sans renforts et (B) Avec renforts (adaptée de Silva et al.<sup>72</sup>)

#### 1.5.6.5 Autres additifs

Les additifs sont des agents chimiques fonctionnels ajoutés à des formulations pour faciliter le procédé de production et améliorer certaines propriétés du produit final.<sup>78</sup> Les additifs ont un ou des rôles précis à jouer au sein de la formulation qu'ils soient des antioxydants, des stabilisants UV, des agents collants, des agents antimousses, des additifs antistatiques, des retardateurs de flamme ou des colorants. Des exemples d'additifs souvent employés dans les formulations de PSA et leurs rôles sont listés dans le tableau 8.

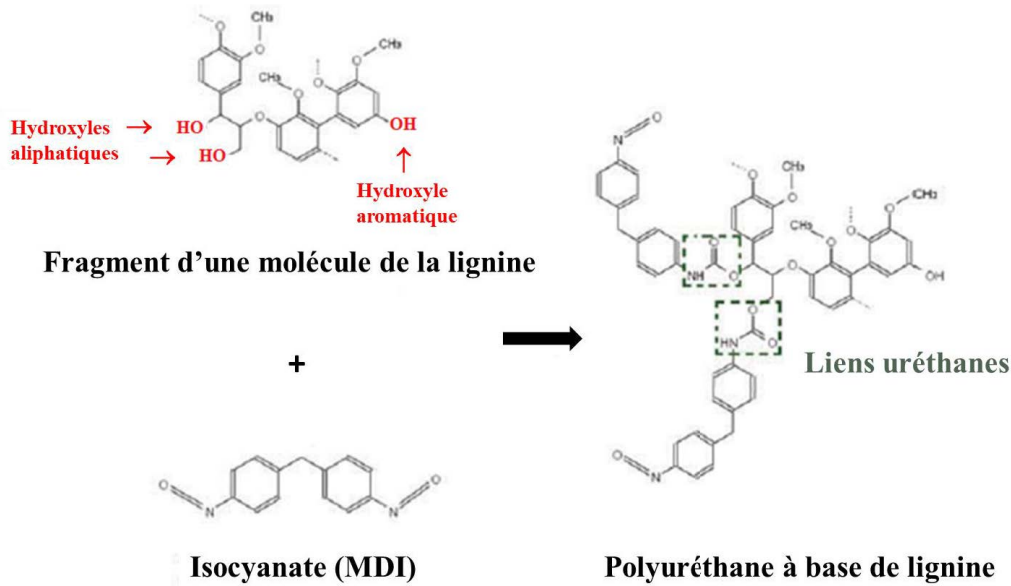


**Tableau 8 Exemples d'additifs utilisés dans la formulation de PSA et leurs rôles<sup>29</sup>**

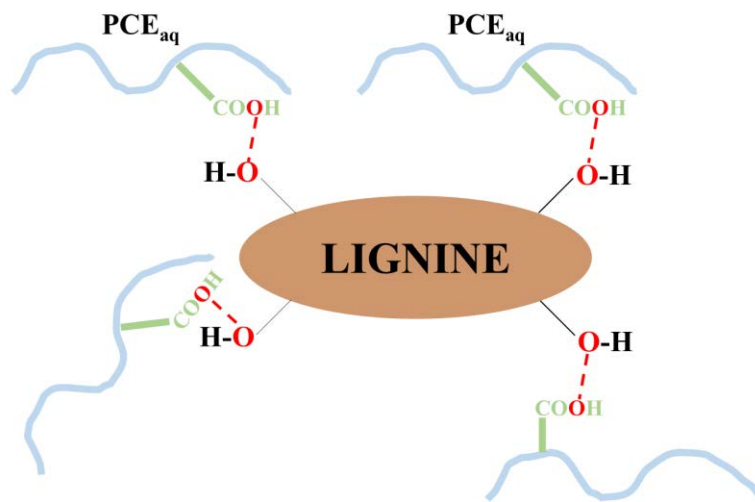
<b>Additifs</b>	<b>Exemples</b>	<b>Rôles</b>
<i>Agent collant</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Résines polyterpènes</li> <li>▪ Gomme d'ester (<i>rosin ester</i>)</li> <li>▪ Hydrocarbures pétroliers</li> <li>▪ Amidon</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Augmente généralement la <math>T_g</math> des élastomères de sorte que le PSA a un module de force plus élevé à des vitesses de déformation plus élevées à TP</li> <li>▪ Augmente le pouvoir collant</li> <li>▪ Aide à la formation de fibrilles lors du pelage</li> <li>▪ Aide à répartir la contrainte sur une grande surface et augmente la capacité d'absorption d'énergie du joint adhésif</li> </ul>
<i>Antioxydant</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Agents chélatants métalliques</li> <li>▪ Agents commerciaux pour caoutchouc</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Stabilise l'adhésif contre l'oxydation</li> <li>▪ Protège contre la dégradation à la lumière ou à la chaleur</li> </ul>
<i>Colorant</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Charbon noir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Colore l'adhésif</li> <li>▪ Réduit le coût de l'adhésif</li> <li>▪ Charbon : coloration, écran stabilisant contre les UV</li> </ul>
<i>Agent antimousse</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Phosphate de tributyle</li> <li>▪ Silicones</li> <li>▪ Glycols</li> <li>▪ Stéarates</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Dissout la mousse (agent antimousse) et empêche sa formation</li> </ul>

### 1.5.7 La lignine dans les adhésifs

L'incorporation de la lignine peut se faire dans plusieurs types d'adhésif. Il faut rappeler que la lignine a déjà des propriétés adhésives, car elle sert principalement de liant dans les végétaux. Ses nombreux groupements hydroxyles (aliphatiques, phénoliques et carboxyliques) lui permettent d'agir à titre de polyols dans la synthèse d'adhésifs de polyuréthane (PU) (voir la figure 23). De plus, ses groupements hydroxyles favorisent son rôle de renforts au sein de formulations adhésives tels les PSA. Ils permettent la création de liaisons hydrogène avec la matrice polymère (souvent des matrices acryliques ou comme dans le cas ce projet, le PCE en milieu aqueux – voir la figure 24) et favorisent la réticulation, soit la cohésion entre les composantes du mélange adhésif. Les groupements polaires présents dans la lignine augmentent la polarité du mélange et élèvent par le fait même les énergies d'interaction PSA-substrat. Les groupements phénoliques de la lignine avec leurs nombreux carbones aromatiques non-substitués donnent la possibilité de l'employer dans la préparation de résines adhésives de phénol-formaldéhyde (PF). Plusieurs recherches témoignent des possibilités et des avantages à utiliser les diverses lignines dans les adhésifs.



**Figure 23** Exemple de réaction de synthèse de polyuréthane à base de lignine et d'isocyanates<sup>103</sup>



**Figure 24** Représentation de la formation de liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques du polycarboxylate de polyéther en solution aqueuse avec les hydroxyles de la lignine

Bonini *et al.* (2005) ont montré que la lignine de paille obtenue par explosion à la vapeur peut être incorporée dans une formulation de polyuréthane à des fins d'application d'adhésifs pour le bois.<sup>104</sup> La lignine organosolv peut être incorporée dans les résines de phénol-formaldéhyde (PF) utilisées dans la fabrication de panneaux de bois. Pang *et al.* (2017) ont démontré que les caractéristiques structurales et chimiques (tel le contenu en extractibles) de la lignine ont une influence directe sur les propriétés finales des résines PF.<sup>105</sup> Les lignines Kraft et Soda peuvent remplacer partiellement le phénol dans les résines phénol-glyoxal.<sup>106</sup> Quant à eux, Kalami *et al.* (2017) ont réussi à réaliser

une formulation PF avec un remplacement des phénols à 100 % par de la lignine. Les propriétés mécaniques résultantes sont similaires à celles d'une formulation commerciale d'adhésifs phénol-résorcinol-formaldéhyde.<sup>107</sup> Bien que moins étudiée que les résines PF, la lignine peut également être employée dans les adhésifs sensibles à la pression. Sanjiv Kasbe *et al.* (2017) ont ainsi réussi à préparer un nouveau PSA à base de lignosulfonate. Le lignosulfonate contribue à accroître la teneur du mélange en groupes polaires, ce qui augmente l'énergie d'interaction PSA-substrat et l'adhésivité de la résine.<sup>108</sup> Plus récemment, Sivasankarapillai *et al.* (2019) ont introduit la lignine organosolv dans une formulation de PSA à base de polycarboxylate de polyéther (PCE), une matrice polymère commerciale peu étudiée pour les adhésifs. Ils ont remarqué une bonne miscibilité entre la lignine et le PCE menant ainsi à une grande stabilité thermique et une bonne viscoélasticité du mélange.<sup>11</sup> Les adhésifs représentent ainsi une application prometteuse pour la valorisation de la lignine.

Comme l'article de Sivasankarapillai *et al.*, ce présent travail a utilisé le PCE sous forme aqueuse comme matrice polymérique pour la préparation d'un PSA à base de lignine organosolv. Pour approfondir la recherche menée précédemment par Sivasankarapillai *et al.*, nous avons opté pour une formulation de PSA sous forme aqueuse plutôt que sèche afin d'augmenter son caractère vert. Par ailleurs, nous avons étudié l'utilisation du four conventionnel pour préparer les adhésifs plutôt que la plaque chauffante et le four sous vide. Cela simplifie les étapes de préparation et minimise le matériel utilisé. Les paramètres de formulation ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales pour préparer un PSA ayant comme application les notes adhésives. Cette application n'avait pas été précisément étudiée dans le cas des travaux de Sivasankarapillai *et al.* L'optimisation de la formulation par la réalisation de plans expérimentaux a permis de comprendre les différentes interactions entre les variables de synthèse de l'adhésif. L'optimisation a été possible par le développement d'une nouvelle méthode de caractérisation : les pertes au décollage (*peel-off losses*). Cette méthode est simple et essentielle afin de caractériser un PSA pour les notes adhésives. Finalement, ce présent travail a étudié l'incorporation de plusieurs types de lignines (Kraft et trois organosolv extraites de plusieurs procédés) au sein d'une même formulation de PSA optimisée pour les notes adhésives. Cette comparaison a permis de confirmer qu'il existe une relation entre la masse moléculaire des lignines organosolv et l'adhésivité du PSA synthétisé.

## CHAPITRE 2 : Matériels et méthodes

### 2.1 Matériel et procédés d'extraction des lignines

Le tableau 9 liste les produits utilisés dans cette recherche pour la caractérisation des lignines, la préparation des essais adhésifs et la caractérisation des adhésifs. Les quatre types de lignines utilisées dans ce projet sont détaillés dans le tableau 1B de l'article B du chapitre 5.<sup>109</sup> Une lignine Kraft a été achetée de Sigma Aldrich et a été caractérisée ainsi que trois lignines organosolv de divers procédés d'extraction. La première lignine organosolv (*OL-A*) a été extraite par la technologie *Lignol* et provient de Suzano Canada Inc. La technologie *Lignol* implique une hydrolyse de copeaux de bois de tremble hybride à l'acide sulfurique (180°C, 60 min, 1,1 % m/m de catalyseur d'acide sulfurique) dans un système eau/éthanol 50/50 (% v/v). L'isolation de la liqueur noire se fait par filtration. La lignine est précipitée de la liqueur noire par l'ajout d'eau. La seconde et la troisième lignines organosolv ont été produites à partir de copeaux de bois de peuplier faux-tremble (*Populus tremuloïdes*) et fournies par le Centre d'Études des Procédés Chimiques du Québec (CÉPROCQ). Ce procédé permet l'isolation de deux types de lignines organosolv (*OL-B<sub>1</sub>* et *OL-B<sub>2</sub>*). Les copeaux de bois sont cuits (180°C, 90 min, 1,5 % m/m de trichlorure de fer ( $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ )) dans un système de solvants eau/éthanol 50/50 (% v/v). Comme pour le procédé *Lignol*, la liqueur noire est séparée de la pâte cellulosique par filtration. La lignine *OL-B<sub>1</sub>* est isolée par précipitation de la liqueur noire avec de l'eau acidifiée (acide chlorhydrique 0,01 M). La lignine *OL-B<sub>2</sub>* est récoltée par l'évaporation de l'éthanol à partir de la liqueur noire. Cela permet sa précipitation.

**Tableau 9** Pureté et fournisseurs des produits utilisés dans le projet

Produit	Numéro CAS	Pureté <sup>a</sup>	Fournisseur	Utilisation
Anhydride acétique	108-24-7	99,0 wt%	Millipore Corporation	Acétylation (GPC)
Éthanol	64-17-5	90,25 wt%	LabChem	Acétylation (GPC)
Chloroforme deutéré	865-49-6	99,8 atome % D	Acros Organics	RMN <sup>31</sup> P
Acétylacétonate de chrome (III)	21679-31-2	97 wt%	Acros Organics	RMN <sup>31</sup> P
Cyclohexanol	108-93-0	98 wt%	Acros Organics	RMN <sup>31</sup> P
Diméthylsulfoxyde- d <sub>6</sub>	2206-27-1	≥ 99 atome % D	Sigma Aldrich	RMN <sup>31</sup> P
Méthanol	67-56-1	> 99,8 wt%	Alfa Aesar	RMN <sup>31</sup> P Solubilité
Pyridine	110-86-1	99,5 wt%	Alfa Aesar	Acétylation (GPC) RMN <sup>31</sup> P Solubilité
TMDP <sup>b</sup>	14812-59-0	95 wt%	Sigma Aldrich	RMN <sup>31</sup> P
PCE <sup>c</sup>	Non disponible	40 wt%	Coatex Arkema Group	Formulation adhésive
Lignine Kraft (KL)	8068-05-1	Non disponible	Sigma Aldrich	Formulation adhésive
Lignine organosolv OL-A <sup>d</sup>	N/A	N/A	Suzano Canada Inc.	Formulation adhésive
Lignine organosolv OL-B <sub>1</sub> <sup>d</sup>	N/A	N/A	CÉPROCQ	Formulation adhésive
Lignine organosolv OL-B <sub>2</sub> <sup>d</sup>	N/A	N/A	CÉPROCQ	Formulation adhésive
Rosin powder/solid (Résine)	8050-09-7	Non disponible	Alfa Aesar	Formulation adhésive
Alcool isopropylique	67-63-0	99,5 +%	Acros Organics	Nettoyage pour la caractérisation des adhésifs

<sup>a</sup> Valeur donnée par le fournisseur.

<sup>b</sup> 2-Chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane.

<sup>c</sup> Polycarboxylate de polyéther, sel de sodium en solution aqueuse ETHACRYL<sup>TM</sup> HF.

<sup>d</sup> Les procédés d'extraction et les informations sont détaillés dans l'article B.<sup>109</sup>

## 2.2 Méthodes de caractérisation structurale des lignines

### 2.2.1 Composition et pureté des lignines

Les échantillons de lignine ont été caractérisés pour leurs teneurs en glucides, en lignine (lignine soluble dans l'acide – *ASL* – et lignine insoluble dans l'acide – *AIL*) et en cendres par le CÉPROCQ selon un protocole initialement développé par le *Laboratoire National des Énergies Renouvelables (NREL, Golden, CO, USA)*. Les détails du protocole sont fournis dans la section 2.2.1 de l'article

B.<sup>109</sup> En fait, tel qu'expliqué précédemment, la biomasse est principalement constituée de polysaccharides. Lorsque cette biomasse est prétraitée, que ce soit par le procédé Kraft ou organosolv, une partie des polysaccharides est hydrolysée. Les sucres solubles se retrouvent dans la fraction liquide récupérée. En résumé, la méthode employée permet de quantifier la teneur totale des échantillons en glucides solubles, en ASL et en AIL par une hydrolyse acide en 2 étapes. La première est une pré-hydrolyse à l'acide sulfurique (72 %, 40°C/1h) suivi par une hydrolyse dans un autoclave avec le même acide, mais dilué à 4 % m/m (121°C/1h). Une filtration sur Büchner est ensuite réalisée afin de séparer les résidus insolubles dans l'acide (AIR) du filtrat. Les AIR sont constitués d'une composante organique, susceptible de se dégrader complètement dans l'air à haute température (570°C), et de minéraux, susceptibles de donner des cendres. Le protocole NREL fait l'hypothèse que l'intégralité de la partie organique est composée de lignines et qu'il est ainsi possible de calculer la teneur en AIL à partir des AIR et de leur teneur en cendres (équation décrite ci-bas). Le filtrat de la double hydrolyse est analysé simultanément par HPLC pour obtenir la quantité et la répartition de l'échantillon en glucides et par spectroscopie UV, pour obtenir la teneur en ASL. L'analyse HPLC permet également de détecter la présence d'éventuels produits de dégradation des carbohydrates (acide acétique, acide lévulinique, hydroxyméthylfurfural, furfural, etc.).

Les lignines solubles dans l'acide (ASL) sont calculées par l'équation suivante (sur une base sans extractibles) :

$$ASL (\%) = \frac{UV_{abs} * V_{Filtrat} * Facteur\ dilution}{\epsilon_{app} * ODW_{essai}} * 100 \quad (1)$$

Où  $UV_{abs}$  est la moyenne des absorbances à l'UV de l'essai,  $V_{Filtrat}$  est le volume du filtrat analysé (mL),  $\epsilon_{app}$  est une constante fonction de l'absorptivité de la biomasse à une longueur d'onde spécifique de 240 nm et de la largeur de la cuvette utilisée lors de l'analyse ( $\epsilon_{app} \approx 25$  g/L pour l'analyse de lignines avec les équipements du CÉPROCQ) et  $ODW_{essai}$  est la quantité de matière sèche utilisée lors de l'hydrolyse acide (mg).

Les lignines insolubles dans l'acide (AIL) sont calculées par l'équation suivante (sur une base sans extractibles) en utilisant la masse des résidus insolubles dans l'acide (AIR) :

$$AIL (\%) = \frac{(W_{Creuset+AIR} - W_{Creuset}) - (W_{Creuset+Ash} - W_{Creuset})}{ODW_{essai}} * 100 \quad (2)$$

Où  $W_{Creuset+AIR}$  est la masse du creuset avec celle des AIR,  $W_{Creuset}$  est la masse du creuset vide et  $W_{Creuset+Ash}$  est la masse du creuset avec les cendres.

La teneur de l'échantillon en lignine ( $TL$ ) est calculée par l'équation (3). Elle est la somme des pourcentages massiques des lignines solubles dans l'acide avec les lignines insolubles dans l'acide.

$$TL (\%) = ASL (\%) + AIL (\%) \quad (3)$$

### 2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

*Méthode détaillée dans la section 2.2.2 de l'article B.<sup>109</sup>* Cette méthode reste la même pour les analyses FTIR réalisées pour les tests préliminaires.

### 2.2.3 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du $^{13}C$

*Méthode détaillée dans la section 2.2.3 de l'article B.<sup>109</sup>*

Les analyses ont été réalisées à l'Université de Montréal (UdeM). La quantification des carbones aromatiques de chaque échantillon de lignine a été faite selon la formule suivante et permet d'obtenir une valeur intégrale exprimée par cycle aromatique (Ar) :

$$Quantification (par Ar) = \frac{Intégration_{Ar}}{6} \quad (4)$$

Où  $Intégration_{Ar}$  est la valeur intégrale pour la région entre 102 et 160 ppm correspondant à celle des carbones aromatiques et la division par 6 est pour obtenir un résultat par carbone aromatique. Il y a 6 carbones aromatiques pour le monomère de phénylpropane de la lignine (figure 5).

### 2.2.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du $^{31}P$

*Méthode détaillée dans la section 2.2.3 de l'article B.<sup>109</sup>*

Le calcul de la teneur en groupements hydroxyles (aliphatiques, phénoliques condensés et syringyles, phénoliques guaiacyles, phénoliques p-hydroxyphényles et carboxyliques) de la lignine se réalise en plusieurs étapes. Premièrement, la concentration massique finale en standard de cyclohexanol ( $C_{std}$ ) doit être trouvée par l'équation suivante :

$$C_{std} (g/L) = \frac{W_{i std}}{V_{f sln}} \quad (5)$$

Où  $W_{i\ std}$  la masse du standard introduite dans le tube d'analyse RMN (g) et  $V_{f\ sln}$  est le volume total de solution (L). Deuxièmement, la  $C_{std}(g/L)$  est convertie en concentration molaire de standard  $C_{std}(mmol/L)$  selon l'équation suivante :

$$C_{std}(mmol/L) = \frac{C_{std}(g/L)}{M_{std}} * 1000 \quad (6)$$

Où  $M_{std}$  est la masse molaire du standard de cyclohexanol (100,16 g/mol). La multiplication par 1000 permet l'obtention de mmol au lieu de moles.

Troisièmement, il suffit de multiplier la  $C_{std}(mmol/L)$  par l'intégration du pic étudié (au déplacement chimique spécifique) du spectre RMN  $^{31}P$  sur le logiciel *TopSpin<sup>110</sup>* pour obtenir la concentration en hydroxyles associée ( $C_{OH_x}(mmol/L)$ ). La  $C_{OH_x}(mmol/L)$  peut être convertie en mmol/g par l'équation 8.

$$C_{OH_x}(mmol/L) = \text{intégration} * C_{std}(mmol/L) \quad (7)$$

$$C_{OH_x}(mmol/g) = \frac{C_{std}(mmol/L) * V_{f\ sln}}{W_{Lignine}} \quad (8)$$

Où  $W_{Lignine}$  est la masse pesée en lignine pour le test de RMN  $^{31}P$  (g).

### 2.2.5 Chromatographie par perméation gel (GPC)

*Méthode détaillée dans la section 2.2.4 de l'article B.<sup>109</sup>* Les analyses ont été réalisées par le CÉPROCQ.

### 2.2.6 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX)

*Méthode détaillée dans la section 2.2.5 de l'article B.<sup>109</sup>*

Les ratios  $O/C$  tirés des spectres EDX sont calculés par l'équation suivante :

$$\frac{O}{C} = \frac{\% O}{\% C} \quad (9)$$

Où  $\% O$  est le pourcentage d'atomes d'oxygène et  $\% C$  est le pourcentage d'atomes de carbone présents dans l'essai de lignine analysé pour une zone donnée.



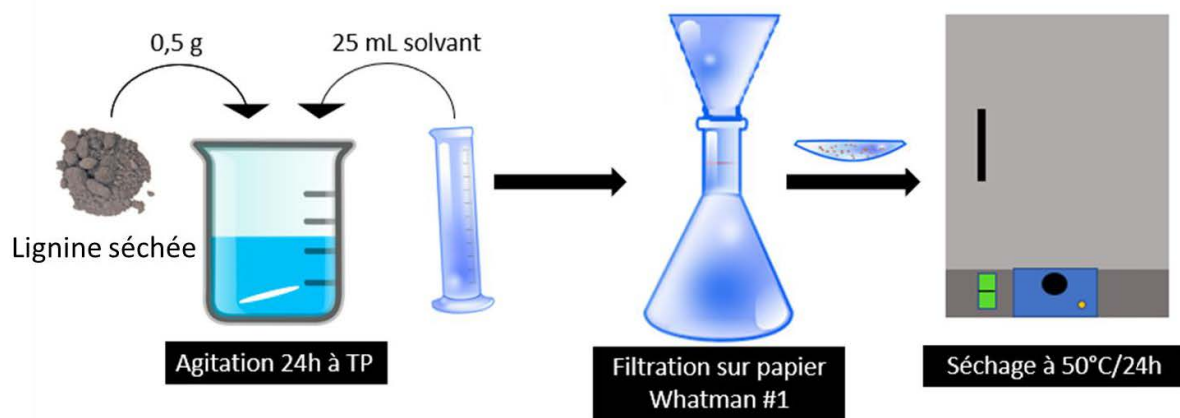
## 2.2.7 Solubilité dans divers solvants

Méthode détaillée dans la section 2.2.6 de l'article B.<sup>109</sup> La figure 25 montre bien les étapes d'analyse de la solubilité de la lignine dans un solvant quelconque.

Pour le test de solubilité des divers types de lignine, nous avons opté pour l'eau, le méthanol et la pyridine. L'eau a été choisie, car comme la matrice employée pour la formulation des adhésifs est utilisée en solution aqueuse (PCE 40 % m/m), ce solvant est majoritaire lors de la formulation adhésive. La pyridine (solvant organique) a été choisie, car les réactions d'acétylation et de phosphorylation pour les analyses de GPC et de RMN <sup>31</sup>P sont réalisées dans ce solvant organique. Finalement, la solubilité de la lignine est évaluée dans le méthanol parce que c'est un solvant de polarité intermédiaire qui peut être employé dans les procédés d'extraction et comme solvant d'analyse. Il est donc intéressant d'étudier une gamme élargie de solvants avec différentes polarités. Le pourcentage de solubilité de la lignine (% Sol L) dans divers solvants (eau purifiée, méthanol et pyridine) est calculé selon l'équation suivante :

$$\% \text{ Sol L} = \frac{(W_{\text{Lignine}} - W_{\text{Résidus non solubles}})}{W_{\text{Lignine}}} * 100 \% \quad (10)$$

Où  $W_{\text{Lignine}}$  est la masse initiale de la lignine analysée (g) et  $W_{\text{Résidus non solubles}}$  est la masse finale des résidus de lignine non solubilisée (g).



**Figure 25** Étapes de la réalisation du test de solubilité de la lignine dans un solvant

## 2.3 Caractérisation thermique des lignines

### 2.3.1 Analyses thermogravimétriques (TGA)

Méthode détaillée dans la section 2.2.7 de l'article B.<sup>109</sup>

### 2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

*Méthode détaillée dans la section 2.2.8 de l'article B.<sup>109</sup>*

## 2.4 Plans d'expérience

Les deux plans d'expérience (DES-OL-ADH et DES-OL-OPT) employés pour obtenir la formulation optimisée de PSA ayant des performances comparables à celles d'un PSA commercial (Post-it<sup>®</sup>) sont détaillés dans l'article A.<sup>86</sup> Les préparations des essais d'adhésifs #1 à #35 sont décrites dans la section 1.2 de l'article A.<sup>86</sup> L'analyse de ces plans expérimentaux a mené à la formulation de PSA pour les notes adhésives employées pour comparer l'influence du type de lignine (Kraft et organosolv de divers procédés d'extraction) sur les propriétés de l'adhésif.

## 2.5 Synthèse des PSA à base de lignines

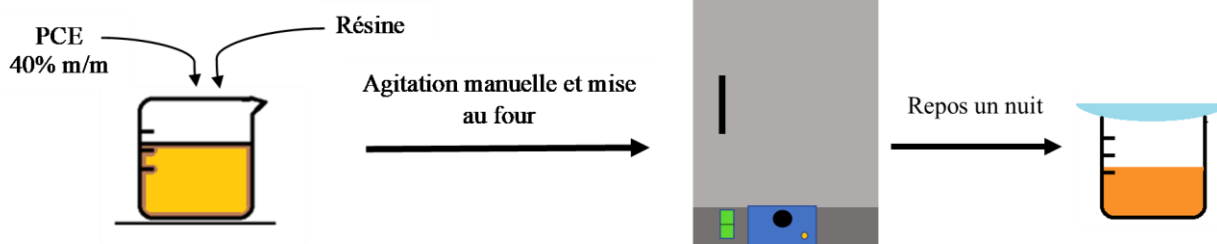
La synthèse des PSA à base de lignine a été optimisée par les plans expérimentaux réalisés. Ces deux plans expérimentaux ont été bâtis en considérant les résultats obtenus par des tests préliminaires avec de la lignine Kraft et de la lignine organosolv (*OL-A*). Ces tests préliminaires sont détaillés dans le chapitre 3 : *Résultats et discussion*.

### 2.5.1 Préparation optimisée des essais de PCE/H<sub>2</sub>O/Lignine pour la comparaison des diverses lignines

*Méthode détaillée dans la section 2.3.1 de l'article B.<sup>109</sup>*

### 2.5.2 Synthèse des PSA à base de résines (RES) et de PCE

Les préparations (figure 26) des essais de résines et de PCE ont été réalisées en trois grandes étapes : mélange, chauffage et repos. Premièrement, la résine a été pesée directement dans le bécher suivi par la pesée du PCE 40 % m/m dans ce même contenant. Le mélange RES/PCE a été ensuite agité manuellement pendant 5 minutes. Deuxièmement, le mélange est chauffé sans agitation au four à 60°C ou à 130°C pendant 60 min ou 180 min. Troisièmement, les essais sont refroidis durant une nuit avant de les caractériser par un test de *tack*, de pertes au décollage et de résistance au cisaillement. Les informations de la préparation de chaque essai sont détaillées dans le tableau 10.



**Figure 26** Représentation schématique de la préparation des essais PCE/Résine

**Tableau 10** Paramètres du plan expérimental et données expérimentales du mélange PCE/Résine

Paramètres	Mélange						Variables	
	Ratios		Masses théoriques (g)		Masses réelles (g)		Température four (°C)	Durée du chauffage (min)
	Résine	PCE 40%	Résine	PCE 40%	Résine	PCE 40%		
R1	0,40	0,60	8,00	12,00	7,98	12,05	130	60
R2	0,10	0,90	2,00	18,00	2,00	18,02	130	180
R3	0,50	0,50	10,00	10,00	9,95	10,02	130	180
R4	0,40	0,60	8,00	12,00	7,95	12,02	90	180
R5	0,10	0,90	2,00	18,00	2,00	18,06	90	180
R6 <sup>a</sup>	0,50	0,50	10,00	10,00	n/a	n/a	n/a	n/a
R7	0,10	0,90	2,00	18,00	2,06	18,00	130	60

<sup>a</sup> Non nécessaire, car le temps de chauffage et la température du four sont faibles et ne donnent pas des résultats satisfaisants. Voir l'essai R5 comparativement à l'essai R2.

### 2.5.3 Analyses physico-chimiques des adhésifs

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser les adhésifs synthétisés dans ce projet. L'apparence, la mesure du tack (distance parcourue par la bille) et les pertes au décollage ont été observées ou mesurées suivant les méthodes détaillées dans la *section 1.2 de l'article A.*<sup>86</sup>. Quant à elles, les méthodes de résistance au cisaillement (résistance adhésive) et de stabilité de collage sont détaillées dans les *sections 2.4.3 et 2.4.4 de l'article B.*<sup>109</sup>

## CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

### 3.1 Tests préliminaires pour la préparation des adhésifs

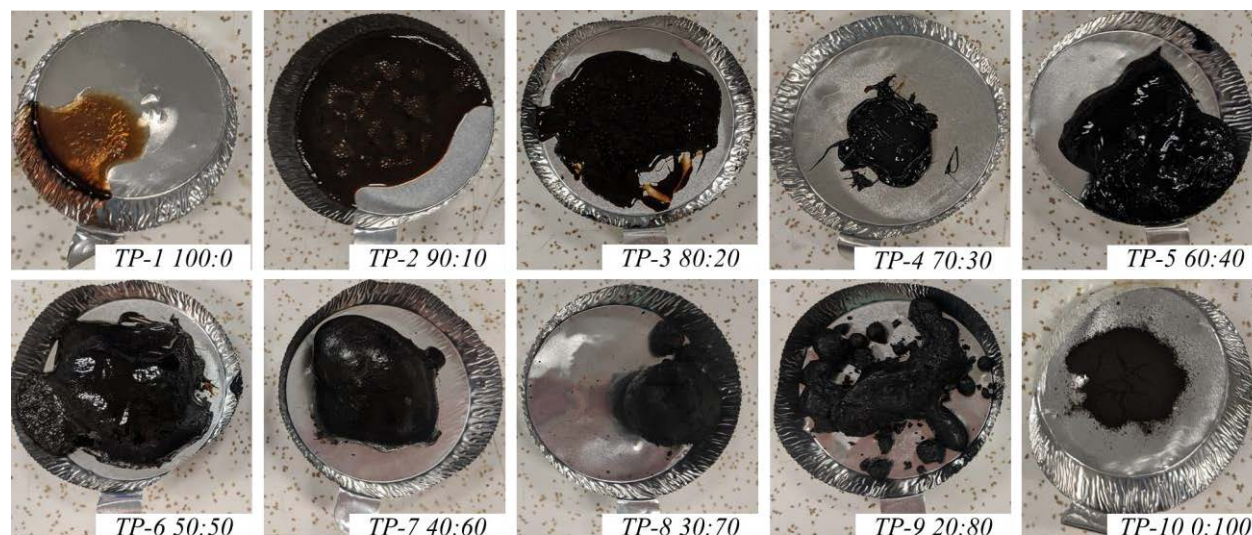
Les auteurs de l'article<sup>11</sup> qui a inspiré cette recherche avaient préparé leurs essais de PSA à partir de lignine organosolv de hêtres et de PCE aqueux (ETHACRYL HF). Ils ont mélangé ces deux composantes ensemble dans un bécher à 100°C pendant 15 minutes à l'aide d'une plaque chauffante. Ensuite, le mélange a été durci à 150°C dans un four sous vide durant une heure. Dans notre cas, aucun four sous vide allant à une température constante de 150°C n'était disponible. Un four conventionnel à 150°C a été utilisé pour préparer les essais préliminaires de PCE (40% m/m) et de lignine Kraft (KL). Les tests préliminaires ont été premièrement réalisés à base de lignine Kraft, car la lignine organosolv n'était pas encore disponible. Des tests préliminaires avec la lignine organosolv *OL-A* ont été également réalisés et seront décrits par la suite.

Des essais avec des ratios PCE:KL de 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 et 0:100 ont été préparés en suivant le protocole initial, mais comme, mentionné ci-haut, avec un four conventionnel à 150°C. D'après les observations décrites dans le tableau 11 et dans la figure 27, il est possible d'affirmer que l'apparence de l'essai change avec l'augmentation de la teneur en lignine Kraft. En fait, l'ajout de la lignine rend le mélange plus brunâtre qu'initialement. À partir de 40 % m/m en lignine, la texture du mélange devient solide au lieu de pâteuse. Elle n'a plus de reflets brillants et devient de coloration noire au lieu de brunâtre. La cause probable de ce changement est que le contenu solide étant plus élevé, le mélange carbonise lorsque sa teneur en eau diminue à la suite du chauffage au four. À partir de 40 % en lignine, le mélange ne contient qu'environ 9 g en eau. Cette quantité s'évapore rapidement durant l'heure de chauffage à 150°C. Les quantités initiales en eau sont plus faibles pour les autres mélanges avec des contenus en lignine qui sont > 40 % m/m, engendrant des solides plus carbonisés avec une apparence de charbon. La texture solide et non collante des mélanges contenant 40 % m/m ou plus en lignine Kraft ne permet pas leur utilisation comme adhésifs. Cela correspond à ce qui avait été décrit par Sivasankarapillai *et al.*<sup>11</sup>

**Tableau 11** Ratios, masses pesées et observations pour les essais adhésifs préliminaires PCE:KL

# Essai	Ratio initial		Masses pesées (g)		Observations apparences Après chauffage au four à 150°C (figure 27)
	PCE 40 % m/m	Lignine KL	PCE 40 %	Lignine KL	
TP-1	100	0	20,0135	0	Résine collante jaune-orange, translucide
TP-2	90	10	22,9877	1,9638	Résine collante brun foncé, brillante
TP-3	80	20	19,9157	2,0211	Résine collante pâteuse brun très foncé, peu de brillance
TP-4	70	30	17,5107	3,0711	Pâte collante brun très foncé, très peu de brillance
TP-5	60	40	15,0756	4,0872	Solide non collant noir avec reflets bruns
TP-6	50	50	12,5018	5,0887	Solide non collant noir sans reflets bruns
TP-7	40	60	20,0685	6,1000	Solide non collant noir
TP-8	30	70	7,5579	7,1205	Solide non collant noir
TP-9	20	80	5,0181	8,1532	Solide non collant noir
TP-10 <sup>a</sup>	0	100	0	2,0010	Solide poudreux brun très foncé

<sup>a</sup> N'a pas subi de chauffage sur plaque à 100°C. Impossible à réaliser, car la lignine est une poudre.



**Figure 27** Apparence des essais TP-1 à TP-10 à partir de PCE 40 % m/m et de lignine Kraft (PCE:KL) après un chauffage sur plaque à 100°C/15 min suivi d'un chauffage au four à 150°C/60 min (à noter que l'essai TP-10 n'a pas subi le chauffage sur plaque)

D'après ce qui a été observé précédemment, la prochaine étape était d'évaluer les formulations sous leur forme humide, soit sans le chauffage au four à 150°C (qui sont les essais TP-11 à TP-17 du tableau 12 et de la figure 28). C'est pourquoi les essais ont été testés sans le passage au four et aussi avec une teneur en lignine Kraft ne dépassant pas 20 % m/m, car les tests avaient montré que

les essais avec moins de 40 % m/m en lignine se préparaient plus facilement et avaient une apparence plus appropriée pour des PSA (couleur, viscosité apparence, brillance et étalement plus facile) (tableau 11 et figure 27). Il a été possible de remarquer que la masse des pertes est variable entre les essais. Il n'existe pas de corrélation entre la teneur en lignine et la masse des pertes obtenues (tableau 13). Compte tenu de la composition du mélange, ce travail suppose que toutes les matières volatiles sont des molécules d'eau. Les pertes au séchage (LOD) peuvent alors être directement corrélées à l'évaporation de l'eau. L'écart relatif est de 18 % (tableau 13) entre les divers essais signifiant que les pertes en eau n'ont pas été contrôlées. Cela est principalement dû au chauffage qui était fait sur plaque chauffante uniquement et à l'agitation qui était manuelle. Cette dernière n'est pas constante favorisant ainsi un chauffage hétérogène au sein du mélange. Le contenu au fond du bécher subit un chauffage plus élevé par son contact direct avec la plaque chauffante (source de chaleur) comparativement au contenu en surface.

Lorsque la concentration finale en lignine est de 3 % m/m et moins, la distance parcourue par la bille sur l'essai (épaisseur de colle de  $20 \pm 2 \mu\text{m}$ ) est supérieure à 30 cm, ce qui signifie qu'il est très peu adhésif. Les échantillons ayant une distance parcourue par la bille supérieure à 30 cm ne peuvent être mesurés, car cette distance correspond à la limite de la méthode. En fait, la tige contrôlant l'épaisseur des échantillons de colle avait une longueur limite de 30 cm. Le Post-it<sup>®</sup> commercial analysé à des fins de comparaison n'est pas limité à 30 cm, car la colle est déjà apposée sur ce dernier (acheté comme tel avec une épaisseur de colle de  $14 \pm 4 \mu\text{m}$ ).<sup>86</sup> À des teneurs supérieures à 11 % m/m en lignine, l'adhésivité est beaucoup plus importante et est donc moins appropriée pour l'application comme notes adhésives. Ces tests nous ont également permis de conclure que l'application des essais de PSA sous leur forme humide est possible en évitant le chauffage au four à 150°C. La forme humide diminue la viscosité apparente des essais, ce qui permet un étalement plus facile sur un substrat de papier. Comme un des objectifs de la recherche est l'obtention d'un PSA expérimental ayant une empreinte environnementale (ou une intensité carbone) moindre, la forme humide est privilégiée (l'eau entre dans les composantes du mélange et l'étape de chauffage à température élevée de 150°C est retirée).

Il a été possible de remarquer à nouveau que la perte d'eau n'est pas constante (masse perdue du tableau 13). Cette différence entre les échantillons est principalement due à l'agitation constante et homogène qui est difficile sur une plaque chauffante. Pour remédier à cette problématique, nous avons comparé ce chauffage sur plaque avec un chauffage fait uniquement au four à 100°C. Un

essai *TP-18* avec une composition initiale correspondant à celle de l'essai *TP-15* (tableau 12) a été préparé et chauffé au four à 100°C. L'apparence et les pertes en eau ont été notées à des intervalles de temps précis et sont répertoriées dans le tableau 14. À chaque sortie du four, l'échantillon était immédiatement refroidi dans un bain d'eau glacée et couvert d'un verre de montre. Cela permet de quantifier les pertes de masse et d'évaluer l'apparence du mélange, soit principalement le niveau d'incorporation de la lignine (figure 29). À partir de 60 minutes de chauffage au four, la lignine Kraft est incorporée complètement dans la matrice PCE/H<sub>2</sub>O. Cette observation est basée sur l'apparence du mélange qui est plus lustrée et sans particules visibles de lignine (figure 29). Les autres mélanges comportaient des amas de lignine au fond ou sur les parois du bécher, ce qui donnait l'apparence d'une pâte et non d'un liquide visqueux.

Selon les spectres FTIR de la figure 30, la présence de lignine dans le mélange *TP-18* est confirmée. Certaines bandes n'apparaissant pas dans le spectre infrarouge du PCE aqueux sont visibles dans le mélange et dans la lignine Kraft non séchée. Le spectre infrarouge de la lignine Kraft est bien détaillé dans notre article B d'*Industrial Crops and Products* joint.<sup>109</sup> Une bande large d'absorption vers 3400 cm<sup>-1</sup> commune à chaque échantillon est attribuable aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles aliphatiques et aromatiques. Les bandes d'absorption entre 2843 cm<sup>-1</sup> et 2935 cm<sup>-1</sup> représentent les vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques. Le polycarboxylate de polyéther est responsable de la bande à 1644 cm<sup>-1</sup> qui illustre la vibration des carboxylates dans les mélanges d'adhésif (PCE/KL). Cette bande s'est déplacée de 1591 cm<sup>-1</sup> à 1644 cm<sup>-1</sup> dû à l'environnement. Deux bandes caractéristiques à 1591 cm<sup>-1</sup> et à 1509 cm<sup>-1</sup> sont observées pour la lignine, mais absentes pour le PCE (composition et environnement chimiques différents). Elles représentent les vibrations du squelette aromatique engendrant ainsi une faible bande vers 1553 cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon d'adhésif *TP-18*. La bande vers 1080 cm<sup>-1</sup> est intense pour le PCE et pour les essais et représente les vibrations d'élongation des liaisons C-O-C (liaisons éther) provenant du polymère de polycarboxylate de polyéther. Quant à la lignine Kraft, elle a une bande à 1030 cm<sup>-1</sup> provenant des unités guaïacyles de la lignine. Il est possible de confirmer la présence de la lignine Kraft dans les adhésifs par la présence d'une faible bande à 1038 cm<sup>-1</sup>. L'intégrité du mélange adhésif a été conservée, et ce, même si la durée de chauffage a augmenté à 60 minutes et 120 minutes, car les signaux de l'essai *TP-15* (*chauffage sur plaque pendant 15 minutes*) et ceux des essais *TP-18* (*au four durant 60 min ou 120 min*) sont très semblables, excepté leur intensité.

