

Effet du traitement thermique sur la colophane de pin maritime : étude des changements physico-chimiques et de l'influence sur la qualité des vernis colophane – huile de lin

FRANCES Manon¹, GARDERE Yanis¹, RUBINI Morandise¹, DURET Elsa¹, LEROYER Léo¹, CABARET Thomas¹, BIKORO BI ATHOMO Arsène¹, CHARRIER Bertrand¹

¹Xylomat, IPREM-EPCP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Mont de Marsan
manon.frances@univ-pau.fr

Mots clés : colophane ; formulation ; huile végétale ; pin maritime ; vernis ; traitement thermique

Contexte et objectifs

Cette étude (Frances et al., 2020) intervient dans le cadre de la thèse : Étude de la mise au point d'un vernis industriel à base de colophane et d'huile végétale, soutenue le 29 Novembre 2019. Le but de cette thèse était de développer l'utilisation de la colophane issue de la résine de pin maritime pour fabriquer un vernis en se basant sur la connaissance des savoir-faires anciens (Tirat et al., 2016). Nous nous sommes intéressés aux vernis employés à la fin du XVII^{ème} et au début du XVIII^{ème} siècles par le luthier Antonio Stradivari. Ses vernis, d'une qualité exceptionnelle, étaient obtenus à partir de colophane de pin et d'huile de lin (Echard et al., 2010). La thèse s'est déroulée dans le cadre du projet collaboratif Stradivernis qui associe l'université de Pau, la cité de la musique (Paris), le FCBA, l'université de Créteil, les entreprises Holiste (Biscarosse), Concept Aquitaine (Bordeaux), Finsa (Morcenx) et Meubles Goisnard (Belin-Beliet) et l'association Api'Up (Capbreton).

Afin de mieux connaître la chimie de la colophane, le traitement thermique de celle-ci est le sujet de plusieurs études. Les acides abiétiques, en raison de leurs deux doubles liaisons conjuguées, subissent une isomérisation, ainsi que des réactions de décomposition et de déshydrogénation (Artaki et al., 1992). Ces modifications entraînent la formation de composés comme l'acide 15-hydroxo-déhydroabiétique, l'acide 7-oxo-15-hydroxy-déhydroabiétique et l'acide 7-oxo-déhydroabiétique (Cabaret et al., 2019; Kersten et al., 2007).

L'objectif de cette étude est de caractériser la colophane avant et après le traitement thermique à haute température (180 °C, 200 °C et 250 °C) via la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermomécanique (TMA) et liquide chromatographie liquide à haute performance (HPLC), puis d'évaluer l'influence de ces traitements dans les vernis huile de lin – colophane.

Matériels et méthodes

Les matières premières utilisées sont de l'huile de lin crue de la marque Onyx et de la colophane issue de la résine de pin maritime de Biscarosse (Société Holiste, Landes), distillée selon un procédé breveté à basse pression et basse température par Biolandes. La terre d'ombre est fournie par la société Ôkhra (Roussillon, France). Elle contient du dioxyde de manganèse et de l'oxyde de fer, appelés siccatifs pour l'huile de lin.

La colophane de référence a été utilisée sans traitement thermique. La plage de température de dégradation de la colophane commence à 200 °C et se termine à environ 300 °C (Artaki et al., 1992), les températures de traitement thermique ont donc été choisies dans cette intervalle. Tous

les échantillons de colophane ont été chauffés pendant 30 minutes avec une plaque chauffante à agitation magnétique à 180 °C, 200 °C et 250 °C. Les colophanes seules sont analysées avec les appareils suivants : analyse calorimétrique différentielle par balayage TA instruments DSC Q20, analyseur thermogravimétrique TA instruments modèle Q500, HPLC DAD Ultimate 3000 Thermo Scientific et analyse thermomécanique Mettler Toledo, modèle SDTA840.

Les vernis sont ensuite formulés avec de l'huile de lin, de la colophane et de la terre d'ombre et mélangés grâce à une plaque chauffante avec agitateur magnétique selon la recette du luthier Nicolas Gilles. Les formulations sont appliquées au pinceau et séchées avec des lampes UV de longueur d'onde 340 nm. Les couleurs des films sont mesurées avec un spectrocolorimètre de la marque X-rite, modèle Ci62. La brillance est mesurée avec un brillancemètre BYK Gardner modèle micro-gloss. La résistance à l'arrachement est mesurée avec un testeur d'adhérence à l'arrachement de la marque Positest, modèle TA.

