

Hard bio-based coatings based on lignin and silane modified polymers

Rivestimenti solidi di origine naturale a base di lignina e polimeri modificati con silano

Hanne Mariën, Luc Peeters - KANEKA BELGIUM N.V.

Kaneka MS Polymer™ are a class of polymers having a long middle polyether section functionalized by silyl terminal groups. In the presence of moisture and a catalyst, MS Polymer™ cure at room temperature into a rubbery product by hydrolysis and condensation of the reactive silyl groups. They are used in sealants, adhesives, or coatings with a variety of commercial applications in e.g. the building and construction, transportation, do-it-yourself and flooring industry. MS Polymer™ based sealants and adhesives have intrinsically good characteristics, such as adhesion on a wide range of substrates, flexibility, and ease of handling. Moreover, in a recent study, it was shown that their thermal stability can strongly be improved by blending MS Polymer™ with bio-based, silylated lignin fragments⁽¹⁾. However, as the MS Polymer™ backbone is soft and rubbery, it is challenging to use them as base material for hard coatings. In the search for an alternative backbone to improve the properties of MS Polymer™ based hard coatings, the use of bio-based materials is a prerequisite for Kaneka. Because of its hard, aromatic structure, lignin is an interesting base polymer for hard coating applications. Moreover, lignin is the second most abundant biopolymer on earth after cellulose, and available as a by-product of the pulping process of the paper industry⁽²⁻⁴⁾. It is therefore not a surprise that the utilization of lignin as an alternative feedstock in value-added applications, such as bio-additives is attracting growing attention from both academia and industry. In this work, functionalized lignin fragments were used as base material for partly bio-based, hard coatings. They were combined with MS Polymer™ and other additives to optimize the performance.

PROCEDURE

A lignin oligomer (Mw = 2100 g/mol) and lignin dimer (Mw = 330 g/mol) were functionalized with dimethoxymethyl silyl groups

Kaneka MS Polymer™ è costituita da una categoria di polimeri dotati di una sezione medio-lunga di polieteri funzionalizzati da gruppi sili terminali. In presenza di umidità e di un catalizzatore, MS Polymer™ reticola a temperatura ambiente diventando un prodotto gommoso mediante idrolisi e condensazione dei gruppi sili reattivi. Essi sono utilizzati nei sigillanti, adesivi o rivestimenti con una varietà di applicazioni commerciali, ad esempio nelle industrie edili e delle costruzioni, del trasporto, del fai-da-te e delle pavimentazioni. I sigillanti e adesivi a base di MS Polymer™ hanno buone proprietà intrinseche, come l'adesione a una vasta serie di substrati, la flessibilità e la facile trattabilità. Inoltre, in uno studio recente, è stato dimostrato che la loro stabilità termica può essere fortemente migliorata miscelando MS Polymer™ con frammenti di lignina siliata di origine naturale⁽¹⁾. Tuttavia, dal momento che la catena di MS Polymer™ è molle e gommosa, non è facile utilizzarli come materiale di base per rivestimenti solidi.

Andando alla ricerca di una catena alternativa per migliorare le proprietà dei rivestimenti solidi a base di MS Polymer™, l'uso di materiali bio rappresenta un prerequisito per Kaneka. Per la sua struttura dura e aromatica, la lignina è un polimero di base interessante per applicazioni di rivestimenti solidi. Inoltre, la lignina è il secondo biopolimero presente in natura più abbondante dopo la cellulosa ed è disponibile come prodotto di scarto del processo di produzione della polpa nell'industria della carta⁽²⁻⁴⁾. Non sorprende quindi che l'utilizzo della lignina come materia prima alternativa nelle applicazioni dal valore aggiunto, come additivo bio stia attirando sempre più attenzione in ambito accademico e industriale.