**Tableau 12** Masses pesées pour les essais préliminaires PCE:KL TP-11 à TP-17

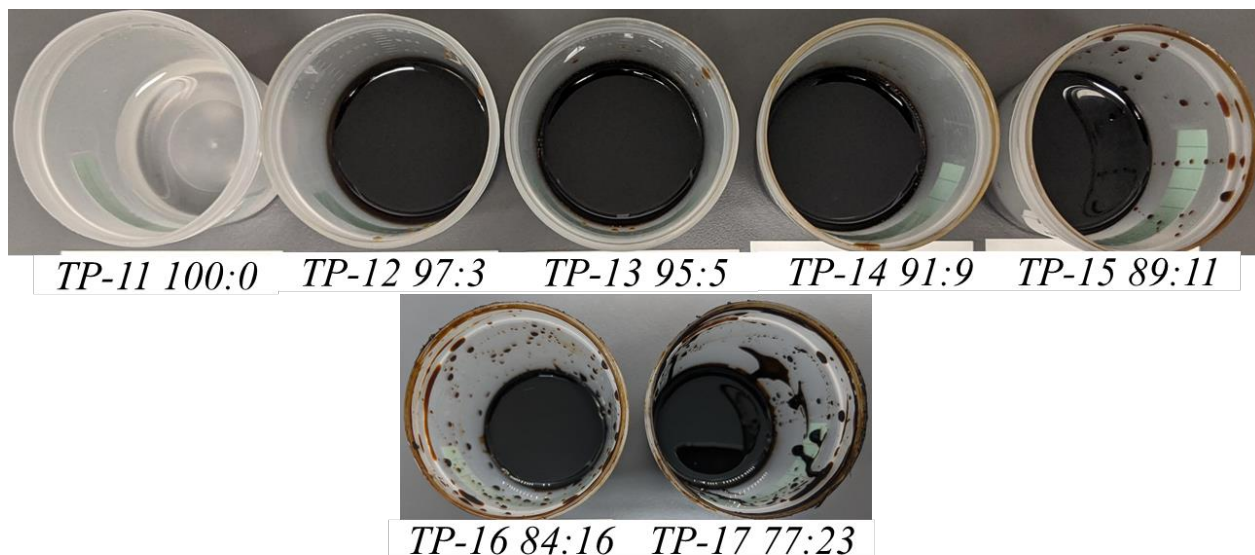
# Essai	Masse bécher (g)	Masse initiale PCE 40 % m/m (g)	Masse initiale KL (g)	Masse initiale totale (g)
TP-11	55,33	49,85	0,00	105,18
TP-12	49,08	47,42	1,02	97,52
TP-13	55,34	45,04	2,04	102,42
TP-14	55,60	42,49	3,06	101,15
TP-15	49,59	40,05	4,08	93,72
TP-16	49,03	37,55	5,10	91,68
TP-17	49,54	32,50	7,14	89,18

**Tableau 13** Masse finale, masse perdue et quantités finales en KL et en PCE des essais préliminaires TP-11 à TP-17 (100°C/15 min sur plaque chauffante)

# Essai	Masse finale totale (g)	Masse perdue (g)	Quantité finale PCE <sub>aq</sub> (% m/m)	Quantité finale KL <sup>a</sup> (% m/m)	Distance <sup>b</sup> (cm)
TP-11	96,03	9,15	100	0	>30
TP-12	88,17	9,35	97	3	>30
TP-13	95,70	6,72	95	5	26 ± 3
TP-14	90,02	11,13	91	9	20 ± 3
TP-15	84,64	9,08	89	11	21 ± 4
TP-16	79,69	11,93	84	16	4 ± 1
TP-17	80,02	9,16	77	23	1,8 ± 0,3
Moyenne	n/a	<b>10</b>	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	<b>2</b>	n/a	n/a	n/a
Écart relatif (%)	n/a	<b>18</b>	n/a	n/a	n/a

<sup>a</sup> Calcul fait sur base sèche (98,0 % en contenu solide de lignine). Le contenu solide de la lignine employée a été déterminé par le test des pertes au séchage (LOD) à 60°C au four durant 22h. <sup>b</sup> Distance parcourue par la bille (tack), le pouvoir adhésif est inversement proportionnel à la distance parcourue par la bille.

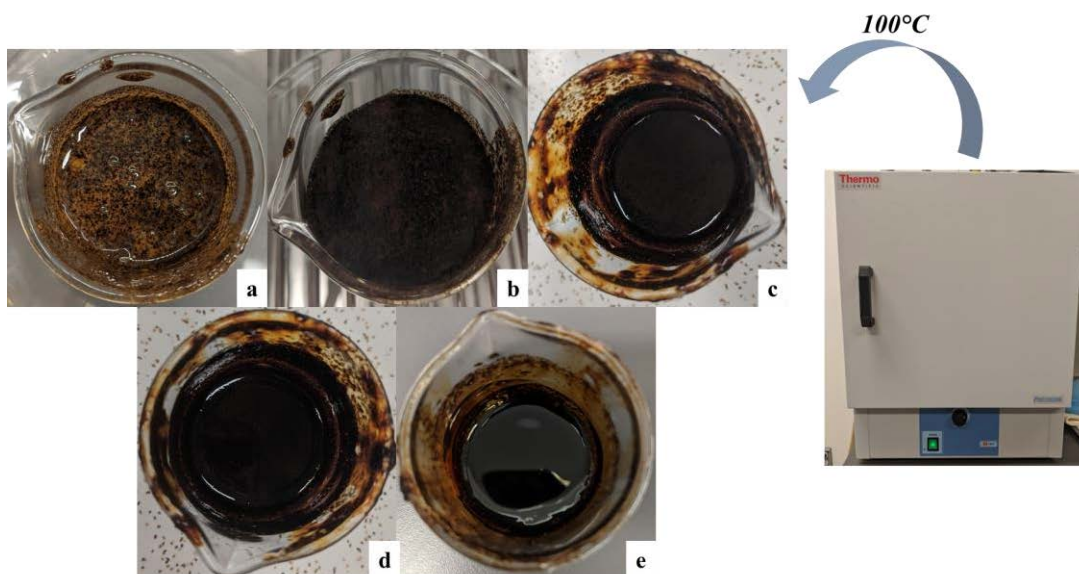




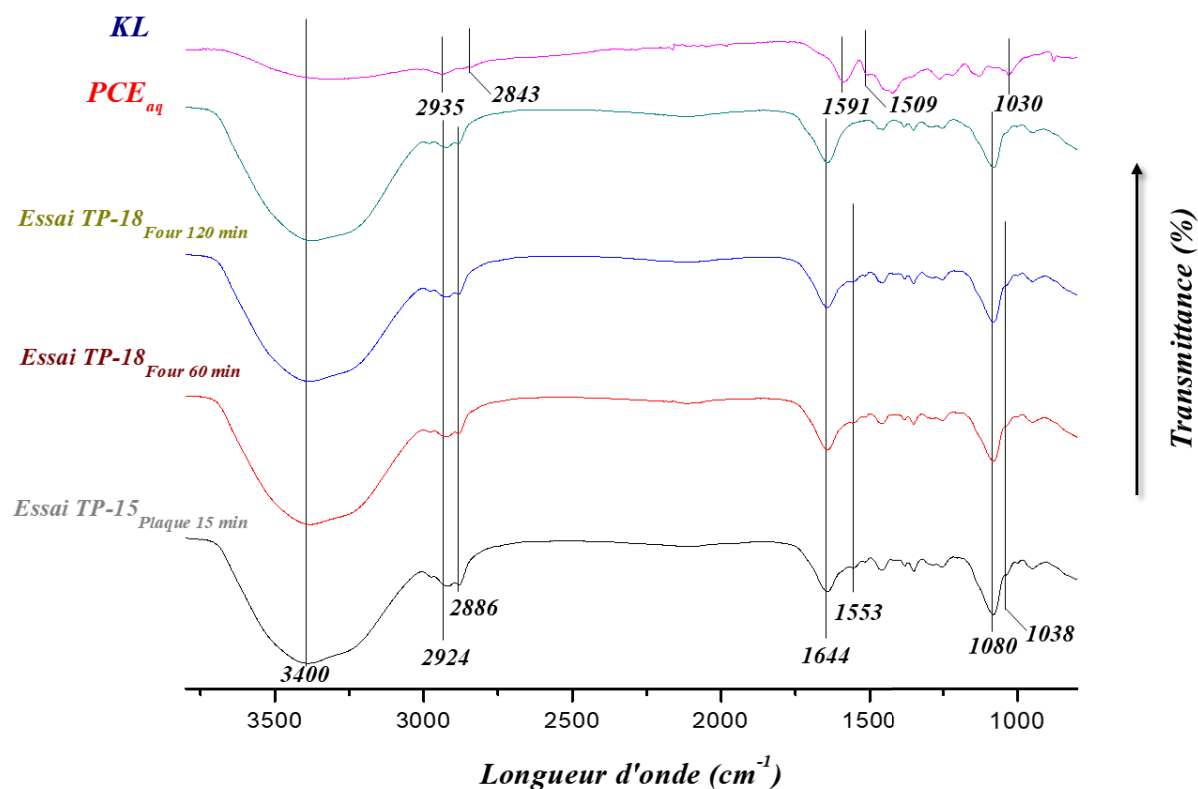
**Figure 28** Apparence des essais TP-11 à TP-17 à partir de PCE 40 % m/m et de lignine Kraft (PCE:KL)

**Tableau 14** Apparence et masse perdue de l'essai 18 selon le temps de chauffage au four (100°C)

Essai #	Temps (min)	Apparence	Masse perdue (g)
TP-18	0	Pâte gris-brun avec amas de lignine visibles	0,00
	15	Pâte brunâtre avec amas de lignine visibles	n/a
	30	Pâte brunâtre avec particules de lignine visibles	n/a
	45	Liquide visqueux brun foncé avec peu de particules de lignine	n/a
	60	Liquide visqueux brun foncé	4,44
	75	Liquide visqueux brun foncé	0,44
	90	Liquide visqueux brun foncé	0,44
	105	Liquide visqueux brun foncé	0,43
	120	Liquide visqueux brun foncé	0,35
<b>Total</b>	<b>120</b>	<b>n/a</b>	<b>6,10</b>



**Figure 29** Apparence de l'essai TP-18 PCE:KL chauffé seulement au four à 100°C pendant 0 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 45 min (d) et 60 min (e)



**Figure 30** Spectres infrarouge (FTIR) des essais TP-15 (chauffage sur plaque) et TP-18 (chauffage dans le four pendant 60 min et 120 min) par rapport au PCE en solution aqueuse et à la lignine KL

Se basant sur les résultats obtenus pour l'essai *TP-18* (contenant la *KL*), la lignine organosolv *OL-A* non séchée ou séchée a été incorporée dans la matrice aqueuse de PCE selon les préparations décrites dans le tableau 15. Il est à noter que cette lignine contient environ 26 % m/m en eau contrairement à 2 % m/m pour la lignine Kraft. Cela explique l'apparence d'amas de la lignine organosolv brute (figure 32) comparativement à la lignine Kraft de granulométrie plus fine et sans amas. L'incorporation et l'apparence d'un essai à base de lignine organosolv non séchée (*TP-19*) ont été évaluées sur trois heures de chauffage au four. Des intervalles de 60 minutes ont été choisis d'après la conclusion de l'essai *TP-18* avec la lignine Kraft où elle était totalement incorporée à partir de 60 minutes. Après 180 minutes, quelques particules de *OL-A* sont encore visibles dans le mélange. Cette incorporation non totale et ce type de lignine rendent l'adhésif expérimental très collant, soit à  $5 \pm 1$  cm comme résultat au test du tack. L'échantillon ne s'étend pas facilement sur un substrat de papier (figure 31a). Outre la masse des pertes qui est plus importante lors du chauffage sur plaque pendant 15 minutes, la lignine *OL-A* non séchée n'est pas complètement incorporée dans le mélange PCE/H<sub>2</sub>O et de petits amas de lignine sont visibles dans l'essai *TP-20* après un chauffage sur plaque pendant 15 minutes (figure 31b). Les essais *TP-21* à *TP-23* ont été préparés à partir de lignine *OL-A* séchée et chauffés au four durant un temps de 180 minutes. La différence de ces préparations se trouve au niveau de l'agitation initiale qui se fait sur plaque agitatrice à 500 tours par minute (rpm) pendant 30 minutes au lieu d'être effectuée manuellement comme pour l'essai *TP-19* (tableau 15).

Selon les observations faites (tableau 16), la lignine est plus facilement incorporée lorsque le mélange est agité mécaniquement pendant 30 minutes que manuellement. Cela permet également de doubler la quantité initiale de lignine qui peut être incorporée dans le mélange adhésif augmentant ainsi son caractère biosourcé. L'agitation sur plaque favorise la création d'un vortex qui augmente la dispersion de la lignine et du PCE au sein du mélange. Le contact de la lignine avec la matrice polymère est augmenté et la formation de liaisons (principalement des liaisons hydrogène) est favorisée. Une meilleure incorporation de la lignine augmente la distance parcourue par la bille et donc diminue l'adhésivité. Cela peut être dû qu'une telle incorporation n'engendre pas d'amas lors de l'étalement de l'essai sur le papier. L'hétérogénéité sur le papier influence le test en créant de la friction lors du passage de la bille, ce qui la ralentit et force son arrêt (distance parcourue plus faible). Le résultat n'est donc pas représentatif contrairement aux essais homogènes tels que *TP-22* et *TP-23*. En réalité, l'augmentation du contenu en lignine diminue cette distance en augmentant l'adhésivité de l'essai. La coloration du mélange est plus foncée avec

l'augmentation du contenu en lignine comme illustré sur la figure 31. D'après ces résultats, il est possible d'ajuster la préparation du PSA en séchant la lignine organosolv avant son ajout et en agitant le mélange sur plaque avant son chauffage au four. Le temps doit être minimalement de 60 minutes au four et la quantité en lignine doit être d'au moins 3 % m/m. Tous ces tests préliminaires ont permis d'établir les paramètres des plans expérimentaux utilisés pour déterminer les conditions optimales de préparation d'un adhésif à base de lignine organosolv pour des applications comme PSA de notes adhésives. J'ai détaillé ces plans expérimentaux dans l'article intitulé *Preparation and optimization of a lignin-based pressure sensitive adhesive* (article A) joint à ce mémoire.<sup>86</sup>

**Tableau 15** Préparation des essais TP-19 à TP-23, masse des pertes et quantités finales en lignine organosolv/PCE

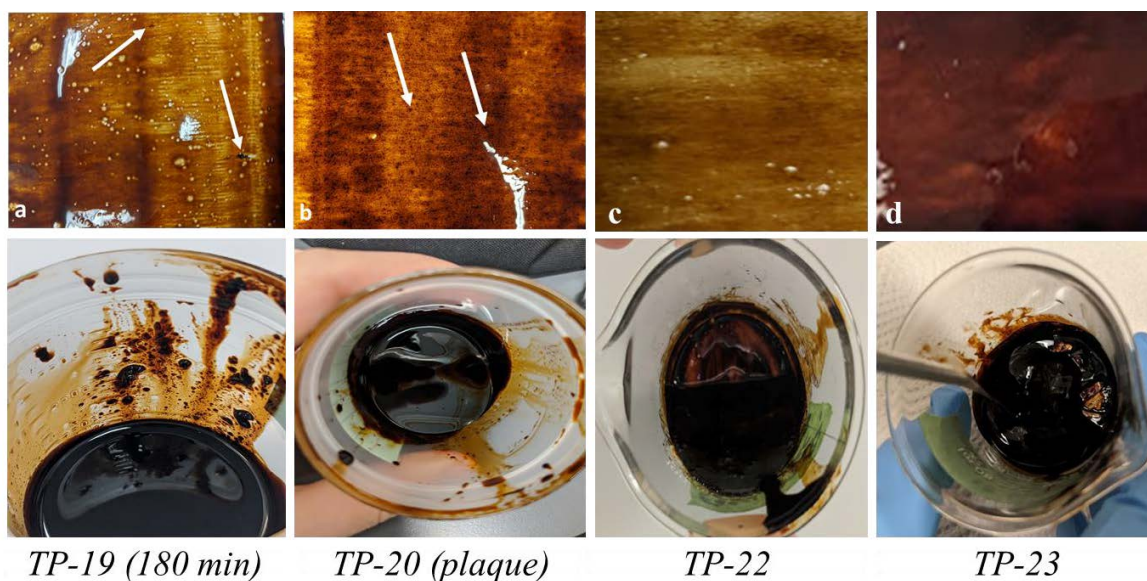
Essai #	Préparation	Quantité finale lignine OL-A (% m/m)	Quantité finale PCE <sub>aq</sub> (% m/m)	Masse perdue (g)
TP-19 (60 min)	OL-A non séchée, four 100°C/60 min, agitation initiale manuelle	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>
TP-19 (120 min)	OL-A non séchée, four 100°C/120 min	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>
TP-19 (180 min)	OL-A non séchée, four 100°C/180 min	7	93	7,91
TP-20	OL-A non séchée, plaque chauffante 100°C/15 min	11	89	9,40
TP-21	OL-A non séchée, four 100°C/180 min, agitation sur plaque 500 rpm/30 min	7	93	6,21
TP-22	OL-A séchée, four 100°C/180 min, agitation sur plaque 500 rpm/30 min	7	93	6,32
TP-23	OL-A séchée, four 100°C/180 min, agitation sur plaque 500 rpm/30 min en doublant la quantité initiale en OL-A	15	85	6,34

<sup>a</sup>La lignine n'était pas totalement incorporée dans le mélange PCE/H<sub>2</sub>O, l'échantillon a donc été chauffé pendant un temps supplémentaire (jusqu'à 180 min).

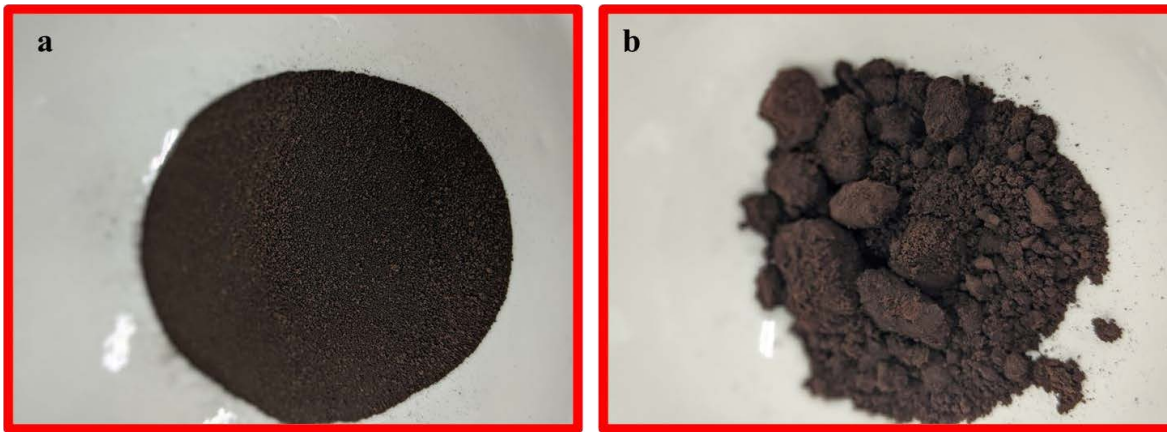
**Tableau 16** Apparences et résultats au test du tack des essais adhésifs TP-19 à TP-23

Essai #	Apparences	Distance <sup>a</sup> (cm)
TP-19 (60 min)	La LO-A non sèche est peu incorporée (amas visibles) dans le PCE aqueux.	n/a <sup>b</sup>
TP-19 (120 min)	La LO-A est encore visible dans le mélange.	n/a <sup>b</sup>
TP-19 (180 min)	Quelques particules de lignine sont encore visibles dans le mélange.	5 ± 1
TP-20	Petits amas de LO-A visibles dans le mélange. La viscosité apparente est élevée.	5 ± 2
TP-21	Quelques particules de lignine sont encore visibles dans le mélange, s'étend facilement sur substrat de papier.	12,1 ± 0,8
TP-22	Très peu de particules de lignine visibles, s'étend facilement sur substrat de papier.	10 ± 3
TP-23	Très peu de particules de lignine visibles, s'étend facilement sur substrat de papier et a un aspect lustré. Viscosité apparente élevée.	2 ± 1

<sup>a</sup> Distance parcourue par la bille (tack), le pouvoir adhésif est inversement proportionnel à la distance parcourue par la bille. <sup>b</sup> La lignine n'était pas incorporée dans le mélange PCE/H<sub>2</sub>O, l'échantillon a donc été chauffé pendant un temps supplémentaire (jusqu'à 180 min).



**Figure 31** Apparence des mélanges adhésifs PCE:OL-A après leur chauffage et étalés sur un substrat de papier : TP-19 avec la OL-A non séchée après 180 min au four (a), TP-20 avec la OL-A non séchée après 15 min sur plaque chauffante (b), TP-22 fait avec 7 % m/m de OL-A séchée après 180 min au four (c) et TP-23 fait avec 15 % m/m de OL-A après 180 min au four (d)



**Figure 32** Apparence des lignines brutes : lignine Kraft (a) et lignine organosolv OL-A (b)

### 3.2 Résultats et discussion sur la formulation de PSA pour les notes adhésives à base de lignine organosolv

Les résultats et les discussions associés au projet de recherche sur le développement d'adhésifs sensibles à la pression pour les notes adhésives à base de lignine organosolv sont bien décrits dans deux articles qui ont été soumis et ci-joints (chapitres 4 et 5). Toutefois, voici un court résumé de la démarche scientifique et des discussions associées à chaque article présenté.

Comme expliqué précédemment, il a été possible d'obtenir une préparation d'adhésif sensible à la pression (PSA) en séchant la lignine organosolv avant son ajout dans le polycarboxylate de polyéther aqueux (PCE) et en agitant le mélange sur plaque avant le chauffage au four. Selon les tests préliminaires, le temps doit être minimalement de 60 minutes au four et la quantité en lignine doit être d'au moins 3 % m/m dans le PCE pour obtenir un mélange adhésif adéquat. Ces conditions ont été utilisées afin de construire les deux plans expérimentaux de type D-optimal décrits dans l'article A.<sup>86</sup> Ce modèle de plan expérimental a été choisi, car il maximise la quantité d'informations pouvant être dérivées d'un nombre limité d'expériences. Un plan d'expérience cherche à établir une relation entre les grandeurs d'intérêt  $Y$  (réponse) et certaines variables expérimentales  $X$ .<sup>111</sup>

L'exactitude, la précision et l'efficacité du modèle construit ont été évaluées lors d'un premier plan expérimental, nommé DES-OL-ADH, pour l'élaboration d'une formulation de PSA à base de lignine organosolv (OL). Ce modèle a été précisé et optimisé dans un second plan expérimental, nommé DES-OL-OPT, permettant l'obtention des paramètres de formulation du PSA à base de lignine ayant comme application les notes adhésives. Les variables considérées dans le modèle

expérimental sont le rapport de quantités des diverses composantes du mélange (lignine, PCE et eau ajoutée) et les paramètres de chauffage, soit la température du four et le temps au four. Les essais expérimentaux de PSA ont été analysés selon trois réponses : la distance parcourue par la bille (*tack*), les pertes au décollage (*peel-off losses*) et la teneur finale en eau. Les différents intervalles  $X_i \in [-1; +1]$  ont été déterminés à partir des tests préliminaires :  $[[0,05;0,20]]$ ,  $[[0,80;0,95]]$  et  $[[0,00;0,15]]$  pour les teneurs en lignine, en PCE et en eau ajoutée respectivement ;  $[[90;130]]$  °C pour la température du four et de  $[[60;180]]$  min pour le temps au four. Pour le second plan expérimental DES-OL-OPT, ces intervalles et le nombre de niveaux codés ont été affinés à  $[[0,05;0,10]]$  (lignine, 3 niveaux),  $[[0,80;0,91]]$  (PCE, 5 niveaux),  $[[0,03;0,15]]$  (eau, 5 niveaux),  $[[90;130]]$  °C (température du four, 3 niveaux) et  $\{60\}$  min (durée du four, 1 niveau). Les résultats expérimentaux obtenus pour le Post-it® commercial (PSA commercial) étaient les objectifs à atteindre avec les essais à base de lignine, soit une distance parcourue par la bille moyenne de  $31 \pm 9$  cm et des pertes au décollage moyennes de  $0,1 \pm 0,1$  mg/cm<sup>2</sup>. Les résultats obtenus grâce à ces plans expérimentaux ont démontré que le plan expérimental D-optimal était un bon outil pour optimiser les paramètres de formulation d'un PSA. Les données statistiques étaient appropriées pour la prédiction des caractéristiques du PSA comme les coefficients de détermination des tests de *tack*, des pertes au décollage et de la teneur finale en eau qui étaient respectivement de 0,98, 0,99 et 0,99. L'étude a montré une bonne corrélation entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle. Les paramètres optimaux de formulation pour les notes adhésives étaient une composition du mélange de 5 % m/m en lignine organosolv, 84 % m/m en PCE et 11 % m/m en eau ajoutée et un chauffage au four à 130°C pendant 60 min. Pour cette formulation, les pertes au décollage étaient similaires à celles d'un PSA commercial pour les notes adhésives. La distance parcourue par la bille était supérieure à celle du PSA commercial. Ces résultats s'expliquent principalement par les bonnes interactions créées entre le PCE et la lignine. Cette première démarche expérimentale tenait compte d'une lignine extraite d'un seul type de procédé. C'est pourquoi, en deuxième partie du projet, l'impact du type de lignine et de ses propriétés a été évalué.

Afin d'évaluer l'impact du type de lignine sur la formulation adhésive, il a été nécessaire de caractériser les lignines et de les incorporer dans la formulation optimisée à l'aide des plans expérimentaux (article B). La même formulation de PSA a été préparée pour chaque type de lignine : trois lignines organosolv (OL-A, OL-B<sub>1</sub> et OL-B<sub>2</sub>) provenant de divers procédés (tableau 9 et section 2.1 du mémoire) et une lignine Kraft commerciale (KL). Leur caractérisation avait pour but d'identifier quelles propriétés de la lignine affectent principalement les performances du PSA

lorsqu'incorporée à ce dernier. Leur pureté a été évaluée par la méthode NREL (tableau 2B). Leur masse moléculaire moyenne et leur polydispersité ont été évaluées par la GPC (tableau 5B). La structure de chaque lignine a été évaluée par la spectroscopie infrarouge (figure 1B), par la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  (figure 2B et tableau 3B), par la spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$  (plus précisément leur contenu en hydroxyles aliphatiques, phénoliques et totaux, tableau 4B) et par la microscopie MEB-EDX (porosité, ratio oxygène/carbone et la teneur en autres éléments, figure 3B et tableau 5B). Leur solubilité a été évaluée dans plusieurs solvants comme l'eau, le méthanol et la pyridine (tableau 5B). Le comportement thermique de chaque lignine a été déterminé par analyses thermogravimétriques (TGA) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces méthodes ont permis d'identifier la température de transition vitreuse et la température de dégradation de chaque lignine (tableau 6B et figure 4B). Les essais de PSA ont été caractérisés par deux des méthodes déjà utilisées dans les plans expérimentaux, soit la distance parcourue par la bille et les pertes au décollage, mais également par la stabilité de collage et la résistance adhésive. Les deux premières méthodes de caractérisation se sont avérées plus discriminatives entre les essais de PSA que les deux dernières. L'apparence a aussi été évaluée pour chaque essai (figure 5B). Selon les résultats obtenus par ces analyses de caractérisation, les échantillons de lignine organosolv ont présenté une masse moléculaire ( $M_w$ ) et une polydispersité inférieures ainsi que des teneurs plus élevées en groupements hydroxyles phénoliques que la lignine Kraft. La masse moléculaire et la teneur en hydroxyles se sont avérées être les principales caractéristiques des lignines affectant les propriétés du PSA synthétisé. Les PSA incorporant de la lignine Kraft (KL) et des lignines organosolv de plus faibles masses moléculaires (telle la OL-B<sub>2</sub>) se sont avérés les plus homogènes avec une meilleure désirabilité en termes d'aspect, d'aptitude à l'étalement et de brillance. L'adhésivité semblait dépendre du procédé d'extraction et de la masse moléculaire de la lignine. D'après la comparaison des trois lignines organosolv, il a été observé que l'augmentation de la masse moléculaire augmente l'adhésivité au-delà de ce qui est souhaitable pour un PSA commercial destiné aux notes adhésives. En ce qui concerne l'adhésivité, les échantillons préparés avec les lignines KL et OL-B<sub>2</sub> ont été à nouveau les choix les plus prometteurs. Une différence principale entre ces deux préparations a été identifiée et réside dans leur résultat au test de pertes au décollage. La plus grande pureté des lignines organosolv diminue considérablement les résidus au décollage, ce qui fait du mélange adhésif préparé avec la lignine organosolv OL-B<sub>2</sub> un meilleur PSA que la lignine KL. Bref, le PSA à base de lignine organosolv OL-B<sub>2</sub> (tableau 7B et figure 6B) ayant la masse moléculaire la plus faible des lignines testées ( $M_w \approx 1270 \text{ g/mol}$ ) et la teneur en hydroxyles



totaux la plus élevée (~7,08 mmolOH/lignine), a conduit à une performance adhésive similaire à celle du PSA commercial, tels que de faibles pertes au décollage et un pouvoir adhésif plus grand (distance parcourue par la bille plus faible).

Deux essais ont également été préparés à des fins comparatives, soit un essai à base de PCE aqueux seulement et l'autre à base de PCE et d'eau ajoutée (89 :11). Ces essais ont permis d'évaluer l'influence de chaque composante sur les propriétés finales du mélange adhésif. Comme le PCE est la résine primaire (la composante majoritaire) du mélange, il fournit la plupart des propriétés de l'adhésif telles que sa mouillabilité et sa force adhésive. L'ajout d'eau à la formulation diminue l'adhésivité, ce qui réduit la viscosité du mélange et peut faciliter son application et l'incorporation d'autres additifs dans la formulation (mélange plus uniforme). Les essais à base de lignine ont montré clairement que l'ajout de lignine augmente l'adhésivité du PSA, ce qui se traduit par une distance parcourue par la bille plus faible par rapport au PSA à base de PCE excepté pour l'essai OL-B<sub>2</sub> dont l'adhésivité reste similaire à ce dernier. La lignine améliore également la force de cohésion de l'adhésif par réticulation physique avec la matrice polymérique de PCE. Tous les résultats de caractérisation des lignines et des adhésifs sont bien détaillés dans l'article B. Tous les tableaux et les figures des résultats s'y retrouvent ainsi que leur interprétation.<sup>109</sup>

### 3.3 Résultats de l'ajout de résines de pin aux PSA

Parallèlement au développement et à l'optimisation de la formulation de PSA, il a été possible d'étudier l'influence sur les propriétés de l'adhésif lorsque la matrice polymère est remplacée partiellement par un polymère de type biosourcé telles les résines de pin (*rosin size*). Comme mentionné dans la partie bibliographique précédente, la résine primaire est souvent le composant majoritaire d'une formulation adhésive et elle dicte l'essentiel de ses propriétés. Cela suppose que modifier sa source, sa formule chimique et/ou ses proportions dans le mélange adhésif changeront les propriétés de l'adhésif synthétisé. L'ajout de la résine de pin (RES) dans la matrice polymère a été une option explorée dans cette recherche. Les buts de ces essais étaient de vérifier la miscibilité entre la résine de pin et la matrice polymérique de PCE 40 % m/m, de vérifier la quantité maximale qu'il est possible d'ajouter à la matrice polymère selon l'apparence finale (homogénéité, viscosité et texture) et de confirmer quelles température et durée de chauffage au four sont les plus favorables à la miscibilité et à l'apparence du mélange de PCE/RES. Les essais préparés (R) sont listés dans le tableau 10 de la section 2.5.2 du chapitre 2. De plus, les propriétés de l'adhésif synthétisé à partir

de résines de pin, de PCE à 40 % m/m, d'eau ajoutée et de lignine organosolv (*OL-A*) ont été évaluées afin de déterminer l'influence de l'ajout de la RES à la préparation adhésive optimisée.

Selon leur apparence, les essais R2 (0,9 PCE, 0,1 RES) et R7 sont les plus prometteurs (tableau 17 et figure 33). L'essai R2 est complètement homogène (aucun amas de résines non incorporées au PCE) comparativement à l'essai R7 qui a une faible quantité d'amas visibles. Les amas sont formés lorsque la quantité en eau du mélange est élevée. En fait, la résine de pin est très peu soluble dans l'eau, ainsi lorsque la température et le temps de chauffage sont plus élevés, le contenu en eau du mélange diminue par évaporation. Cela favorise une meilleure incorporation de la résine de pin dans la matrice polymérique. Les deux sont facilement manipulables grâce à leur viscosité apparente qui est adéquate. L'essai R2 est aussi lustré à l'œil nu (figure 33). Si on compare l'essai R2 comprenant 10 % m/m de RES avec l'essai R3 ayant 50 % m/m en RES (tableau 10) ou bien les essais R1 (40 % m/m en RES) et R7 (10 % m/m en RES), il est possible de conclure que les essais contenant une plus faible quantité en résines (ratio de 0,1) donnent un résultat plus homogène. Leur faible viscosité apparente permet leur manipulation. Selon la température de chauffage au four, les essais préparés à 130°C ont une apparence plus lisse. L'incorporation de la résine dans le PCE semble aussi plus complète, car aucun amas n'est visible dans le mélange. Les essais R2 (130°C durant 180 min) et R5 (90°C durant 180 min) l'illustrent bien (tableau 17) pour des ratios initiaux identiques en RES et PCE et à une même température de chauffage. L'essai R5 a une texture granuleuse, ce qui n'est pas le cas de l'essai R2 chauffé à une température plus élevée de 40°C. Selon la durée de chauffage au four, les essais avec un temps de 180 minutes versus ceux avec un temps de 60 minutes semblent plus homogènes. La coloration devient également plus foncée (jaune blanchâtre à orange doré). Plus la concentration en résine augmente dans le mélange et plus la coloration sera foncée (s'approchant de la couleur orange doré de la résine de pin brute). Les essais R2 (130°C durant 180 min) et R7 (130°C durant 60 min) le montrent bien (figure 33).

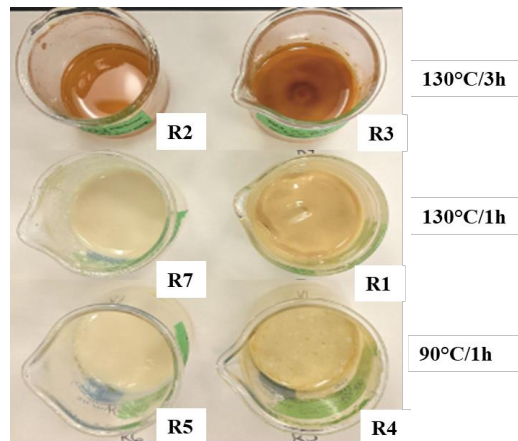
Selon l'analyse FTIR-ATR (figure 34) de l'essai R2, l'évolution de certains pics témoigne de la miscibilité entre le PCE et la résine. En fait, la bande à 1644  $\text{cm}^{-1}$  représente la vibration des carboxylates du polycarboxylate de polyéther (PCE). Pour le R2 (0,1 : 0,9 RES/PCE), cette bande devient plus intense et a une longueur d'onde de 1648  $\text{cm}^{-1}$ . Cela se traduit par la présence de la résine qui a une bande très intense à 1690  $\text{cm}^{-1}$  (C=O de la fonction carbonyle) lorsque seule, mais sa largeur peut interférer avec la bande du PCE à 1644  $\text{cm}^{-1}$  augmentant ainsi sa longueur d'onde. La bande de faible intensité à 1296  $\text{cm}^{-1}$  illustrant les liaisons C-O présentes des polycarboxylates

du PCE est représentée à une longueur d'onde de  $1289\text{ cm}^{-1}$  dans l'échantillon R2. Cette diminution de longueur d'onde est occasionnée par la présence de la résine au sein du mélange qui a une bande à  $1278\text{ cm}^{-1}$  représentant les liaisons d'élongation C-O de la résine. Dans l'essai R2, les bandes à  $1724\text{ cm}^{-1}$  et à  $1093\text{ cm}^{-1}$  représentent les liaisons carbonyles d'élongation C=O d'acide carboxylique provenant du PCE (noter ici que le PCE a été séché contrairement au spectre de la figure 30) et les liaisons C-O-C des groupements éthers du PCE respectivement. Les bandes intenses vers  $2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $2862\text{ cm}^{-1}$  et  $2865\text{ cm}^{-1}$  illustrent les liaisons d'élongation C-H pour l'essai R2, le PCE et la résine.

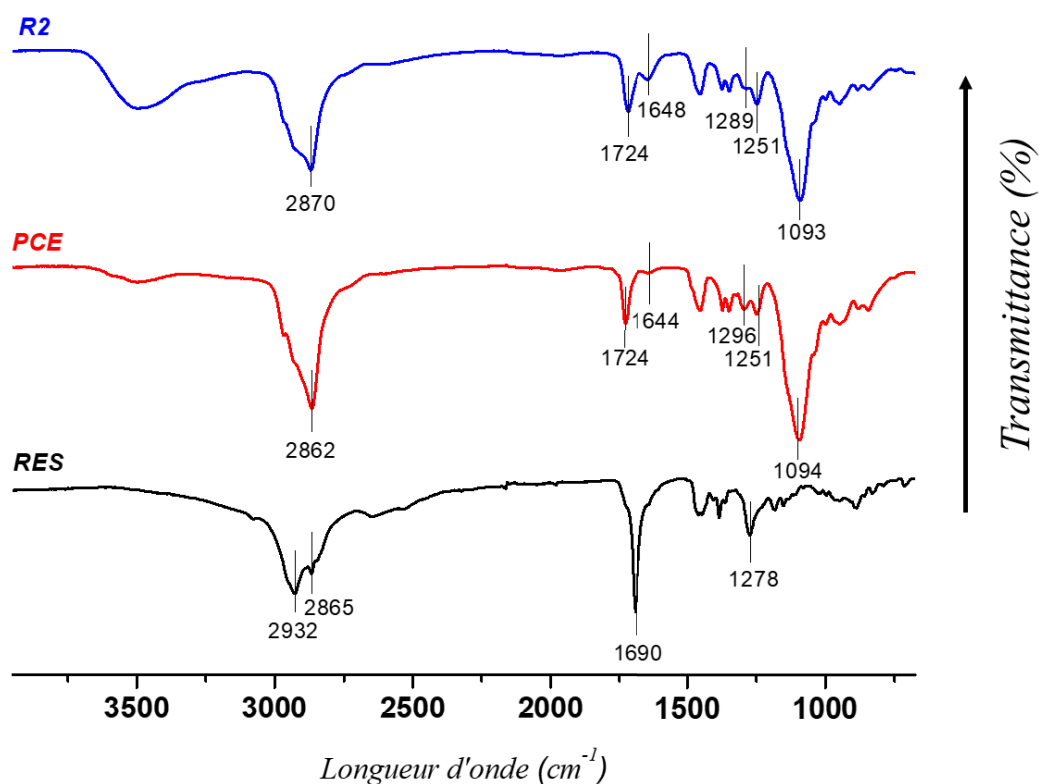
Les conditions des essais 30 et 31, qui étaient les plus prometteurs<sup>86</sup>, ont été employées pour préparer l'essai 38 avec l'ajout de la résine de pin. C'est la lignine organosolv *OL-A* qui a été utilisée. Ces conditions, soit une température de chauffage au four de  $130^{\circ}\text{C}$  et durant 60 min, ne sont pas celles de l'essai R2 ( $130^{\circ}\text{C}/180\text{ min}$ ) qui donnaient une meilleure apparence dans le plan expérimental du tableau 17 (R1 à R7), mais celles correspondant à R7. Les ratios PCE/RES sont les mêmes que celles de R2 et R7 (0,1:0,9 RES:PCE). Les résultats obtenus ne sont pas optimaux, car il y a la présence de quelques amas visibles à l'œil nu (tableau 18). La non-homogénéité de l'essai 38 pourrait possiblement être contrée en augmentant la durée du chauffage au four à 180 minutes comme pour l'essai R2. En revanche, le temps de chauffage s'éloigne de celui utilisé pour les essais 30 et 31 de l'optimisation (60 minutes).<sup>86</sup> De plus, l'aspect lustré de l'essai R2 n'est pas valable ici à durée de chauffage plus faible (tableau 17). Au niveau quantitatif, la moyenne du *tack* est plus élevée dans le cas de l'essai 38 avec la résine de pin que celui de l'essai 31 n'en contenant pas (tableau 19). Les pertes au décollage sont aussi beaucoup plus importantes pour l'essai 38 que pour l'essai 31 (tableau 19). La résistance au cisaillement (force adhésive) est également plus élevée (tableau 19). L'ajout de la lignine au mélange PCE/RES/EAU renforce les liaisons entre les composantes rendant l'essai beaucoup plus collant. Cela est engendré par le pouvoir réticulant de la résine qui crée une force de cohésion entre les composantes du mélange adhésif. L'énergie de cohésion dans l'adhésif est ainsi augmentée dû à la rigidité apportée par les acides résiniques composant principalement la résine de pin (*rosin size*).<sup>112</sup>

**Tableau 17** Apparences des essais RES/PCE (R1 à R7)

Essai (ratios RES/PCE)	Température four (°C)	Temps au four (min)	Apparence
R1 (0,4/0,6)	130	60	Deux phases, jaune foncé, solide à TP
R2 (0,1/0,9)	130	180	Liquide visqueux, couleur dorée et foncée, manipulable, lustré
R3 (0,5/0,5)	130	180	Liquide très visqueux (plus que le miel) avec 2 couches (orangée-supérieure et blanc jaune-inférieure), non homogène
R4 (0,4/0,6)	90	180	Bloc solide beige avec légère couche jaune en surface
R5 (0,1/0,9)	90	180	Pâte avec amas de couleur jaunâtre avec apparence laiteuse, texture fromage cottage
R6 (0,5/0,5)	90	60	n/a car le temps de chauffage et la température du four sont faibles et ne donnent pas des résultats satisfaisants. Voir l'essai R5 comparativement à l'essai R2.
R7 (0,1/0,9)	130	60	Liquide visqueux avec quelques grumeaux, couleur laiteuse et jaunâtre, manipulable



**Figure 33** Apparence des essais contenant de la résine de pin selon le tableau 10



**Figure 34** Spectre FTIR-ATR. La ligne noire est la résine de pin séchée à 60°C une nuit au four, la ligne rouge est le PCE **séché** à 60°C une nuit au four et la ligne bleue est l'essai R2 (non séché) contenant un mélange de 10 % m/m en RES et 90 % m/m en PCE chauffé

**Tableau 18** Apparences et observations des essais 31, 38, R7

# Essai	Apparence et observations
31 – OL-A	Liquide visqueux brun foncé, homogène, facile à étendre, lustré
38 – PCE/RES/OL-A	Liquide visqueux brun chocolat, quelques amas visibles, facile à étendre, non lustré
R7 RES/PCE	Liquide visqueux avec quelques grumeaux, couleur laiteuse et jaunâtre, manipulable

**Tableau 19** Résultats de caractérisation des adhésifs #31, #38 et R7 (résine) comparativement à ceux d'un PSA de notes adhésives commerciales

# Essai et type de lignine	Distance parcourue par la bille – Tack (cm)	Pertes au décollage (mg/cm <sup>2</sup> )	Résistance au cisaillement (s)
41-PCE <sup>a</sup>	25 ± 2	0,4 ± 0,2	4 ± 1
R7 RES/PCE <sup>b</sup>	23 ± 2	0,3 ± 0,2	2 ± 1
31 – OL-A <sup>c</sup>	18 ± 3	0,4 ± 0,2	6 ± 1
38 – PCE/RES/OL-A <sup>d</sup>	14 ± 4	1,1 ± 0,4	34 ± 7
Notes adhésives commerciales <sup>e</sup>	31 ± 9	0,1 ± 0,1	> 86 400 (50 g) <sup>f</sup> 8 ± 4 (1000 g) <sup>f</sup>

<sup>a</sup>PCE à 40 % m/m seulement (matrice polymère principale). <sup>b</sup>90 % m/m PCE<sub>aq</sub>, 10 % m/m résine de pins. <sup>c</sup>84 % m/m PCE, 11 % m/m eau ajoutée et 5 % m/m OL-A. <sup>d</sup>76 % m/m, 8 % m/m Résine, 11 % m/m eau ajoutée, 5 % m/m OL-A. <sup>e</sup>PSA de Post-it commercial utilisé à titre de comparaison. <sup>f</sup>Poids employés pour le test de résistance au cisaillement. Il a été nécessaire d'utiliser un poids de 1000 g pour être dans le même ordre de grandeur que les autres essais à 50 g.