Résultats et discussion

Propriétés thermiques des colophanes selon leur traitement thermique.

L'analyse thermomécanique montre une différence entre la référence et les colophanes traitées (180 °C, 200 °C et 250 °C) : plus le traitement thermique est élevé, plus le point de ramollissement est élevé, comme montré en Fig. 1.

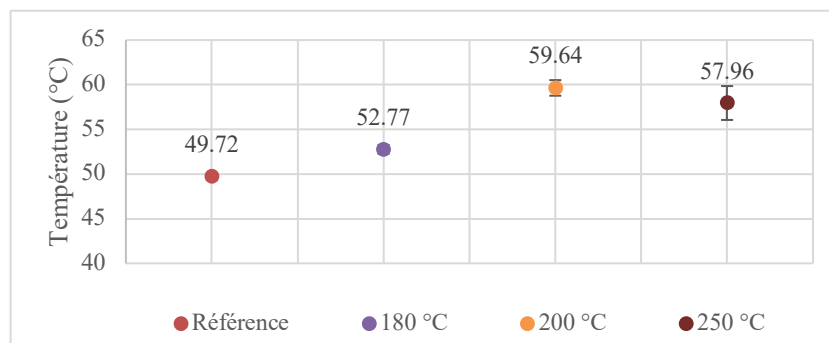


Fig. 1 : Point de ramollissement des colophanes selon leur traitement thermique mesuré par TMA. L'écart-type est calculée sur 3 mesures.

Cela concorde avec les observations de Cabaret et al. (2018), qui ont montré que la colophane chauffée à 120 °C pendant 12 heures peut avoir un point de ramollissement supérieur de 18 °C à celui de la référence. Cela peut être dû à l'évaporation de la térébenthine résiduelle et/ou à la transformation chimique de la colophane traitée thermiquement (avec des réactions d'oxydation, de déshydrogénation et d'isomérisation).

Une transition de phase, très semblable à une transition vitreuse, est mesurée par DSC pour la référence et les colophanes traitées. Les températures de transition vitreuse augmentent avec le traitement thermique. Ceci confirme les résultats obtenus sur le point de ramollissement : le traitement thermique induit un ramollissement, et donc une transition de phase, à des températures plus élevées que pour la référence.

Composition chimique des colophanes selon leur traitement thermique

Le taux résiduel de térébenthine dans la colophane a été mesuré à l'aide de l'ATG, où un isotherme à 150 °C a été réalisé pendant 20 minutes pour évaporer la térébenthine résiduelle. La térébenthine commence à bouillir à partir de 150 °C, en raison de la température d'ébullition de ses principaux composés : α -pinène entre 154 °C et 159 °C et β -pinène entre 156 °C et 166 °C. Comme attendu, il y a moins de térébenthine résiduelle après le traitement à 180 °C et plus,

puisque son point d'ébullition se situe entre 150 °C et 180 °C. Les différences sont plus faibles entre 180, 200 et 250 °C, ce qui peut s'expliquer par la difficulté d'enlever toute la térébenthine dans la colophane (Cabaret et al., 2019).

Les résultats obtenus confirment l'hypothèse d'un taux inférieur de térébenthine pour des températures de ramollissement et de transition de phase plus élevées. La température de transition vitreuse et le point de ramollissement augmentent avec le traitement thermique et ne varient pas beaucoup pour les températures de traitement élevées, 200 °C et 250 °C. Cependant, les différences observées entre les températures de transition de phase ne peuvent s'expliquer uniquement par l'évaporation de la térébenthine. En effet, le traitement thermique peut également être affecté par la composition chimique (Cabaret et al., 2018).

La composition chimique des colophanes en acide abiétique est évaluée par HPLC. Afin de comparer les différents échantillons de colophane, les surfaces des différents pics, normalisées à 100, sont calculées. Les surfaces sont présentées dans le Tab. 1.