In questo lavoro di ricerca, i frammenti di lignina funzionalizzati sono stati utilizzati come materiale di base per rivestimenti solidi parzialmente bio. Essi sono stati

(Fig. 1) to obtain moisture curing materials, similar to MS Polymer™. Because the lignin oligomer is a solid material, it was dissolved in bio-based ethyl acetate. The lignin dimer is a low-viscous liquid and was used without solvent. Depending on the required properties, additives were added to the lignin solution (see

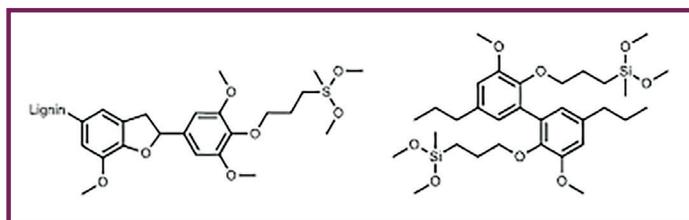
further). After adding a tin-based curing catalyst, the sample was coated on four different substrates (glass, aluminum, zinc-coated steel and concrete) with a wet thickness of 250 µm. The coating was first dried at room temperature for 30 min, and subsequently placed in an oven at 70 °C for 24 h to ensure full curing. The final thickness of the coating was around 40 µm. Fig. 2 (left) shows the appearance of a lignin-based coating.

Adhesion of the coating to the four different substrates was evaluated by a crosshatch test. Scratches in the form of a check pattern were made in the coating with a knife, after which a piece of duct tape was adhered firmly onto the scratched surface and pulled off quickly. Fig. 2 shows an example of good (middle) versus bad (right) adhesion of the coating to the substrate.

the coating was evaluated by a hand peel adhesion test, by using three different substrates (glass, aluminum and concrete). The failure mode was either cohesive failure (CF) of the sealant, or adhesive failure (AF) of the bond between the coating and the sealant. In some cases, the coating was pulled off the substrate during the test. Evaluation of the acetone resistance was done by wiping the coating, applied on a glass substrate, with a tissue wetted with acetone for 50 times. When the resistance was good, the coating remained shiny, and no streaks were visible. Acetone resistance is an indication for the degree of cross-linking of the coating. Finally, the hardness of the coating, applied on a glass substrate, was determined by a pencil hardness test.

PERFORMANCE OF A PURE LIGNIN-BASED COATING

In Table 1, line 1 shows the performance of a coating prepared with the reactive lignin oligomer (lignin oligomer-R), without any other additives. Although the adhesion of the sealant to



**Fig. 1 Chemical structure of a dimethoxymethyl silyl functionalized lignin oligomer (left) and dimer (right).
Struttura chimica di oligomero della lignina funzionalizzato con dimetossimetil silil (a sinistra) e dimero (a destra)**

uniti a MS Polymer™ e altri additivi per ottimizzare la prestazione.

PROCEDURA

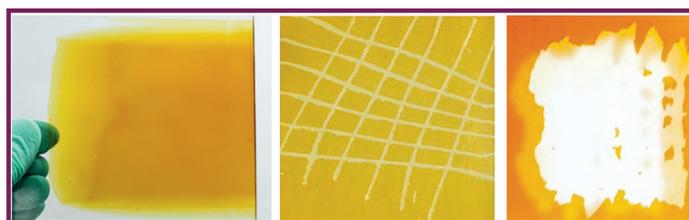
Un oligomero della lignina (Peso mol= 2100 g/mol) e il dimero della lignina (Peso mol = 330 g/mol) sono stati funzionalizzati con i gruppi dimetossimetil silil. (fig. 1) per