## CHAPITRE 4 : *Preparation and optimisation of a lignin-based pressure sensitive adhesive* (**Article A**)

### 4.1 Avant-propos

Cet article a été soumis dans la revue scientifique *MethodsX*. Il a été joint à l'article 2 se trouvant dans le chapitre 5. Les auteurs, leurs coordonnées correspondantes et leur contribution sont :

***Jeanne Gendron, étudiante à la maîtrise en sciences de l'énergie et des matériaux***

Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, Québec, Canada

Contribution : Est l'auteur principale (écriture, révision et édition) de cet article. Elle a réalisé toutes les expériences scientifiques et les développements reliés à l'écriture de cet article. Elle a déterminé la démarche scientifique et a établi les conclusions reliées à celle-ci.

***Charles Bruel, codirecteur de recherche***

Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Montréal, QC H1N 1C1, Canada

Contribution : A participé au développement de la structure de l'article et à sa révision.

***Yacine Boumghar, directeur du Centre d'étude et des procédés chimiques du Québec***

Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Montréal, QC H1N 1C1, Canada

Contribution : A participé à la supervision, à la révision et à la validation de l'article présenté.

***Daniel Montplaisir, directeur de recherche***

Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, Québec, Canada

Contribution : A supervisé la réalisation des expérimentations et a participé à l'analyse des données. A participé à la supervision, à la révision et à la validation de l'article présenté.

## 4.2 Résumé

Dans cet article, il a été question de l'élaboration et de l'optimisation d'un modèle expérimental de plans optimaux (*D-optimal Design*) afin de trouver les paramètres expérimentaux les plus adaptés pour la formulation d'un adhésif sensible à la pression (PSA) à base de lignine pour une application dans les notes adhésives. Pour se faire, la lignine organosolv a été incorporée dans une matrice polymérique aqueuse de polycarboxylate de polyéther (PCE). Les variables considérées dans le modèle expérimental sont le rapport de quantités des diverses composantes du mélange (lignine organosolv, PCE et eau ajoutée) et les paramètres de chauffage, soit la température du four et le temps au four. Les essais expérimentaux de PSA ont été analysés par leur distance parcourue par une bille (test du *tack*), leurs pertes au décollage et leur teneur finale en eau. Ces résultats ont constitué les réponses utilisées pour analyser le modèle expérimental. L'exactitude, la précision et l'efficacité du modèle ont été évaluées lors du premier plan expérimental, nommé DES-OL-ADH, pour l'élaboration d'une formulation de PSA à base de lignine organosolv (OL). Ce modèle a été précisé et optimisé dans le second plan expérimental, inscrit DES-OL-OPT, permettant l'obtention des paramètres de formulation du PSA à base de lignine. Les coefficients de détermination du *tack*, des pertes au décollage et de la teneur finale en eau étaient respectivement de 0,98, 0,99 et 0,99. Le modèle construit était satisfaisant et a permis une optimisation complète de la formulation de PSA. D'après l'analyse des résultats du second plan expérimental, le PSA composé de 5 % m/m en lignine organosolv, de 84 % m/m en PCE aqueux et de 11 % m/m en eau ajoutée et chauffé au four à 130°C pendant 60 min est celui qui se rapproche le plus des performances d'un PSA commercial de notes adhésives (Post-it®). En fait, cette formulation expérimentale à base de lignine présente une adhésivité plus élevée et des pertes au décollage similaires à celles du PSA commercial évalué à des fins de comparaison.



## 4.3 Article

### **Preparation and optimization of a lignin-based pressure sensitive adhesive**

Jeanne Gendron<sup>a\*</sup>, Charles Bruel<sup>b</sup>, Yacine Boumghar<sup>b</sup> and Daniel Montplaisir<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, QC, Canada

<sup>b</sup>Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Montreal, H1N 1C1, QC, Canada

\*Corresponding author : Jeanne Gendron, Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, QC, Canada, E-mail: [jeanne.gendron@uqtr.ca](mailto:jeanne.gendron@uqtr.ca)

#### **ABSTRACT**

D-optimal designs were applied to find the best parameters for the preparation of lignin-based pressure sensitive adhesives (PSA) for sticky notes. Organosolv lignin was directly incorporated into a polycarboxylate polyether (PCE)/water matrix. The independent variables considered in the experimental design were the ratio between the various chemicals and the curing parameters. The distance traveled by the ball (tack), the peel-off losses and the final water content were the analyzed responses that allowed the optimization of the PSA formulation. The accuracy, the precision and the efficiency of the model were evaluated during the first experimental design for the formulation of the lignin-based adhesive named DES-OL-ADH. This formulation was optimized during the second experimental design abbreviated DES-OL-OPT. The coefficients of determination of the tack, the peel-off losses and the final water content were 0.98, 0.99 and 0.99, respectively. The model was satisfactory which allows the optimization of the PSA formulation. DES-OL-OPT suggests that lignin-based PSA can be prepared as a sticky note application with 5 wt% of lignin, 84 wt% of PCE and 11 wt% of added water in the oven at 130 °C for 60 min, which shows a higher tackiness and similar peel-off losses than the commercial sticky notes PSA.

#### **ARTICLE INFO**

*Method name:* Preparation of a lignin-based pressure sensitive adhesive for a sticky note application

*Keywords:* Organosolv lignin, Polycarboxylate polyether, Experimental design, Green adhesives, Peel-off losses.

## Specifications Table

<b>Subject Area</b>	Materials Science
<b>More specific subject area</b>	Lignin-based adhesive
<b>Method name</b>	Preparation of a lignin-based pressure sensitive adhesive for a sticky note application
<b>Name and reference of original method</b>	Sivasankarapillai, G.; Eslami, E.; Laborie, M.-P. Potential of Organosolv Lignin Based Materials in Pressure Sensitive Adhesive Applications. <i>ACS Sustainable Chemistry &amp; Engineering</i> <b>2019</b> , 7 (15), 12817-12824
<b>Resource availability</b>	The resources necessary to reproduce the method are included in this article.

### 1. Method Details

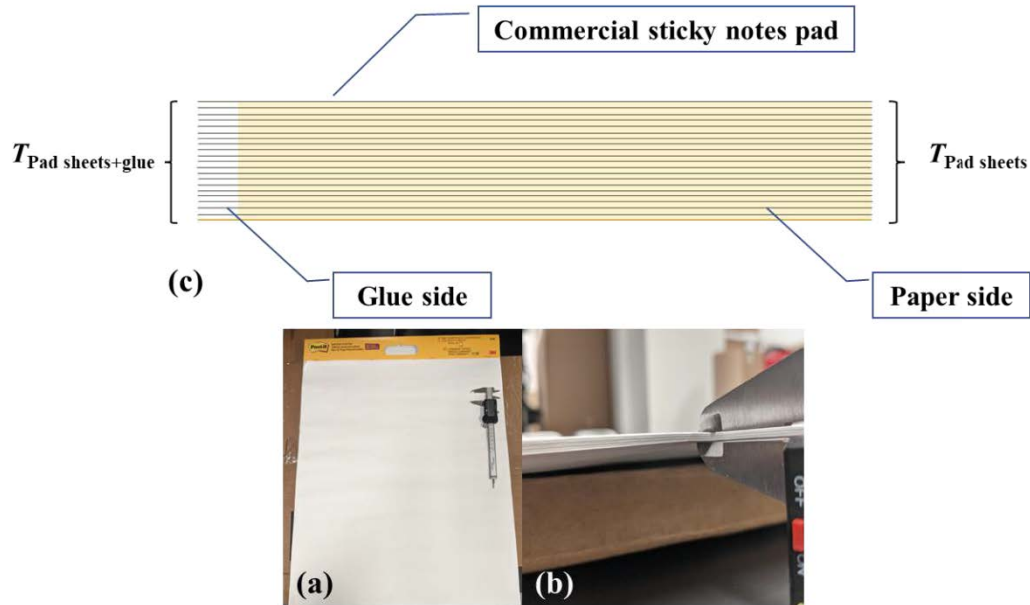
#### 1.1. Materials

*Mixture components:* Polycarboxylate polyether in aqueous solution/sodium salt (ETHACRYL™ HF (PCE)) was provided by Coatex (Arkema Group), and used as received. The solid content of the PCE was 40 wt% as determined by loss on drying (60 °C for 22h). The organosolv lignin (OL) used in the experiment was purchased from Suzano Canada Inc. (Burnaby, BC, Canada) and was produced from aspen wood (unknown hybrid) according to the Lignol technology in the pilot plant of Ferndale (Washington, USA).<sup>54,113</sup>

*Commercial sticky notes:* 3M commercial Post-it® (code 566) with the dimensions of 50.8 cm by 58.4 cm was used as a point of comparison to assess the characteristics of PSA formulations developed in this work. This commercial Post-it® is made of a paper sheet with a thin layer of PSA deposited alongside one edge of the sheet. PSA layers have a thickness of  $14 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$ , as determined by an instant readout digital caliper. This was measured by considering the thickness of a Post-it® pad containing 20 sheets, in order to minimize uncertainties on small values. The thickness of each pad was measured on the side where the adhesive is deposited (thickness of sheets and glue:  $T_{\text{Pad sheets+glue}}$ ) and on the opposite side (to measure the sheets only,  $T_{\text{Pad sheets}}$ ) where there is only paper ([Fig. 1A](#)). Measurements were taken 20 times to obtain a reliable average. The real glue thickness ( $T_{\text{Glue}}$ ) is therefore calculated by Eq.1.

$$T_{\text{Glue}} = \left( \left( \frac{\bar{T}_{\text{Pad sheets+glue}}}{20} \right) - \left( \frac{\bar{T}_{\text{Pad sheets}}}{20} \right) \right) \quad (1)$$

Where  $\bar{T}_{\text{Pad sheets+glue}}$  and  $\bar{T}_{\text{Pad sheets}}$  are the averages of  $T_{\text{Pad sheets+glue}}$  and  $T_{\text{Pad sheets}}$ , respectively.



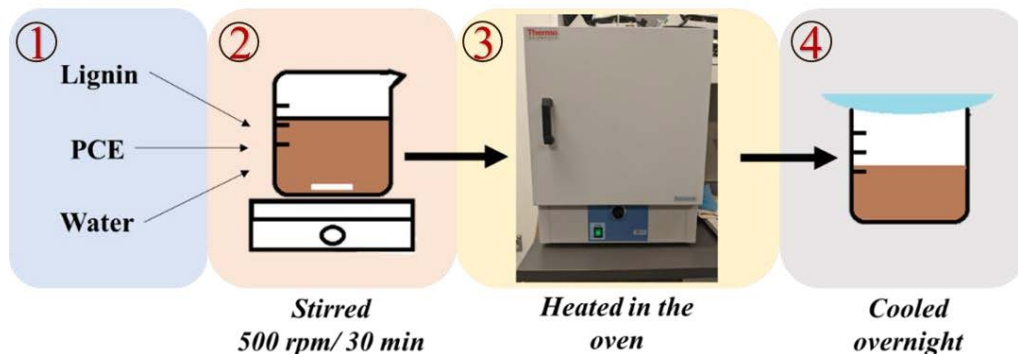
**Fig. 1A** Scheme illustrating the execution of the thickness measurement of the commercial adhesive note Post-it<sup>®</sup> pad (a), the execution of thickness measure ( $T_{\text{Pad sheets}}$ ) with the caliper used for the test (b), and the measurement details (glue and paper sides) (c) are illustrated.

## 1.2. Experimental Setup and Procedure

Sivasankarapillai et al. first synthesized pressure sensitive adhesives from polycarboxylate polyether (PCE) and organosolv lignin.<sup>11</sup> Their procedure involved to: 1) add the components in a beaker and to stir the system at 100 °C for 15 minutes on a hot plate. 2) dry the resulting homogeneous blend in a vacuum oven for 1 hour at 150 °C. Our preliminary tests did not show any plus value for heating during step 1. In order to streamline the process and ease handling, this work suggests to use only one heat source: the oven. Mixing is first achieved at room temperature, and the blend is then placed in the oven at the desired temperature for a set time (see the experimental parameters in [Table 2A](#)). Using only an oven instead of a hotplate favors a steady temperature in the mixture, while facilitating manipulations and scaleup.<sup>114,115</sup> No stirring is then required in the oven, which strengthens the reproducibility of the procedure.

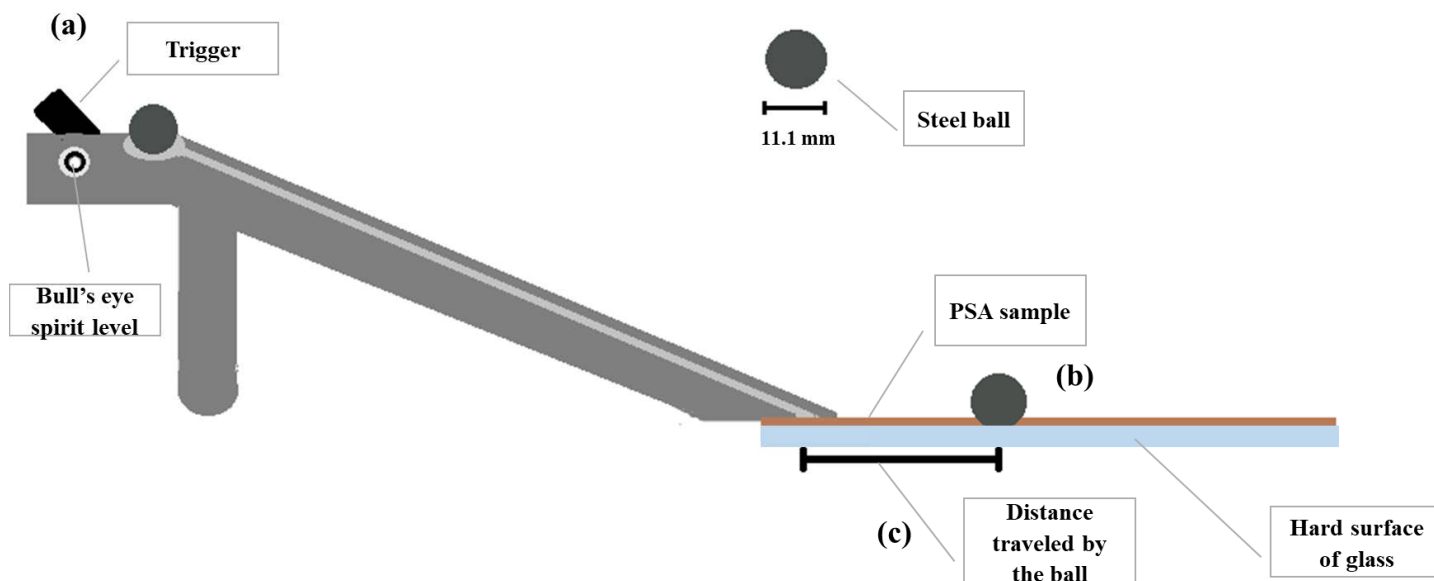
As a result, four steps are involved in the preparation of PSA samples ([Fig. 2A](#)). The first is to weigh its components: dried organosolv lignin is weighted directly into the beaker, PCE, and then water are added on top of it in the desired ratios (see the experimental plan). The total weight of the mixture is 40 g. Secondly, the solution is stirred for 30 minutes at 500 rpm. Thirdly, the now-homogeneous mixture is heated in an oven to the desired temperature (90, 110 or 130 °C) for a determined time (60, 120 or 180 minutes – see the experimental plan). Fourthly, the adhesive blend is covered and cooled overnight down to room temperature. Adhesive samples were then subjected

to a tack and a peel-off losses tests to determine their performance as PSAs. Results were generated and analyzed in the form of an experimental design with statistical analysis.



**Fig.2A** Schematic PSA preparation in experimental design.

Each sample of PSA was analyzed to obtain three responses: distance traveled by the ball (tack distance), peel-off losses, and final water content. Tack, determined with the rolling ball tack method, is the distance traveled by a ball on an adhesive layer according to the ASTM D3121 method ([Fig. 3A](#)).<sup>79</sup> Parameters of the method are listed in [Table 1A](#). Reported values correspond to the distances, as measured from the point where the ball initially contacts the adhesive to its final position when the rolling stops.<sup>79</sup> The adhesive layer thickness was controlled by a rod coating (size 8) corresponding to a thickness of  $20 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ . Although this is slightly higher than the  $14 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$  of the commercial adhesive sample, it is worth noting that there is no statistical difference between them.



**Fig. 3A** Scheme illustrating the tack test execution according to ASTM D3121 method: a standard steel ball is placed on an inclined plan and activated for the descent by a trigger (a), the ball is rolled on the PSA sample until it stops (b), and the distance traveled by the ball is measured by a rule (c).

**Table 1A**

Tack Test Parameters.

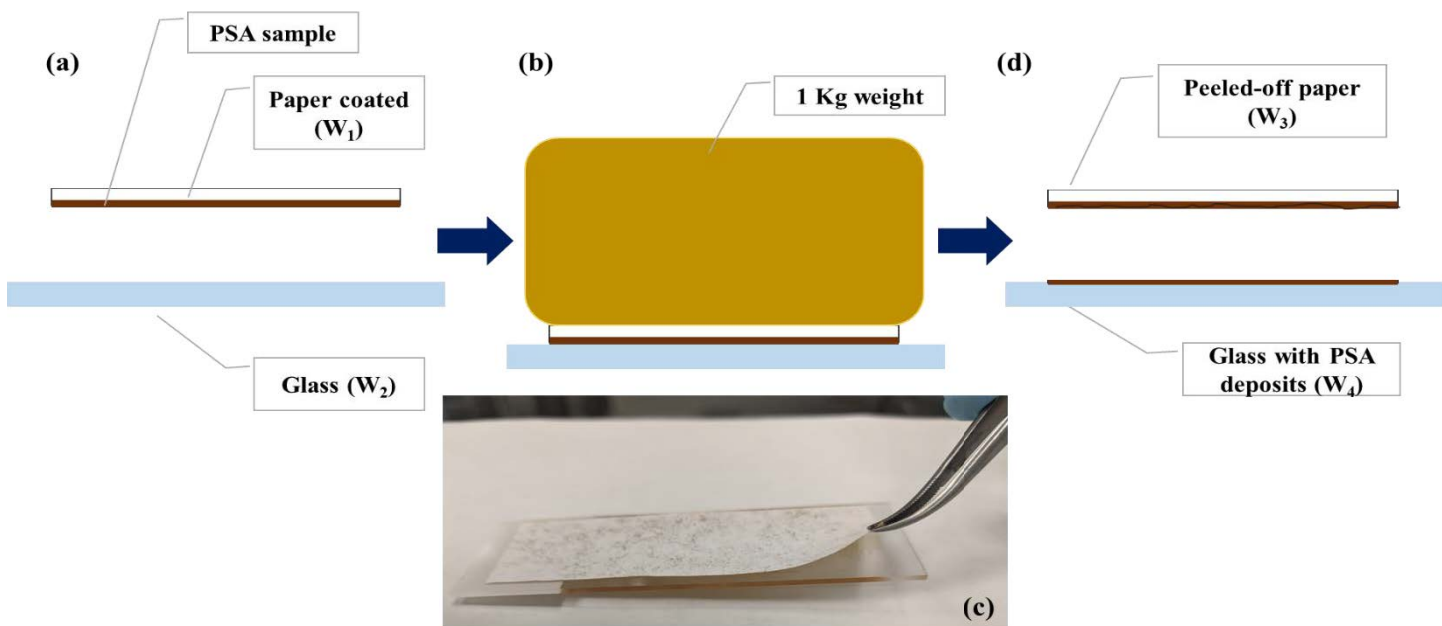
Parameter	Unit	Value
Film thickness	$\mu\text{m}$	$20 \pm 2$
Hard horizontal surface	---	Glass
Coated surface	---	Post-it® 3M paper
Repetition	---	10 x 2 passing
Specimen's dimensions	Mm	127 x 300 (experimental PSA) 38 x 508 (commercial PSA)
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	$21 \pm 2$
Relative humidity	%	$50 \pm 5$

Peel-off losses (*POL*) were measured by a simple and new method ([Fig. 4A](#)). Five strips of paper (substrate) coated with a sample of the adhesive (deposited with the same protocol as for the tack test) were prepared. Their dimensions were 2 cm by 7 cm. The adhesive layer thickness was  $20 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$  (controlled with an 8-sized rod coating). Cleaned microscope glasses (*Fisherfinest Premium Microscope Slides Superfrost* of 25 x 75 x 1 mm) were used as a control surface for the adhesion. Each test was repeated five times for statistical purposes. Both substrate (paper+PSA) and the microscope glass are first weighed separately on a precision scale *Mettler Toledo*. The substrate is then deposited gently on the center of the microscope glass (the adhesive is in contact with the glass), and a standard weight of 1 kg is placed on top of the paper strip for five seconds. This

applies a repeatable pressure on the system, which allows for the bonding of the PSA on glass. The paper strip was then peeled-off using pliers. Both the paper strip and the glass were reweighed after peeling in order to determine whether part of the adhesive had remained bonded to the glass. A calculation was then performed to determine the peel-off losses in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  (Eq. 2):

$$POL = \frac{(\bar{W}_a + \bar{W}_b)}{2A} \quad (2)$$

Where  $\bar{W}_a$  is the average losses of the adhesive on the paper strip measured by comparing them before ( $W_1$  on the [Fig. 4A](#)) and after ( $W_3$ ) the peel-off test.  $\bar{W}_b$  is the average deposit of adhesive on the glass measured by comparing the glass weight before ( $W_2$ ) and after ( $W_4$ ) the peel-off losses test.  $A$  is the coated strip surface (roughly  $14 \text{ cm}^2$  in this work).



**Fig. 4A** Scheme illustrating the execution of a peel-off losses test: a strip of paper coated with the PSA sample to be probed is deposited on a glass surface (a), a standard weight of 1 kg is applied for 5 s on the system (b), paper strip is then peeled off with pliers (c), and the peeled-off paper as well as the glass with PSA deposits are reweighed (d). Peel-off losses are quantified by a mass balance.

The final water content (wt%) of the sample was measured immediately after step 4 of the protocol ([Fig. 2A](#)). Given the composition of the mixture and the fact that the protocol does not involve any chemical reaction, this work assumes that all volatile matters to be water molecules. The losses on drying (*LOD*) may then directly correlated to water evaporation. *LOD* are defined as the variation in mixture weight between the end of steps 1 ( $W_I$  initial total sample weight) and 4 ( $W_F$  final total sample weight, see [Fig. 2A](#)) and are calculated according to Eq. 3.

$$LOD = W_I - W_F \quad (3)$$

The final water content ( $FW$ ) may then be calculated according to Eq.4:

$$FW = \left( \frac{((W_{PCE} * C_{H_2O}) + W_{H_2O}) - LOD}{W_F} \right) * 100 \% \quad (4)$$

Where  $W_{PCE}$  is the weight of PCE added in the preparation,  $C_{H_2O}$  is the water content in the PCE and the  $W_{H_2O}$  is the weight of the water added in the preparation.

Pressure sensitive adhesives must be able to form strong physical bonds (high tackiness) with almost any surface through a simple contact, be removable with minimal effort without leaving any residue behind, and have minimum creep.<sup>11,27</sup> This is especially true for sticky note PSAs, where peel-off must be easy (without fracturing the bonded surface) and for peel-off losses have to be minimal.<sup>88</sup> The composition of the mixture is also important to take in account: we are looking for a PSA that, while optimizing the aforementioned characteristic, has the highest water and lignin contents. This is because increasing the water content reduces the cost and the environmental impact of the resin. Lignin, a biobased heteropolymer, also contributes to decrease the share of synthetic polymer matrices.

PSA experimental sample appearance was visually evaluated in terms of apparent viscosity, lignin dispersion into PCE/water matrix and spreadability on paper substrate. Apparent viscosity is classified in three categories which are pasty (PSA sample was impossible to stir with a glass rod), more viscous (we felt resistance when we stirred the PSA sample with a glass rod) and less viscous (PSA sample was easy to stir with a glass rod). When no lignin particle was visible in the sample blend, a good dispersion of the lignin was considered. A good spreadability was obtained when the PSA was easy to spread with the coating rod and the resulting PSA layer was homogeneous on paper.

### 1.3. Experimental Designs

Experimental designs allow for optimization of scientific research trials: they maximize the amount of information that can be derived from a limited number of experiments. Experimental design seeks to establish a relationship between the quantities of interest  $Y$  (response) and some experimental variables,  $X$ .<sup>111</sup> This work uses a D-optimal experimental design. The experimental constraints do not always allow to be in the ideal conditions of the experimental designs. In this research, the oven temperatures must be quite different - more than 10 °C of difference – to have an impact on the results. Preliminary tests have shown that a heating oven time of at least ~60

minutes (at 100 °C) was required to homogeneously incorporate the lignin in the PCE matrix. The selection of experimental points was then assisted by the software *JMP Pro 15*<sup>116</sup> which calculates, using an exchange algorithm, the best plan for the study.<sup>111</sup>

Two experimental D-Optimal designs were generated for this work. The first (DES-OL-ADH) was used to assess the impact of each variable on the responses in order to determine the optimal zones. The second experimental design (DES-OL-OPT) was built from the analyses DES-OL-ADH to refine the model. It also made it possible to calculate the precision and the accuracy of the method. From the three mixture components (lignin, PCE and water), two are continuous and independent, while the last is dependent of the two others (sum of the weight fractions is equal to “1”). Other variables, oven temperature and oven time, are continuous and independent of each other. Three coded levels (-1, 0, +1), were initially examined for each variable ([Table 2A](#)). Continuous variables,  $X_i$  are hence analyzed over the experimental range  $X_i \in [-1; +1]$ , and the level 0 is taken as the midpoint of this interval.

**Table 2A**

Initial Experimental Design Variables (DES-OL-ADH).

Variables	Rôle	Coded Levels		
		-1	0	+1
<i>Lignin</i>	Mixture	0.05	0.13	0.20
<i>PCE</i>		0.80	0.88	0.95
<i>Added water</i>		0.00	0.08	0.15
<i>Oven temperature (° C)</i>	Discret digital	90	110	130
<i>Oven time (min)</i>		60	120	180

The various  $X_i \in [-1; +1]$  intervals were determined from preliminary experiments and literature<sup>11</sup>:  $[[0.05; 0.20]]$ ,  $[[0.80; 0.95]]$ , and  $[[0.00; 0.15]]$  for lignin, PCE, and water contents respectively;  $[[90; 130]]$  °C for the oven temperature; and of  $[[60; 180]]$  min for the oven time ([Table 2A](#)). For the second experimental design DES-OL-OPT, these intervals and the number of coded levels were refined to  $[[0.05; 0.10]]$  (lignin, 3 levels),  $[[0.80; 0.91]]$  (PCE, 5 levels),  $[[0.03; 0.15]]$  (water, 5 levels),  $[[90; 130]]$  °C (oven temperature, 3 levels), and  $\{60\}$  min (oven time, 1 level). The lower and upper limits for the corresponding responses, listed in [Table 3A](#), were determined experimentally, and implemented in the software. Experimental characteristics measured for the commercial Post-it® adhesive, listed in [Table 4A](#), were considered as objectives to construct the model. The DES-OL-ADH and DES-OL-OPT were composed of 24 ([Table 6A](#)) and 12 ([Table 7A](#)) experimental entries, respectively. 35 experiments were conducted since one experiment (entry #1) is common to both experimental designs. The DES-OL-ADH design had a



central point and four repeated points. In the second design DES-OL-OPT, each experimental condition (sample) was repeated twice to refine the model.

**Table 3A**

Experimental Design Responses to Optimization.

Responses	Units	Lower Limit	Upper Limit	Goal
<i>Distance traveled by the ball</i>	Cm	15	30 <sup>a</sup>	Match Target
<i>Peel-off losses</i>	mg/cm <sup>2</sup>	0	10	Minimize

<sup>a</sup>Limited by 8-sized rod coating used for the experimental sample tack test.

**Table 4A**

Characterization of a Commercial Sticky Note Adhesive.

Characterization	Distance Traveled by the Ball (cm) <sup>a</sup>	Peel-off Losses (mg/cm <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
<i>Commercial sticky note PSA</i>	31 ± 9	0.1 ± 0.1

<sup>a</sup> Obtained from the method detailed in this article and used for the tests. The commercial PSA was used, as received.

The quality of the experimental design fitting was controlled by the coefficient of determination,  $R^2$ , and the adjusted coefficient of determination  $R^2$ .<sup>117</sup> The precision and reproducibility of the design results were evaluated by repeating four samples (#5 and #22, #6 and #24, #7 and #19, #17 and #18) for DES-OL-ADH and each sample for DES-OL-OPT. The lack of fit, the pure and total errors were also used to evaluate the precision of the model.

## 2. Results and Optimization

Experimental results of experiments for the DES-OL-ADH design are listed in [Table 6A](#). Distance traveled by the ball (tack distance), peel-off losses and final water content varied from 2.0 to >30 cm, 0.1 to 10.6 mg/cm<sup>2</sup> and 6 to 60 wt% respectively. Statistical analysis made it possible to model these results and to determine the optimal adhesive formulation. Model parameters were fitted through a standard least squares regression that gave emphasis to parsimony, which means that the software minimized the number of parameters required to describe a phenomenon by analyzing how much extra-variance can be explained by adding a further parameter. A coefficient of determination ( $R^2$ ), which expresses the quality of the model fit can be determined for each response.<sup>118</sup> Closer  $R^2$  is from 1 ( $0 \leq R^2 \leq 1$ ), more is accurate the fitted model ( $R^2 = 1$  corresponding to an exact fit).<sup>119</sup> The adjusted  $R^2$  (Adj.  $R^2$ ) corrects  $R^2$  values to account for the number of parameters used in the model: it is a measure of the model's parsimony.<sup>117</sup> A small difference between  $R^2$  and Adj.  $R^2$  points to a significant model whose parameters are highly orthogonal (independent from each other). These coefficients are listed in [Table 8A](#) and their respective correlations are represented in [Fig. 5A \(a to c\)](#) (removal efficiency plots). The results of

experiments in the form of removal rate of tack distances ( $Y_1$  as Eq. (5)), *POL* ( $Y_2$  as Eq. (6)) and *FW* ( $Y_3$  as Eq. (7)) are in accordance with [Fig. 5A\(a\)](#), [Fig. 5A\(b\)](#) and [Fig. 5A\(c\)](#) respectively. The equation terms are simplified by symbols listed in the [Table 5A](#) to lighten each equation. The square exponent is the square terms ( $T^2$  and  $t^2$ ) and the interaction terms are the multiplication of two model terms ( $LP, LH, LT, Lt, PH, PT, Pt, HT, Ht$  and  $Tt$ ).

**Table 5A**

Symbolic representation of the variables found in the prediction expressions (5) to (7).

Symbolic representation	Model Terms
$L$	$\left(\frac{\text{Lignin (wt\%)} - 0.05}{0.15}\right)$
$P$	$\left(\frac{\text{PCE (wt\%)} - 0.8}{0.15}\right)$
$H$	$\left(\frac{\text{Added water (wt\%)} - 0.15}{0.15}\right)$
$T$	$\left(\frac{\text{Oven temperature (}^\circ\text{C)} - 110}{20}\right)$
$T$	$\left(\frac{\text{Oven time (min)} - 120}{60}\right)$

$$Y_1 = 5.58L + 13.99P + 19.48H - 2.57T^2 + 1.14t^2 - 8.40LP - 29.86LH - 0.14LT + \quad (5)$$

$$3.45Lt + 2.12PH - 3.96PT - 3.32Pt - 5.57HT - 7.68Ht - 1.76Tt$$

$$Y_2 = 5.56L + 1.58P + 1.25H + 0.36T^2 - 0.65t^2 - 3.41LP - 3.57LH + 2.60LT + \quad (6)$$

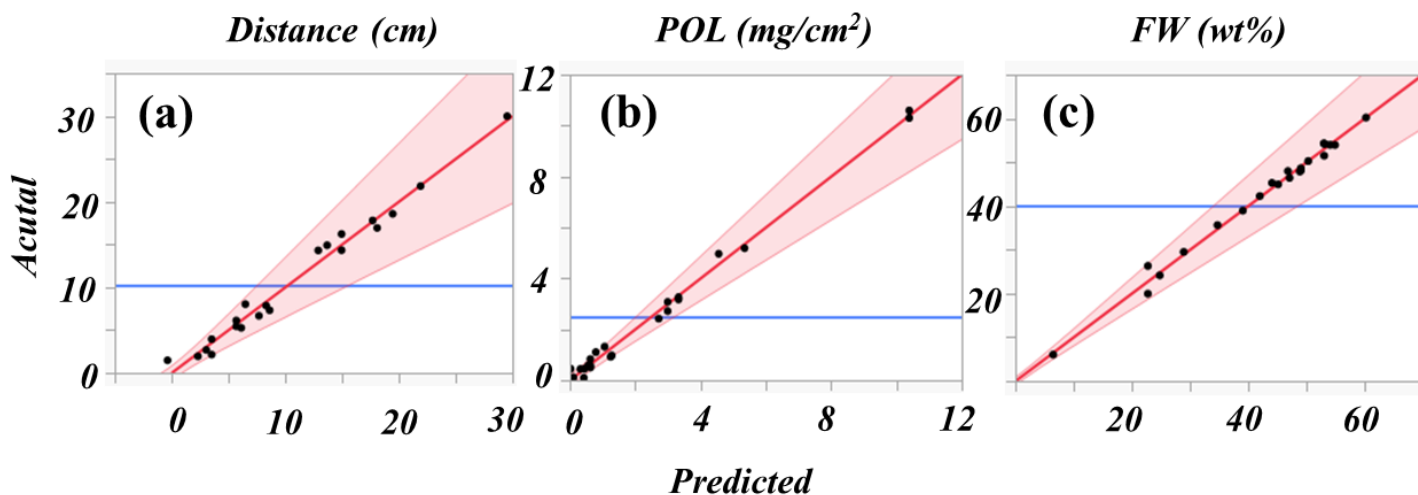
$$1.94Lt - 1.56PH + 0.77PT + 0.68Pt + 0.75HT + 0.69Ht + 0.58Tt$$

$$Y_3 = 34.72L + 46.78P + 51.42H - 4.48T^2 + 1.12t^2 + 4.96LP + 1.01LH - 10.75LT - \quad (7)$$

$$8.58Lt + 7.74PH - 7.60PT - 7.52Pt - 9.09HT - 8.63Ht - 5.54Tt$$

All  $R^2$  are greater than 0.98, which demonstrates a high correlation between observed (experimental) and predicted values for the experimental design DES-OL-ADH. Moreover, the Adj.  $R^2$  values were greater than 0.95, demonstrating a high significance for the model. The quality of the fit is also illustrated by the *total error* of the fit, which is the sum of the *pure error* and of the *lack of fit*.<sup>117</sup> The *pure error* is an estimate of the error variance for exact replicates (variability in the responses at replicated conditions).<sup>117,120</sup> It is a measure of the uncertainty contained within the experimental data set used to fit the model. *Lack of fit* represents the error variance induced by restricting the total number of parameters. In [Table 8A](#), we can see that the *pure errors* (3.64 and 0.14) are smaller than *lacks of fit* (16.31 and 1.04) for the responses of distance traveled by the ball

and peel-off losses. This means that the model, generated by our analysis of the DES-OL-ADH experimental design, simultaneously has high  $R^2$  and *pure errors* considerably lower than *lacks of fit* for its responses. The model is then validated and can be employed to optimize the formulation of the adhesive in terms of tack distance and peel-off losses. In the case of the final water content, however, the *pure error* (20.36) accounts for more than half of the total error (34.16). The model is therefore less suited to predict this response. Since it is of less interest for the optimization of the formulation, we did not perform any additional tests to further adjust the model. The final water content is, indeed, primarily relevant as a measure of the bio-based content of the adhesive formulation and of the overall viscosity of the mixture (water decreases the mixture viscosity, facilitating handling and spreading). With an  $\text{Adj.}R^2$  of 0.98, the model was estimated sufficient to meet our needs in terms of final water content prediction despite its high *pure error*.



**Fig.5A** Removal efficiency plots of DES-OL-ADH experimental design (where blue lines indicated the mean response): Distance traveled by the ball (tack test) (a), peel-off losses (b), and final water content (c).

**Table 6A**  
First Experimental Design D-Optimal DES-OL-ADH.

Tests	Mixture Variables			Continuous Variables		Responses		
	Lignin (wt%)	PCE (wt%)	Added water (wt%)	Oven T <sup>a</sup> (°C)	Oven time (min)	Distance <sup>b</sup> (cm)	Peel-off Losses (mg/cm <sup>2</sup> )	Final Water (wt%)
1	0.05	0.80	0.15	90	60	> 30	0.12 ± 0.05	60
2	0.20	0.80	0.00	130	60	2.0 ± 0.3	5 ± 2	36
3	0.05	0.88	0.08	90	120	19 ± 4	0.5 ± 0.2	54
4	0.20	0.80	0.00	90	180	--- <sup>c</sup>	--- <sup>c</sup>	39
5	0.05	0.95	0.00	90	180	14 ± 2	0.6 ± 0.3	49
6	0.05	0.95	0.00	130	180	2.2 ± 0.3	3.2 ± 0.7	20
7	0.20	0.80	0.00	130	180	6 ± 2	10.6 ± 0.1	6
8	0.13	0.80	0.08	110	60	8 ± 3	0.6 ± 0.2	52
9	0.10	0.85	0.05	130	60	7 ± 2	0.9 ± 0.2	46
10	0.20	0.80	0.00	90	60	--- <sup>c</sup>	--- <sup>c</sup>	45
11	0.05	0.95	0.00	130	60	15 ± 2	1.1 ± 0.1	48
12	0.13	0.80	0.08	130	120	1.5 ± 0.5	5.0 ± 0.7	30
13	0.13	0.88	0.00	110	120	7 ± 2	2.4 ± 0.2	42
14	0.13	0.88	0.00	90	60	8 ± 3	0.5 ± 0.1	50
15	0.05	0.95	0.00	90	60	17 ± 3	0.1 ± 0.1	54
16	0.05	0.80	0.15	90	180	18 ± 5	0.4 ± 0.1	54
17	0.05	0.80	0.15	130	180	2.7 ± 0.6	2.7 ± 0.3	24
18	0.05	0.80	0.15	130	180	2.7 ± 0.7	3.1 ± 0.5	24
19	0.20	0.80	0.00	130	180	5 ± 3	10.3 ± 0.8	6
20	0.05	0.88	0.08	110	180	14 ± 2	1.3 ± 0.2	45
21	0.05	0.80	0.15	130	60	22 ± 2	0.5 ± 0.2	54
22	0.05	0.95	0.00	90	180	16 ± 2	0.8 ± 0.2	48
23	0.13	0.80	0.08	90	180	5.3 ± 0.7	1.0 ± 0.2	48
24	0.05	0.95	0.00	130	180	4.0 ± 0.6	3.3 ± 0.6	26

<sup>a</sup>Oven temperature, <sup>b</sup>Distance traveled by the ball (tack test), <sup>c</sup>Sample was too pasty to test.

**Table 7A**

Second Experimental Design D-Optimal DES-OL-OPT.

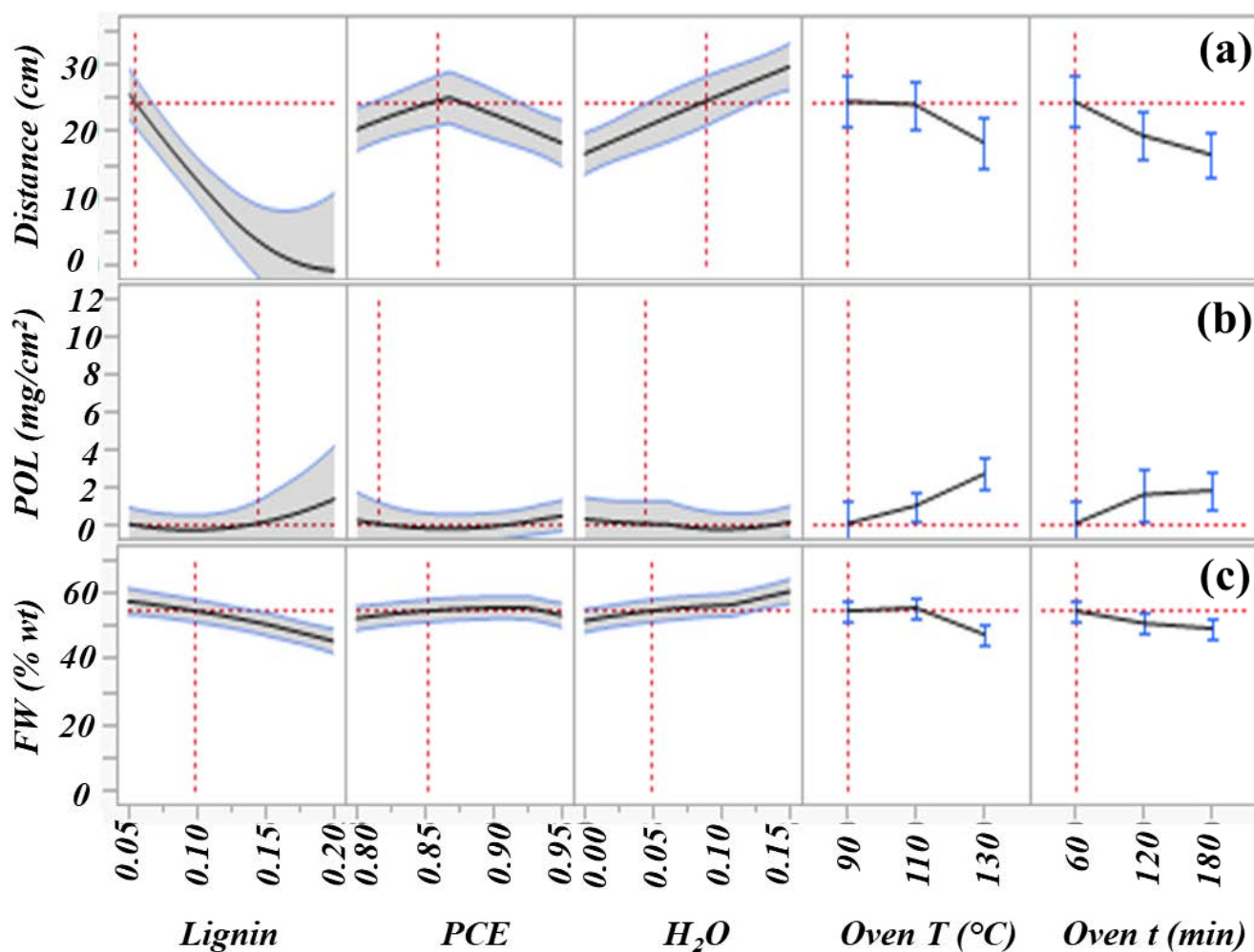
Tests	Blend Variables			Continuous Variables		Responses		
	Lignin (wt%)	PCE (wt%)	Added water (wt%)	Oven T <sup>a</sup> (°C)	Oven Time (min)	Distance <sup>b</sup> (cm)	Peel-off Losses (mg/cm <sup>2</sup> )	Final Water (wt%)
1 <sup>c</sup>	0.05	0.80	0.15	90	60	> 30	0.12 ± 0.05	60
25	0.05	0.80	0.15	90	60	>30	0.07 ± 0.04	59
26	0.06	0.91	0.03	90	60	26 ± 3	0.05 ± 0.06	55
27	0.06	0.91	0.03	90	60	>30	0.04 ± 0.03	55
28	0.05	0.85	0.11	110	60	>30	0.09 ± 0.09	57
29	0.05	0.85	0.11	110	60	>30	0.11 ± 0.09	57
30	0.05	0.84	0.11	130	60	19 ± 5	0.4 ± 0.3	53
31	0.05	0.84	0.11	130	60	18 ± 3	0.4 ± 0.2	52
32	0.10	0.85	0.06	110	60	16 ± 4	0.5 ± 0.2	54
33	0.10	0.85	0.06	110	60	14 ± 3	0.3 ± 0.1	53
34	0.06	0.82	0.12	90	60	>30	0.04 ± 0.04	58
35	0.06	0.82	0.12	90	60	>30	0.04 ± 0.03	58

<sup>a</sup>Oven temperature, <sup>b</sup>Distance traveled by the ball (tack test), <sup>c</sup>Test #1 is common to both experimental designs.**Table 8A**Statistical Parameters of the DES-OL-ADH Design (see [Table 6A](#))

Parameters	Distance Traveled by the Ball	Peel-off Losses	Final Water Content
<i>R squared</i>	0.98	0.99	0.99
<i>R squared adjusted</i>	0.95	0.98	0.98
<i>Lack of fit</i>	16.31	1.04	13.80
<i>Pure error</i>	3.64	0.14	20.36
<i>Total error</i>	19.95	1.18	34.16
<i>Mean of response</i>	10 cm	2.5 mg/cm <sup>2</sup>	40 wt%

Prediction profilers ([Fig. 6A](#)) make it possible to visualize the behavior of our adhesive as a function of the five entry parameters considered by the model. This prediction tool facilitates the optimization of the adhesive formulation. As mentioned earlier, the prediction is expected to be highly precise for tack distances and peel-off losses responses and slightly less so for the final water content. These profilers will then be

used to establish the second experimental design DES-OL-OPT by minimizing the difference between predicted responses and target values, which correspond to those of commercial sticky notes PSA. This is an additional precaution taken to optimize the model and to increase its accuracy. [Fig. 6A\(a\)](#) indicates that PSA tackiness increases monotonically with the content of organosolv lignin. Lignin hence increases the adhesiveness of PSA. It is also the case for oven time and temperature, although temperature appears to have little effect on tackiness between 90 and 110 °C. On the other hand, the tackiness decreased (so, distance traveled by the ball increased) with water content, while there was an optimum for PCE content around 85 wt%. The evolution of tackiness with the initial water content, oven temperature and oven time is consistent with the fact that diluting the final formulation reduces the adhesiveness of the resin. This is confirmed by matching these parameters with the appearance (more or less viscous) of the various resins. A qualitative evaluation of the resin appearance in terms of viscosity, lignin dispersion, and spreadability are provided in [Table 9A](#) and [Table 10A](#), which summarized the impact of each parameter in the various responses.



**Fig. 6A** Prediction profiler for each response of the DES-OL-ADH design (the red dotted lines indicate an arbitrary point): Distance traveled by the ball (tack test) (a), peel-off losses (b), and final water content (c).

**Table 9** Visual evaluation of adhesive’s appearance for experiments of DES-OL-ADH ([Table 6A](#)) and DES-OL-OPT ([Table 7A](#)). Gray cases indicate whether the corresponding experiment were: pasty (column 2), more or less viscous average (columns 3 and 4), poorly dispersed (with visible lignin agglomerates, column 5), easily spreadable (column 6).

Experiments	Pasty	More Viscous	Less Viscous	Visible Lignin Particles	Easy Spreading
1 + 25					
2					
3					
4					
5 + 22					
6 + 24					
7 + 19					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17 + 18					
20					
21					
23					
26					
27					
28					
29					
30 + 31					
32 + 33					
34 + 35					

**Table 10A**

Impact of each variable on experiment responses, whether quantitative (tack, peel-off losses, and final water content) or qualitative (lignin dispersion, spreadability). *The impact is either absent (blank case), positively low (+), positively moderate (++) , positively strong (+++), negatively low (-), or negatively moderate (-).* Where negatively means decrease and positively means increase.

	Responses	Variables				
		Oven Temperature	Oven Time	Lignin	PCE	Water
Appearance	Lignin incorporation	++	++	-	+	--
	Spreadability	+	+	--	+	-
Properties	Tack	++	++	+++	+	-
	Peel-off losses	--	--	-		
	Final water content	--	--	-	+	++

Adhesive blends behaved quite differently when it came to peel-off losses test according to the prediction profiler ([Fig. 6A\(b\)](#)) since their composition had very little influence on this response. Minimal losses were observed for low lignin contents (<11 wt%), while PCE and water contents had a negligible influence. However, peel-off losses were, negatively correlated with the oven heating temperature and time ([Fig. 6A\(b\)](#), [Table 9A](#) and [Table 10A](#)), which means that the peel-off losses increase with the oven temperature and time. We suggest that it is possible for lignin to act as a physical cross-linker within the resin. Hydroxyl groups of lignin might be able to form hydrogen bonds with the negatively charged oxygens of PCE's carboxylate groups. Being a polyol, lignin may hence create bridges between otherwise electrostatically stabilized PCE chains. This bridging effect is expected to increase with lignin content and with the overall solid content of the mixture (as water evaporates, the intermolecular distance decreases, which is favorable to the formation of weak interactions between the solutes).

For findings regarding the final water content ([Fig. 6A\(c\)](#)), it is positively correlated with the initial water content and negatively correlated to the heating temperature and time (i.e., to the intensity of the evaporation). It is worth noting that the final water content is positively correlated with PCE content, but negatively with lignin. This is because the lignin employed in this work is a near-dry material, while the PCE salt solution initially contains 60 wt% of water, which means that PCE actually contributes to the total water content of the initial mixture. From [Table 9A](#) and [Table 10A](#), it can be concluded that the heating temperature, the heating time, and the lignin content are the variables that most influence the characteristics (responses) of the prepared PSA.

This can be confirmed by analyzing the effects of each variable with the Pareto charts. Pareto's law is a tool that makes possible to identify the actions whose impacts will be the most significant. In this work's statistical analysis, Pareto's 80/20 rule is used, which states that roughly 80 % of all effects come from 20 % of the potential causes. The 80/20 rule is often interpreted as an instance of the Pareto distribution in mathematical analyzes.<sup>117,121</sup> Our analysis ([Fig. 7A\(a\)](#)) shows that for tack distances, the water initially added (mixture variable) to the blend has the greatest effect (22 %), closely followed by the PCE (21 %). They are followed by the cross-effect of the water added to the oven time and temperature which have a significant effect on the tack distances. While lignin content is in the fifth position for the tack test, it has by far the most influence on the peel-off losses ([Fig. 7A\(b\)](#)) since it accounts for more than 30 % of all effect on the result (compared with less than 10 % for all other variables). Note that the importance of the lignin content was also observed in the prediction profiler. Mixture variables (formulation components: PCE, water added, and lignin) represent more than 60 % of the total effect on the final water content ([Fig. 7A\(c\)](#)).

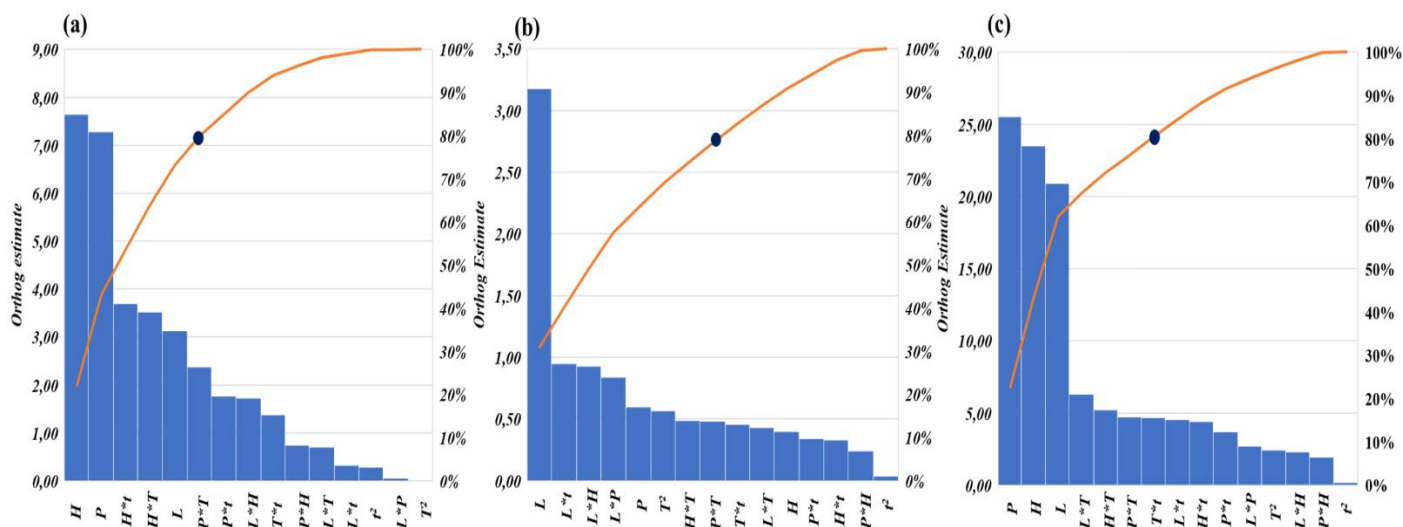
Based on the statistical analysis and the prediction profilers of the DES-OL-ADH experimental design, six promising experimental conditions were identified, which narrowed the range over which parameters must be varied to achieve a commercial level of acceptability. They correspond to a high tack distance ( $31 \pm 9$



cm, see [Table 4A](#)) and very weak peel-off losses ( $0.1 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ ). Note that final contents in water and lignin must be as high as possible to increase the biobased nature of the adhesive. Profilers ([Fig. 6A](#)) predict that those conditions are most likely to be met over the following parameter ranges: 5 to 10 wt% for lignin content, 80-91 wt% for PCE, and 3-15 wt% for water, with an oven temperature of 90 to 130°C and a fixed time of 60 min. The six corresponding adhesive formulations, listed in [Table 7A](#), were prepared, and tested in duplicate to increase the precision of the model. Duplicating these experiments is an additional precaution taken to refine the model and increase its accuracy. The comparison of the predicted results from the DES-OL-ADH versus the observed results (actual) of the DES-OL-OPT was listed on the [Table 11A](#) and [Table 12A](#). Experiment #1 from DES-OL-ADH was chosen as a reference because of its low amount of synthetic polymer (PCE) and its high-water content, which resulted in good properties: high-biosourced content, high tack distance, and low peel-off losses. These conditions were repeated once (experiment #25) to increase the biobased character, the distance traveled by the ball was higher and the peel-off losses were low. The actual results are relatively similar to the predicted results with 9 % and 0 % of relative errors for the peel-off losses and final water content, respectively. The experiments #26 and #27 had the lowest peel-off losses on the prediction profiler. The experimental result (actual result) was higher than the predicted one. The experiments #28 and #29 had the higher tack distance for the oven temperature of 110°C and low peel-off losses. The #30 and #31 profiles were chosen because the heating temperature of 130°C allow better lignin incorporation and a higher spreadability on paper than the other temperatures (90°C and 110°C) ([Table 9A](#)). The tack distance decreases (higher adhesiveness) compared to other profiles, but the peel-off losses are low. The experiments #32 and #33 contain more lignin (10 wt%) but had a high predicted tack. For the last profile, which corresponds to experiments #34 and #35, it was a compromise between a low predicted tack and peel-off losses, but a low heating temperature (90°C). The lignin content of 6 wt% of these tests was not studied in other experiments, so it was interesting to consider it in this design. The relative errors between the predicted result versus the actual results are higher in case of the peel-off losses, but this can be explained by the very low values for this test. We conclude that the optimization of the low values of peel-off losses was necessary to specify the model. The final quantities of water obtained are similar to these predicted by the DES-OL-ADH experimental design ([Table 12A](#)), even though this first experimental design showed that the model was less suited to predict final water content.

As displayed in [Table 7A](#) for the DES-OL-OPT experimental design, experiments #25 to #29 and #34 and #35 yielded high tack distance and low peel-off losses, which was consistent with our predictions. Those results are similar to commercial sticky notes PSA. Several of those experiments had, however, a tack distance above 30 cm, which corresponds to the limit of the method (for practical reasons: the rod used to control the thickness of the glue samples had a limit length, which did not allow to extend the track beyond 30 cm). The commercial sticky notes PSA were not affected by this rod limit because the PSA was already on the paper substrate like a Post-it<sup>®</sup>. The commercial sticky notes were used, as received. To compare

these experiments between them and to commercial PSA, the exact results must be known, so the experiments with a distance  $\leq 30$  cm were selected like #30 to #33. The samples #30 and #31 have tack distances close to the commercial one, comparatively to the distance of samples #32 and #33. Even though their peel-off losses are higher than the other tests, they meet those of the commercial PSA with their standard deviations. The appearance (listed in [Table 9A](#)) has mostly favored the samples #30 and #31 of the final PSA formulation choice. At 130°C, the incorporation of lignin into PCE/H<sub>2</sub>O matrix is more complete (good lignin dispersion) and the texture of the glue allows a good spreadability on paper substrate ([Table 9A](#) and [Table 10A](#)).



**Fig. 7A** Standardized Pareto charts for distance traveled by the ball (tack test) **(a)**, peel-off losses **(b)**, and final water content **(c)** of the DES-OL-ADH experimental design. *Terms of the model (X-axis, listed in [Table 5](#)) are ranked by orthogonal estimate (blue bars, whose intensity is read on the left Y-axis). The cumulative explained variance (orange line) is read on the right Y-axis, the blue dot represents 80% of the variance 5, 8 and 7 model terms are respectively necessary to represents 80% of the variance in the tack test, peel-off losses, and final water content.*

The DES-OL-OPT model adequacy was evaluated by the relative standard deviation (RSD) of the repetitions ([Table 13A](#)). The experiments #30 and #31 of 5 wt% of organosolv lignin, 84 wt% PCE and 11 wt% added water have a low RSD for the three quantified responses. For the peel-off losses test, a heating temperature  $\leq 110^\circ\text{C}$  appears to increase the RSD (#1 & #25 and #32 & #33 comparatively to #30 & #31). The RSD are higher for the peel-off losses test because the responses are small values. In addition to their good reproducibility, samples #30 and #31 have low peel-off losses, a considerably high tack distance (high adhesiveness), compared to commercial sticky notes PSA and a good spreadability on paper substrate. Their preparation conditions (ratio of component mixture, oven time and oven temperature) also promote good incorporation of lignin into the PCE/water mixture. All these results confirm that the optimal formulation turns out to be that of samples #30 and #31 (5 wt% OL, 84 wt% PCE and 11 wt% water added at 130°C for

60 min). Optimization of the first model made it possible to obtain the best formulation conditions for lignin-based PSA for sticky note application.

**Table 11A**

Predicted results from DES-OL-ADH vs. Actual results obtained from DES-OL-OPT<sup>a</sup>.

Profile <sup>b</sup>	Sample	Distance <sup>c</sup> (cm)		Peel-off Losses (mg/cm <sup>2</sup> )		Final Water Content (wt%)	
		Predicted	Actual	Predicted	Actual	Predicted	Actual
1	#1 / #25	30	>30	0.11	0.10	60	60
2	#26 / #27	20	26 and >30	0.01	0.05	56	55
3	#28 / #29	26	>30	0.32	0.10	61	57
4	#30 / #31	20	18.5	0.22	0.40	53	53
5	#32 / #33	14	15	0.01	0.40	56	54
6	#34 / #35	25	>30	0.1	0.04	59	58

<sup>a</sup>The actual results were the average of the repetitions for the same profile, <sup>b</sup>Profiles from the design DES-OL-ADH (JMP Pro 15), <sup>c</sup>Distance traveled by the ball (tack test).

**Table 12A**

Relative error of the samples obtained from DES-OL-OPT compared to the predicted results from DES-OL-ADH.

Profile	Sample	Distance <sup>a</sup>	Peel-off Losses	Final Water Content
		Relative Error (%)		
1	#1 / #25	--- <sup>b</sup>	9	0
2	#26 / #27	--- <sup>b</sup>	-400	2
3	#28 / #29	--- <sup>b</sup>	69	7
4	#30 / #31	8	-82	0
5	#32 / #33	-7	-3900	4
6	#34 / #35	--- <sup>b</sup>	60	2

<sup>a</sup>Distance traveled by the ball (tack test), <sup>b</sup>One or both results are greater than 30 cm which is the method limit.

**Table 13A**

Relative standard deviation for DES-OL-ADH and DES-OL-OPT responses.

Repeat Tests	Relative Standard Deviation (%)		
	Distance <sup>a</sup> (cm)	Peel-off Losses (mg/cm <sup>2</sup> )	Final Water Content (wt%)
#1 & #25	--- <sup>b</sup>	37.2	1.2
#26 & #27	--- <sup>b</sup>	15.7	0.0 <sup>c</sup>
#28 & #29	--- <sup>b</sup>	14.1	0.0 <sup>c</sup>
#30 & #31	3.8	0.0 <sup>c</sup>	1.3
#32 & #33	9.4	35.4	1.3
#34 & #35	--- <sup>b</sup>	0.0 <sup>c</sup>	0.0 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Distance traveled by the ball (tack test), <sup>b</sup>Method limit (>30 cm), <sup>c</sup>Same result for the repetition.

### **3. Conclusions**

This study demonstrates that the D-optimal experimental design is a good tool to optimize formulation parameters for lignin-based sticky notes pressure sensitive adhesives. The standard least squares were appropriate for the prediction of the PSA characteristics: tack, peel-off losses and final water content. The study showed a good correlation between the experimental data and the predicted values. The optimum formulation parameters were the preparation made with 5 wt% of organosolv lignin, 84 wt% of PCE and 11 wt% of added water and heated at 130°C for 60 min. Its peel-off losses were similar to those of a commercial sticky notes PSA. Its tack was higher than the commercial one and can be explained by good interactions created between PCE and lignin. A new peel-off losses method was developed to rapidly obtain an appropriate and representative result.

#### **Credit Authorship Contribution Statement**

Jeanne Gendron is the main author of this article and has produced all the scientific experiments and associated developments with the help of Daniel Montplaisir. All authors approved the final version of the paper. Charles Bruel: Reviewing data and helping with the article structure. Yacine Boumghar: Supervision and validation. Daniel Montplaisir: Supervising project, reviewing data.

#### **Conflict of Interests**

Authors declare no conflict of interests.

#### **Acknowledgments**

The authors would like to thank the Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ) and the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The main author of this article would like to warmly thank Claire Gendron for her technical assistance.

#### 4.4 Liens entre les deux articles présentés (A et B)

Le premier article (A) a permis de formuler un adhésif sensible à la pression optimisé pour une application dans les notes adhésives, et ce, à partir de deux plans expérimentaux. Cette formulation est préparée à partir de 5 % m/m en lignine, de 84 % m/m en PCE aqueux et de 11 % m/m en eau ajoutée et nécessite un chauffage au four à 130°C pendant 60 min. C'est cette préparation qui est utilisée dans l'article suivant (article B) à des fins de comparaison de divers types de lignine incorporés dans un mélange adhésif. Chaque lignine a été caractérisée tout comme les adhésifs synthétisés à partir de ces dernières. Ainsi, les conditions de préparation n'ont pas été des facteurs influençant les performances des PSA à base de lignine qui ont été comparés entre eux, car elles ont été évaluées et optimisées dans le premier article. La préparation la plus optimale pour les notes adhésives a été conservée pour la comparaison dans le second article. Les résultats décrits dans l'article A ont permis d'obtenir une formulation optimisée utile dans l'article B. De plus, l'article A détaille les méthodes de caractérisation des PSA utilisées dans l'article B.

## CHAPITRE 5 : Article *Characterization of different types of lignin and their potential use in green adhesive* (**Article B**)

### 5.1 Avant-propos

Cet article a été soumis en janvier 2022 dans la revue scientifique *Industrial Crops and Products* et accepté le 29 mars 2022. L'article a été publié officiellement en août 2022. Les auteurs, leurs coordonnées correspondantes et leur contribution sont :

***Jeanne Gendron, étudiante à la maîtrise en sciences de l'énergie et des matériaux***

Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, Québec, Canada

Contribution : Est une des autrices principales (écriture, révision et édition) de cet article. Elle a réalisé toutes les préparations des adhésifs et leurs caractérisations associées. Elle a participé à la caractérisation des quatre lignines étudiées et à la démarche scientifique associée. Elle a interprété tous les résultats associés aux lignines et aux adhésifs préparés.

***Imene Stambouli, étudiante au doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux***

Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, Québec, Canada

Contribution : Est une des autrices principales (écriture, révision et édition) de cet article. Elle a participé à la caractérisation des quatre lignines étudiées et au développement associé aux lignines.

***Charles Bruel, codirecteur de recherche***

Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Montreal, QC H1N 1C1, Canada

Contribution : A produit et a fourni les deux grades de lignines OL-B<sub>1</sub> et OL-B<sub>2</sub>. Il a participé à la caractérisation des lignines, au développement de la structure de l'article et à sa révision.

***Yacine Boumghar, directeur du Centre d'étude et des procédés chimiques du Québec***

Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Montreal, QC H1N 1C1, Canada

Contribution : A participé à la supervision, à la révision et à la validation de l'article présenté.

***Daniel Montplaisir, directeur de recherche***

Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, Québec, Canada

Contribution : A supervisé la réalisation des expérimentations et a participé à l'analyse des données. A participé à la supervision, à la révision et à la validation de l'article présenté.

## 5.2 Résumé

La lignine est la deuxième composante la plus abondante de la biomasse lignocellulosique après la cellulose. Comparativement à la cellulose, la lignine est un polymère ramifié et défini par des monomères de phénylpropane ayant des groupements hydroxyles et méthoxyles. Ces caractéristiques lui permettent d'être utilisée pour des applications dans les matériaux composites, dans la synthèse organique et dans les produits pharmaceutiques. Dans cet article, il est question de la caractérisation et de l'incorporation de quatre différents types de lignines (Kraft et lignines organosolv de divers procédés d'extraction) dans une formulation aqueuse d'adhésif sensible à la pression (PSA) à base de polycarboxylate de polyéther (PCE). Cette matrice polymérique a été utilisée pour sa faible toxicité et pour explorer davantage ses propriétés dans les adhésifs. Toutes les lignines ont été caractérisées et comparées entre elles par différentes méthodes telles que la spectroscopie CPG, RMN  $^{13}\text{C}$  et RMN  $^{31}\text{P}$ , mais aussi par leur solubilité dans plusieurs solvants. Leurs propriétés thermiques ont également été évaluées par TGA et DSC. D'après les résultats de caractérisation, les lignines organosolv se sont avérées posséder une masse moléculaire ( $M_w$ ) inférieure et une teneur en groupements hydroxyles phénoliques supérieure à celles de la lignine Kraft étudiée. La masse moléculaire et les teneurs en hydroxyles de la lignine se sont avérées être les principaux facteurs affectant les propriétés des PSA préparés. La formulation 5-OL-B<sub>2</sub> comprenant la lignine organosolv de plus faible masse moléculaire (1270 g/mol) et de plus grande teneur en hydroxyles (OH) totaux (~7,08 mmol de OH par gramme de lignine) conduit à des pertes au décollage similaires à celles du PSA commercial étudié (Post-it<sup>®</sup>) et à une distance parcourue par la bille plus faible (adhésivité supérieure). Cette étude a démontré que la lignine organosolv est une candidate idéale pour la synthèse de PSA pour des applications comme notes adhésives.

### 5.3 Article

## Characterization of different types of lignin and their potential use in green adhesives

Jeanne Gendron<sup>a\*</sup>, Imene Stambouli<sup>a</sup>, Charles Bruel<sup>b</sup>, Yacine Boumghar<sup>b</sup> and Daniel Montplaisir<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, QC, Canada

<sup>b</sup> Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Montreal, H1N 1C1, QC, Canada

\*Corresponding author: Jeanne Gendron, Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, QC, Canada, E-mail: [jeanne.gendron@uqtr.ca](mailto:jeanne.gendron@uqtr.ca)

### ABSTRACT

Lignin is the second most abundant component of lignocellulosic biomass after cellulose. This aromatic polymer has an immense potential for applications in composite materials, organic synthesis and pharmaceutical industries. In this study, different types of lignin (Kraft and three organosolv lignins from different processes) were characterized and incorporated into a pressure sensitive adhesive (PSA) aqueous formulation based on polycarboxylate polyether (PCE), which was selected for its low ecotoxicity. All lignin samples were evaluated and compared using various characterization methods, such as GPC, <sup>13</sup>C NMR and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. Thermal properties were investigated using TGA and DSC techniques. Based on these analyses, organosolv lignin samples presented lower molecular weight ( $M_w$ ), lower polydispersity and higher amounts of phenolic OH groups. Optimizing molecular weight and hydroxyl contents were found to be the main factors affecting PSA properties. One of our formulations (5-OL-B<sub>2</sub>), which incorporated the organosolv lignin of lowest molecular weight ( $M_w \approx 1270$  g/mol) and highest OH content ( $\sim 7.08$  mmol<sub>OH</sub>/g<sub>lignin</sub>), leads to an adhesive performance similar to that the commercial PSA, such as low peel-off losses and lower distance traveled by the ball (higher tackiness).

### Keywords:

Lignin, Organosolv process, Solubility, Polycarboxylate polyether, Pressure sensitive adhesive, Peel-off losses.



## 1. Introduction

Lignin, the most abundant aromatic natural polymers in nature, is a necessary coproduct upon processing of a lignocellulosic biomass into cellulose pulp or its derivatives, such as bioethanol. Unlike cellulose, which is a linear polymer of glucose units in ether bonds, lignin is an amorphous and ramified aromatic polymer composed of phenylpropane monomers with hydroxyl and methoxyl substituents. Due to its aromatic structure and its abundance, lignin is the most likely renewable candidate to replace oil as a carbon-rich feedstock. Its valorization is, furthermore, of paramount importance to ensure the economic viability of biorefineries. It explains the growing interest demonstrated by industrials for developing lignin-based applications. Recent researches have, for instance, focused on the incorporation of lignin in pharmaceutical applications,<sup>122-124</sup> polyurethanes,<sup>68,125,126</sup> carbon fibers,<sup>14,69</sup> and adhesives.<sup>15,127</sup>

As a heteropolyphenol, lignin exhibits a variety of aliphatic, carboxylic, and phenolic OH groups, as well as aliphatic and aromatic C-H and C=C bonds. This offers a great potential of applications in the field of adhesives. Lignin's aromatic C-H bonds may hence be valorized in phenol-formaldehyde (PF) resins as a renewable, less toxic, and inexpensive replacement to phenol's.<sup>58,105,128</sup> PF resins are mainly employed for isolation purposes or as wood adhesives. Working with different processed lignins (Kraft, lignosulfonate, soda anthraquinone, and organosolv), Mansouri *et al.*<sup>58</sup> concluded that Kraft lignin works best for PF resins because of its low average molecular weight, its high hydroxyl content and its high Mannich reactivity. Besides lignin properties, parameters such as purity and extractable content influence the synthesis and performance of PF resins.<sup>105</sup> Purification steps may then be necessary to successfully incorporate lignins in resin formulation. The lignins were also incorporated in lignin-phenol-glyoxal (LPG) resins,<sup>106</sup> where glyoxal acts as a replacement for formaldehyde, which use was restricted in the past decades due to its carcinogenicity.<sup>106,129</sup> Moreover, Kraft lignin,<sup>130,131</sup> liquid-treated soda lignin,<sup>132</sup> and glyoxalated lignin<sup>133</sup> can be used as polyols to form polyurethane bonds with polymethylene polyphenyl isocyanate (pMDI) for wood composite adhesives.<sup>15</sup>

Pressure sensitive adhesives (PSA) are another class of adhesives in which lignin can be incorporated. This field of applications is, however, more confidential than PF, LPG, or pMDI adhesives. In PSAs, bonding occurs instantly by applying external pressure. These adhesives may hence adhere to almost any surface with a slight pressure applied briefly at room temperature,<sup>134,135</sup> after which it should be possible to remove them without leaving any adhesive residue on the bonded surface.<sup>77</sup> To be considered a PSA, a material must have main characteristics: (i) a certain degree of tackiness to form good bonds with almost any surface and to join with a simple contact; (ii) a controlled peel force according to the peel speed and precise control of the remaining residue; and (iii) a minimum creep. Traditional adhesives are generally based on a combination of intramolecular bonds and formation of new covalent bonds. These bonds generally strengthen as the adhesive cures, either because solvent evaporation increases the concentration of solutes,

or because of cross-linking reactions. In PSAs, these interactions must be repositionable, i.e. they must be reversible and easily broken. Pressure sensitive adhesives must hence rely on intermolecular forces (Van der Waals, dipole-dipole, hydrogen interactions) rather than covalent bonds. In addition, and in order to minimize peel-off losses, it is important for cohesive interactions (within the adhesive layer) to be stronger than adhesive interactions (at the interface between the adhesive and the support). PSA formulations may include several components from natural or synthetic sources,<sup>11,135</sup> which may act as primary resin, solvent, reinforcement, and/or additive. Lignin can act as a reinforcement and/or a filler in PSAs. Working with acrylic PSA containing lignosulfonate, Kasbe et al.<sup>108</sup> concluded that lignin incorporation causes an increase in the availability of polar groups and therefore heightens the interfacial energy. Incorporating lignin into the PSA hence improved its adhesiveness. Best results were obtained for a 15 wt% lignin content. A PSA was produced in situ through semi-batch emulsion polymerization of butyl acrylate and methyl methacrylate in presence of Kraft lignin.<sup>30</sup> Sivasankarapillai et al.<sup>11</sup> first investigated the possibility of preparing a PSA based on organosolv lignin and polycarboxylate polyether (PCE). Polycarboxylate polyether is often used in the preparation of concrete, because of its relative affordability and its good dispersant capabilities.<sup>91</sup> The authors observed good miscibility between lignin and PCE leading to a great thermal stability and viscoelasticity of the adhesive blend. They concluded that lignin-PCE blends had adhesive properties similar to those of commercial PSAs, which arose from the ability of PCE's ether groups to form hydrogen bonds with lignin's hydroxyl groups. PCE is water miscible, which allows for a greener adhesive preparation, and possess a low ecotoxicity.

Inspired by Sivasankarapillai et al.<sup>11</sup> findings on organosolv lignin-PCE adhesives, this research aims to study the influence of lignin characteristics on the resulting PSA's adhesiveness. As an original contribution, these lignin-PCE adhesives were investigated in the context of sticky notes applications. Three grades of organosolv lignins, produced from two different processes were studied. One is an already commercial H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyzed process, the other is an optimized version<sup>136</sup> of a recently patented, and sulfur-free, FeCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>-catalyzed process<sup>48,137</sup> that is currently being developed and scaled-up at CÉPROCQ (Montreal, QC, Canada) in order to reach the commercial stage. A commercial Kraft lignin was also investigated to ascertain the plus value of using organosolv lignins instead, the later being usually more expensive. Lignins were characterized for their purity, elemental composition, functional groups, molecular weight, thermal behavior, and solubility. They were then incorporated into the PCE-based PSA formulation whose properties were examined using tack, peel-off losses, shears, and adhesive stability tests. Results demonstrate that low molecular weight and high OH content favor appearance and PSA desirability in terms of adhesive strength, while decreasing peel-off losses. This work, which is the first to confirm earlier reports by Sivasankarapillai et al.<sup>11</sup> regarding the potential of lignin-PCE mixtures, also established a direct relationship between the molecular weight of organosolv lignins and PSA adhesiveness. Finally, one of the lignin-PCE formulations obtained in this work demonstrated a near-industrial level of acceptability for a

PSA. This work is supported by a joint MethodsX article<sup>86</sup> in which PSA formulation and preparation parameters (reactant ratios, heating time and temperature, etc.) are optimized, based on a D-optimal experimental design.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Four grades of lignins, one Kraft and three organosolv, were used in this work. The Kraft alkaline lignin (KL) was purchased from Sigma Aldrich (code 471003). The three organosolv lignins (OL) were produced with two distinct processes ([Table 1B](#)). Lignins were used in combination with a polycarboxylate polyether (ETHACRYL™ HF) in aqueous solution/sodium salt (PCE). PCE was provided by Coatex (SC, USA-Arkema Group) and used without modification. The solid content in PCE was 40 wt%, as determined by loss on drying (60 °C for 22h). Solvents and reactants employed in this work were purchased at high purity grades from commercial suppliers without further treatment. 3M commercial Post-it® (code 566) were used for the adhesive sample comparison. PSA deposited on these Post-it® have an average thickness of 14 μm ± 4 μm.<sup>86</sup> The thickness of the experimental adhesive layers (20 μm ± 2 μm) is weakly higher than the 14 μm ± 4 μm of the commercial PSA sticky notes. Note that there is no statistical difference between them, so their comparison is permitted.

**Table 1B**

Data processes of all lignin samples.

Lignin	Sources	Process	Conditions	Purification	Supplier	Ref
KL	Unknown softwood	Kraft (Alkali lignin)	-	-	Sigma Aldrich (ON, Canada)	-
OL-A	Aspen wood (unknown hybrid)	Organosolv (Lignol technology)	Water/Ethanol 180 °C/60 min, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Precipitation and filtration	Suzano Canada Inc. (BC, Canada)	54,113
OL-B <sub>1</sub>	Trembling aspen wood ( <i>Populus tremuloides</i> )	Organosolv	Water/Ethanol 180 °C/90 min, FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Precipitation (acidified water) and filtration*	CÉPROCQ (QC, Canada)	48,136,137
OL-B <sub>2</sub>	Trembling aspen wood ( <i>Populus tremuloides</i> )	Organosolv	Water/Ethanol 180 °C/90 min, FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Precipitation (acidified water), filtration and evaporation*	CÉPROCQ (QC, Canada)	48,136,137

\* Filtration separates the precipitate, OL-B<sub>1</sub>, from the remaining liquor, which is then evaporated to recover the ethanol. The precipitate that forms during evaporation corresponds to OL-B<sub>2</sub>.

## 2.2. Analytical Methods for Lignin Characterizations

### 2.2.1. Lignin Purity and Composition

*Pre-treatment:* Lignins were oven-dried at 40 °C, to prevent any thermal degradation. All analyses were performed on dried lignin samples.

*Purity and composition:* Lignin samples were analyzed for their carbohydrates, lignin contents (acid soluble lignin – ASL, and acid insoluble lignin – AIL), and ash contents, based on a protocol developed by the National Renewable Energy Laboratory (NREL).<sup>138</sup> Briefly, ash contents were determined by heating samples for 20-24 h under air atmosphere up to 105 °C and 575 °C, respectively. Separately, a known mass of fresh samples was subjected to a two-step sulfuric acid hydrolysis (firstly a pre-hydrolysis: 72 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 °C, 1 h; and secondly in an autoclave: 4 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 121 °C, 1 h). The hydrolysis media was filtrated: the residue was dried to yield AIL content, while the filtrate was analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) to yield the carbohydrate content, and by ultraviolet analyzer to yield the ASL content. The HPLC instrument (VP series HPLC, Shimadzu), operated with a Aminex column and a refractive index detector (RID), was calibrated to identify 14 likely byproducts of lignocellulosic biomass hydrolysis: cellobiose, glucose, xylose-mannose-galactose (combined in a single peak due to their similar retention times), arabinose, formic acid, acetic acid, levulinic acid, ethanol, ethyl acetate, ethyl levulinate, hydroxymethylfurfural, and furfural. Ultraviolet analysis was performed on a Shimadzu UV-1700 PharmaSpec UV-Visible spectrophotometer, operating in the range of 200-320 nm with quartz 0.7 mL sample cell. Baselines and dilutions were made with a 4 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. Further details and mathematical formulae may be found in the original NREL protocol.<sup>138</sup> Each sample was analyzed in triplicate for statistical purposes.

### 2.2.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Spectra were collected on a FTIR Thermo Scientific Is10 with the attenuated total reflection (ATR) mode. Each spectrum was recorded with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and an average of 32 scans ranging from 800 cm<sup>-1</sup> to 3800 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.3. NMR spectroscopy Analysis

NMR spectra of lignin samples were obtained using a Bruker AVIII 500 MHz (<sup>13</sup>C) and AVIII 400 MHz spectrometer (<sup>31</sup>P) at 25 °C and spectral processing was carried out using a Bruker TopSpin software. For the quantitative <sup>13</sup>C NMR experiments, 100 mg of non-acetylated lignin was dissolved in 0.5 mL of DMSO-d<sub>6</sub> which was used as internal standard. 2.0 mg of chromium (III) acetylacetonate was added as a relaxation agent for the quantitative <sup>13</sup>C spectrum to reduce the relaxation delay. The acquisition parameters were as follows: 200 ppm spectrum width, 1.4s acquisition time, 1.7s relaxation delay, and 30K scans. <sup>31</sup>P NMR spectra were acquired according to a protocol described in the literature<sup>139</sup> with some modifications. Briefly,

pyridine was firstly added to cyclohexanol (18 mg/mL) to serve as an internal standard. This step was followed by the addition of chromium (III) acetylacetonate (~ 6.0 mg/mL) as a relaxation reagent and deuterated chloroform (1.6 : 1.0, v/v of pyridine/CDCl<sub>3</sub> solvent mixture). 25 mg of dried lignin was then dissolved in the above solvent mixture, after which a phosphorylation reagent (2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, TMDP) (~0.10 mL) was added. The mixture was stirred for a short period of time at room temperature for a complete dissolution. After 5 min of phosphitylation reaction, the mixture was transferred into a 5 mm diameter NMR tube for subsequent analysis. The <sup>31</sup>P spectra were acquired using a 90° pulse width, a 5s relaxation delay, and 512 scans. Therefore, the solution should be analyzed by NMR immediately to avoid degradation of the phosphitylation derivatives, and to allow quantitative NMR analyse.<sup>140</sup>

#### **2.2.4. Gel permeation chromatography (GPC) analysis**

Lignin molecular weights were determined through GPC using Agilent Organic GPC/SEC columns operated at 35 °C in a VP-series HPLC system (Shimadzu) with an ultraviolet detector (wavelengths of 254 nm and 280 nm). Three columns were employed in series (PLgel 3 μm 100A 300 x 7.5 mm + PLgel 3 μm 100A 300 x 7.5 mm + InfinityLab Mesopore 300 x 7.5 mm). Lignin samples were first acetylated in order to enhance their solubility in tetrahydrofurane (THF). Briefly, lignin was first dried in an oven operating at 60 °C for 48h. 200 mg of dried lignin was then weighed in a 100 mL round-bottom flask and 2.0 mL of a 1/1 (v/v) solution of pyridine (99.8 wt%, anhydrous) and acetic anhydride (99.5 wt%) was added dropwise. The flask was then sealed and protected from sunlight by using aluminum paper as shielding. The lignin/pyridine/acetic anhydride mixture was stirred under magnetic agitation for 24 h at room temperature. Then, 50 mL of ethanol was added to the mixture, stirred for 30 min and then removed with a rotary evaporator. The solid residue recovered at the bottom of the flask is the acetylated lignin sample. The addition and removal of ethanol was repeated four times to wash the solid, and to ensure a complete removal of acetic anhydride and pyridine. Afterward, the acetylated lignin was dissolved in 10 mL of distilled water, stirred for 30 min and then centrifuged. The acetylated lignin residue was then dried in the oven at 60 °C overnight. The success of the acetylation step was verified using FTIR spectroscopy: the broad OH-peak of lignin, located in the range of 3000-3500 cm<sup>-1</sup>, is weakened while a narrow and intense carbonyl peak appeared in the range of 1740-1770 cm<sup>-1</sup>. Dried acetylated lignin was stored in the freezer (-4 °C) in a closed environment. For GPC testing, 25 mg of cold-stored acetylated lignin was dissolved in 10 mL of THF (HPLC grade). Solubility was total (no precipitate). For a typical analysis that last 38 min in total, a sample volume of 20 μL was injected in the system using THF as mobile phase (flow rate of 1.0 mL/min). GPC chromatograms were then analyzed, and a molecular weight distribution estimated based on a calibration curve established with commercial linear polystyrene (PS) standards.

### **2.2.5. Scanning electron microscopy (SEM) and elemental analyses**

Lignin micrographs were captured by SEM using a HITACHI SU1510 operating at 10 kV and coupled to energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy (Oxford Instruments, X-Max model). O/C atomic ratios were calculated for each lignin sample based on EDX results by dividing the atomic percentage (%At) of oxygen by the %At of carbon. The lignin samples were grinded with a mortar and dried, before the analysis.

### **2.2.6. Lignin Solubility in Solvents**

Lignin solubility is an important parameter to select which solvent/polymer system is the most appropriate to facilitate its incorporation in the formulation of adhesives. Water, methanol, and pyridine were selected for their descending polarity levels. The solubility of each lignin in these solvents was determined, in triplicate, according to a method reported by Dastpak et al.<sup>64</sup> 0.5 g of lignin was stirred (400 rpm) with 25 mL of solvent during 24 h at room temperature. The mixture was then filtered (Whatman #1 paper) on Buchner to retain only the undissolved lignin residues, which were then dried in the oven for 24 h at 50 °C to remove any traces of residual solvent before being weighed. The amount of solubilized lignin is obtained by subtracting the final weight of undissolved lignin residues from the initial weight of lignin. The result expressed as wt% of solubilized lignin.

### **2.2.7. Thermogravimetric Analysis (TGA)**

Thermal degradation behavior of all lignin samples was determined using a SDT Q600 (TA instrument). About 5.0 mg of each lignin sample was weighed in a platinum pan for the analysis and heated from 25 to 900 °C at a rate of 10 °C/min. 100 mL/min flow rate of Nitrogen (N<sub>2</sub>) was used to prevent any probable combustion of the lignin samples with air.

### **2.2.8. Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

DSC measurements of lignin samples were carried out with a DSC Q2000 differential scanning calorimeter obtained from TA Instruments. Approximately, 2.0 mg of each lignin sample was put and sealed in a standard aluminum pan. All samples were analyzed under a nitrogen (N<sub>2</sub>) atmosphere (50 mL/min flow rate). During the analysis, lignin samples were first heated from 25 to 105 °C at a heating rate of 10 °C/min and kept at 105 °C for 30 min to remove any interferences due to moisture. Samples were then cooled to 25 °C before being reheated to 200 °C (10 °C/min) to record the scan.