ottenere materiali che reticolano con l'umidità, simili a MS Polymer™. Poiché l'oligomero della lignina è un materiale solido, esso è stato disciolto nell'etil acetato di origine naturale. Il dimero della lignina è un liquido a viscosità ridotta ed è stato utilizzato senza solvente. In base alle proprietà richieste, nella soluzione di lignina sono stati aggiunti additivi. Dopo aver aggiunto un catalizzatore reticolante a base di stagno, il campione è stato rivestito su quattro differenti substrati (vetro, alluminio, acciaio zincato e calcestruzzo) con uno spessore bagnato di 250 µm. Il rivestimento è stato essiccato inizialmente a temperatura ambiente per 30 min. e successivamente collocato in un forno a 70°C per 24 ore per completare il processo di reticolazione. Lo spessore

finale del rivestimento è risultato pari a circa 40 µm. In fig. 2 (a sinistra) è rappresentata la qualità estetica di un rivestimento a base di lignina.

L'adesione del rivestimento sui quattro differenti substrati è stata valutata con il test della quadrettatura. Le incisioni nella forma di una scacchiera sono state realizzate nel rivestimento con l'ausilio di un incisore per poi applicare

in seguito un nastro sulla superficie scalfita e rimuovendolo energicamente. In fig. 2 si osserva un esempio di adesione soddisfacente (al centro) nel confronto con una adesione non soddisfacente (a destra) del rivestimento sul substrato. Per valutare se il rivestimento potesse essere anche applicato come primer, l'adesione di un sigillante a base di MS Polymer™ su rivestimento è stato valutato con il test della resistenza alla pelatura manuale, usando tre substrati differenti (vetro, alluminio e calcestruzzo). La modalità di degradazione è stata attuata o per degradazione coesiva (CF) del sigillante o per degradazione adesiva del



**Fig. 2 Appearance of a lignin-based coating (left). Result of a crosshatch test, showing a good (middle) versus bad (right) adhesion of the coating to the substrate.
Aspetto di un rivestimento a base di lignina (a sinistra). Risultati di un test della quadrettatura, con adesione molto soddisfacente (al centro) e non buona (a destra) del rivestimento sul substrato.**

the coating was already very good, the adhesion of the coating itself to different substrates was rather weak. Also the acetone resistance was low, indicating that the lignin was not highly cross-linked.

INFLUENCE OF DIFFERENT ADDITIVES

To improve the performance, different additives were evaluated. In line 2 in Table 1, a low molar mass reactive lignin dimer (lignin dimer-R) was blended with the reactive lignin oligomer. Addition of the dimer strongly improved the adhesion of the coating by making it slightly softer. Although the dimer contains reactive silyl groups to react with the lignin oligomer during the curing process, the degree of silylation was not high enough to improve the cross-linking of the coating, as can be derived from the unchanged acetone resistance.

Therefore, in line 3 in Table 1, a low molar mass trifunctional MS Polymer™ was blended with the reactive lignin oligomer. The presence of three reactive silyl groups indeed strongly improved the acetone resistance. The other properties remained unchanged compared to the native lignin coating in line 1.

Silanes are commonly used in coatings to improve adhesion and hardness. Consequently, a blend of the reactive lignin oligomer and aminopropyl trimethoxysilane, a standard adhesion promoter, was evaluated in line 4 in Table 1. The coating indeed showed an improved adhesion to some of the substrates compared to the native lignin coating in line 1. The higher degree of cross-linking also resulted in an improved acetone resistance and hardness.

legame fra il rivestimento e il sigillante. In alcuni casi, il rivestimento è stato staccato dal rivestimento durante il test. La valutazione della resistenza all'acetone è stata eseguita pulendo con un tessuto il rivestimento, applicato su un substrato di vetro, con un panno intriso di acetone, 50 volte. Quando la resistenza era soddisfacente, il rivestimento rimaneva luminoso e non erano visibili strisce. La resistenza all'acetone è un'indicazione del grado di reticolazione del rivestimento.

Infine, la durezza del rivestimento, applicato su un substrato di vetro, è stata determinata con il test della durezza alla matita.