## **2.3. Methods**

### **2.3.1. Preparation of adhesives (PSA samples)**

The formulation was optimized according to a process described in a joint MethodsX article.<sup>86</sup> Lignin based adhesive blends contained 5 wt% of dried lignin, 84 wt% of PCE and 11 wt% added water. Note that since

PCE contains 60 wt% of water, this corresponds to a lignin/PCE polymer ratio of ~0.15. All the components were weighted directly in a beaker and stirred magnetically for 30 minutes at 500 rpm at room temperature. Adhesive blends were then heated in an oven at 130 °C for 60 minutes before being covered and cooled overnight. Six different samples were prepared. Two of them are lignin-free: PCE only (1-PCE, 100 wt%), PCE and water (2-PCE/H<sub>2</sub>O, 89 wt% PCE and 11 wt% H<sub>2</sub>O). Three other samples contained organosolv lignins: OL-A (3-OL-A), OL-B<sub>1</sub> (4-OL-B<sub>1</sub>) and OL-B<sub>2</sub> (5-OL-B<sub>2</sub>). The last sample contained Kraft lignin (6-KL).

## **2.4. Characterization of adhesives**

### **2.4.1. Tack test of adhesive blends**

Tack was determined using the rolling ball tack method which is expressed as the distance traveled by the ball on an adhesive layer according to the ASTM D3121 method,<sup>141</sup> with some specifications detailed in MethodsX article.<sup>86</sup> Briefly, the test consists of rolling a ball on an inclined plane up to a horizontal strip of glue sample. The measure is corresponding to the distance from the point where the ball initially contacts the adhesive until the ball stops.<sup>141</sup> Each sample was tested 10 times with two passes (on the same path) and with an adhesive thickness of 20 μm ± 2 μm.

### **2.4.2. Peel-Off Losses**

Peel-off losses were determined by a simple method detailed in MethodsX article.<sup>86</sup> This method allowed a quick comparison between our samples and the commercial PSA. Sticky notes being the target application, the remaining residues must be absent or in very small quantities. Briefly, a paper strip coated with the PSA sample is prepared and placed on a microscope glass. A certified weight of 1 kg is posed on to apply the adequate pressure for the glue bonding of the PSA on the glass. The strip is peeled off using pliers and reweighed with its losses. The glass with the PSA deposits is also reweighed to confirm the peel-off losses.

### **2.4.3. Shear Resistance**

Shear resistance was estimated by measuring the adhesive strength of the blends under a constant load according to the PSTC-107 testing procedure.<sup>85</sup> Each adhesive blend was coated, with a thickness of 20 μm ± 2 μm, on a paper substrate with dimensions of 12 mm by 75 mm (total weight of 70 mg). Coated strips were placed on a horizontally mounted stainless-steel plate with a contact area of 12 mm by 12 mm. A weight of 50 g was attached to the free end of the paper strip with a metal clamp. The shear resistance is expressed as the time (s) required for the paper strip to completely slide off the stainless-steel plate. Each experiment was performed in triplicate. An additional test was undertaken for the commercial adhesive note using a 1000 g weight.

#### **2.4.4. Adhesive Stability for Sticky Notes**

Adhesive stability was tested for each adhesive blend (samples 1-6) and for the commercial sticky notes PSA (sample 7). Here, stability is defined by the time that an adhesive note can remain stuck to a control surface. For the experimental mixtures presented in this work, paper strips (substrate) of 2 cm by 7 cm were prepared and glue was spread with a rod (thickness of  $20\ \mu\text{m} \pm 2\ \mu\text{m}$ ) to cover the entire paper surface. Each sample (paper + glue) was tared before and after applying the glue to control the repeatability of the application process. Paper strips were then glued to a vertical glass panel. Observations, of whether the papers had remained in position or had peeled off, were made every 24 h for the first two weeks and then every week. Thus, the final time in which each paper peel off was recorded. In the case of the commercial adhesive note, the glue was already affixed to the paper over a thickness of  $14\ \mu\text{m} \pm 4\ \mu\text{m}$  to the paper and a similar  $2 \times 7\ \text{cm}^2$  surface.

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Lignin characterizations**

##### **3.1.1. Lignin purity and composition**

Results for the ash, elemental sugars, acid soluble (ASL) and acid insoluble (AIL) lignin contents are summarized in [Table 2B](#). Organosolv lignins show a very high content of lignin (93.5 – 98.0 wt%), and residual ash content ( $< 1\ \text{wt}\%$ ), compared to Kraft lignin (60.0 wt% of lignin and 27.9 wt% of ashes). Kraft lignin also has a higher carbohydrate content (2.5 wt%) compared to organosolv lignins, among which OL-B<sub>2</sub> has the highest total carbohydrates (1.1 wt%). OL-A had a sugar content that was below the limit of quantification (0.25 wt%) for glucose (G) and xylose-mannose-galactose (XMG). Arabinose was not detected in the case of organosolv lignins. These results suggest that the Kraft lignin was not purified after its extraction process<sup>58</sup> and confirm that the organosolv treatment leads to highly pure lignins, no matter if the lignin precipitate is isolated by filtration (OL-A and OL-B<sub>1</sub>) or by evaporation of the filtrate (OL-B<sub>2</sub>).



**Table 2B**

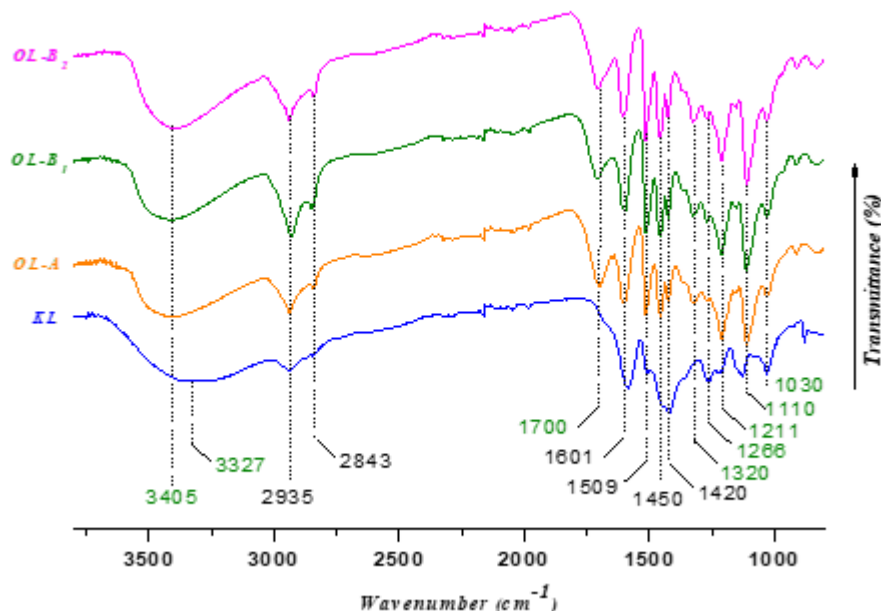
Purity and composition of lignin samples, according to NREL analysis.

Sample	<i>Lignins</i>				<i>Carbohydrates</i>			<i>Others</i>			
	ASL (wt%)	AIL (wt%)	TL (wt%)	G (wt%)	XMG (wt%)	A (wt%)	TC (wt%)	Ash (wt%)	Deg (wt%)	TA (wt%)	Total (wt%)
<i>OL-A</i>	6.8 ± 0.9	91.2 ± 0.6	98.0 ± 1.5	<0.25 <sup>a</sup>	< 0.25 <sup>a</sup>	N.D. <sup>b</sup>	< 0.50	< 0.10	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	> 98.6 ± 1.6
<i>OL-B<sub>1</sub></i>	2.5 ± 0.1	94.2 ± 0.9	96.6 ± 1.0	0.27 ± 0.01	0.26 ± 0.01	N.D. <sup>b</sup>	0.52 ± 0.02	0.30 ± 0.04	0.9 ± 0.1	1.2 ± 0.1	98.3 ± 1.3
<i>OL-B<sub>2</sub></i>	8.6 ± 0.8	84.9 ± 0.7	93.5 ± 1.5	0.48 ± 0.06	0.59 ± 0.06	N.D. <sup>b</sup>	1.1 ± 0.1	0.15 ± 0.07	1.1 ± 0.1	1.3 ± 0.2	95.9 ± 1.8
<i>KL</i>	5.2 ± 0.4	58.8 ± 1.3	60.0 ± 1.7	0.63 ± 0.03	1.27 ± 0.03	0.60 ± 0.02	2.5 ± 0.1	27.9 ± 0.6	8.2 ± 0.2	36.1 ± 0.8	98.6 ± 2.6

*ASL: Acid Soluble Lignin, AIL: Acid Insoluble Lignin, TL: Total Lignin, G: Glucose, XMG: Xylose-Mannose-Galactose, A: Arabinose, TC: Total Carbohydrates, Deg: Degradation products identified by HPLC at the end of the acid hydrolysis based on the NREL protocol (presence of acetic and formic acids, traces of levulinic acid, hydroxymethylfurfural, and furfural), TA: Total others. <sup>a</sup>Below the limit of quantification (0.25 wt%), <sup>b</sup>Not detected, no peak.*

### 3.1.2. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

FTIR patterns of lignin samples with normalized amplitudes are displayed in [Fig. 1B](#). It can be seen that the FTIR spectra of all lignin samples revealed characteristics that are in accordance with the literature.<sup>142</sup> The wide absorption bands between 3405 and 3327  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the OH stretching vibrations in aromatic and aliphatic OH groups, while peaks between 2935 and 2843  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the vibrations of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$  groups.<sup>143</sup> Bands related to hydroxyl groups are much lower in the case of all organosolv lignins (OL-A, OL-B<sub>1</sub> and OL-B<sub>2</sub>) than for KL, suggesting a lower hydroxyl content in organosolv lignins. In the carbonyl/carboxyl region, the band at 1700  $\text{cm}^{-1}$  comes from unconjugated carbonyl/carboxyl (C=O) stretching. The presence of this band only in organosolv lignin samples suggests that the organosolv process is responsible for introducing carboxyl groups on the structure of lignins. In general, this band is present in sulphur-free softwood lignin like organosolv lignin but is absent in alkali lignin as Kraft lignin.<sup>144</sup> All lignin samples showed characteristics of aromatic skeletal vibrations at 1601, 1509 and 1420  $\text{cm}^{-1}$  and C-H deformation combined with aromatic ring vibration at 1450  $\text{cm}^{-1}$ , although the intensity of the bands may differ significantly between samples. These typical bands indicate that the basic aromatic structure of the selected lignins was not affected by their respective pulping process. Interesting absorption bands were observed at 1266, 1211 and 1030  $\text{cm}^{-1}$  which are attributed to the guaiacyl (G) units, while the syringyl (S) units were detected at 1320 and 1110  $\text{cm}^{-1}$ . However, the intensity of these bands in the FTIR spectra varies between the lignin samples. In the case of organosolv lignins, intensities of the peaks corresponding to S units are much higher than the signal of G units, which means that all organosolv lignins contain more S units than G units. The opposite was observed in the case of Kraft lignin. Note that this is an effect of the feedstock (all 3 organosolv lignin are produced from aspen wood and display very similar pattern) while the raw material from which Kraft lignin was extracted is unknown.<sup>145</sup>

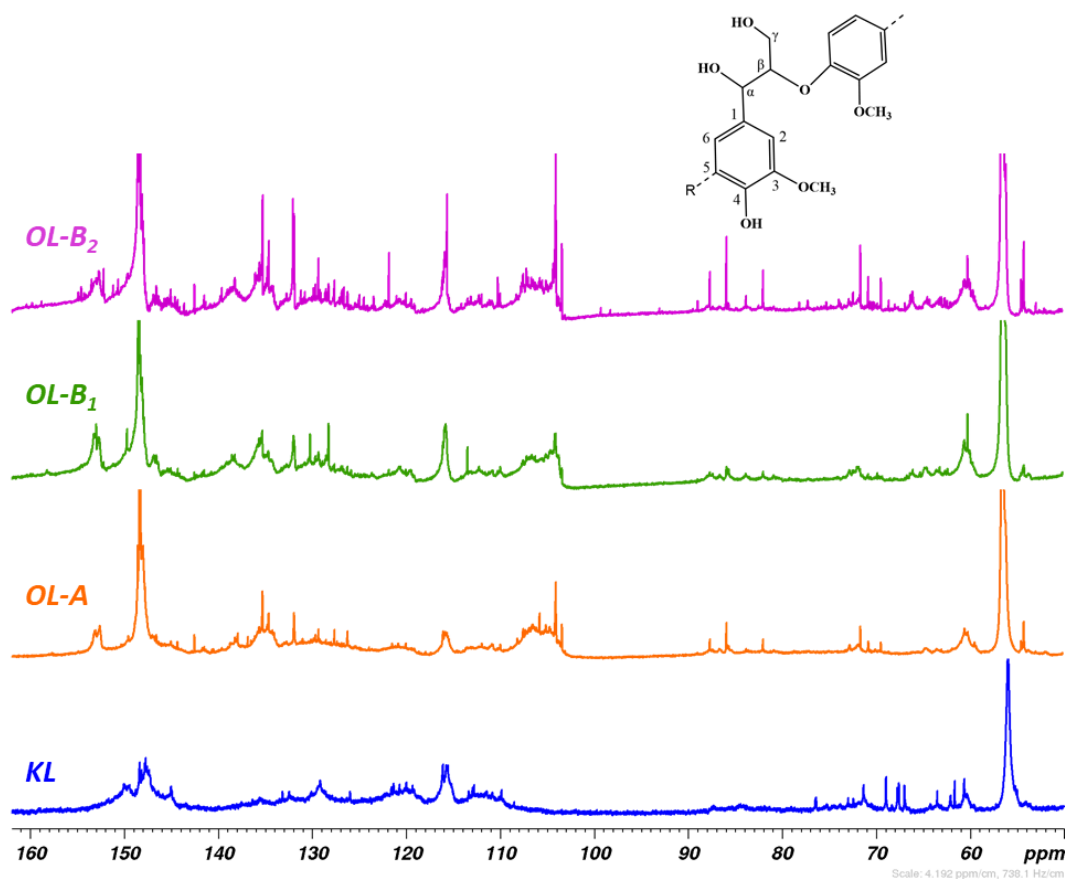


**Fig. 1B** FTIR spectra of Kraft (*KL*, blue) and organosolv (*OL-A*, orange; *OL-B1*, green; and *OL-B2*, purple) lignin samples.

### 3.1.3. Quantitative $^{13}\text{C}$ NMR Analysis of all lignin samples

The quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of non-acetylated lignin samples are displayed in [Fig. 2B](#). The absence of peaks between 90 and 102 ppm in all four NMR spectra indicates that these lignin samples contain a low concentration of residual sugars.<sup>146</sup> The integral of the aromatic region at 102-160 ppm was set as the reference, assuming that it corresponds to phenolic groups with 6 aromatic carbons, which are either oxygenated ( $\text{C}=\text{C}(\text{O})=\text{C}$ ,  $\delta = 140\text{-}160$  ppm), condensed ( $\text{C}=\text{C}(\text{C})=\text{C}$ ,  $\delta = 124\text{-}140$  ppm) and protonated ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\delta = 102\text{-}124$  ppm). Then, total aromatic intensity is divided by 6 to yield a reference intensity for one aromatic ring (Ar). Therefore, the integral values of all other functional groups can be expressed in term of equivalences per aromatic ring ([Table 3B](#)). Guaiacyl (G) and syringyl (S) units produce signals in the region of aromatic carbons between 102-160 ppm. The G units were identified by signals at 111 ppm ( $\text{C}_2$ ), 119 ppm ( $\text{C}_6$ ), 135 ppm ( $\text{C}_1$ ), 145 ppm ( $\text{C}_3$  non-etherified), and 147-149 ppm ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  etherified), while S units appear at were detected at 102-105 ppm ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_6$ ), 134 ppm ( $\text{C}_1$  etherified), and 154 ppm ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_5$  etherified). As shown in [Fig. 2B](#), organosolv lignins display a higher S than G intensity, which suggests that these lignin samples contain more syringyl (S) units, compared to guaiacyl (G) units. Thus, these signals confirm that lignin consists of HGS units.<sup>147,148</sup> All organosolv lignins have a

higher methoxyl contents than Kraft lignin (pics at 58-54 ppm, [Table 3B](#)). Within the aromatic region in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, the oxygenated aromatic region consists of  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_4$  carbons on the aromatic ring, while the condensed aromatic region comprises  $\text{C}_1$  and any ring carbons involved in cross-linking, such as the 5-5 or  $\beta$ - $\beta$ . The protonated aromatic region contains  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_6$  and any uncondensed  $\text{C}_5$  carbons. The concentration in these protonated aromatics carbons (aromatic C-H) is higher in Kraft lignin, while there are more condensed aromatic carbons (C-C) in OL-A, OL-B<sub>1</sub>, and OL-B<sub>2</sub> lignin fractions. These results exhibit a higher degree of condensation for all organosolv lignin samples.



**Fig. 2B** Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of all lignin samples (*KL*, blue; *OL-A*, orange; *OL-B<sub>1</sub>*, green; and *OL-B<sub>2</sub>*, purple).

**Table 3B**

Quantification of the Structural Motifs in the  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra of all Lignin Samples (*Results Expressed Based on per Ar*)

$\delta$ (ppm)	Structural Motifs	KL	OL-A	OL-B <sub>1</sub>	OL-B <sub>2</sub>
155-140	C <sub>Ar</sub> - O	1.86	2.37	2.63	2.56
140-124	C <sub>Ar</sub> - C	1.67	1.93	2.03	1.84
124-102	C <sub>Ar</sub> - H	2.46	1.69	1.34	1.59
62-58	$\beta$ -O-4	0.18	0.33	0.46	0.38
58-54	CH <sub>3</sub> O	1.36	2.12	1.89	1.81

### 3.1.4. Nuclear magnetic resonance $^{31}\text{P}$ (NMR $^{31}\text{P}$ )

$^{31}\text{P}$  NMR spectra of Kraft and all organosolv lignin samples are shown in [Fig. S1B](#) in the Supporting Information. The concentration in hydroxyl group was calculated in mmol/g using cyclohexanol (144-146 ppm, added in a known concentration) as an internal standard ([Table 4B](#)). It is worth noting that, contrarily to FTIR, this analysis method cannot be used to estimate overall ratio between S and G units. Indeed, while  $^{31}\text{P}$  NMR measures the amount of free S-type OH and G-type OH groups, some syringyl or guaiacyl units may have condensed or otherwise unavailable -OH functions that would not be detected by the method. All organosolv lignins isolated from aspen hardwood, have the following order for their OH group contents: phenolic OH (136-144 ppm) > aliphatic OH (145-148 ppm) > carboxylic OH (133-135 ppm). During the organosolv process, the amount of aliphatic OH from lignin is lower, compared to that lignin from Kraft treatment due to the dehydration reaction occurred through acid-catalyzed elimination reactions.<sup>149</sup> However, the higher overall amounts of phenolic OH in the region between 136-144 ppm resulted from the cleavage of  $\beta$ -O-4 ether bonds in lignin during the treatment. From the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra ([Fig. S1B](#)) of all organosolv lignins, the highest relative intensity among phenolic OH groups, corresponds to syringyl OH groups (139-144 ppm). This is consistent with literature for aspen wood<sup>150</sup> with our FTIR results ([Fig. 1B](#)), and  $^{13}\text{C}$  NMR data. In addition, the highest phenolic S-OH groups in lignin

samples, compared to G-OH groups, implying that most of the  $\beta$ -O-4 ether linkages cleaved are principally composed of syringyl units.

**Table 4B**

Different OH Groups in Lignin Determined by Quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR (mmol/g)

<i>Lignins</i>	<i>Aliphatic OH</i>	<i>S-OH C and NC</i>	<i>G-OH</i>	<i>p-Hydroxyphenyl OH</i>	<i>Total Phenolic OH</i>	<i>COOH</i>	<i>Total OH</i>	<i>S-OH /G-OH Ratio</i>
KL	2.89	1.36	1.67	0.20	3.23	1.16	7.29	0.81
OL-A	1.41	3.20	1.47	0.28	4.95	0.61	6.97	2.18
OL-B <sub>1</sub>	1.38	2.20	1.03	0.23	3.58	0.33	5.17	2.14
OL-B <sub>2</sub>	2.02	3.24	1.15	0.24	4.63	0.43	7.08	2.82

*C: Condensed structure, NC: Non-condensed structure.*

### 3.1.5. Molecular Weights of all lignin samples

Average molecular weights ( $M_w$ ) and polydispersity of Kraft and organosolv lignin samples were measured by GPC analysis and are presented in [Table 5B](#). All organosolv lignins have lower  $M_w$  values, compared to Kraft lignin (KL) ( $M_w \text{ OL-B}_2 < M_w \text{ OL-B}_1 \sim M_w \text{ OL-A} < M_w \text{ KL}$ ). These results indicate a degradation of lignin structure during the organosolv treatment. Note that these results are coherent in the case of OL-B<sub>1</sub> and OL-B<sub>2</sub>, which are recovered consecutively from a same process: the fraction OL-B<sub>1</sub>, of higher molecular weight precipitates first, and evaporation enables for the recovery of OL-B<sub>2</sub>, a second fraction with smaller molecular weight. Besides, polydispersity values of organosolv lignin samples were also lower than Kraft lignin, indicating a narrow molecular weight distribution. This implied that the increased amount of phenolic OH groups (determined by  $^{31}\text{P}$  NMR) can explain their lower molecular weight  $M_w$ . Furthermore, the higher average molecular weight of Kraft lignin ( $M_w = 2788 \text{ g/mol}$ ) was probably due to the reaction between some  $\alpha$ -hydroxyl groups from quinone methide intermediates and other lignin fragments during Kraft pulping process in highly alkaline conditions, which led to the formation of the alkali-stable methylene linkages.<sup>151</sup>

**Table 5B**

Molecular weight, solubility, and O/C ratio of all lignin samples.

Lignins	GPC		Solubility				EDX		
	$M_w$ (g/mol)	PDI*	Water (wt%)	Methanol (wt%)	Pyridine (wt%)	O/C ratio	S (%At)	Na (%At)	K (%At)
KL	2788	4.0	92.9 ± 2.8	48.9 ± 1.7	39.9 ± 4.4	0.42	0.9	5.9	0.4
OL-A	2410	2.9	8.0 ± 1.8	89.7 ± 1.7	97.2 ± 0.5	0.31	0.0	0.0	0.0
OL-B <sub>1</sub>	2380	2.7	6.6 ± 0.7	94.1 ± 1.6	98.7 ± 0.4	0.28	0.0	0.0	0.0
OL-B <sub>2</sub>	1270	2.2	13.2 ± 0.7	97.6 ± 1.4	97.3 ± 0.6	0.34	0.0	0.0	0.0

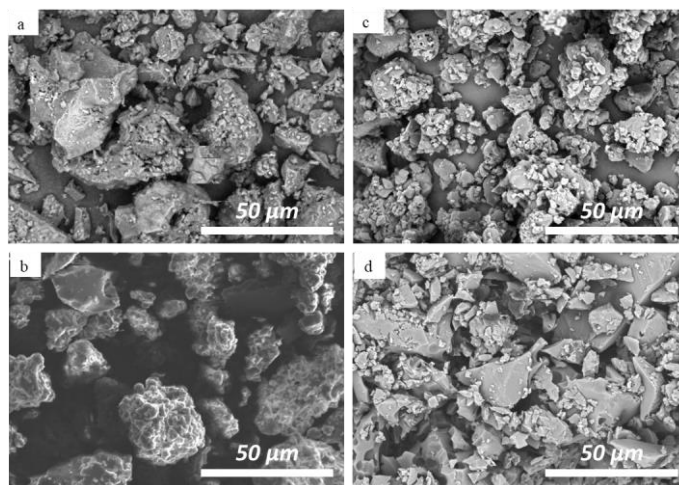
\*PDI: Polydispersity  $M_w/M_n$ 

### 3.1.6. Scanning electron microscopy (SEM) and elemental analyses

[Fig. 3](#) shows SEM micrographs and EDX spectra of all lignin samples used in adhesives. SEM images enable for an estimation of agglomerate sizes and distribution for each lignin. The OL-A and the OL-B<sub>1</sub> are the most homogeneous samples which is consistent with the fact that they are obtained by acid precipitation (i.e., homogeneous precipitation). OL-B<sub>2</sub> are obtained by heterogeneous precipitation (induced by evaporation): they are recovered as macroagglomerates (of a few centimeters). No information is available to interpret the morphology of the commercially purchased KL sample. Note, however, that all samples roughly have the same range of agglomerate size (~5 to ~30 μm), which means that their solvent solubility can be compared without too much interference from the particle size.

It can be seen from EDX spectra that carbon (C) and oxygen (O) are the two main elements in lignin samples. Unlike organosolv lignins, some elements such as sulfur (S), sodium (Na) and potassium (K) were observed in Kraft lignin. Both sulfur and sodium are due to the presence of sodium sulfide (Na<sub>2</sub>S) used in the Kraft extraction process. The K presence is due to contamination during sample preparation. Based on NREL results ([Table 2B](#)), KL contains more ashes and carbohydrates than all organosolv lignin samples. The higher content of total hydroxyl groups from <sup>31</sup>P NMR analysis was obtained for the KL. That can also confirm the higher O/C ratio of KL ([Table 5B](#)). The O/C ratios attest the total hydroxyl content of each lignin. OL-B<sub>1</sub> has the lowest total hydroxyl content and the lowest O/C ratio. Based on literature, hardwoods have a theoretical

O/C ratio of 0.32,<sup>152,153</sup> compared to the softwoods which have a theoretical O/C ratio of 0.34.<sup>154</sup> For the cellobiose (in cellulose), its theoretical O/C ratio is 0.83.<sup>155,156</sup> So, when the carbohydrates (like cellulose or hemicelluloses) are more present in lignin sample, like KL, the O/C increases. These EDX results show that all organosolv lignins have a greater purity than Kraft lignin.



**Fig. 3B** SEM micrographs (1000x) of all lignin samples.  
(a: KL, b: OL-A, c: OL-B<sub>1</sub>, d: OL-B<sub>2</sub>)

### 3.1.7. Lignin Solubility in Solvents

Based on solubility results listed in [Table 5B](#), Kraft lignin displayed, by far, the highest solubility in water (> 90 wt%), compared to organosolv lignins (< 14 wt%). This is related to the sulfonation of lignins during the Kraft process. The introduction of -SO<sub>3</sub> groups (S detected by EDX) improves KL solubility in water. In addition, Kraft lignin contains amount of alkali metals like sodium and potassium, which indicates the presence of salts. Besides, the higher total hydroxyl content and O/C ratio from EDX may also explain KL's high solubility in water. Among organosolv lignins, OL-B<sub>2</sub> was more soluble in water, which is probably due to a combination of lower molecular weight and higher hydroxyl group content. It is interesting to note that the solubility of KL increased with the polarity of solvent (pyridine < methanol < water) but decreased in the case of OL-A and OL-B<sub>1</sub> samples. According to these results, it can be anticipated that the water content in the adhesive blend will influence the dispersion and the incorporation of lignin in the PCE matrix. KL, and then OL-B<sub>2</sub> are expected to incorporate more easily. More water might decrease the dispersion. This is observed in the joint MethodsX article,<sup>86</sup> where we concluded that the initial



water content had a negative impact on the incorporation of organosolv lignin into the adhesive formulation.

### 3.1.8. Thermal Analysis

The thermal behavior and degradation of Kraft and organosolv lignins were identified using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA thermograms and derivative thermogravimetric (DTG) curves of all lignin samples obtained under nitrogen ( $N_2$ ) atmosphere at  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , are illustrated in [Fig. 4B](#). Results for TGA, DTG curves, and DSC analysis are shown in [Table 6B](#), including temperature ranges of the degradation stages ( $T_{peak1}$ ), maximum thermal decomposition temperature ( $DTG_{max}$ ), 50 % weight-loss temperature ( $T_{50\%}$ ), and glass transition temperatures ( $T_g$ ) of Kraft and all organosolv lignins. Based on these results, all lignin samples showed three steps of thermal degradation. The first degradation step which occurred, between  $30$  to  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , is attributed to the weight-loss of water and other volatile components which may be caused by the breakdown of side-chains ( $CO_2$  or  $CH_3OH$  released by the degradation of carboxylic and hydroxymethyl groups).<sup>157</sup> The second degradation step occurred in the temperature range of  $200$  to  $530\text{ }^\circ\text{C}$  which corresponds to a rapid pyrolysis degradation, as observed by the broad peak on the DTG curve. During this step, all lignin samples lose most of their initial weight, which implies a fragmentation of the inter-unit linkages between phenolic and carbonyl groups, and the release of monomeric phenols (and their derivatives) into the vapor phase.<sup>158</sup> As shown in [Fig. 4B](#) and [Table 6B](#), the peak maxima or  $DTG_{max}$  of Kraft lignin was observed at  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , while it was higher for all organosolv lignins ( $354$ ,  $383$  and  $343$  for OL-A, OL-B<sub>1</sub> and OL-B<sub>2</sub>, respectively). The lowest  $DTG_{max}$  and the highest  $T_{50\%}$  of KL indicate that Kraft lignin decomposes faster than all organosolv lignins, especially OL-A and OL-B<sub>1</sub> samples which are thermally more stable than KL. It is worth noting that the width of the DTG peaks appears to be correlated to the PDI of the lignins (Table 5): indeed, a large molecular weight distribution contributes to an earlier onset of degradation for the material. Hence, despite having similar purity and average  $M_w$ , OL-B<sub>1</sub> (PDI = 2.7) has a narrower but more intense DTG peak than OL-A (PDI = 2.9). OL-B<sub>2</sub>, whose PDI is the lowest (2.2) also has a narrow DTG peak. Due to its low purity and high PDI (4.0), KL has, however, a very broad degradation range. Therefore, the better thermal stability of OL-B<sub>1</sub> is attributed here to a combination of high purity, higher molecular weight, and lower PDI. In addition, the high amount of condensed C-C linkages in organosolv lignins as

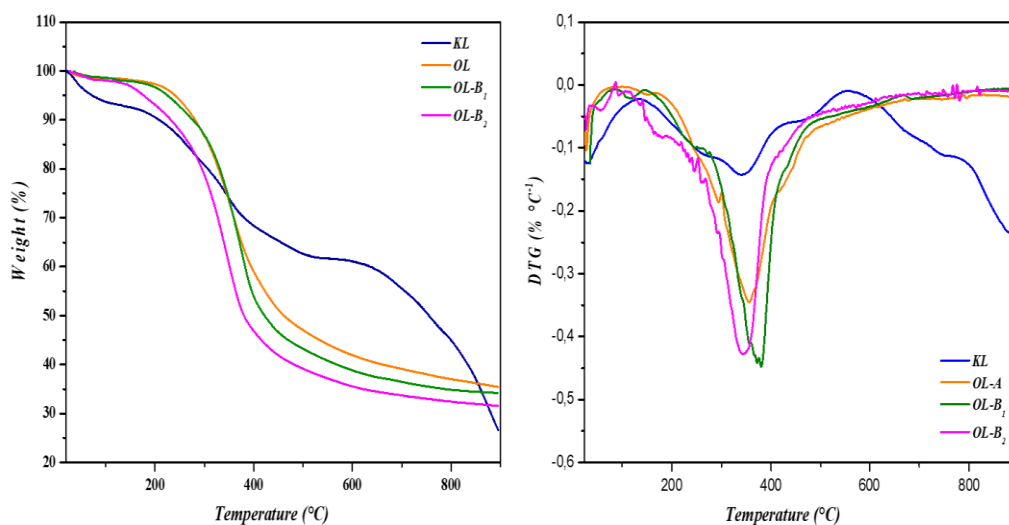
determined by  $^{13}\text{C}$  NMR ([Table 3B](#)), are involved in the higher thermal stability of OL-A, OL-B<sub>1</sub> and OL-B<sub>2</sub> samples. These C-C bonds are very stable linkages and require higher temperatures to fragment. The third degradation occurred after 500 °C (up to 900 °C), which is due to the condensation reactions and decomposition of the aromatic rings in the lignin structures<sup>158</sup>. It is interesting to note that all organosolv lignins degraded slowly over a wide temperature range compared to Kraft lignin during this third degradation step. From the above discussion, it can be concluded that organosolv lignin samples are much stable at high temperature, compared to Kraft lignin, which corresponds to the formation of highly condensed aromatic structures with intensified branching.

DSC analysis was performed to determine the glass transition temperature ( $T_g$ ) of amorphous polymer such as lignin. The differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of Kraft and organosolv lignin samples are shown in [Fig. S2B](#) in the Supporting Information. As reported in [Table 6B](#), all organosolv lignin samples exhibit lower values of  $T_g$  than the one reported for Kraft lignin. As displayed in [Fig. S2B](#), the glass transition temperature ( $T_g$ ) of OL-A and OL-B<sub>1</sub> organosolv lignin samples shows a broad peak range between 100 and 130 °C compared to Kraft lignin for which a larger peak appears at 139 °C. The peak tends to disappear into the baseline for the OL-B<sub>2</sub> sample, which is probably due to its lower molecular weight: with an average molecular weight of 1270 g/mol ([Table 5B](#)), a OL-B<sub>2</sub> lignin contains no more than 6-7 monolignols in average. This might be too little to witness a clear glass transition by differential scanning calorimetry (DSC). The value of 69 °C reported in Table 5 is that of the inflexion point of the curve. To confirm a glass transition temperature range for OL-B<sub>2</sub> lignin sample, another  $T_g$  measurement method was applied using an optical melting point tester (Stuart SMP10 Digital Melting Point Apparatus). Quickly, a narrow glass capillary (inner diameter of 1.3 mm) is filled with lignin powder and heated, under optical observation, at a controlled rate of 2 °C/min. The  $T_g$  is defined as the temperature at which the material starts to sinter (morphology of the powder is altered), which was observed in the range from 60 to 85 °C. Besides, it is worth noting that  $T_g$  values appear to be directly correlated to molecular weight distribution : OL-B<sub>2</sub> < OL-B<sub>1</sub> < OL-A < KL, which is coherent with the Flory-Fox empirical equation.<sup>159</sup> Note that lignins with higher S/G ratios are expected to have lower  $T_g$  based on literature,<sup>160</sup> but this effect is likely secondary compared with molecular weight effect. Based on these results, organosolv lignin samples have higher purities, higher phenolic OH group contents, lower  $T_g$  and better thermal stabilities.

**Table 6B**

Result summary from TGA, DTG curves and DSC analysis.

Lignins	T <sub>peak1</sub> (°C)	DTG <sub>max</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
KL	135	340	755	139
OL-A	166	354	461	126
OL-B <sub>1</sub>	149	383	422	117
OL-B <sub>2</sub>	111	343	380	69



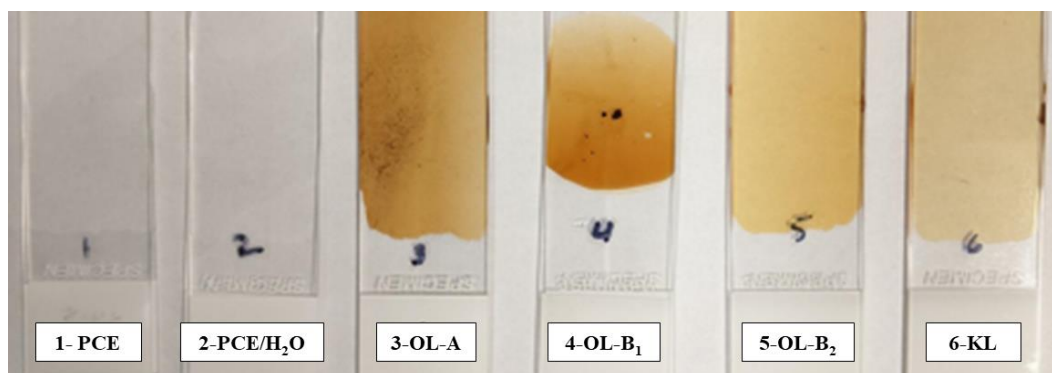
**Fig. 4B** TG and DTG curves of Kraft (KL, blue) and organosolv (OL-A, orange; OL-B<sub>1</sub>, green; and OL-B<sub>2</sub>, purple) lignin samples obtained under nitrogen atmosphere at 10 °C/min.

## 3.2. Characterization of adhesives

### 3.2.1. Appearance

**Fig. 5B** visualizes the six lignin PSA blends. Reference mixtures (1-PCE and 2-PCE/H<sub>2</sub>O) are fully transparent and adding lignin to the PCE/H<sub>2</sub>O mixture generates a brown color. Lignin appears totally dispersed in blends 5-OL-B<sub>2</sub> and 6-KL, some particles are visible to the naked eye in 3-OL-A and 4-OL-B<sub>1</sub> samples, which denotes a poorer solubility in the PCE/H<sub>2</sub>O blend. This is coherent with observations reported earlier regarding the solubility of lignins ([Table 5B](#)). It should be noted that all PSA samples contain significant amounts of water since PCE itself comes as an aqueous solution. The initial water content of blends 3 to 6 is hence of 61 wt%. Furthermore, PSA blends

with OL-B<sub>2</sub> and KL are glossier. We suspect that this glossy appearance may result from a combination of lignin better incorporation in PCE (more cohesion) and from a higher carbohydrates content ([Table 2B](#)). Based on NREL characterization, lignins OL-B<sub>2</sub> and KL indeed have 1.1 and 2.5 wt% of carbohydrates: cellulose (glucose) and hemicellulose-based (glucose, xylose, mannose, galactose and arabinose). Literature suggests that caramelization requires temperatures over 120 °C.<sup>161</sup> These conditions are met in our process (the oven was set at 130 °C), and we believe that part of the gloss could arise from carbohydrates caramelization. However, OL-B<sub>2</sub> and KL based PSA stand out for their homogeneous and glossy appearance. In addition, the OL-B<sub>2</sub> sample has the lowest  $T_g$  relative to KL, OL-A and OL-B<sub>1</sub> samples and its first degradation ( $T_{peak1}$ ) begins at 111 °C as shown in [Table 6B](#) which may favor its incorporation in the PCE/H<sub>2</sub>O mixture. Information on the role of curing temperature and time or on lignin and PCE content on the appearance and viscosity of the PSA samples is provided in the attached *MethodsX* article (Tables 9 and 10).



**Fig. 5B** Visualization of PSA samples.

### 3.2.2. Shear Resistance of Adhesive Blends and Adhesive Stability

[Table 7B](#) reports the time necessary to completely slide off the adhesive sample coated strip from the stainless-steel plate (shear resistance) when attached to a weight of 50 g.<sup>85</sup> The samples with lignin promote a higher shear resistance than PCE/H<sub>2</sub>O resins, while being similar to the polymeric matrix of PCE (1 – PCE sample). Shear adhesion is higher with Kraft lignin (11 ± 2 s) than with organosolv ones. 5-OL-B<sub>2</sub> showed the best behavior (7 ± 1 s) of all organosolv lignins studied. This may be caused by the highest OH group content of OL-B<sub>2</sub> lignin, which enables for the formation of hydrogen bonds with the ether groups of PCE, and its lower  $T_g$  (69 °C).<sup>11</sup> Similarly, the good results observed with KL lignin probably arise from its even higher solubility in water and hydroxyl

group content. The shear adhesion is more important for the commercial sticky notes PSA. The weight had to be increased to 1000 g instead of 50 g for the commercial PSA to obtain a quite similar time than the case of lignin adhesive samples. Shear resistance can be defined by the internal or cohesive strength of the adhesive when weight is applied. From this definition, we can postulate that the commercial PSA has the higher internal cohesive strength than any lignin-based PSA sample. Higher shear resistances can be achieved by increasing the molecular weight of the matrix, by narrowing its molecular weight distribution, or by crosslinking the polymer chains.<sup>162</sup> While the exact composition of the commercial sticky notes PSA is unknown, most synthetic commercial adhesives are made of solid microspheres while lignin-based adhesive explored in this work have a fluid like nature. The difference between a solid architecture made of microspheres and a fluidic layer of uncrosslinked adhesive may explain the difference in shear resistance: above a certain yield stress, a fluid-like adhesive may start to flow, thus reducing the shear strength of the sticky note. Indeed, our current PSA formulation only relies on weak physical interactions for its internal cohesion. It will be the purpose of a future work to investigate how covalent crosslinking agents may improve shear resistance in PSA produced from lignin-PCE aqueous blends. In the context of the current work, focused on developing a PSA formulation for paper strips, a high shear resistance is not a prerequisite since the load applied to the PSA is only that of a paper note with a weight of ~ 400 mg. So, the note weight is 125 times smaller than the 50 g weight used for the shear strength test. Sticky notes do not need to withstand high loads but must be able to remain stuck for as long as possible under normal conditions. Adhesive formulation tested in this work demonstrated a good stability. Thus, adhesive stability tests were carried out ([Table 7B](#)). Their results prove that paper notes attached with PSA, based on organosolv and Kraft lignins, exhibited a long adhesiveness on a glass surface (> 90 days), which is a performance equivalent to that of commercial sticky notes PSA on the same surface. After these 90 days, the sticky notes were still stuck to the surface.

**Table 7B**

Tack, Peel-off losses, Shear Resistance and Sticky Notes Stability of the PSA Samples.

Sample	Distance <sup>d</sup> (cm)	Peel-off Losses <sup>d</sup> (mg/cm <sup>2</sup> )	Shear Resistance <sup>d</sup> (s)	Sticky Notes Stability <sup>e</sup> (day)
1 – PCE <sup>a</sup>	25 ± 2	0.4 ± 0.2	4 ± 1	> 90
2 – PCE/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	> 30	0.3 ± 0.1	2 ± 1	> 90
3 – OL-A <sup>c</sup>	18 ± 3 <sup>g</sup>	0.4 ± 0.2 <sup>g</sup>	6 ± 1	> 90
4 – OL-B <sub>1</sub> <sup>c</sup>	21 ± 3	0.3 ± 0.2	3 ± 1	> 90
5 – OL-B <sub>2</sub> <sup>c</sup>	26 ± 3	0.2 ± 0.2	7 ± 1	> 90
6- KL <sup>c</sup>	22 ± 2	1.3 ± 0.5	11 ± 2	> 90
7- Commercial sticky notes PSA	31 ± 9 <sup>g</sup>	0.1 ± 0.1 <sup>g</sup>	> 86 400 (50 g) <sup>f</sup> 8 ± 4 (1000 g) <sup>f</sup>	> 90

<sup>a</sup>No water added, <sup>b</sup>11 wt % H<sub>2</sub>O added, <sup>c</sup>11 wt % H<sub>2</sub>O added and 5 wt % of lignin (reaction conditions), <sup>d</sup>Distance traveled by the ball (tack test) and measured at 21 ± 2°C and 50 ± 5 % of relative humidity, <sup>e</sup>Measured at 21 ± 2°C and 70 ± 5 % of relative humidity, <sup>f</sup>Weights used for the shear adhesion test, <sup>g</sup>Results according to MethodsX article.<sup>86</sup>

### 3.2.3. Tack and Peel-off Losses Tests

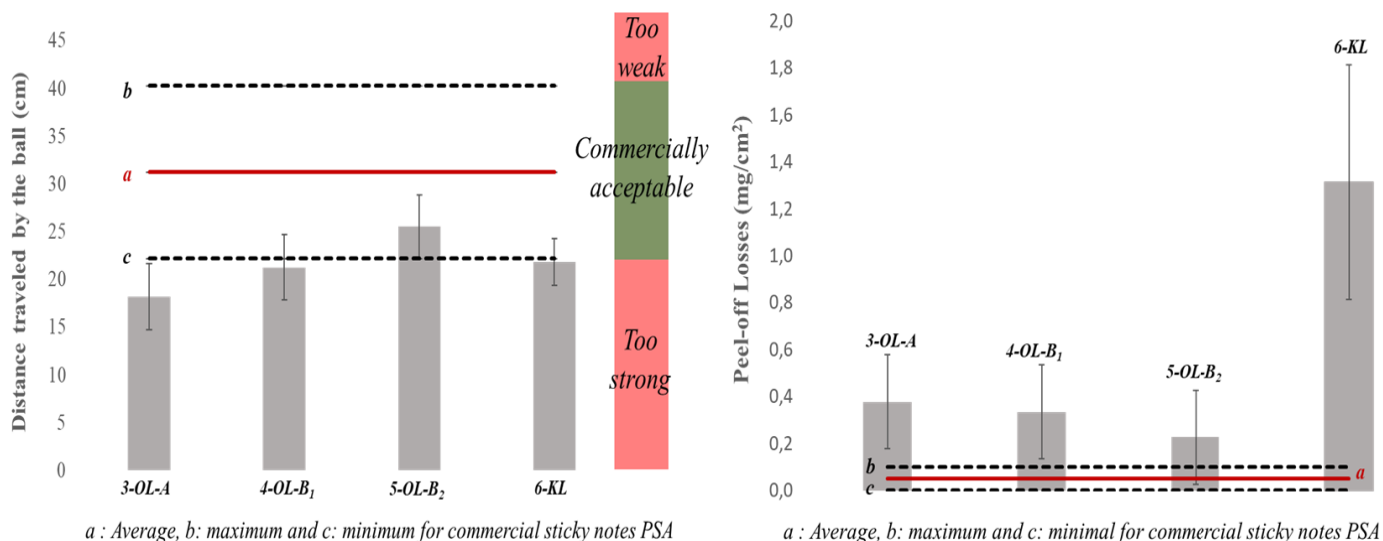
Reference PSA samples 1-PCE and 2-PCE/H<sub>2</sub>O make it possible to assess the influences of each component of the PSA mixture. PCE appears to be more viscous and stickier (25 cm ± 2 cm is the distance traveled by the ball - tack test) than with water (>30 cm, a longer distance can be interpreted as a weaker adhesivity). PCE is the primary resin (polymer matrix) and serves as the base and support for the adhesive mixture. PCE will hence provide most of the adhesive's properties such as its wettability and adhesion strength. Adding water to the formulation (sample 2-PCE/H<sub>2</sub>O in [Table 7B](#)) decreases its tackiness, which reduces the viscosity of the mixture. Since water serves as a solvent for the PSA blend, adding water can help to control the viscosity of the adhesive formulation in order to ease its application. Water can also be used to liquefy the primary resin to facilitate the incorporation of other additives into the formulation and allow a uniform mixing.<sup>134</sup> The addition of lignin (samples 3 to 6) increases tackiness, which translates in the tack test by a smaller distance traveled by the ball compared to the PCE/H<sub>2</sub>O and PCE-based PSA, 5-OL-B<sub>2</sub> sample is the only one whose tackiness remains similar to that of the 1-PCE reference. In

addition to its reinforcement role, lignin functions as a physical crosslinking agent with the polymer matrix of PCE to enhance the internal bond strength in the adhesive (cohesion).<sup>134</sup> It should not be overlooked that lignin originally serves as an adhesive properties in plants, where it acts as a natural binder.<sup>30</sup> These results are in accordance with those reported in the MethodsX article.<sup>86</sup> Besides, the molecular weight of the organosolv lignin ([Table 5B](#)) has an important influence on the properties of the adhesive. The tack appears to decrease alongside the molecular weight. A lignin with high molecular weight (large lignin) will have more hydroxyl groups available per molecule, and will be a more efficient crosslinker, being able to form hydrogen bonds with several polymer chains. However, the poorer solubility and incorporation of large lignins into the polymer matrix appears to result in more residues being left on the surface during the peel-off losses test. It is understandable that a pure and soluble lignin will decrease the number of left-over residues. Also, as discussed previously, the 5-OL-B<sub>2</sub> sample has the smoothest appearance of lignin-based samples and spreads most easily on the paper substrate. Thus, the ball has less friction with this PSA as it passes through the adhesive strip. It therefore rolls further because viscous and friction effects are reduced. This behavior constitutes an industrial advantage: if the glue spreads better on paper substrates (employed for the manufacture of sticky notes), then this will ease deposition and allow for a better stacking of the papers to make commercial sticky note pads. The sample 6 containing Kraft lignin stands out significantly from other trials with organosolv lignins in terms of the residues left over during the peel-off test ( $1.3 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$ ). As explained earlier, this probably arises from the lower purity of KL sample. The high presence of carbohydrates in Kraft lignin (cellulose and hemicelluloses) can increase the affinity of the glue for the cellulose fibers of the paper used as a substrate. This can cause the paper to tear, and residue stuck to the glass. This suggests that small molecular weight organosolv lignin is more suitable than Kraft lignin for the manufacture of sticky note pads, despite Kraft lignin being more polar and hence more easily incorporated in the adhesive mixture than organosolv lignins. We can observe that there is a greater variation in the results of the commercial PSA characterization than the experimental PSA samples (3 to 6). The sample results are more repeatable than commercially, as shown in [Fig. 6B](#). Based on these analyses, OL-B<sub>2</sub> sample seems to be the most appropriate formulation for lignin/PCE water-based PSA for sticky notes. It exhibits a tack behavior, which is close (a little higher) to the average of commercial PSA sticky notes. Moreover, OL-B<sub>2</sub> has the smallest peel-off losses and an easy incorporation in PCE/water mixture. A tackiness level and a peel-off losses similar to that of a

commercial note adhesive PSA is obtained by the addition of 5 wt% OL-B<sub>2</sub>, as observed in [Fig. 6B](#).

To our knowledge, Sivasankarapillai *et al.*<sup>11</sup> are the only other research group to have reported on PCE/lignin PSA. They have investigated lignin contents of 0, 10, 20, 30, and 40 wt% in PCE.<sup>11</sup> They reported a bell-like curve for the tack-distance with an initial decrease from 0 to 10 wt% of lignin in PCE, followed by an overall increase and then an overall from 10 to 30 wt%, which means that adhesiveness reaches an optimum for 10 wt% of lignin. Note that at 40 wt% of lignin (corresponding to a PCE:lignin weight ratio of 3:2), the miscibility was too poor for the mixture to be tested. In this work, and in the attached *MethodsX* article, we found 20 wt% to be the upper limit above which a lack of miscibility is observed. Comparing both resin formulations from a methodology's perspective, the main difference lies within the final water content: Sivasankarapillai *et al.*<sup>11</sup> dried their blend down to moisture level below 3 wt%, while we maintained a final water content of ~ 40-60 wt%. Interestingly, this means that the 20 wt% lignin maximum reported in the attached *MethodsX* article corresponds to a PCE:lignin weight ratio of roughly 2:1, which is very close from the 3:2 reported by Sivasankarapillai *et al.*<sup>11</sup>. The maximum ratio at which PCE and lignin blend hence appears to be in this 2:1 to 3:2 range. By increasing the final moisture content from <3 wt% to ~ 40-60 wt%, not only did we reduce the share of fossil-based PCE in the final resin, but we also avoided the optimum lignin concentration reported by Sivasankarapillai *et al.*<sup>11</sup>: adhesiveness increased steadily from 0 to 20 wt% of lignin instead of reaching a peak at 10 wt%. While a lignin content of 5 wt% was found to be the most suitable for sticky notes (see attached *MethodsX* article), this result means that higher lignin contents could be employed for applications requiring a stronger adhesive power.”





**Fig. 6B** Tack and peel-off losses measured for the samples 3 to 6 and the objective of commercial sticky notes PSA. (error bars are standard deviations)

#### 4. Conclusions

In this study, three organosolv lignin samples were first analyzed, compared to the Kraft lignin, and then incorporated in a PSA resin, whose formulation parameters were optimized in a joined MethodsX article. The work also compares two organosolv lignins (OL-B<sub>1</sub> and OL-B<sub>2</sub>) extracted by the same process but having been isolated in two ways. The differences between the two are mainly noticeable in their purity, average molecular weight, and total hydroxyl content. These specific characteristics to each of them then affect the performance of the associated PSA. Additionally, our results demonstrate that the nature of catalyst employed in the organosolv process (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for OL-A or FeCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> for OL-B<sub>1</sub>) has little influence on the purity and overall properties of the lignin. Based on NREL, <sup>31</sup>P NMR and GPC analyses data, all organosolv lignins show higher purity, higher amounts of phenolic OH groups, and lower molecular weights M<sub>w</sub>, compared to Kraft lignin. Kraft lignin, due to its sulfonate content was, however, more soluble in water. Organosolv lignin samples presented, on the other hand, a better solubility in organic solvents. Solubility of organosolv lignins in water was directly correlated to molecular weight, which influence their incorporation into water-based PSA mixture. PSA incorporating Kraft lignin (KL) and small molecular weight organosolv lignins (OL-B<sub>2</sub>) were found to be the most homogenous with a better desirability in terms of aspect, spreadability, and gloss. Tackiness seems to be process (Kraft or lignin) and molecular weight dependent: among organosolv lignins, increasing molecular

weight increases tackiness beyond what is desirable for a commercial PSA intended for sticky note applications. Considering tackiness, KL and OL-B<sub>2</sub> samples were once again the most promising choices. However, a clear difference comes from peel-off losses: the higher purity of organosolv lignins significantly decreases peel-off residues, which makes of OL-B<sub>2</sub> a better PSA additive than KL. OL-B<sub>2</sub> lignin-based PSA indeed exhibited a combination of good incorporation in the PCE/H<sub>2</sub>O mixture with low tackiness and peel-off losses. This study clearly demonstrated a relationship between some lignin properties such as molecular weight ( $M_w$ ) and phenolic hydroxyl groups with the adhesive sample properties. We suggest that the next logical step for any future works would focus on optimizing the water content and to introduce some covalent crosslinking agents in the formulation to enhance the use of lignin/PCE-based adhesive in other applications.

### **Credit Authorship Contribution Statement**

**Jeanne Gendron:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Writing - Review & Editing. **Imene Stambouli:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Writing - Review & Editing. **Charles Bruel:** Investigation, Validation, Writing - original draft, Writing - Review & Editing, Supervision. **Yacine Boumghar:** Ressources, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Daniel Montplaisir:** Conceptualization, Ressources, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

### **Declaration of Competing Interest**

The authors declare no competing financial interest.

### **Acknowledgements**

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ).

### **Supporting information**

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.indcrop.2022.114893](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114893).

## 5.4 Information supplémentaire (Article B)

### **Characterization of different types of lignin and their potential use in green adhesives – Supporting information**

Jeanne Gendron<sup>a\*</sup>, Imene Stambouli<sup>a</sup>, Charles Bruel<sup>b</sup>, Yacine Boumghar<sup>b</sup> and Daniel Montplaisir<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, QC, Canada

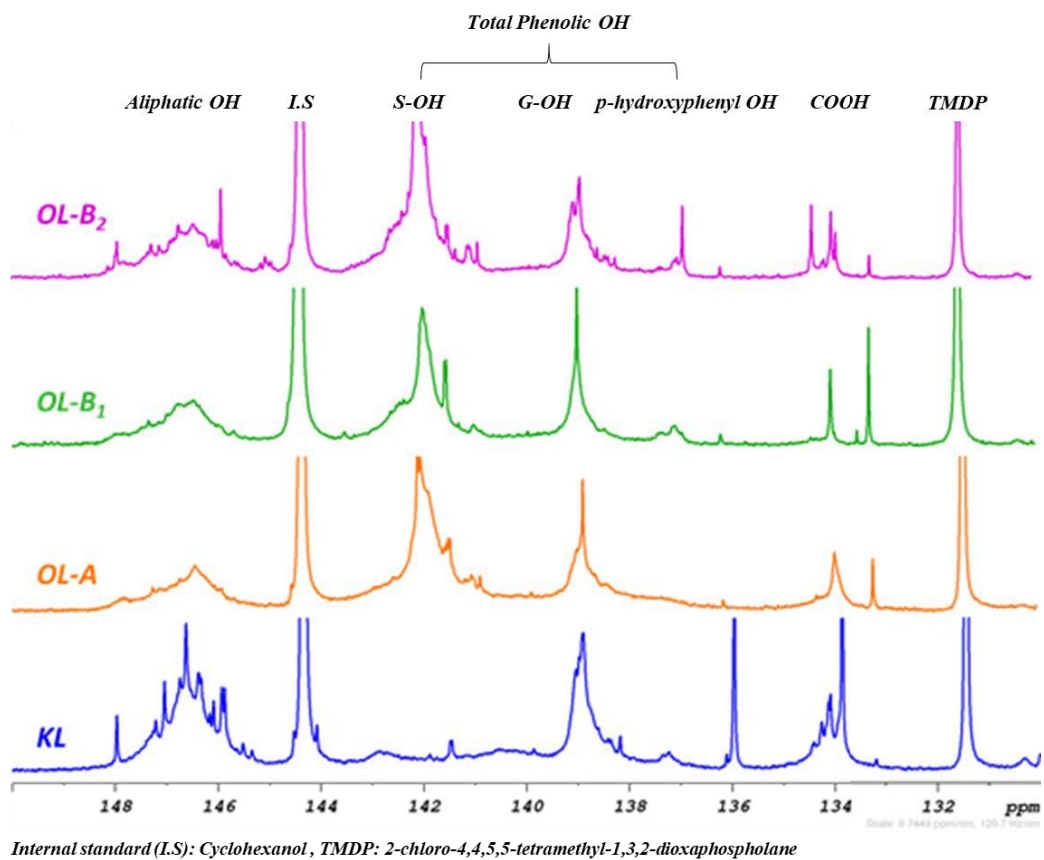
<sup>b</sup> Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Montreal, H1N 1C1, QC, Canada

\*Corresponding author: Jeanne Gendron, Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, G9A 5H7, QC, Canada, E-mail: [jeanne.gendron@uqtr.ca](mailto:jeanne.gendron@uqtr.ca)

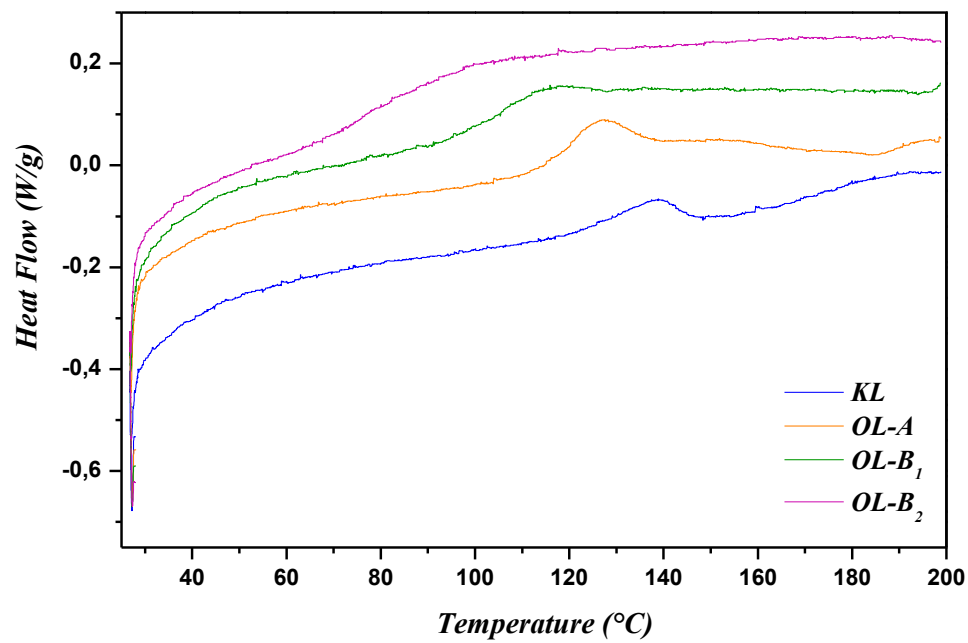
#### **Contents**

**Fig.S1B.** Quantitative <sup>31</sup>P NMR spectra of all lignin samples (*KL*, blue; *OL-A*, orange; *OL-B<sub>1</sub>*, green; and *OL-B<sub>2</sub>*, purple).

**Fig.S2B.** DSC thermograms of Kraft (*KL*) and organosolv (*OL-A*, *OL-B<sub>1</sub>* and *OL-B<sub>2</sub>*) lignin samples.



**Fig.S1B.** Quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of all lignin samples (*KL*, blue; *OL-A*, orange; *OL-B<sub>1</sub>*, green; and *OL-B<sub>2</sub>*, purple).



**Fig.S2B.** DSC thermograms of Kraft (*KL*) and organosolv (*OL-A*, *OL-B<sub>1</sub>* and *OL-B<sub>2</sub>*) lignin samples.

## Conclusions et perspectives

Pour conclure, précédemment à ce projet de recherche, Sivasankarapillai et *al.*<sup>11</sup> avaient montré qu'il était possible d'obtenir un PSA à base de PCE et de lignine organosolv. Ils avaient également mis en évidence la bonne miscibilité entre le polymère de PCE et la lignine organosolv. En se basant sur leurs conclusions de recherche, ce présent projet a permis la synthèse d'un adhésif sensible à la pression fonctionnel pour les notes adhésives à partir de polycarboxylate de polyéther (PCE), de lignine organosolv et d'eau. Deux plans expérimentaux *D-optimal* ont été construits afin d'optimiser la formulation de PSA pour les notes adhésives. Ceux-ci ont également permis la compréhension des différentes interactions entre les variables de synthèse, soit celles du mélange (teneur en PCE aqueux, en lignine et en eau ajoutée) et celles de la préparation (température du four et temps de chauffage). Les coefficients de détermination de la distance parcourue par la bille, des pertes au décollement et de la teneur finale en eau étaient respectivement de 0,98, 0,99 et 0,99. Le modèle construit était satisfaisant et a permis une optimisation complète de la formulation d'un PSA. D'après l'analyse des résultats, le PSA expérimental préparé à partir de 5 % m/m en lignine organosolv, de 84 % m/m en PCE aqueux et de 11 % m/m en eau ajoutée et chauffé au four à 130°C pendant 60 min est celui qui s'approche le plus des performances d'un PSA commercial utilisé dans les notes adhésives.

Plusieurs types de lignine, trois organosolv et une Kraft, ont été caractérisés par plusieurs méthodes qui ont permis de déterminer quelles caractéristiques de la lignine ont le plus d'influence sur les propriétés de l'adhésif synthétisé. D'après les résultats d'analyses NREL, RMN <sup>31</sup>P et de la chromatographie à perméation gel (GPC), toutes les lignines organosolv présentent une pureté et des quantités en groupements hydroxyles phénoliques plus élevées ainsi qu'une masse moléculaire (*M<sub>w</sub>*) inférieure à celles de la lignine Kraft. En raison de sa teneur en sulfonates, la lignine Kraft était plus soluble dans l'eau comparativement aux lignines organosolv. La solubilité des lignines organosolv dans l'eau était directement corrélée à leur masse moléculaire influençant ainsi leur bonne incorporation dans le mélange PSA à base d'eau. Les PSA incorporant la lignine Kraft (KL) et la lignine organosolv de plus faible masse moléculaire (OL-B<sub>2</sub>) se sont avérés avoir une apparence plus adéquate pour leur emploi comme adhésif (homogénéité, brillance et étalement plus facile). L'adhésivité semble dépendre du procédé d'extraction et de la masse moléculaire de la lignine utilisée. L'augmentation de la masse moléculaire permet un pouvoir adhésif au-delà de ce

qui est souhaitable pour un PSA commercial destiné aux notes adhésives. Les lignines organosolv OL-B<sub>2</sub> et Kraft étaient, une fois de plus, les choix les plus prometteurs pour une adhésivité s'apparentant au Post-it® populaire. C'est au niveau des pertes au décollage que nous avons remarqué une plus grande différence entre ces échantillons de lignines. La pureté supérieure des lignines organosolv diminue considérablement les résidus laissés au décollage, ce qui fait de l'OL-B<sub>2</sub> une meilleure candidate comme additifs dans les PSA par rapport à la lignine Kraft. La présence d'hydrates de carbone dans la lignine Kraft peut augmenter l'affinité de la colle pour les fibres cellulosiques du papier utilisé comme substrat donnant une prédisposition à la déchirure et aux résidus de papier collés lors du décollage.

L'adhésif à base de lignine OL-B<sub>2</sub> donnait des résultats davantage similaires à ceux du PSA commercial pour les notes adhésives, soit une faible adhésivité, de faibles pertes au décollage et une apparence homogène et lustrée. Nous avons donc réussi à obtenir un adhésif sensible à la pression expérimental ayant un caractère vert et des propriétés similaires et supérieures au niveau de l'adhésivité à celles d'un PSA commercial pour les notes adhésives. Les différences principales entre ce projet de recherche et le travail de Sivasankarapillai *et al.* résident dans l'application spécifique choisie des notes adhésives, dans le développement d'une formulation optimisée de PSA sous forme aqueuse ainsi que dans l'incorporation et la comparaison de plusieurs types de lignine au sein d'un PSA synthétisé. L'influence de chaque paramètre du mélange de PSA et les propriétés de chaque lignine dans la formulation adhésive ont été étudiées. La lignine organosolv la plus appropriée pour être employée dans un PSA pour les notes adhésives a été identifiée, soit la lignine organosolv de plus faible masse moléculaire (OL-B<sub>2</sub>). Deux nouvelles méthodes simples de caractérisation d'un PSA ont été développées dans ce travail de recherche : les pertes au décollage (*peel-off losses*) et la stabilité de collage.

Parallèlement au projet, le remplacement partiel de la matrice polymérique de PCE avec la résine de pin a été étudié. Les résultats ont montré qu'il est possible de le faire afin d'augmenter le caractère biosourcé de l'adhésif. Finalement, nous suggérons que la prochaine étape de cette recherche pourrait être l'optimisation de la teneur en eau du mélange et l'étude de l'incorporation de certains agents de réticulation covalents dans la formulation optimisée. Cela améliorerait l'utilisation de l'adhésif à base de lignine et de PCE afin de possiblement élargir son champ d'applications. Il serait également intéressant de déterminer les intensités carbone et énergétiques

des adhésifs biosourcés développés dans ce travail et de les comparer à celles d'adhésifs issus de la filière pétrochimique.



## Bibliographie

- (1) Mahmood, N.; Yuan, Z.; Schmidt, J.; Xu, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *60*, 317-329 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>.
- (2) Diop, A.; Bouazza, A. H.; Daneault, C.; Montplaisir, D. New ionic liquid for the dissolution of lignin. *BioResources* **2013**, *8* (3), 4270-4282 <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4270-4282>
- (3) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39* (7), 1266-1290 <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- (4) Gouvernement du Canada, 2020.
- (5) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society reviews* **2011**, *40* (7), 3941-3994 <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>.
- (6) Qiu, X.; Hu, S. "Smart" Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials (Basel)* **2013**, *6* (3), 738-781 <https://doi.org/10.3390/ma6030738>.
- (7) Wang, Y. Y.; Meng, X.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J. Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials. *Polymers* **2020**, *12* (10), 2277-2300 <https://doi.org/10.3390/polym12102277>.
- (8) Yu, O.; Kim, K. H. Lignin to Materials: A Focused Review on Recent Novel Lignin Applications. *Applied Sciences* **2020**, *10* (13), 4626-4641 <https://doi.org/10.3390/app10134626>.
- (9) Bajwa, D. S.; Pourhashem, G.; Ullah, A. H.; Bajwa, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products* **2019**, *139*, 111526 -111536 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>.
- (10) Xu, C. C.; Dessbesell, L.; Zhang, Y.; Yuan, Z. Lignin valorization beyond energy use: has lignin's time finally come? *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2020**, *15* (1), 32-36 <https://doi.org/10.1002/bbb.2172>.
- (11) Sivasankarapillai, G.; Eslami, E.; Laborie, M.-P. Potential of Organosolv Lignin Based Materials in Pressure Sensitive Adhesive Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (15), 12817-12824 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01670>.
- (12) Stewart, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products* **2008**, *27* (2), 202-207 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.008>.
- (13) Ma, X.; Chen, J.; Zhu, J.; Yan, N. Lignin-Based Polyurethane: Recent Advances and Future Perspectives. *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42* (3), 2000492-2000504 <https://doi.org/10.1002/marc.202000492>.
- (14) Baker, D. A.; Rials, T. G. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *130* (2), 713-728 <https://doi.org/10.1002/app.39273>.
- (15) Ang, A. F.; Ashaari, Z.; Lee, S. H.; Md Tahir, P.; Halis, R. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2019**, *95*, 102408-102419 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102408>.
- (16) Prado, R.; Erdocia, X.; Serrano, L.; Labidi, J. Lignin purification with green solvents. *Cellulose Chemistry and Technology* **2012**, *46* (3), 221-225.
- (17) Dominguez-Robles, J.; Tamminen, T.; Liitia, T.; Peresin, M. S.; Rodriguez, A.; Jaaskelainen, A. S. Aqueous acetone fractionation of kraft, organosolv and soda lignins. *International journal of biological macromolecules* **2018**, *106*, 979-987 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.102>.

- (18) Chio, C.; Sain, M.; Qin, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *107*, 232-249 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>.
- (19) Khan, T. A.; Lee, J.-H.; Kim, H.-J. *Lignin-Based Adhesives and Coatings, Chapter 9 : Lignin-Based Adhesives and Coatings*; Lignocellulose for Future Bioeconomy, **2019**.
- (20) Barclay, L. R. C.; Xi, F.; Norris, J. Q. Antioxidant Properties of Phenolic Lignin Model Compounds. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1997**, *17* (1-2), 73-90 <https://doi.org/10.1080/02773819708003119>.
- (21) Boschetti, W. T. N.; Carvalho, A. M. M. L.; Carneiro, A. d. C. O.; Santos, L. C.; Poyares, L. d. B. Q. Potential of kraft lignin as an additive in briquette production. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2019**, *34* (1), 147-152 <https://doi.org/10.1515/nppri-2018-0002>.
- (22) Eraghi Kazzaz, A.; Fatehi, P. Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review. *Industrial Crops and Products* **2020**, *154*, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112732>.
- (23) Kai, D.; Tan, M. J.; Chee, P. L.; Chua, Y. K.; Yap, Y. L.; Loh, X. J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chemistry* **2016**, *18* (5), 1175-1200 <https://doi.org/10.1039/c5gc02616d>.
- (24) Naseem, A.; Tabasum, S.; Zia, K. M.; Zuber, M.; Ali, M.; Noreen, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *International journal of biological macromolecules* **2016**, *93* (Pt A), 296-313 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>.
- (25) De la Torre, M. J.; Moral, A.; Hernández, M. D.; Cabeza, E.; Tijero, A. Organosolv lignin for biofuel. *Industrial Crops and Products* **2013**, *45*, 58-63 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.002>.
- (26) Li, T.; Takkellapati, S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2018**, *12* (5), 756-787 <https://doi.org/10.1002/bbb.1913>.
- (27) Creton, C. Pressure-Sensitive Adhesives: An Introduction Course. **2003**, *28* (6), 434-439 <https://doi.org/10.1557/mrs2003.124>.
- (28) Wang, S.; Shuai, L.; Saha, B.; Vlachos, D. G.; Epps, T. H. From Tree to Tape: Direct Synthesis of Pressure Sensitive Adhesives from Depolymerized Raw Lignocellulosic Biomass. *ACS central science* **2018**, *4* (6), 701-708 <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00140>.
- (29) Petrie, E. M. Polymers and Additives for Pressure Sensitive Adhesives. *Special Chem, Repéré à* <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/additives-for-pressure-sensitive-adhesives>.
- (30) Nasiri, A.; Wearing, J.; Dubé, M. A. The use of lignin in emulsion-based pressure-sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2020**, *100*, 102598-102608 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102598>.
- (31) Dhyani, V.; Bhaskar, T. *Pyrolysis of Biomass*; Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels, **2019**.
- (32) Ong, V. Z.; Wu, T. Y. An application of ultrasonication in lignocellulosic biomass valorisation into bio-energy and bio-based products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *132*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109924>.
- (33) Demirbaş, A. Estimating of Structural Composition of Wood and Non-Wood Biomass Samples. *Energy Sources* **2006**, *27* (8), 761-767 <https://doi.org/10.1080/00908310490450971>.
- (34) Huang, D.; Li, R.; Xu, P.; Li, T.; Deng, R.; Chen, S.; Zhang, Q. The cornerstone of realizing lignin value-addition: Exploiting the native structure and properties of lignin by extraction methods. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *402*, 126237-126261 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126237>.
- (35) Lejeune, A.; Deprez, T. *Cellulose : Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*; Nova Science Publishers, Inc., **2010**.

- (36) Kamide, K. *Cellulose and Cellulose Derivatives : Molecular Characterization and its Applications*; Elsevier, **2005**.
- (37) Tayeb, A. H.; Amini, E.; Ghasemi, S.; Tajvidi, M. Cellulose Nanomaterials-Binding Properties and Applications: A Review. *Molecules* **2018**, *23* (10), 1-24 <https://doi.org/10.3390/molecules23102684>.
- (38) Ioelovich, M. Accessibility and crystallinity of cellulose. *BioResources* **2009**, *4* (3), 1168-1177 <https://doi.org/10.15376/BIORES.4.3.1168-1177>.
- (39) Piras, C. C.; Fernández-Prieto, S.; De Borggraeve, W. M. Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. *Nanoscale Advances* **2019**, *1* (3), 937-947 <https://doi.org/10.1039/c8na00238j>.
- (40) Poletto, M.; Pistor, V.; Zattera, A. J. *Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose*; Chapter 2: Cellulose - Fundamental Aspects, **2013**.
- (41) Saha, B. C. Hemicellulose bioconversion. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2003**, *30* (5), 279-291 <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>.
- (42) Montplaisir, D. Hémicelluloses. *Dans le cadre du cours Chimie des matériaux celluloses* **2019**, 1-75.
- (43) Ganewatta, M. S.; Lokupitiya, H. N.; Tang, C. Lignin Biopolymers in the Age of Controlled Polymerization. *Polymers* **2019**, *11* (7), 1-44 <https://doi.org/10.3390/polym11071176>.
- (44) Mandlekar, N.; Cayla, A.; Rault, F.; Giraud, S.; Salaün, F.; Malucelli, G.; Guan, J.-P. An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems. *Lignin-Trends and Applications* **2018**, *9*, 207-231 <https://doi.org/10.5772/intechopen.72963>.
- (45) Alwadani, N.; Fatehi, P. Synthetic and lignin-based surfactants: Challenges and opportunities. *Carbon Resources Conversion* **2018**, *1* (2), 126-138 <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.07.006>.
- (46) Adler, E. Lignin chemistry? Past, present and future. *Wood Science and Technology* **1977**, *11* (3), 169-218 <https://doi.org/10.1007/bf00365615>
- (47) Mancera, C.; Ferrando, F.; Salvadó, J.; El Mansouri, N. E. Kraft lignin behavior during reaction in an alkaline medium. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35* (5), 2072-2079 <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.001>.
- (48) Koumba-Yoya, G.; Stevanovic, T. New Biorefinery Strategy for High Purity Lignin Production. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (20), 6562-6570 <https://doi.org/10.1002/slct.201601476>.
- (49) Tribot, A.; Amer, G.; Abdou Alio, M.; de Baynast, H.; Delattre, C.; Pons, A.; Mathias, J.-D.; Callois, J.-M.; Vial, C.; Michaud, P. et al. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. *European Polymer Journal* **2019**, *112*, 228-240 <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>.
- (50) Faruk, O.; Sain, M. *Lignin in polymer composites*; Elsevier Inc. , **2016**.
- (51) Gopalakrishnan, K.; Kim, S.; Ceylan, H. *Lignin Recovery and Utilization*; Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass, **2010**.
- (52) Biermann, C. J. *Handbook of pulping and papermaking*; Elsevier, **1996**.
- (53) Hamaguchi, M.; Cardoso, M.; Vakkilainen, E. Alternative Technologies for Biofuels Production in Kraft Pulp Mills—Potential and Prospects. *Energies* **2012**, *5* (7), 2288-2309 <https://doi.org/10.3390/en5072288>.
- (54) Pan, X.; Gilkes, N.; Kadla, J.; Pye, K.; Saka, S.; Gregg, D.; Ehara, K.; Xie, D.; Lam, D.; Saddler, J. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields. *Biotechnology and bioengineering* **2006**, *94* (5), 851-861 <https://doi.org/10.1002/bit.20905>.
- (55) Wertz, J.-L. *Prétraitements de la biomasse lignocellulosique*; ValBiom, **2016**.

- (56) Liao, J. J.; Latif, N. H. A.; Trache, D.; Brosse, N.; Hussin, M. H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. *International journal of biological macromolecules* **2020**, *162*, 985-1024 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>.
- (57) Holladay, J. E.; White, J. F.; Bozell, J. J.; Johnson, D. Top value-added chemicals from biomass- Volume II- Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. *Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) (United States)* **2007**, *2*, 1-79.
- (58) Mansouri, N.-E. E.; Salvadó, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products* **2006**, *24* (1), 8-16 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.10.002>.
- (59) Kumar, A.; Anushree; Kumar, J.; Bhaskar, T. Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute* **2020**, *93* (1), 235-271 <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>.
- (60) The Global Market for Lignin 2021-2031. *Future Markets, Inc.* **2021**, [www.futuremarketsinc.com](http://www.futuremarketsinc.com).
- (61) Huang, J.; Fu, S.; Gan, L. *Lignin Chemistry and Applications, Chapter 2: Structure and Characteristics of Lignin*; Elsevier, **2019**.
- (62) Hansen, B.; Kusch, P.; Schulze, M.; Kamm, B. Qualitative and Quantitative Analysis of Lignin Produced from Beech Wood by Different Conditions of the Organosolv Process. *Journal of Polymers and the Environment* **2016**, *24* (2), 85-97 <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0746-3>.
- (63) Cybulska, I.; Brudecki, G.; Rosentrater, K.; Julson, J. L.; Lei, H. Comparative study of organosolv lignin extracted from prairie cordgrass, switchgrass and corn stover. *Bioresour Technology* **2012**, *118*, 30-36 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.073>.
- (64) Dastpak, A.; Lourençon, T. V.; Balakshin, M.; Farhan Hashmi, S.; Lundström, M.; Wilson, B. P. Solubility study of lignin in industrial organic solvents and investigation of electrochemical properties of spray-coated solutions. *Industrial Crops and Products* **2020**, *148*, 112310-112320 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112310>.
- (65) Vu, T.; Chaffee, A.; Yarovsky, I. Investigation of Lignin-water interactions by molecular simulation *Molecular Simulation* **2002**, *28*(10-11), 981-991 <https://doi.org/10.1080/0892702021000002610>.
- (66) Li, H.; Liang, Y.; Li, P.; He, C. Conversion of biomass lignin to high-value polyurethane: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts* **2020**, *5* (3), 163-179 <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.07.002>.
- (67) Duong, L. D.; Nam, G. Y.; Oh, J. S.; Park, I. K.; Luong, N. D.; Yoon, H. K.; Lee, S. H.; Lee, Y.; Yun, J. H.; Lee, C. G. et al. High molecular-weight thermoplastic polymerization of kraft lignin macromers with diisocyanate. *BioResources* **2014**, *9* (2), 2359-2371 <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.2359-2371>.
- (68) Xue, B.-L.; Wen, J.-L.; Sun, R.-C. Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam Reinforced with Pulp Fiber: Synthesis and Characterization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2* (6), 1474-1480 <https://doi.org/10.1021/sc5001226>.
- (69) Mainka, H.; Täger, O.; Körner, E.; Hilfert, L.; Busse, S.; Edelmann, F. T.; Herrmann, A. S. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *Journal of Materials Research and Technology* **2015**, *4* (3), 283-296 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.03.004>.
- (70) Glue. <http://www.madehow.com/Volume-5/Glue.html#ixzz601QTsMKkpage> page consultée le 20 septembre 2019.
- (71) Britannica. Glue. <https://www.britannica.com/technology/glue> page consultée le 20 septembre 2019.
- (72) Silva, L. F. M. D.; Öchsner, A.; Adams, R. D. *Handbook of Adhesion Technology*. **2011**.

- (73) Fergus, R.; Reiner, V. Squirtable' elastic glue seals wounds in 60 seconds. *The University of Sydney News* **2017**, 1-9.
- (74) Adhesives Market Overview (2022-2032). <https://www.factmr.com/report/5343/adhesives-market> page consultée le 25 septembre 2022.
- (75) Deterre, R.; Lestriez, B. *Introduction aux matériaux polymères*; Éditions Lavoisier, **2016**.
- (76) Gouvernement du Canada. Règlement sur les émissions de formaldéhyde provenant des produits de bois composite. *La Gazette du Canada* **2019**, *Partie 1*, 153 (26).
- (77) Karnal, P.; Roberts, P.; Gryska, S.; King, C.; Barrios, C.; Frechette, J. Importance of Substrate Functionality on the Adhesion and Debonding of a Pressure-Sensitive Adhesive under Water. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9* (48), 42344-42353  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b13984>.
- (78) Silva, L. F. M. D.; Öchsner, A.; Adams, R. D. *Handbook of Adhesion Technology, Composition of Adhesives*; Springer Science & Business Media, **2011**.
- (79) ASTM D3121-94, Standard Test Method for Tack of Pressure Sensitive Adhesives by Rolling Ball. **1999**, 1-3.
- (80) SpecialChem. Test Methods to Evaluate Tack. Repéré à <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/test-methods-to-evaluate-tack>.
- (81) Lee, S.; Lee, K.; Kim, Y.-W.; Shin, J. Preparation and Characterization of a Renewable Pressure-Sensitive Adhesive System Derived from  $\epsilon$ -Decalactone, L-Lactide, Epoxidized Soybean Oil, and Rosin Ester. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3* (9), 2309-2320  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00580>.
- (82) Roberts, R. A. Review Of Methods For The Measurement Of Tack. *Project PAJ1: Failure criteria and their application to Visco-Elastic/Visco-Plastic materials, Report 5* **1997**, 1-11.
- (83) MBK TAPE SOLUTIONS, How to Evaluate and Test Pressure Sensitive Adhesive Tape Performance., 1-4.
- (84) ASTM D3654, Standard Test Method for shear adhesion of pressure-sensitive tapes. **2006**.
- (85) PSTC-107, Test Method: International Standard for Shear adhesion of Pressure Sensitive Tape. **2007**.
- (86) Gendron, J.; Bruel, C.; Boumghar, Y.; Montplaisir, D. Preparation and optimisation of a lignin based pressure sensitive adhesive *MethodsX* **2022** (*en attente du retour de l'éditeur, envoyé conjointement avec l'article B d'Industrial Crops and Products*).
- (87) The Universal Source for Selecting, Testing and Verifying Adhesives. **2018**, [En ligne], <https://www.adhesives.org/resources/knowledge-center/aggregate-single/the-universal-source-for-selecting-testing-and-verifying-adhesives>.
- (88) Creton, C. Quelques problèmes d'adhésion aux interfaces polymères. *bulletin de la société française de physique* **2004**, *146*, 1-4.
- (89) Petrie, E. M. *Handbook of adhesives and sealants*. New York : McGraw-Hill **2000**.
- (90) Kadla, J. F.; Kubo, S. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2004**, *35* (3), 395-400 <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.019>.
- (91) Houst, Y. F.; Bowen, P.; Perche, F.; Kauppi, A.; Borget, P.; Galmiche, L.; Le Meins, J.-F.; Lafuma, F.; Flatt, R. J.; Schober, I. et al. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (10), 1197-1209 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.007>.
- (92) Ng, S.; Plank, J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research* **2012**, *42* (6), 847-854  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.005>.

- (93) Li, X.-K.; Zheng, D.-F.; Zheng, T.; Lin, X.-L.; Lou, H.-m.; Qiu, X.-q. Enhancement clay tolerance of PCE by lignin-based polyoxyethylene ether in montmorillonite-contained paste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, *49*, 168-175  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.024>.
- (94) Coatex. Arkema Group, Fiche de données de sécurité Etharyl HF. **2019**.
- (95) Abdel-Raouf, M. E.-S.; Abdul-Raheim, A.-R. M. Rosin: Chemistry, Derivatives, and Applications: a review. *BAOJ Chem* **2018**.
- (96) Lin, R.; Li, H.; Long, H.; Su, J.; Huang, W. Synthesis of rosin acid starch catalyzed by lipase. *BioMed research international* **2014**, *2014*, 647068-647076 <https://doi.org/10.1155/2014/647068>.
- (97) Oulanti, L. Synthèse d'un support solide adsorbant les contaminants de l'eau blanche. [Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivière]. **2012**, 162.
- (98) Kugler, S.; Ossowicz, P.; Malarczyk-Matusiak, K.; Wierzbicka, E. Advances in Rosin-Based Chemicals: The Latest Recipes, Applications and Future Trends. *Molecules* **2019**, *24* (9), 1-52  
<https://doi.org/10.3390/molecules24091651>.
- (99) Khalina, M.; Sanei, M.; Mobarakeh, H. S.; Mahdavian, A. R. Preparation of acrylic/silica nanocomposites latexes with potential application in pressure sensitive adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2015**, *58*, 21-27  
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.12.007>.
- (100) Karimi Shamsabadi, M.; Moghbeli, M. R. Cellulose nanocrystals (CNCs) reinforced acrylic pressure- sensitive adhesives (PSAs) prepared via miniemulsion polymerization. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2017**, *78*, 155-166  
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.06.024>.
- (101) Pakdel, A. S.; Gabriel, V.; Berry, R. M.; Frascini, C.; Cranston, E. D.; Dubé, M. A. A sequential design approach for in situ incorporation of cellulose nanocrystals in emulsion-based pressure sensitive adhesives. *Cellulose* **2020**, *27* (18), 10837-10853 <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03060-6>.
- (102) Hu, X.; Gil-Chavez, J.; Hadzi-Ristic, A.; Kreft, C.; Lim, C. R.; Zetzl, C.; Smirnova, I. Lignin from second-generation biorefinery for pressure-sensitive adhesive tapes. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2019**, 1-12 <https://doi.org/10.1007/s13399>.
- (103) Nacas, A. M.; Ito, N. M.; Sousa, R. R. D.; Spinacé, M. A.; Dos Santos, D. J. Effects of NCO: OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive. *The Journal of Adhesion* **2016**, *93* (1-2), 18-29  
<https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1177793>
- (104) Bonini, C.; D'Auria, M.; Emanuele, L.; Ferri, R.; Pucciariello, R.; Sabia, A. R. Polyurethanes and polyesters from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *98* (3), 1451-1456  
<https://doi.org/10.1002/app.22277>.
- (105) Pang, B.; Yang, S.; Fang, W.; Yuan, T.-Q.; Argyropoulos, D. S.; Sun, R.-C. Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. *Industrial Crops and Products* **2017**, *108*, 316-326 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.009>.
- (106) Huzyan, H. I.; Aziz, A. A.; Hussin, M. H. Ecofriendly Wood Adhesives from Date Palm Fronds Lignin for Plywood. *BioResources* **2021**, *16* (2), 4106-4125.
- (107) Kalami, S.; Arefmanesh, M.; Master, E.; Nejad, M. Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134* (30), 45124-45132  
<https://doi.org/10.1002/app.45124>.
- (108) Sanjiv Kasbe, P.; Kumar, N.; Manik, G. A molecular simulation analysis of influence of lignosulphonate addition on properties of modified 2-ethyl hexyl acrylate/methyl methacrylate/acrylic acid based pressure sensitive adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2017**, *78*, 45-54 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.06.014>.