PRESTAZIONE DI UN RIVESTIMENTO A BASE DI LIGNINA PURA

In tab 1 la linea 1 mostra la prestazione del rivestimento preparato con l'oligomero della lignina reattivo (oligomero R della lignina), senza altri additivi. Sebbene l'adesione del sigillante al rivestimento si sia rivelata molto buona, l'adesione del rivestimento stesso su altri substrati si è invece rivelata poco efficace. Anche la resistenza all'acetone è risultata poco soddisfacente a indicare che la lignina non era abbastanza reticolata.

INFLUSSO ESERCITATO DA DIFFERENTI ADDITIVI

Per migliorare la prestazione, sono stati valutati diversi additivi. Nella linea 2 di tab. 1 un dimero della lignina reattivo e con ridotta massa molare (dimero della lignina R) è stato miscelato con l'oligomero della lignina reattivo. L'aggiunta del dimero ha migliorato in modo consistente

		Adhesion coating to substrate <i>Adesione del rivestimento sul substrato</i>				Adhesion MS-based sealant to coating <i>Adesione del sigillante a base di MS sul rivestimento</i>			Acetone resistance <i>Resistenza all'acetone</i>	Pencil hardness <i>Durezza alla matita</i>
		Glass <i>Vetro</i>	Aluminum <i>Alluminio</i>	Zn coated steel <i>Acciaio Zincato</i>	Concrete <i>Calcestruzzo</i>	Glass <i>Vetro</i>	Aluminium <i>Alluminio</i>	Concrete <i>Calcestruzzo</i>	Glass <i>Vetro</i>	Glass <i>Vetro</i>
		1 (good) - 5 (bad) <i>1 (buona) - 5 (non buona)</i>				CF (good) - AF (bad) <i>CF (buona) - AF (non buona)</i>			1 (good) - 5 (bad) <i>1 (buona) - 5 (non buona)</i>	N
1	Lignin oligomer-R (100 wt%)	5	5	3	2	CF	CF	CF	4	2,5
2	Lignin oligomer-R (70 wt%) + Lignin dimer-R (30 wt%)	1	5	1	Not tested <i>Non Testato</i>	CF	Coating pulled off <i>Distacco del rivestimento</i>	CF	4	2,0
3	Lignin oligomer-R (90 wt%) + MS Polymer (10 wt%)	4	5	3	Not tested <i>Non Testato</i>	CF	Coating pulled off <i>Distacco del rivestimento</i>	CF	1	2,5
4	Lignin oligomer-R (97 wt%) + Aminopropyl trimethoxysilane (3 wt%)	4	5	1	2	CF	CF	CF	2	4,0
5	Lignin oligomer-R (58 wt%) + Lignin dimer-R (29 wt%) + MS Polymer (10 wt%) + Aminopropyl trimethoxysilane (3 wt%)	2	5	2	1	CF	Coating pulled off <i>Distacco del rivestimento</i>	CF	1	2,0

Tab. 1 Performance of the lignin-based coatings
Prestazione dei rivestimenti a base di lignina

Because each of the three additives showed its own specific advantages, they were all combined into one coating to obtain an optimal performance for each evaluated property. From line 5 in Table 1, it can be concluded that the combination of all additives resulted a high-performance coating, both in terms of adhesion and chemical resistance. Moreover, the bio-based content of the coating goes up to 75% when bio-based ethyl acetate is used as solvent. With conventional ethyl acetate, the bio-based content is maximum 28%. When the solvent is not included in the calculation, up to 52% of the solids is bio-based.

CONCLUSION

This study showed the potential of lignin to be used as base material for bio-based hard coatings or primers. By functionalizing lignin oligomers and dimers with reactive silyl groups, a moisture curing coating could be obtained. Addition of an MS Polymer™ reactive plasticizer and a low amount of silane resulted in a well-crosslinked, chemically resistant system, showing a good adhesion to different substrates. Also the adhesion of an MS Polymer™ based sealant to the coating was excellent.