- (109) Gendron, J.; Stambouli, I.; Bruel, C.; Boumghar, Y.; Montplaisir, D. Characterization of different types of lignin and their potential use in green adhesives. *Industrial Crops and Products* **2022**, *182*, 114893-114904 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114893>.
- (110) Bruker TopSpin Software 3.6.3. **2021**.
- (111) Goupy, J. *Plans d'expériences*; Ed. Techniques Ingénieur, **2006**.
- (112) Lei, Y.-F.; Wang, X.-L.; Liu, B.-W.; Ding, X.-M.; Chen, L.; Wang, Y.-Z. Fully Bio-Based Pressure-Sensitive Adhesives with High Adhesivity Derived from Epoxidized Soybean Oil and Rosin Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (35), 13261-13270 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03451>.
- (113) Hallberg, C.; O'Connor, D.; Rushton, M.; Pye, E. K.; Gjennestad, G.; Berlin, A.; Maclachlan, J. R. Continuous counter-current organosolv processing of lignocellulosic feedstocks. *International Publication Number WO 2008/144878 A1* **2008**.
- (114) Diop, A.; Jradi, K.; Daneault, C.; Montplaisir, D. Kraft Lignin Depolymerization in an Ionic Liquid without a Catalyst. *BioResources* **2015**, *10* (3), 4933-4946 <https://doi.org/10.15376/biores.10.3.4933-4946>.
- (115) Lepetit, A.; Drolet, R.; Tolnai, B.; Montplaisir, D.; Lucas, R.; Zerrouki, R. Microfibrillated cellulose with sizing for reinforcing composites with LDPE. *Cellulose* **2017**, *24* (10), 4303-4312 <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1429-0>.
- (116) JMP Pro 15. *SAS Institute Inc.* **2020**.
- (117) JMP Pro 15 - Statistics Index. *SAS Institute Inc.* **2020**.
- (118) Nasrollahzadeh, M.; Ganji, F.; Taghizadeh, S. M.; Vasheghani-Farahani, E. "D-optimal experimental design" analysis in preparing optimal polyisobutylene based pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2017**, *78*, 28-37 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.06.005>.
- (119) Darvishmotevalli, M.; Zarei, A.; Moradnia, M.; Noorisepehr, M.; Mohammadi, H. Optimization of saline wastewater treatment using electrochemical oxidation process: Prediction by RSM method. *MethodsX* **2019**, *6*, 1101-1113 <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.03.015>.
- (120) King, C.; Bzik, T.; Parker, P. Estimating pure-error from near replicates in design of experiments. *Journal of Quality Technology* **2021**, *54* (1), 1-24 <https://doi.org/10.1080/00224065.2021.1920347>.
- (121) Tanabe, K. Pareto's 80/20 rule and the Gaussian distribution. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2018**, *510*, 635-640 <https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.07.023>.
- (122) Domínguez-Robles, J.; Cárcamo-Martínez, Á.; Stewart, S. A.; Donnelly, R. F.; Larrañeta, E.; Borrega, M. Lignin for pharmaceutical and biomedical applications—Could this become a reality? *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2020**, *18*, 100320-100327 <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100320>.
- (123) Spiridon, I.; Poni, P.; Ghica, G. Biological and pharmaceutical applications of lignin and its derivatives: a mini-review. *Cellulose Chemistry and Technology* **2018**, *52* (7-8), 543-550.
- (124) Musilova, L.; Mracek, A.; Kovalcik, A.; Smolka, P.; Minarik, A.; Humpolicek, P.; Vicha, R.; Ponizil, P. Hyaluronan hydrogels modified by glycinated Kraft lignin: Morphology, swelling, viscoelastic properties and biocompatibility. *Carbohydr Polym* **2018**, *181*, 394-403 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.048>.
- (125) Chen, X.; Li, Z.; Zhang, L.; Wang, H.; Qiu, C.; Fan, X.; Sun, S. Preparation of a novel lignin-based film with high solid content and its physicochemical characteristics. *Industrial Crops and Products* **2021**, *164*, 113396-113402 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113396>.
- (126) Wang, S.; Liu, W.; Yang, D.; Qiu, X. Highly Resilient Lignin-Containing Polyurethane Foam. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *58* (1), 496-504 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05072>.

- (127) Aristri, M. A.; Lubis, M. A. R.; Yadav, S. M.; Antov, P.; Papadopoulos, A. N.; Pizzi, A.; Fatriasari, W.; Ismayati, M.; Iswanto, A. H. Recent Developments in Lignin- and Tannin-Based Non-Isocyanate Polyurethane Resins for Wood Adhesives—A Review. *Applied Sciences* **2021**, *11* (9), 4242-4271 <https://doi.org/10.3390/app11094242>.
- (128) Faris, A. H.; Rahim, A. A.; Mohamad Ibrahim, M. N.; Hussin, M. H.; Alkurdi, A. M.; Salehabadi, A. Investigation of oil palm based Kraft and auto-catalyzed organosolv lignin susceptibility as a green wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2017**, *74*, 115-122 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.01.006>.
- (129) Canadian Cancer Society, **2021**.
- (130) Stephanou, A.; Pizzi, A. Rapid-curing lignin-based exterior wood adhesives. Part II: Esters acceleration mechanism and application to panel products. **1993**, 501-506 <https://doi.org/10.1515/hfsg.1993.47.6.501>.
- (131) Gadhve, R. V.; S. Kasbe, P.; Mahanwar, P. A.; Gadekar, P. T. Synthesis and characterization of lignin-polyurethane based wood adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2019**, *95*, 102427-102433 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102427>.
- (132) Younesi-Kordkheili, H.; Pizzi, A.; Mohammadghasemipour, A. Improving the properties of ionic liquid-treated lignin-urea-formaldehyde resins by a small addition of isocyanate for wood adhesive. *The Journal of Adhesion* **2017**, *94* (5), 406-419 <https://doi.org/10.1080/00218464.2017.1282350>.
- (133) Mansouri, N. E. E.; Pizzi, A.; Salvado, J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103* (3), 1690-1699 <https://doi.org/10.1002/app.25098>.
- (134) Da Silva, L. F.; Öchsner, A.; Adams, R. D. *Handbook of adhesion technology*; Springer Science & Business Media, **2011**.
- (135) Creton, C. Pressure-sensitive adhesives: an introductory course. *MRS bulletin* **2003**, *28* (6), 434-439 <https://doi.org/10.1557/mrs2003.124>.
- (136) Bruel, C.; Mehdi, N. E.; Levasseur, C.; Boumghar, Y. An iron chloride-catalyzed ethanol/water Organosolv process for the production of high quality lignins, cellulose, and derivatives. *Canadian Chemical Engineering Conference, Montréal, October 24-27, 2021*.
- (137) Koumba-Yoya, G.; Stevanovic, T. Organosolv process for the extraction of highly pure lignin and products comprising the same. *US Patent 2019/0062359A1* **2019**.
- (138) Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. L. A. P. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory analytical procedure, (TP-510-42618)*. **2010**.
- (139) Crestini, C.; Argyropoulos, D. S. Structural Analysis of Wheat Straw Lignin by Quantitative 31P and 2D NMR Spectroscopy. The Occurrence of Ester Bonds and r-O-4 Substructures. *J Agric Food Chem* **1997**, *45*, 1212–1219 <https://doi.org/10.1021/jf960568k>.
- (140) Li, M.; Yoo, C. G.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J. 31P NMR Chemical Shifts of Solvents and Products Impurities in Biomass Pretreatments. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *6* (1), 1265-1270 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03602>.
- (141) *ASTM, D3121-94, Standard Test Method for Tack of Pressure Sensitive Adhesives by Rolling Ball, 1999*.
- (142) Le, D. M.; Nielsen, A. D.; Sørensen, H. R.; Meyer, A. S. Characterisation of Authentic Lignin Biorefinery Samples by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Determination of the Chemical Formula for Lignin. *BioEnergy Research* **2017**, *10* (4), 1025-1035 <https://doi.org/10.1007/s12155-017-9861-4>.
- (143) Sammons, R. J.; Harper, D. P.; Labbé, N.; Bozell, J. J.; Elder, T.; Rials, T. G. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. *BioResources* **2013**, *8* (2), 2752-2767.



- (144) Boeriu, C. G.; Bravo, D.; Gosselink, R. J. A.; van Dam, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products* **2004**, *20* (2), 205-218 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>.
- (145) Faix, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **1991**, *45* (1), 21-28 <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.s1.21>.
- (146) Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. J.; Miller, S. J. Lignin Structural Modifications Resulting from Ethanol Organosolv Treatment of Loblolly Pine. *Energy & Fuels* **2010**, *24* (1), 683-689 <https://doi.org/10.1021/ef900845t>.
- (147) Xu, F.; Sun, J.-X.; Sun, R.; Fowler, P.; Baird, M. S. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products* **2006**, *23* (2), 180-193 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.05.008>.
- (148) Latif, N. H. A.; Rahim, A. A.; Brosse, N.; Hussin, M. H. The structural characterization and antioxidant properties of oil palm fronds lignin incorporated with p-hydroxyacetophenone. *Int J Biol Macromol* **2019**, *130*, 947-957 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.032>.
- (149) El Hage, R.; Brosse, N.; Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. Effects of process severity on the chemical structure of Miscanthus ethanol organosolv lignin. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95* (6), 997-1003 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.012>.
- (150) Popova, Y. A.; Shestakov, S. L.; Kozhevnikov, A. Y.; Kosyakov, D. S.; Sypalov, S. A. Comparative Analysis of Lignins of Various Plant Forms by 31P NMR Spectroscopy. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* **2021**, *46* (7), 1337-1342 <https://doi.org/10.1134/s1068162020070122>.
- (151) Tejado, A.; Pena, C.; Labidi, J.; Echeverria, J.; Mondragon, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource technology* **2007**, *98* (8), 1655-1663 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>.
- (152) Ishimaru, K.; Hata, T.; Bronsveld, P.; Meier, D.; Imamura, Y. Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin. *Journal of materials science* **2007**, *42* (1), 122-129 <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1042-3>.
- (153) Rinaldi, R.; Woodward, R. T.; Ferrini, P.; Rivera, H. J. Lignin-first biorefining of lignocellulose: The impact of process severity on the uniformity of lignin oil composition. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**, *30*, 479-491 <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180231>.
- (154) Chen, J.; Liu, C.; Wu, S.; Liang, J.; Lei, M. Enhancing the quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of kraft black liquor lignin. *RSC Advances* **2016**, *6* (109), 107970-107976 <https://doi.org/10.1039/c6ra18923g>.
- (155) Kolářová, K.; Vosmanská, V.; Rimpelová, S.; Švorčík, V. Effect of plasma treatment on cellulose fiber. *Cellulose* **2013**, *20* (2), 953-961 <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9863-0>.
- (156) Gaiolas, C.; Belgacem, M. N.; Silva, L.; Thielemans, W.; Costa, A. P.; Nunes, M.; Silva, M. J. Green chemicals and process to graft cellulose fibers. *Journal of colloid and interface science* **2009**, *330* (2), 298-302 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.059>.
- (157) Sa'don, N. A.; Rahim, A. A.; Hussin, M. H. The effect of p-nitrophenol toward the structural characteristics and antioxidant activity of oil palm fronds (OPF) lignin polymers. *Int J Biol Macromol* **2017**, *98*, 701-708 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.137>.
- (158) Michelin, M.; Liebentritt, S.; Vicente, A. A.; Teixeira, J. A. Lignin from an integrated process consisting of liquid hot water and ethanol organosolv: Physicochemical and antioxidant properties. *Int J Biol Macromol* **2018**, *120*, 159-169 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.046>.
- (159) Fox, T. G.; Flory, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics* **1950**, *21* (6), 581-591 <https://doi.org/10.1063/1.1699711>.

- (160) Sun, Q.; Khunsupat, R.; Akato, K.; Tao, J.; Labbé, N.; Gallego, N. C.; Bozell, J. J.; Rials, T. G.; Tuskan, G. A.; Tschaplinski, T. J. et al. A study of poplar organosolv lignin after melt rheology treatment as carbon fiber precursors. *Green Chemistry* **2016**, *18* (18), 5015-5024 <https://doi.org/10.1039/c6gc00977h>.
- (161) Kroh, L. W. Caramelisation in food and beverages. *Food chemistry* **1994**, *51* (4), 373-379 [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)90188-0](https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)90188-0).
- (162) Jovanović, R.; Dubé, M. A. Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesives: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2004**, *44* (1), 1-51 <https://doi.org/10.1081/mc-120027933>.

## Annexes

### A1 Données de la caractérisation des lignines

#### A1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du $^{31}\text{P}$

**Tableau An1** : Données expérimentales de RMN  $^{31}\text{P}$  des lignines organosolv (OL) et Kraft (KL)

Essai	Standard interne : Cyclohexanol					Échantillon
Lignine	Masse introduite	Conc. massique finale	M. molaire	V. final solution	Conc. molaire finale	Masse de la lignine
	Mg	mg/mL	g/mol	mL	mmol/L	mg
<i>OL-A</i>	12,17	20,28	100,16	0,6	202,5093	26,59
<i>KL</i>	13,25	22,08	100,16	0,6	220,4806	28,10
<i>OL-B<sub>1</sub></i>	17,21	28,68	100,16	0,6	286,3751	29,27
<i>OL-B<sub>2</sub></i>	12,64	21,07	100,16	0,6	210,3301	28,90

**Tableau An2** : Résultats de la caractérisation des hydroxyles de la lignine Organosolv **OL-A** par RMN  $^{31}\text{P}$

OH	Intégration	Concentration (mmol/L)	Proportion (mmol/g de L)	Déplacements (ppm)
<i>OH aliphatiques totaux</i>	0,3085	62,4741	1,41	148,7-145,0
<i>OH phénoliques condensés et syringyles</i>	0,7001	141,7768	3,20	143,6-139,6
<i>OH phénoliques guaiacyles</i>	0,3223	65,2688	1,47	139,6-137,7
<i>OH phénoliques p-hydroxyphényles</i>	0,0611	12,3733	0,28	137,7-136,6
<i>OH phénoliques totaux</i>	1,0835	219,4188	4,95	143,6-136,6
<i>OH carboxyliques COOH</i>	0,1335	27,0350	0,61	135,6-132,6
<i>OH totaux</i>	1,5255	308,9280	6,97	---

**Tableau An3** : Résultats de la caractérisation des hydroxyles de la **lignine Kraft** par RMN  $^{31}\text{P}$

OH	Intégration	Concentration (mmol/L)	Proportion (mmol/g de L)	Déplacements (ppm)
<i>OH aliphatiques totaux</i>	0,6142	135,4192	2,89	148,7-145,0
<i>OH phénoliques condensés et syringyles</i>	0,2887	63,6527	1,36	143,6-139,6
<i>OH phénoliques guaiacyles</i>	0,3553	78,3367	1,67	139,6-137,7
<i>OH phénoliques p-hydroxyphényles</i>	0,0427	9,4145	0,20	137,7-136,6
<i>OH phénoliques totaux</i>	0,6867	151,4040	3,23	143,6-136,6
<i>OH carboxyliques COOH</i>	0,2474	54,5469	1,16	135,6-132,6
<i>OH totaux</i>	1,5483	341,3701	7,29	---

**Tableau An4** : Résultats de la caractérisation des hydroxyles de la lignine organosolv **OL-B<sub>1</sub>** par RMN <sup>31</sup>P

OH	Intégration	Concentration (mmol/L)	Proportion (mmol/g de L)	Déplacements (ppm)
<i>OH aliphatiques totaux</i>	0,2347	67,2122	1,38	148,7-145,0
<i>OH phénoliques condensés et syringyles</i>	0,3743	107,1902	2,20	143,6-139,6
<i>OH phénoliques guaiacyles</i>	0,1761	50,4307	1,03	139,6-137,7
<i>OH phénoliques p-hydroxyphényles</i>	0,0390	11,1686	0,23	137,7-136,6
<i>OH phénoliques totaux</i>	0,6103	174,7747	3,46 <sup>a</sup>	143,6-136,6
<i>OH carboxyliques COOH</i>	0,0563	16,1229	0,33	135,6-132,6
<i>OH totaux</i>	0,8804	252,1247	5,17	---

<sup>a</sup>À noter qu'il existe une différence mineure entre la proportion de OH phénoliques totaux de l'article et celle de ce tableau. Cela n'a aucun impact sur le raisonnement associé.

**Tableau An5** : Résultats de la caractérisation des hydroxyles de la lignine organosolv **OL-B<sub>2</sub>** par RMN <sup>31</sup>P

OH	Intégration	Concentration (mmol/L)	Proportion (mmol/g de L)	Déplacements (ppm)
<i>OH aliphatiques totaux</i>	0,4622	97,2146	2,02	148,7-145,0
<i>OH phénoliques condensés et syringyles</i>	0,7429	156,2543	3,24	143,6-139,6
<i>OH phénoliques guaiacyles</i>	0,2627	55,2537	1,15	139,6-137,7
<i>OH phénoliques p-hydroxyphényles</i>	0,0558	11,7364	0,24	137,7-136,6
<i>OH phénoliques totaux</i>	1,0614	223,2444	4,63	143,6-136,6
<i>OH carboxyliques COOH</i>	0,0988	20,7806	0,43	135,6-132,6
<i>OH totaux</i>	1,6224	341,2396	7,08	---

A1.2 Test de solubilité

*Tableau An6 : Données du test de solubilité des lignines dans divers solvants*

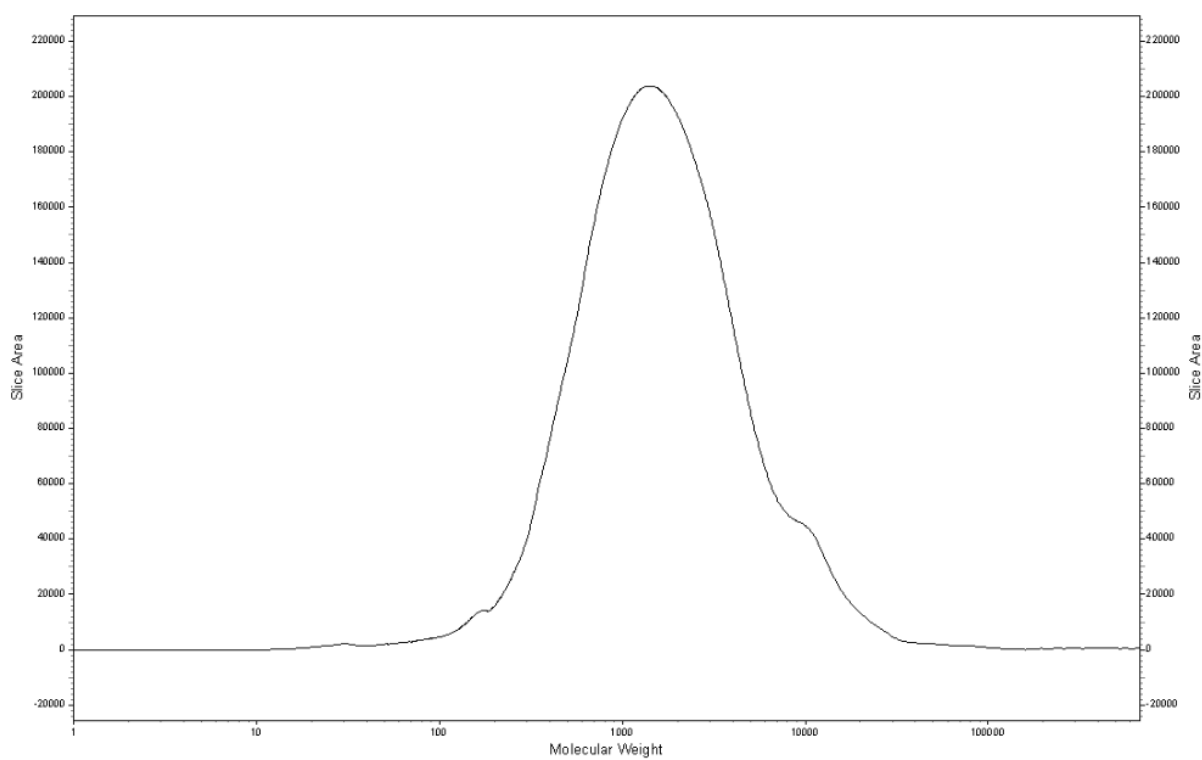
Solvant	Type de lignine	# Essai	Masse lignine (g)	Masse filtre (g)	Masse après séchage (g)	Lignine solubilisée (% m/m)
Eau	OL-A	1	0,5113	0,5488	1,0146	8,8989
		2	0,5067	0,5674	1,0434	6,0588
		3	0,5149	0,5605	1,0388	7,1082
		4	0,5135	0,5413	1,0028	10,1266
	KL	1	0,5060	1,0904	1,1147	95,1976
		2	0,5053	0,5904	0,6419	89,8080
		3	0,5033	0,5599	0,5920	93,6221
	OL-B <sub>1</sub>	1	0,5035	0,5324	1,0034	6,4548
		2	0,5104	0,5533	1,0263	7,3276
		3	0,5004	0,5828	1,0538	5,8753
	OL-B <sub>2</sub>	1	0,5011	0,5384	0,9710	13,6699
		2	0,5093	0,5649	1,0111	12,3896
3		0,5084	0,5481	0,9874	13,5917	
Méthanol	OL-A	1	0,5131	0,5353	0,5912	89,1054
		2	0,5002	0,5362	0,594	88,4446
		3	0,5004	0,5746	0,6164	91,6467
	KL	1	0,5031	0,5803	0,8406	48,2608
		2	0,5078	0,5403	0,8063	47,6172
		3	0,5069	0,5390	0,7886	50,7595
	OL-B <sub>1</sub>	1	0,5283	0,5358	0,5763	92,3339
		2	0,5088	0,5780	0,6051	94,6737
		3	0,5106	0,5570	0,5803	95,4367
	OL-B <sub>2</sub>	1	0,5140	0,5408	0,5587	96,5175
		2	0,5122	0,5507	0,5651	97,1886
		3	0,5178	0,5867	0,5913	99,1116
Pyridine	OL-A	1	0,5073	0,5361	0,5518	96,9052
		2	0,5024	0,5388	0,5499	97,7906
		3	0,5102	0,5802	0,5963	96,8444
	KL	1	0,5104	0,5523	0,8576	40,1842
		2	0,5033	0,5932	0,8747	44,0691
		3	0,5124	0,5458	0,8773	35,3044
	OL-B <sub>1</sub>	1	0,5050	0,5417	0,5504	98,2772
		2	0,5022	0,5786	0,5845	98,8252
		3	0,5057	0,5311	0,5362	98,9915
	OL-B <sub>2</sub>	1	0,5277	0,5915	0,6057	97,3091
		2	0,4993	0,5474	0,5641	96,6553
		3	0,5278	0,5534	0,5650	97,8022

### A1.3 Chromatographie par perméation gel (GPC)

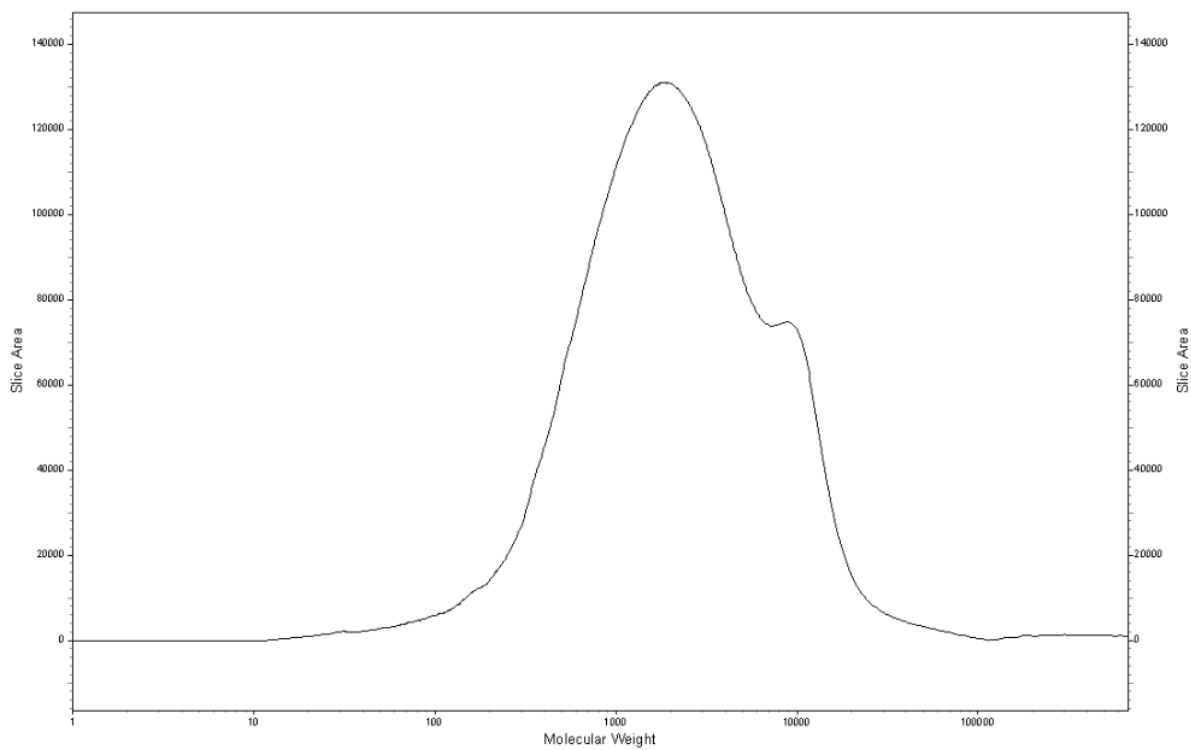
**Tableau An7** : Masse pesée de chaque lignine pour le test de GPC

Lignine	Masse pesée (mg)
<i>OL-A</i> <sup>a</sup>	25,0
<i>KL</i> <sup>a</sup>	6,3 <sup>b</sup>
<i>OL-B<sub>1</sub></i> <sup>a</sup>	28,5
<i>OL-B<sub>2</sub></i> <sup>a</sup>	26,1

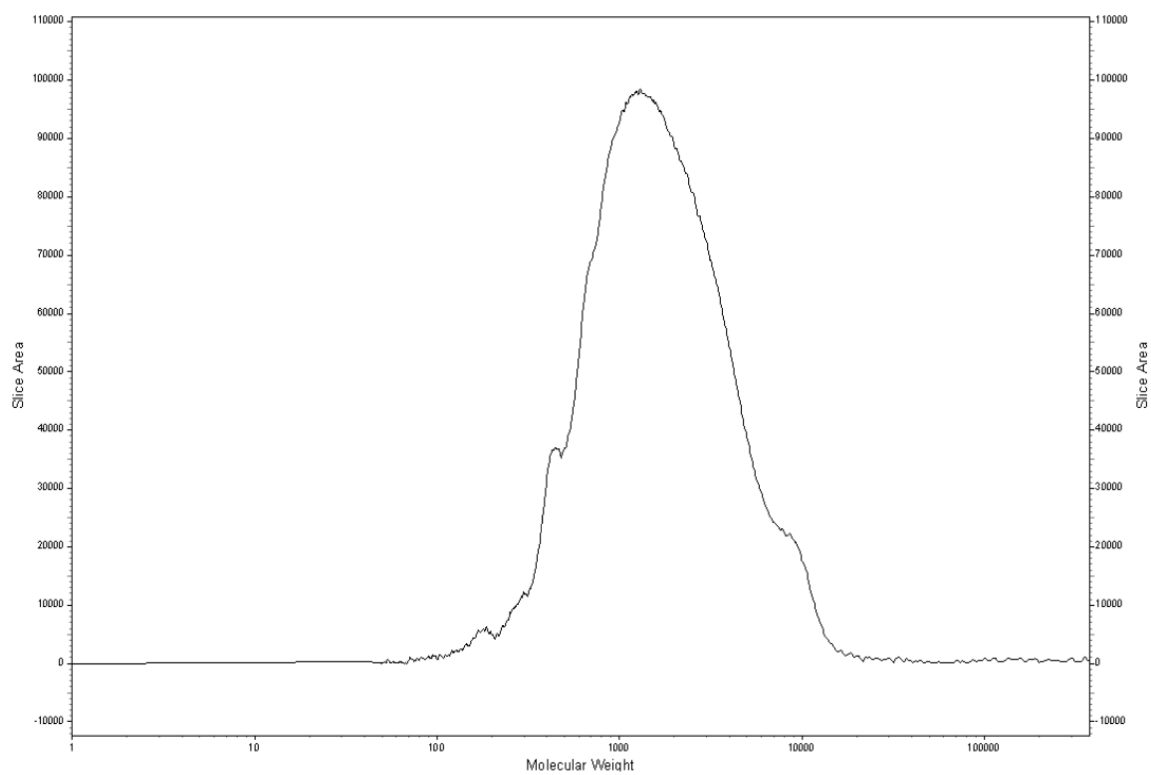
<sup>a</sup> Lignines acétylées, <sup>b</sup> Soluble dans 3 mL de THF



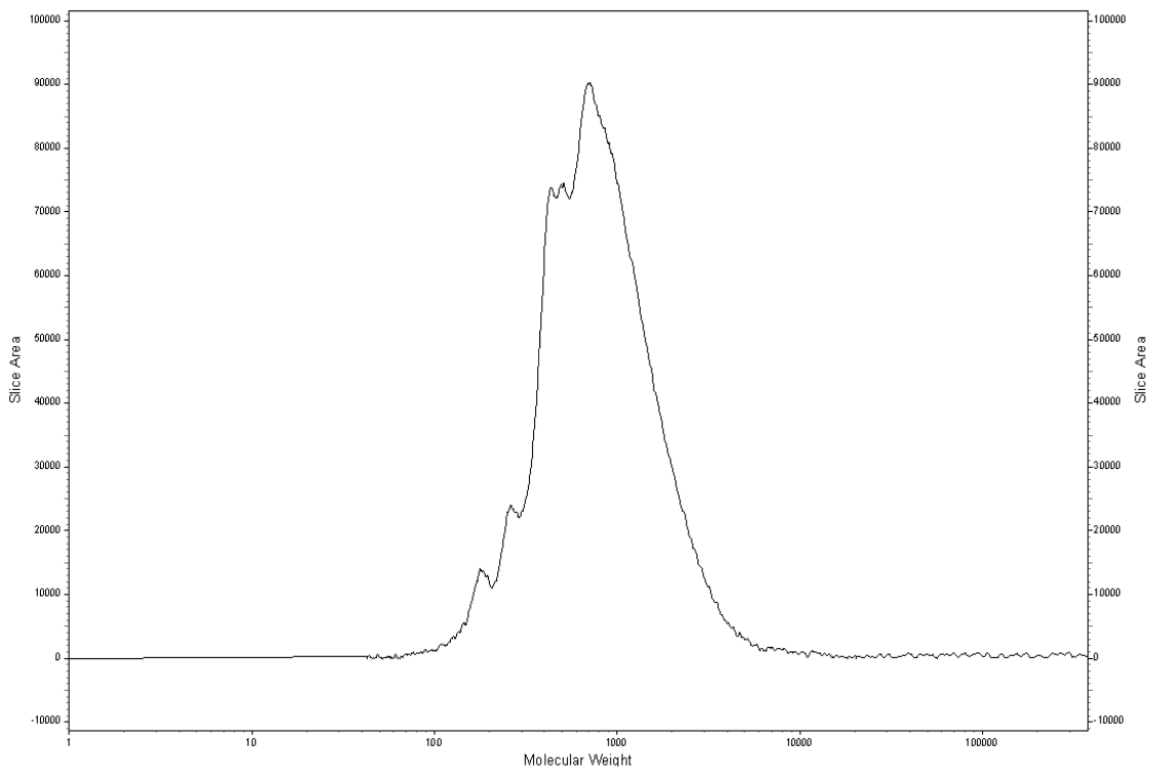
**Figure An1** : Spectre GPC de OL-A



*Figure An2 : Spectre GPC de KL*



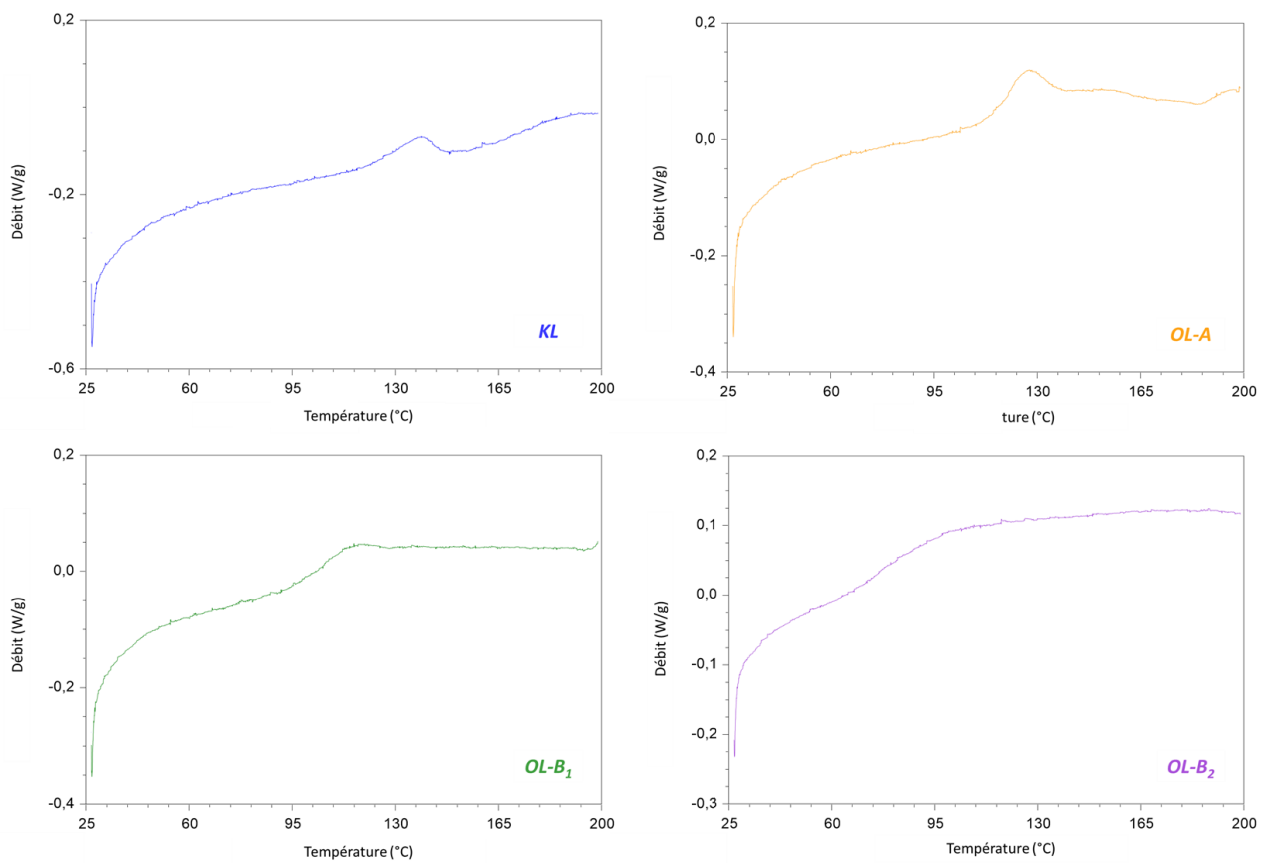
*Figure An3 : Spectre GPC de OL-B<sub>1</sub>*



*Figure An4 : Spectre GPC de OL-B<sub>2</sub>*



#### A1.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)



*Figure An5 : Spectres DSC des lignines*

## A2 Préparation des adhésifs

**Tableau An8** : Masses pesées de lignine OL-A, de PCE et d'eau pour la préparation des essais  
PSA 1 à 24

# Essai	Masse pesée OL-A (g)	Masse pesée PCE <sub>aq</sub> (g)	Masse pesée eau (g)	Masse totale initiale (g)
1	2,00	32,00	5,99	39,99
2	8,02	32,00	0,00	40,02
3	2,00	35,01	3,02	40,03
4	8,00	32,01	0,00	40,01
5	2,00	38,00	0,00	40,00
6	2,02	38,04	0,00	40,06
7	7,99	32,08	0,00	40,07
8	5,00	32,02	3,01	40,03
9	4,00	34,30	1,98	40,28
10	8,00	32,05	0,00	40,05
11	2,02	38,06	0,00	40,08
12	5,00	32,03	2,99	40,02
13	5,02	35,01	0,00	40,03
14	5,01	35,01	0,00	40,02
15	2,01	38,02	0,00	40,03
16	2,01	32,01	6,19	40,21
17	2,00	32,02	6,00	40,02
18	2,00	32,00	6,00	40,00
19	8,00	32,01	0,00	40,01
20	2,00	35,00	3,00	40,00
21	2,01	32,00	6,03	40,04
22	2,00	38,00	0,00	40,00
23	5,02	32,07	3,02	40,11
24	2,00	38,09	0,00	40,09

**Tableau An9** : Quantités finales en eau, en lignine OL-A et en PCE des essais de PSA #1 à #24

# Essai	Quantité finale en eau (% m/m)	Quantité finale en lignine (% m/m)	Quantité en PCE (% m/m)	Masse totale finale (g)
1	60,23	5,37	34,40	37,21
2	35,66	24,78	39,56	32,36
3	53,97	5,75	40,28	34,77
4	38,97	23,47	37,56	34,09
5	48,66	5,97	45,37	33,50
6	19,98	9,38	70,64	21,54
7	6,08	36,04	57,88	22,17
8	51,52	13,61	34,87	36,73
9	46,45	12,09	41,46	33,09
10	44,96	21,15	33,89	37,83
11	47,90	6,10	45,99	33,10
12	29,54	19,78	50,68	25,28
13	42,30	15,23	42,47	32,97
14	50,29	13,10	36,61	38,25
15	54,35	5,33	40,32	37,72
16	54,01	6,24	39,75	32,21
17	24,33	10,22	65,45	19,57
18	24,18	10,25	65,57	19,52
19	6,16	36,08	57,75	22,17
20	45,30	6,84	47,86	29,25
21	54,19	6,22	39,59	32,33
22	48,16	6,03	45,81	33,18
23	48,01	14,62	37,37	34,33
24	26,34	8,55	65,11	23,40

**Tableau An10** : Masses pesées en lignine, en PCE, en eau et en résines (si applicable) pour la préparation des essais #25 à 41

# Essai	Masse pesée lignine (g)	Masse pesée PCE (g)	Masse pesée eau (g)	Masse pesée résines (g)	Masse totale initiale (g)
25 <sup>a</sup>	2,02	32,17	6,02	0,00	40,21
26 <sup>a</sup>	2,24	35,86	1,95	0,00	40,05
27 <sup>a</sup>	2,25	35,85	1,95	0,00	40,05
28 <sup>a</sup>	2,02	33,26	4,73	0,00	40,01
29 <sup>a</sup>	2,01	33,26	4,74	0,00	40,01
30 <sup>a</sup>	2,03	33,21	4,74	0,00	39,98
31 <sup>a</sup>	2,01	33,24	4,76	0,00	40,01
32 <sup>a</sup>	3,83	33,27	2,96	0,00	40,06
33 <sup>a</sup>	3,83	33,22	2,92	0,00	39,97
34 <sup>a</sup>	2,46	32,07	5,49	0,00	40,02
35 <sup>a</sup>	2,45	32,07	5,47	0,00	39,99
36 <sup>b</sup>	2,03	33,77	4,22	0,00	40,02
37 <sup>c</sup>	2,03	33,77	4,22	0,00	40,02
38	2,01	30,38	4,19	3,37	39,95
39 <sup>d</sup>	2,00	33,78	4,24	0,00	40,02
40	0,00	33,76	4,24	0,00	38,00
41	0,00	40,03	0,00	0,00	40,03

<sup>a</sup>OL-A, <sup>b</sup>OL-B<sub>1</sub>, <sup>c</sup>OL-B<sub>2</sub>, <sup>d</sup>KL

**Tableau An11** : Résultats de masses finales et de pourcentages finaux des composantes des essais R1 à R7

# Essai	Masse totale finale (g)	Masse perdue (g)	% (m/m) PCE	% (m/m) Résine	% (m/m) eau
R1	17,65	2,38	27	45	27
R2	10,07	9,95	72	20	8
R3	15,18	4,79	27	66	8
R4	17,42	2,55	28	46	26
R5	15,89	4,17	46	13	41
R6 <sup>a</sup>	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
R7	16,70	3,36	43	12	44

<sup>a</sup>Non nécessaire, car le temps de chauffage et la température du four sont faibles et ne donnent pas des résultats satisfaisants comme pour l'essai R5. Voir l'essai R5 comparativement à l'essai R2.