REFERENCES

- (1) Mariën, H.; Peeters, L.; Harumashi, T.; Rubens, M.; Vendamme, R.; Vleeschouwers, R.; Vanbroekhoven, K., Improving the Thermal Stability of MS Polymers with Lignin Fractions. *Adhes Adhes Sealants* 2022, 19, 30–33.
- (2) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Bidy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; Langan, P.; Naskar, A. K.; Saddler, J. N.; Tschaplinski, T. J.; Tuskan, G. A.; Wyman, C. E., Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* 2014, 344 (6185), 1246843.
- (3) Isikgor, F. H.; Becer, C. R., Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* 2015, 6 (25), 4497-4559.
- (4) Zimmerman, J. B.; Anastas, P. T.; Erythropel, H. C.; Leitner, W., Designing for a green chemistry future. *Science* 2020, 367 (6476), 397-400.
- (5) Grossman, A.; Vermerris, W., Lignin-based polymers and nanomaterials. *Current Opinion in Biotechnology* 2019, 56, 112-120.

ACKNOWLEDGMENTS

This article is part of the CAMBIUM project, a cooperation between Kaneka Belgium and the Flemish Institute for Technological Research (VITO), funded by Flanders Innovation and Entrepreneurship (VLAIO). VITO's lignin program is part of Biorizon, an industry driven shared research center on bio-aromatics (<https://www.biorizon.eu/>).

l'adesione del rivestimento rendendolo leggermente più morbido. Sebbene il dimero contenga gruppi silil reattivi per reagire con l'oligomero della lignina durante il processo di reticolazione, il grado di sililazione non si è rivelato sufficientemente elevato da migliorare la reticolazione del rivestimento, come si deduce dalla resistenza all'acetone invariata.

Di conseguenza, nella linea 3 di tab. 1 MS Polymer™ trifunzionale a ridotta massa molare è stato miscelato con un oligomero della lignina reattivo. La presenza di tre gruppi silil reattivi ha ottimizzato la resistenza all'acetone. Le altre proprietà sono rimaste invariate rispetto al rivestimento di lignina originale della linea 1.

I silani sono utilizzati comunemente nei rivestimenti per apportare migliorie all'adesione e alla durezza. Di conseguenza, nella linea 4 di tab. 1 è stata valutata una miscela di oligomero della lignina reattivo e amminopropil trimetossisilano, un promotore di adesione standard. Il rivestimento ha mostrato chiaramente una superiore adesione ad alcuni substrati rispetto al rivestimento di lignina originale della linea 1. Il grado superiore di reticolazione ha fornito anche una resistenza all'acetone e una durezza superiori.

Dal momento che ciascuno dei tre additivi ha presentato vantaggi specifici, essi sono stati combinati in un rivestimento per ottenere una prestazione ottimale per ogni proprietà valutata. Dalla linea 5 di tab. 1 si evince che la combinazione di tutti gli additivi ha fornito un rivestimento di alta prestazione, sia in termini di adesione che di resistenza chimica. Oltre a questo, il contenuto di origine naturale del rivestimento aumenta fino al 75% quando viene utilizzato come solvente l'etil acetato bio. Con l'etil acetato convenzionale, il contenuto di origine naturale è pari al massimo al 28%. Quando il solvente non viene incluso nel calcolo, il 52% del contenuto solido è di origine naturale.

CONCLUSIONI

Lo studio ha dimostrato il potenziale della lignina da utilizzare come materiale di base per rivestimenti solidi o primer di origine naturale. Funzionalizzando gli oligomeri della lignina e i dimeri con i gruppi silil reattivi, è stato possibile ottenere un rivestimento reticolante con l'umidità. L'aggiunta del plastificante reattivo MS Polymer™ e di una quantità ridotta di silani ha fornito un sistema ben reticolato e chimicamente resistente che presenta una buona adesione su vari substrati. E' risultata eccellente anche l'adesione di un sigillante a base di MS Polymer™ su rivestimento.