**Tableau An12** : Proportion finale de chaque composante du mélange adhésif et masses des pertes au chauffage à 130°C pendant 60 minutes pour trois essais

# Essai et type lignine	Masse totale initiale (g)	Masse totale finale (g)	Masses pertes (g)	% en eau (% m/m)	% lignine (% m/m)	% PCE (% m/m)	% Résine (% m/m)
31 – OL-A	40,01	32,75	7,26	52,25	6,14	41,61	0,00
38 – PCE/RES/OL-A	39,95	34,17	5,78	48,69	5,88	35,56	9,86
R7 RES/PCE	39,95	36,10	3,85	48,80	0,00	40,14	11,05

**Tableau An13** : Données et résultats de la mesure de l'épaisseur de la colle commerciale sur le Post-it

Répétitions	Épaisseur (mm)	
	Papier paquet Post-it	Papier paquet Post-it avec colle
1	2,31	2,46
2	2,28	2,45
3	2,24	2,48
4	2,22	2,53
5	2,17	2,47
6	2,25	2,42
7	2,27	2,39
8	2,20	2,54
9	2,29	2,60
10	2,26	2,41
11	2,13	2,49
12	2,25	2,53
13	2,18	2,61
14	2,27	2,49
15	2,14	2,41
16	2,21	2,53
17	2,17	2,61
18	2,26	2,55
19	2,23	2,41
20	2,17	2,55
<b>Moyenne</b>	2,23	2,50
<b>Écart-type</b>	0,05	0,07
<b>Pour une feuille</b>	0,1113	0,1248
<b>Épaisseur colle</b>	<b>0,0136</b>	<b>14 ± 4 microns</b>

### A3 Caractérisation des adhésifs

#### A3.1 Données du test de la distance parcourue par la bille

**Tableau An14** : Données du test de tack pour la note adhésive commerciale

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	33,10	45,50	31,00	43,80
2	42,90	>30	42,40	>30
3	34,00	37,80	30,20	31,00
4	37,30	35,00	31,00	46,00
5	18,30	18,00	18,90	21,90
6	22,80	32,50	15,50	23,50
7	27,50	27,60	38,00	23,50
Moyenne	30,84	32,73	29,57	31,62
Écart-type	8,52	9,35	9,59	10,79
Moyenne globale	31,19			
Écart-type global	9,04			

**Tableau An15** : Données du test de tack pour l'essai #1

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	>30	>30	>30	>30
2	>30	>30	>30	>30
3	>30	>30	>30	>30
4	>30	>30	>30	>30
5	>30	>30	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			

**Tableau An16** : Données du test de tack pour l'essai #2

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	2,00	2,00	2,10	1,90
2	1,70	1,70	1,70	1,60
3	2,30	2,10	1,70	1,70
4	2,10	2,10	1,50	1,60
5	2,30	2,30	2,40	2,40
Moyenne	2,08	2,04	1,88	1,84
Écart-type	0,25	0,22	0,36	0,34
Moyenne globale	1,96			
Écart-type global	0,29			

**Tableau An17 : Données du test de tack pour l'essai #3**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	20,70	19,70	13,90	16,40
2	15,30	15,40	13,00	16,00
3	22,50	25,30	22,60	22,10
4	19,60	20,60	22,90	22,80
5	26,70	25,80	13,50	15,00
6	14,10	13,00	14,80	14,70
Moyenne	19,82	19,97	16,78	17,83
Écart-type	4,66	5,14	4,66	3,64
Moyenne globale	18,60			
Écart-type global	4,47			

**Tableau An18 : Données du test de tack pour l'essai #5**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	17,00	16,30	17,40	15,50
2	15,50	15,80	15,00	14,00
3	15,40	17,90	11,00	10,50
4	13,00	12,90	10,40	11,00
5	16,10	17,00	11,20	14,00
Moyenne	15,40	15,98	13,00	13,00
Écart-type	1,48	1,89	3,06	2,15
Moyenne globale	14,35			
Écart-type global	2,47			

**Tableau An19 : Données du test de tack pour l'essai #6**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	2,40	2,50	2,30	2,30
2	2,10	2,30	2,10	2,20
3	2,10	2,40	1,70	1,70
4	2,30	2,40	1,70	2,00
5	2,20	2,40	2,00	2,00
Moyenne	2,22	2,40	1,96	2,04
Écart-type	0,13	0,07	0,26	0,23
Moyenne globale	2,16			
Écart-type global	0,25			

**Tableau An20 : Données du test de tack pour l'essai #7**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	4,50	4,70	5,00	5,30
2	4,50	4,70	4,70	7,10
3	5,40	5,70	5,30	9,50
4	4,00	4,00	5,10	5,00
5	9,50	9,50	6,80	7,5
6	5,40	10,00	5,50	9,00
Moyenne	5,55	6,43	5,40	7,18
Écart-type	2,01	2,63	0,74	2,06
Moyenne globale	6,14			
Écart-type global	1,97			

**Tableau An21 : Données du test de tack pour l'essai #8**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	5,40	5,90	5,30	8,20
2	5,00	5,70	5,70	6,60
3	10,70	14,20	8,10	8,00
4	10,30	9,50	5,20	5,40
5	14,00	10,70	7,50	8,40
6	9,40	8,00	6,00	6,00
Moyenne	9,13	9,00	6,30	7,10
Écart-type	3,42	3,21	1,21	1,27
Moyenne globale	7,88			
Écart-type global	2,65			

**Tableau An22 : Données du test de tack pour l'essai #9**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	8,00	8,30	7,60	8,20
2	11,50	7,50	7,00	7,00
3	10,50	7,00	6,00	6,20
4	7,40	7,00	4,00	4,50
5	7,20	8,00	6,90	7,00
Moyenne	8,92	7,56	6,30	6,58
Écart-type	1,95	0,59	1,41	1,36
Moyenne globale	7,34			
Écart-type global	1,67			



**Tableau An23 : Données du test de tack pour l'essai #11**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	17,70	17,80	13,40	13,10
2	15,00	15,60	12,10	13,30
3	17,50	18,00	13,40	13,00
4	14,90	14,50	13,00	13,90
5	14,00	15,00	16,80	16,50
Moyenne	15,82	16,18	13,74	13,96
Écart-type	1,67	1,62	1,79	1,46
Moyenne globale	14,93			
Écart-type global	1,87			

**Tableau An24 : Données du test de tack pour l'essai #12**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	1,50	1,60	0,70	0,80
2	1,20	1,30	1,00	1,00
3	1,40	1,50	1,20	1,90
4	0,90	1,80	0,90	1,40
5	2,30	3,00	1,60	2,00
6	1,50	1,50	1,90	1,90
Moyenne	1,47	1,78	1,22	1,50
Écart-type	0,47	0,62	0,45	0,51
Moyenne globale	1,49			
Écart-type global	0,52			

**Tableau An25 : Données du test de tack pour l'essai #13**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	7,30	6,30	4,30	5,00
2	7,00	7,40	4,00	3,00
3	5,70	5,90	5,60	5,00
4	10,50	10,80	7,00	7,60
5	9,60	10,00	6,00	5,80
Moyenne	8,02	8,08	5,38	5,28
Écart-type	1,97	2,21	1,24	1,66
Moyenne globale	6,69			
Écart-type global	2,17			

**Tableau An26 : Données du test de tack pour l'essai #14**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	10,70	10,00	8,00	8,90
2	5,00	5,50	5,00	5,20
3	14,50	13,60	5,70	5,40
4	9,10	9,90	5,50	5,00
5	11,70	9,60	6,20	6,40
Moyenne	10,20	9,72	6,08	6,18
Écart-type	3,51	2,87	1,16	1,61
Moyenne globale	8,05			
Écart-type global	3,01			

**Tableau An27 : Données du test de tack pour l'essai #15**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	21,00	18,50	17,00	17,30
2	18,70	21,10	14,00	13,50
3	16,20	16,70	14,50	14,60
4	19,00	19,20	14,00	13,90
5	19,70	20,10	15,80	14,20
Moyenne	18,92	19,12	15,06	14,70
Écart-type	1,76	1,67	1,31	1,51
Moyenne globale	16,95			
Écart-type global	2,57			

**Tableau An28 : Données du test de tack pour l'essai #16**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	17,70	18,90	16,40	16,60
2	14,00	14,00	15,90	16,30
3	24,40	25,50	22,00	21,40
4	23,40	23,50	24,50	25,70
5	12,00	12,00	11,50	13,00
Moyenne	16,10	15,70	14,50	13,00
Écart-type	17,93	18,27	17,47	17,67
Moyenne globale	17,83			
Écart-type global	4,73			

**Tableau An29 : Données du test de tack pour l'essai #17**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	3,60	3,70	2,10	2,20
2	3,00	4,20	2,00	2,00
3	2,30	2,50	2,20	2,40
4	3,10	3,10	2,90	2,80
5	2,60	3,10	2,00	2,20
Moyenne	2,92	3,32	2,24	2,32
Écart-type	0,50	0,65	0,38	0,30
Moyenne globale	2,70			
Écart-type global	0,63			

**Tableau An30 : Données du test de tack pour l'essai #18**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	4,50	4,00	2,70	2,50
2	3,10	3,10	2,10	2,30
3	3,00	2,70	2,00	2,70
4	2,80	3,40	2,00	2,10
5	2,50	2,70	2,00	2,20
Moyenne	3,18	3,18	2,16	2,36
Écart-type	0,77	0,54	0,30	0,24
Moyenne globale	2,72			
Écart-type global	0,67			

**Tableau An31 : Données du test de tack pour l'essai #19**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	4,00	4,20	3,00	3,20
2	12,00	11,00	10,00	10,00
3	2,50	2,70	3,60	4,00
4	7,40	9,50	7,30	7,60
5	4,70	5,00	3,20	3,50
6	3,20	3,00	3,00	3,30
Moyenne	5,63	5,90	5,02	5,27
Écart-type	3,55	3,50	2,95	2,85
Moyenne globale	5,45			
Écart-type global	3,03			

**Tableau An32 : Données du test de tack pour l'essai #20**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	18,00	18,40	12,50	13,20
2	13,50	14,40	13,40	13,00
3	16,70	16,90	13,00	14,00
4	15,00	15,20	13,10	14,00
5	13,50	14,00	13,20	11,50
Moyenne	15,34	15,78	13,04	13,14
Écart-type	1,99	1,84	0,34	1,02
Moyenne globale	14,33			
Écart-type global	1,85			

**Tableau An33 : Données du test de tack pour l'essai #21**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	24,30	22,80	19,40	19,60
2	18,20	19,10	19,10	19,10
3	23,20	25,40	25,30	24,20
4	22,40	21,60	22,10	20,40
5	23,50	23,30	21,50	22,20
Moyenne	22,32	22,44	21,48	21,10
Écart-type	2,40	2,32	2,50	2,10
Moyenne globale	21,84			
Écart-type global	2,22			

**Tableau An34 : Données du test de tack pour l'essai #22**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	17,60	19,50	12,90	14,50
2	14,60	15,30	12,40	13,50
3	20,00	19,10	17,50	19,50
4	18,10	18,30	14,90	13,00
5	15,20	14,40	16,50	17,90
Moyenne	17,10	17,32	14,84	15,68
Écart-type	2,21	2,32	2,21	2,87
Moyenne globale	16,24			
Écart-type global	2,45			

**Tableau An35 : Données du test de tack pour l'essai #23**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	4,20	6,70	4,70	5,30
2	4,30	4,50	4,90	5,50
3	5,40	5,90	3,90	5,70
4	5,40	4,80	5,50	5,40
5	5,90	5,30	6,00	6,20
Moyenne	5,04	5,44	5,00	5,62
Écart-type	0,75	0,88	0,80	0,36
Moyenne globale	5,28			
Écart-type global	0,72			

**Tableau An36 : Données du test de tack pour l'essai #24**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	3,70	3,60	4,10	4,10
2	2,90	3,10	3,80	3,70
3	4,20	4,90	3,00	3,40
4	5,00	4,10	3,70	3,90
5	4,00	4,50	4,50	4,90
Moyenne	3,96	4,04	3,82	4,00
Écart-type	0,76	0,71	0,55	0,57
Moyenne globale	3,96			
Écart-type global	0,61			

**Tableau An37 : Données du test de tack pour l'essai #25**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	>30	>30	27,80	26,50
2	>30	30,00	24,00	25,50
3	>30	>30	>30	>30
4	>30	29,50	26,40	24,20
5	>30	>30	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			

**Tableau An38 : Données du test de tack pour l'essai #26**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	28,80	29,50	24,50	25,70
2	24,30	25,90	24,30	23,10
3	25,80	27,70	21,50	24,10
4	25,20	25,60	22,20	22,40
5	29,90	30,00	30,00	29,80
Moyenne	26,80	27,74	24,50	25,02
Écart-type	2,42	2,01	3,34	2,95
Moyenne globale	26,02			
Écart-type global	2,84			

**Tableau An39 : Données du test de tack pour l'essai #27**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	29,90	>30	23,70	24,00
2	28,30	26,20	23,20	25,00
3	26,90	28,00	25,60	24,70
4	25,40	24,70	24,60	26,40
5	>30	30,00	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			

**Tableau An40 : Données du test de tack pour l'essai #28**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	>30	>30	>30	>30
2	>30	>30	>30	>30
3	>30	>30	>30	>30
4	29,90	>30	>30	>30
5	>30	30,00	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			

**Tableau An41 : Données du test de tack pour l'essai #29**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	>30	>30	>30	>30
2	>30	>30	>30	>30
3	29,70	29,00	26,90	29,90
4	27,20	27,50	25,10	26,20
5	>30	>30	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			

**Tableau An42 : Données du test de tack pour l'essai #30**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	20,60	19,30	14,30	15,50
2	18,00	17,20	13,20	13,00
3	25,10	23,50	18,50	18,70
4	21,10	20,30	14,30	13,50
5	24,50	24,50	25,10	27,00
Moyenne	21,86	20,96	17,08	17,54
Écart-type	2,94	3,01	4,92	5,74
Moyenne globale	19,36			
Écart-type global	4,51			

**Tableau An43 : Données du test de tack pour l'essai #31**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	20,20	21,50	16,00	19,50
2	18,30	16,70	13,50	15,00
3	21,70	21,90	22,00	21,50
4	21,30	20,40	19,50	20,60
5	14,00	15,10	12,30	12,20
Moyenne	19,10	19,12	16,66	17,76
Écart-type	3,14	3,04	4,06	3,99
Moyenne globale	18,16			
Écart-type global	3,46			

**Tableau An44 : Données du test de tack pour l'essai #32**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	18,00	16,00	11,90	10,50
2	13,80	13,90	11,60	10,40
3	24,50	23,90	19,10	13,80
4	21,00	19,40	13,00	12,50
5	17,80	17,10	15,30	18,00
Moyenne	19,02	18,06	14,18	13,04
Écart-type	3,99	3,82	3,11	3,12
Moyenne globale	16,08			
Écart-type global	4,15			

**Tableau An45 : Données du test de tack pour l'essai #33**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	19,60	19,20	15,50	14,10
2	14,20	14,60	11,20	10,90
3	12,00	12,10	12,10	11,60
4	11,00	10,50	10,50	11,00
5	17,40	16,50	12,10	15,00
Moyenne	14,84	14,58	12,28	12,52
Écart-type	3,62	3,46	1,92	1,90
Moyenne globale	13,56			
Écart-type global	2,87			

**Tableau An46 : Données du test de tack pour l'essai #34**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	>30	>30	>30	>30
2	>30	>30	>30	>30
3	30,00	30,00	>30	>30
4	29,80	>30	>30	>30
5	>30	>30	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			



**Tableau An47 : Données du test de tack pour l'essai #35**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	>30	>30	>30	>30
2	>30	>30	>30	>30
3	>30	>30	>30	>30
4	>30	>30	>30	>30
5	>30	>30	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			

**Tableau An48 : Données du test de tack pour l'essai #36 (OL-B<sub>1</sub>)**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	26,00	22,80	17,00	18,00
2	23,00	23,10	15,40	16,00
3	26,00	27,50	23,90	24,00
4	22,20	22,40	18,50	19,40
5	18,60	19,40	19,90	21,50
Moyenne	23,16	23,04	18,94	19,78
Écart-type	3,08	2,90	3,24	3,10
Moyenne globale	21,23			
Écart-type global	3,43			

**Tableau An49 : Données du test de tack pour l'essai #37 (OL-B<sub>2</sub>)**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	26,00	27,00	26,40	28,80
2	26,00	23,20	21,00	21,10
3	29,00	27,60	23,50	24,00
4	26,20	22,30	20,00	20,50
5	30,00	29,80	29,90	27,60
Moyenne	27,44	25,98	24,16	24,40
Écart-type	1,92	3,14	4,05	3,74
Moyenne globale	25,50			
Écart-type global	3,33			

**Tableau An50 : Données du test de tack pour l'essai #38**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	11,30	11,50	9,30	9,50
2	10,40	11,10	8,00	9,10
3	19,00	19,40	15,30	15,40
4	11,10	13,00	12,90	15,90
5	16,60	19,40	17,50	19,00
6	19,30	18,00	13,40	15,00
Moyenne	14,62	15,40	12,73	13,98
Écart-type	4,15	3,96	3,58	3,89
Moyenne globale	14,18			
Écart-type global	3,77			

**Tableau An51 : Données du test de tack pour l'essai #39 (KL)**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	23,10	20,20	21,30	20,70
2	22,10	21,80	18,10	19,50
3	20,90	22,50	17,00	18,90
4	25,00	25,50	20,90	25,50
5	21,00	26,00	22,30	23,20
Moyenne	22,42	23,20	19,92	21,56
Écart-type	1,70	2,48	2,26	2,75
Moyenne globale	21,78			
Écart-type global	2,48			

**Tableau An52 : Données du test de tack pour l'essai #40 (PCE/H<sub>2</sub>O)**

Mesure (cm ± 0,05)				
Répétition	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	>30	>30	>30	>30
2	>30	>30	>30	>30
3	>30	>30	>30	>30
4	>30	>30	>30	>30
5	>30	>30	>30	>30
Moyenne	n/a	n/a	n/a	n/a
Écart-type	n/a	n/a	n/a	n/a
Moyenne globale	n/a			
Écart-type global	n/a			

**Tableau An53 : Données du test de tack pour l'essai #41 (PCE)**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	21,20	26,00	21,40	24,40
2	26,60	23,00	21,20	24,30
3	24,50	27,30	26,10	26,30
4	24,70	25,40	23,00	24,30
5	24,00	25,00	26,10	25,90
Moyenne	24,20	25,34	23,56	25,04
Écart-type	1,95	1,57	2,42	0,98
Moyenne globale	24,54			
Écart-type global	1,81			

**Tableau An54 : Données du test de tack pour l'essai #R7**

Répétition	Mesure (cm ± 0,05)			
	Sens 1 première	Sens 1 seconde	Sens 2 première	Sens 2 seconde
1	25,00	26,30	25,10	26,30
2	22,40	23,20	21,30	21,00
3	24,90	24,60	21,50	22,00
4	21,00	21,50	20,20	20,50
5	23,90	23,00	21,00	22,30
Moyenne	23,44	23,72	21,82	22,42
Écart-type	1,72	1,81	1,90	2,29
Moyenne globale	22,85			
Écart-type global	1,95			

### A3.2 Données du test de pertes au décollage

**Tableau An55 : Données du test de pertes au décollage pour la note adhésive commerciale**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5295	4,5303	0,1349	0,1344	0,0005	0,0008
2	4,5967	4,5969	0,1361	0,1359	0,0002	0,0002
3	4,6134	4,6138	0,1386	0,1383	0,0003	0,0004
4	4,6342	4,6361	0,1376	0,1358	0,0018	0,0019
5	4,6344	4,6349	0,1246	0,1241	0,0005	0,0005
Moyenne	---	---	---	---	0,0007	0,0008
Écart-type	---	---	---	---	0,0007	0,0007

**Tableau An56 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #1**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6165	4,6194	0,1151	0,1126	0,0025	0,0029
2	4,6050	4,6066	0,1107	0,1090	0,0017	0,0016
3	4,5968	4,5978	0,1152	0,1144	0,0008	0,0010
4	4,6033	4,6048	0,1210	0,1195	0,0015	0,0015
5	4,6098	4,6112	0,1170	0,1155	0,0015	0,0014
Moyenne	---	---	---	---	0,0016	0,0017
Écart-type	---	---	---	---	0,0006	0,0007

**Tableau An57 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #2**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5891	4,6891	0,3190	0,2198	0,0992	0,1000
2	4,5930	4,6673	0,2726	0,1973	0,0753	0,0743
3	4,6298	4,7168	0,3105	0,2232	0,0873	0,0870
4	4,6253	4,6751	0,2219	0,1712	0,0507	0,0498
5	4,6137	4,6653	0,2164	0,1648	0,0516	0,0516
Moyenne	---	---	---	---	0,0728	0,0725
Écart-type	---	---	---	---	0,0215	0,0219

**Tableau An58 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #3**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6437	4,6514	0,1090	0,1016	0,0074	0,0077
2	4,5849	4,5921	0,1128	0,1058	0,0070	0,0072
3	4,6216	4,6319	0,1246	0,1144	0,0102	0,0103
4	4,6209	4,6251	0,1145	0,1105	0,0040	0,0042
5	4,5986	4,6052	0,1111	0,1045	0,0066	0,0066
Moyenne	---	---	---	---	0,0070	0,0072
Écart-type	---	---	---	---	0,0022	0,0022

**Tableau An59 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #5**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6201	4,6314	0,1301	0,1183	0,0118	0,0113
2	4,6225	4,6283	0,1278	0,1220	0,0058	0,0058
3	4,6166	4,6196	0,1227	0,1197	0,0030	0,0030
4	4,6218	4,6305	0,1273	0,1184	0,0089	0,0087
5	4,6451	4,6568	0,1284	0,1164	0,0120	0,0117
Moyenne	---	---	---	---	0,0083	0,0081
Écart-type	---	---	---	---	0,0039	0,0037

**Tableau An60 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #6**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6356	4,6714	0,1660	0,1302	0,0358	0,0358
2	4,6351	4,6798	0,1730	0,1278	0,0452	0,0447
3	4,5999	4,6417	0,1686	0,1267	0,0419	0,0418
4	4,6231	4,6626	0,1864	0,1473	0,0391	0,0395
5	4,6172	4,6777	0,2038	0,1433	0,0605	0,0605
Moyenne	---	---	---	---	0,0445	0,0445
Écart-type	---	---	---	---	0,0096	0,0095

**Tableau An61 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #7**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6262	4,6713	0,1270	0,0796	0,0474	0,0451
2	4,6066	4,6554	0,1158	0,0670	0,0488	0,0488
3	4,6252	4,6720	0,1323	0,0850	0,0473	0,0468
4	4,6285	4,6759	0,1329	0,0848	0,0481	0,0474
5	4,6440	4,6921	0,1190	0,0699	0,0491	0,0481
Moyenne	---	---	---	---	0,0481	0,0472
Écart-type	---	---	---	---	0,0008	0,0014

**Tableau An62 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #8**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6039	4,6118	0,1238	0,1158	0,0080	0,0079
2	4,6421	4,6524	0,1269	0,1167	0,0102	0,0103
3	4,6129	4,6253	0,1346	0,1221	0,0125	0,0124
4	4,6148	4,6208	0,1242	0,1184	0,0058	0,0060
5	4,5918	4,5959	0,1155	0,1115	0,0040	0,0041
Moyenne	---	---	---	---	0,0081	0,0081
Écart-type	---	---	---	---	0,0034	0,0033

**Tableau An63 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #9**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6096	4,6193	0,1205	0,1112	0,0093	0,0097
2	4,6186	4,6310	0,1298	0,1175	0,0123	0,0124
3	4,6175	4,6333	0,1259	0,1098	0,0161	0,0158
4	4,6150	4,6295	0,1286	0,1140	0,0146	0,0145
5	4,6220	4,6341	0,1194	0,1064	0,0130	0,0121
Moyenne	---	---	---	---	0,0131	0,0129
Écart-type	---	---	---	---	0,0026	0,0024

**Tableau An64 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #11**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6225	4,6390	0,1263	0,1096	0,0167	0,0165
2	4,5872	4,6037	0,1354	0,1192	0,0162	0,0165
3	4,6239	4,6375	0,1383	0,1234	0,0149	0,0136
4	4,6069	4,6226	0,1340	0,1182	0,0158	0,0157
5	4,6073	4,6217	0,1347	0,1196	0,0151	0,0144
Moyenne	---	---	---	---	0,0157	0,0153
Écart-type	---	---	---	---	0,0008	0,0013

**Tableau An65 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #12**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5908	4,6732	0,2722	0,1900	0,0822	0,0824
2	4,6209	4,6949	0,2661	0,1917	0,0744	0,0740
3	4,5999	4,6551	0,2074	0,1527	0,0547	0,0552
4	4,6263	4,6905	0,2450	0,1806	0,0644	0,0642
5	4,6069	4,6792	0,2609	0,1889	0,0720	0,0723
Moyenne	---	---	---	---	0,0695	0,0696
Écart-type	---	---	---	---	0,0104	0,0103

**Tableau An66 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #13**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6069	4,6425	0,1648	0,1288	0,0360	0,0356
2	4,6088	4,6402	0,1689	0,1374	0,0315	0,0314
3	4,6005	4,6302	0,1649	0,1353	0,0296	0,0297
4	4,6213	4,6582	0,1695	0,1328	0,0367	0,0369
5	4,6105	4,6465	0,1645	0,1285	0,0360	0,0360
Moyenne	---	---	---	---	0,0340	0,0339
Écart-type	---	---	---	---	0,0032	0,0032

**Tableau An67 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #14**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6003	4,6087	0,1397	0,1315	0,0082	0,0084
2	4,6181	4,6230	0,1343	0,1301	0,0042	0,0049
3	4,6026	4,6074	0,1279	0,1234	0,0045	0,0048
4	4,6212	4,6296	0,1498	0,1415	0,0083	0,0084
5	4,6374	4,6436	0,1398	0,1337	0,0061	0,0062
Moyenne	---	---	---	---	0,0063	0,0065
Écart-type	---	---	---	---	0,0020	0,0018

**Tableau An68 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #15**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5762	4,5765	0,1227	0,1218	0,0009	0,0003
2	4,6166	4,6195	0,1207	0,1178	0,0029	0,0029
3	4,5999	4,6014	0,1195	0,1177	0,0018	0,0015
4	4,5926	4,5931	0,1258	0,1253	0,0005	0,0005
5	4,6127	4,6142	0,1264	0,1251	0,0013	0,0015
Moyenne	---	---	---	---	0,0015	0,0013
Écart-type	---	---	---	---	0,0009	0,0010

**Tableau An69 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #16**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6327	4,6378	0,1295	0,1237	0,0058	0,0051
2	4,5848	4,5934	0,1351	0,1267	0,0084	0,0086
3	4,6215	4,6269	0,1235	0,1183	0,0052	0,0054
4	4,6045	4,6091	0,1223	0,1175	0,0048	0,0046
5	4,6069	4,6144	0,1337	0,1264	0,0073	0,0075
Moyenne	---	---	---	---	0,0063	0,0062
Écart-type	---	---	---	---	0,0015	0,0017

**Tableau An70 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #17**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5764	4,6146	0,1839	0,1452	0,0387	0,0382
2	4,6166	4,6487	0,1702	0,1383	0,0319	0,0321
3	4,6000	4,6412	0,1861	0,1448	0,0413	0,0412
4	4,5927	4,6358	0,1894	0,1461	0,0433	0,0431
5	4,6128	4,6485	0,1725	0,1371	0,0354	0,0357
Moyenne	---	---	---	---	0,0381	0,0381
Écart-type	---	---	---	---	0,0046	0,0044



**Tableau An71 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #18**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6349	4,6749	0,1787	0,1383	0,0404	0,0400
2	4,6050	4,6547	0,1859	0,1368	0,0491	0,0497
3	4,5969	4,6486	0,1882	0,1362	0,0520	0,0517
4	4,6031	4,6401	0,1844	0,1474	0,0370	0,0370
5	4,6098	4,6471	0,1780	0,1409	0,0371	0,0373
Moyenne	---	---	---	---	0,0431	0,0431
Écart-type	---	---	---	---	0,0070	0,0070

**Tableau An72 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #19**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6169	4,6600	0,1311	0,0880	0,0431	0,0431
2	4,6283	4,6906	0,1558	0,0930	0,0628	0,0623
3	4,6139	4,6629	0,1434	0,0944	0,0490	0,0490
4	4,6210	4,6634	0,1240	0,0801	0,0439	0,0424
5	4,5984	4,6328	0,1067	0,0730	0,0337	0,0344
Moyenne	---	---	---	---	0,0465	0,0462
Écart-type	---	---	---	---	0,0107	0,0104

**Tableau An73 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #20**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5874	4,6047	0,1439	0,1274	0,0165	0,0173
2	4,6235	4,6400	0,1402	0,1236	0,0166	0,0165
3	4,6171	4,6359	0,1485	0,1298	0,0187	0,0188
4	4,6218	4,6380	0,1380	0,1220	0,0160	0,0162
5	4,6435	4,6681	0,1427	0,1185	0,0242	0,0246
Moyenne	---	---	---	---	0,0184	0,0187
Écart-type	---	---	---	---	0,0034	0,0035

**Tableau An74 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #21**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6038	4,6096	0,1288	0,1230	0,0058	0,0058
2	4,6447	4,6480	0,1232	0,1195	0,0037	0,0033
3	4,6200	4,6233	0,1204	0,1170	0,0034	0,0033
4	4,6295	4,6379	0,1288	0,1204	0,0084	0,0084
5	4,6114	4,6223	0,1299	0,1193	0,0106	0,0109
Moyenne	---	---	---	---	0,0064	0,0063
Écart-type	---	---	---	---	0,0031	0,0033

**Tableau An75 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #22**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6350	4,6465	0,1367	0,1253	0,0114	0,0115
2	4,6281	4,6451	0,1357	0,1188	0,0169	0,0170
3	4,6136	4,6246	0,1358	0,1247	0,0111	0,0110
4	4,6042	4,6144	0,1373	0,1269	0,0104	0,0102
5	4,6071	4,6160	0,1317	0,1230	0,0087	0,0089
Moyenne	---	---	---	---	0,0117	0,0117
Écart-type	---	---	---	---	0,0031	0,0031

**Tableau An76 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #23**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5910	4,6075	0,1316	0,1152	0,0164	0,0165
2	4,6210	4,6344	0,1259	0,1125	0,0134	0,0134
3	4,6002	4,6139	0,1278	0,1148	0,0130	0,0137
4	4,6266	4,6432	0,1298	0,1134	0,0164	0,0166
5	4,6181	4,6268	0,1250	0,1162	0,0088	0,0087
Moyenne	---	---	---	---	0,0136	0,0138
Écart-type	---	---	---	---	0,0031	0,0032

**Tableau An77 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #24**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6435	4,6894	0,2008	0,1545	0,0463	0,0459
2	4,5850	4,6237	0,1842	0,1454	0,0388	0,0387
3	4,6218	4,6573	0,1791	0,1434	0,0357	0,0355
4	4,6042	4,6591	0,2144	0,1594	0,0550	0,0549
5	4,5915	4,6452	0,2136	0,1602	0,0534	0,0537
Moyenne	---	---	---	---	0,0458	0,0457
Écart-type	---	---	---	---	0,0086	0,0087

**Tableau An78 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #25**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6045	4,6055	0,1104	0,1093	0,0011	0,0010
2	4,6424	4,6439	0,1107	0,1094	0,0013	0,0015
3	4,6116	4,6127	0,1046	0,1034	0,0012	0,0011
4	4,6145	4,6160	0,1056	0,1042	0,0014	0,0015
5	4,5395	4,5395	0,1107	0,1107	0,0000	0,0000
Moyenne	---	---	---	---	0,0010	0,0010
Écart-type	---	---	---	---	0,0006	0,0006

**Tableau An79 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #26**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6354	4,6355	0,1111	0,1110	0,0001	0,0001
2	4,6062	4,6059	0,1090	0,1088	0,0002	-0,0003
3	4,6008	4,6020	0,1165	0,1152	0,0013	0,0012
4	4,6049	4,6051	0,1044	0,1043	0,0001	0,0002
5	4,6229	4,6248	0,1094	0,1078	0,0016	0,0019
Moyenne	---	---	---	---	0,0007	0,0006
Écart-type	---	---	---	---	0,0007	0,0009

**Tableau An80 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #27**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6109	4,6110	0,1168	0,1167	0,0001	0,0001
2	4,6208	4,6220	0,1182	0,1169	0,0013	0,0012
3	4,6116	4,6122	0,1167	0,1162	0,0005	0,0006
4	4,6021	4,6023	0,1133	0,1131	0,0002	0,0002
5	4,6123	4,6126	0,1142	0,1138	0,0004	0,0003
Moyenne	---	---	---	---	0,0005	0,0005
Écart-type	---	---	---	---	0,0005	0,0004

**Tableau An81 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #28**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6092	4,6097	0,1099	0,1095	0,0004	0,0005
2	4,6314	4,6336	0,1079	0,1058	0,0021	0,0022
3	4,6203	4,6206	0,1172	0,1170	0,0002	0,0003
4	4,6214	4,6239	0,1072	0,1040	0,0032	0,0025
5	4,5980	4,5983	0,1257	0,1255	0,0002	0,0003
Moyenne	---	---	---	---	0,0012	0,0012
Écart-type	---	---	---	---	0,0014	0,0011

**Tableau An82 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #29**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6357	4,6378	0,1159	0,1148	0,0011	0,0021
2	4,6259	4,6283	0,1171	0,1146	0,0025	0,0024
3	4,6000	4,6001	0,1153	0,1153	0,0000	0,0001
4	4,6323	4,6335	0,1212	0,1201	0,0011	0,0012
5	4,6321	4,6342	0,1213	0,1190	0,0023	0,0021
Moyenne	---	---	---	---	0,0014	0,0016
Écart-type	---	---	---	---	0,0010	0,0009

**Tableau An83 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #30**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6454	4,6568	0,1213	0,1099	0,0114	0,0114
2	4,5900	4,5921	0,1112	0,1090	0,0022	0,0021
3	4,6225	4,6259	0,1189	0,1150	0,0039	0,0034
4	4,6019	4,6068	0,1126	0,1078	0,0048	0,0049
5	4,6415	4,6501	0,1270	0,1181	0,0089	0,0086
Moyenne	---	---	---	---	0,0062	0,0061
Écart-type	---	---	---	---	0,0038	0,0038

**Tableau An84 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #31**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5733	4,5773	0,1123	0,1076	0,0047	0,0040
2	4,6228	4,6271	0,1159	0,1108	0,0051	0,0043
3	4,5967	4,6037	0,1163	0,1092	0,0071	0,0070
4	4,5917	4,5923	0,1130	0,1124	0,0006	0,0006
5	4,5912	4,6005	0,1173	0,1072	0,0101	0,0093
Moyenne	---	---	---	---	0,0055	0,0050
Écart-type	---	---	---	---	0,0035	0,0033

**Tableau An85 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #32**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6168	4,6252	0,1287	0,1199	0,0088	0,0084
2	4,6177	4,6240	0,1249	0,1186	0,0063	0,0063
3	4,6127	4,6166	0,1224	0,1188	0,0036	0,0039
4	4,6154	4,6207	0,1234	0,1180	0,0054	0,0053
5	4,6414	4,6532	0,1380	0,1260	0,0120	0,0118
Moyenne	---	---	---	---	0,0072	0,0071
Écart-type	---	---	---	---	0,0033	0,0031

**Tableau An86 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #33**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6251	4,6270	0,1131	0,1111	0,0020	0,0019
2	4,5832	4,5882	0,1059	0,1012	0,0047	0,0050
3	4,6347	4,6397	0,1229	0,1177	0,0052	0,0050
4	4,6056	4,6126	0,1133	0,1065	0,0068	0,0070
5	4,6061	4,6090	0,1026	0,0999	0,0027	0,0029
Moyenne	---	---	---	---	0,0043	0,0044
Écart-type	---	---	---	---	0,0019	0,0020

**Tableau An87 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #34**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,5927	4,5930	0,1122	0,1119	0,0003	0,0003
2	4,6291	4,6290	0,1079	0,1078	0,0001	-0,0001
3	4,6020	4,6030	0,1172	0,1159	0,0013	0,0010
4	4,6251	4,6252	0,1153	0,1153	0,0000	0,0001
5	4,6055	4,6068	0,1023	0,1012	0,0011	0,0013
Moyenne	---	---	---	---	0,0006	0,0005
Écart-type	---	---	---	---	0,0006	0,0006

**Tableau An88 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #35**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6198	4,6199	0,1136	0,1134	0,0002	0,0001
2	4,6205	4,6209	0,1099	0,1095	0,0004	0,0004
3	4,6313	4,6314	0,1190	0,1188	0,0002	0,0001
4	4,6206	4,6213	0,1153	0,1145	0,0008	0,0007
5	4,5977	4,5990	0,1100	0,1092	0,0008	0,0013
Moyenne	---	---	---	---	0,0005	0,0005
Écart-type	---	---	---	---	0,0003	0,0005

**Tableau An89** : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #36 (OL-B<sub>1</sub>)

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6105	4,6135	0,1017	0,0988	0,0029	0,0030
2	4,6283	4,6303	0,1078	0,1056	0,0022	0,0020
3	4,6167	4,6255	0,1209	0,1120	0,0089	0,0088
4	4,6023	4,6065	0,1087	0,1045	0,0042	0,0042
5	4,6195	4,6242	0,1171	0,1113	0,0058	0,0047
Moyenne	---	---	---	---	0,0048	0,0045
Écart-type	---	---	---	---	0,0027	0,0026

**Tableau An90** : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #37 (OL-B<sub>2</sub>)

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6365	4,6445	0,1148	0,1057	0,0091	0,0080
2	4,5942	4,5946	0,1089	0,1086	0,0003	0,0004
3	4,5823	4,5830	0,1109	0,1103	0,0006	0,0007
4	4,6045	4,6063	0,1009	0,0985	0,0024	0,0018
5	4,6099	4,6150	0,1068	0,1035	0,0033	0,0051
Moyenne	---	---	---	---	0,0031	0,0032
Écart-type	---	---	---	---	0,0036	0,0033

**Tableau An91** : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #38

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6083	4,6266	0,1428	0,1243	0,0185	0,0183
2	4,6185	4,6320	0,1396	0,1262	0,0134	0,0135
3	4,6003	4,6227	0,1564	0,1337	0,0227	0,0224
4	4,6244	4,6321	0,1265	0,1189	0,0076	0,0077
5	4,6178	4,6322	0,1466	0,1321	0,0145	0,0144
Moyenne	---	---	---	---	0,0153	0,0153
Écart-type	---	---	---	---	0,0057	0,0055

**Tableau An92 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #39 (KL)**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6243	4,6509	0,1443	0,1182	0,0261	0,0266
2	4,6048	4,6238	0,1363	0,1174	0,0189	0,0190
3	4,6003	4,6156	0,1299	0,1148	0,0151	0,0153
4	4,6077	4,6285	0,1363	0,1157	0,0206	0,0208
5	4,6176	4,6242	0,1241	0,1180	0,0061	0,0066
Moyenne	---	---	---	---	0,0174	0,0177
Écart-type	---	---	---	---	0,0074	0,0074

**Tableau An93 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #40 (PCE/H<sub>2</sub>O)**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,4936	4,4961	0,1158	0,1134	0,0024	0,0025
2	4,6249	4,6302	0,1239	0,1185	0,0054	0,0053
3	4,6140	4,6166	0,1158	0,1131	0,0027	0,0026
4	4,5296	4,5331	0,1207	0,1172	0,0035	0,0035
5	4,6343	4,6376	0,1133	0,1102	0,0031	0,0033
Moyenne	---	---	---	---	0,0034	0,0034
Écart-type	---	---	---	---	0,0012	0,0011

**Tableau An94 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #41 (PCE)**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,6339	4,6406	0,1369	0,1302	0,0067	0,0067
2	4,5889	4,5923	0,1248	0,1213	0,0035	0,0034
3	4,6136	4,6230	0,1339	0,1241	0,0098	0,0094
4	4,5298	4,5335	0,1189	0,1153	0,0036	0,0037
5	4,6345	4,6410	0,1319	0,1246	0,0073	0,0065
Moyenne	---	---	---	---	0,0062	0,0059
Écart-type	---	---	---	---	0,0027	0,0025



**Tableau An95 : Données du test de pertes au décollage pour l'essai #R7**

Répétition	Masse verre (g)	Masse du verre après décollage (g)	Masse papier avec colle (g)	Masse papier avec colle après décollage (g)	Masse pertes en colle (g)	Masse résidus sur verre (g)
1	4,4936	4,4989	0,1398	0,1345	0,0053	0,0053
2	4,6350	4,6440	0,1459	0,1373	0,0086	0,0090
3	4,5297	4,5316	0,1399	0,1380	0,0019	0,0019
4	4,6248	4,6256	0,1264	0,1254	0,0010	0,0008
5	4,6134	4,6177	0,1398	0,1359	0,0039	0,0043
Moyenne	---	---	---	---	0,0041	0,0043
Écart-type	---	---	---	---	0,0030	0,0032

### A3.3 Données du test de stabilité de collage

**Tableau An96 : Données du test de stabilité de collage**

Essai (#)	Masse papier (g)	Masse colle + papier (g)	Masse colle (g)	Temps initial	Temps final
30-OL-A	0,1040	0,1368	0,0328	2021-07-26/10h15	2021-10-26/10h15
36-OL-B <sub>1</sub>	0,1040	0,1331	0,0291	2021-07-26/10h06	2021-10-26/10h15
37-OL-B <sub>2</sub>	0,1040	0,1351	0,0311	2021-07-26/10h23	2021-10-26/10h15
39-KL	0,1040	0,1331	0,0291	2021-07-26/10h32	2021-10-26/10h15
40-PCE/H <sub>2</sub> O	0,1040	0,1273	0,0233	2021-07-26/10h45	2021-10-26/10h15
41-PCE	0,1040	0,1499	0,0459	2021-07-26/10h54	2021-10-26/10h15
Note adhésive commerciale	N/A	N/A	N/A	2021-07-26/10h56	2021-10-26/10h15

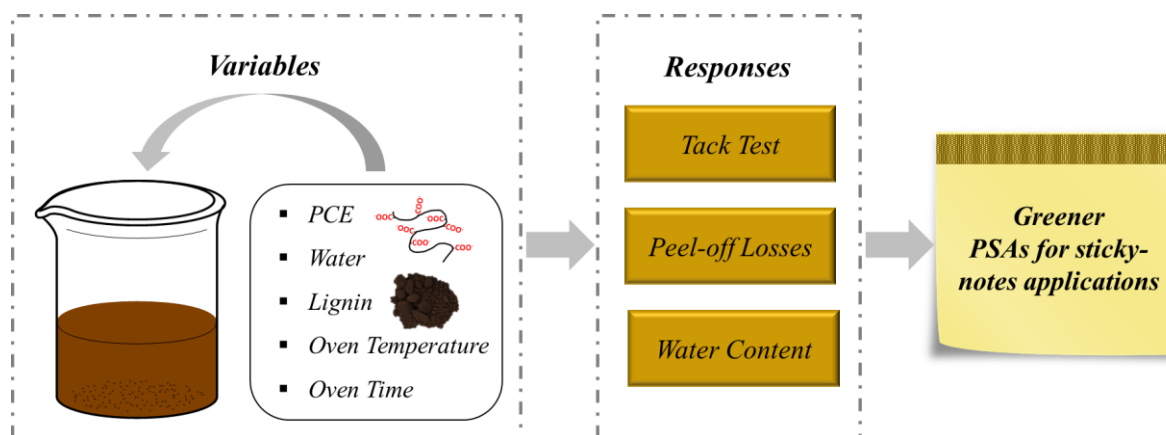
<sup>a</sup> Temps de la dernière observation où la note adhésive tenait toujours, aucun temps d'auto-décollage.

### A3.4 Données du test de résistance au cisaillement

**Tableau An97 : Données du test de résistance au cisaillement (résistance adhésive)**

Essai	Masse échantillon (papier + colle) (mg)	Temps (s)	Moyenne (s)	Écart-type	Charge (g)
41 – PCE	70	5	4	1	50
	70	4			
	70	3			
40 – PCE/H <sub>2</sub> O	70	3	2	1	50
	70	2			
	80	2			
30 – OL-A	70	6	6	1	50
	80	5			
	80	7			
31 – OL-A	70	5	6	1	50
	70	5			
	70	7			
36 – OL-B <sub>1</sub>	70	4	3	1	50
	70	3			
	70	3			
37 – OL-B <sub>2</sub>	70	6	7	1	50
	70	7			
	70	7			
38 – PCE/RES/OL-A	70	43	34	7	50
	70	31			
	70	29			
39 – KL	70	12	11	2	50
	70	9			
	70	12			
R9 – RES-PCE	60	1	2	1	50
	70	2			
	60	2			
Note adhésive commerciale	70	>24	>24	n/a	50
	70	>24			
	70	>24			
Note adhésive commerciale	70	6	8	4	1000
	70	5			
	70	12			

### A4 Graphical Abstract Article A



### A5 Graphical Abstract Article B (*Industrial Crops and Products*)