Tab. 1 : Données chromatographiques des pics obtenus pour les colophanes référence et traitées thermiquement à 180 °C, 200 °C et 250 °C

Molécules	Absorption max (nm)	Surfaces de pic			
		Référence	180 °C	200 °C	250 °C
7-oxo-DHA	255.6	0	1.6±0.4	2.0±1.1	6.5±4.6
DHABA	243.5	0	0.8±0.1	1.1±0.4	1.6±0.6
DHA	225.3/252/268	0	3.8±0.4	4.5±1.7	7.0±1.6
Palustrique	268	11.4±1.8	9.9±1.8	9.5±2.0	9.0±2.5
Abiétique	240.8	84.3±1.6	85.8±3.9	81.5±2.7	73.1±7.6
Néoabietique	252	4.1±2.3	5.0±0.8	3.4±0.8	1.1±1.4

Une apparition de formes déshydrogénées et oxydées des acides abiétiques est observée dans les colophanes traitées thermiquement, mais pas dans la colophane de référence. Cela n'a jamais été observé auparavant : l'étude de Kersten et al., (2007), traitant de la composition de la colophane non traitée thermiquement montre la présence de formes déshydrogénées (DHA) dans la colophane non traitée. Le procédé utilisé dans cette étude a pu être effectué à une température plus élevée que le procédé de Biolandes, et ainsi être à l'origine de ces dégradations.

Propriétés des vernis formulés avec les colophanes traitées.

Les vernis formulés avec les colophanes ne présentent pas de différence significative sur l'épaisseur appliquée et la résistance à l'arrachement. Tous ont une très bonne résistance à l'arrachement. Des différences sont observées pour la couleur : les colophanes traitées induisent une couleur plus jaune du vernis. En effet, comme observé par HPLC, le traitement thermique des colophanes entraîne l'apparition de forme oxydée, pouvant mener à une couleur plus jaune. Une différence notable est également observée sur la brillance des films, comme montré en Fig. 2.

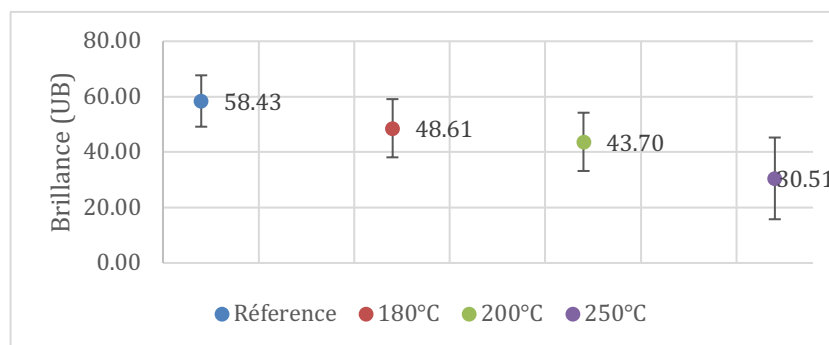


Fig. 2 : Brillance des films de vernis selon le traitement thermique des colophanes utilisées. L'écart-type est calculé avec 3 mesures.

Cela signifie que pour obtenir un revêtement moins brillant, la colophane doit subir un traitement thermique.

Remerciements

Nous remercions la région Nouvelle Aquitaine et le conseil départemental des Landes pour le financement de la thèse. Nous remercions aussi le comité d'agglomération du Marsan pour son aide au fonctionnement du laboratoire ainsi que l'ANR dans le cadre de l'Equipex Xyloforest / réseau Xylomat (ANR-10- EQPX-16 Xyloforest/Xylomat, Mont de Marsan).

Références

- Artaki I., Ray U., Gordon H.M., Gervasio M.S. (1992) Thermal degradation of rosin during high temperature solder reflow. *Thermochimica acta* 198, 7–20.
- Cabaret T., Boulicaud B., Chatet E., Charrier B. (2018) Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation. *European Journal of Wood and Wood Products* 76, 1453–1459. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1339-3>
- Cabaret T., Gardere Y., Frances M., Leroyer L., Charrier B. (2019) Measuring interactions between rosin and turpentine during the drying process for a better understanding of exudation in maritime pine wood used as outdoor siding. *Industrial Crops and Products* 130, 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.080>
- Echard J.-P., Bertrand L., von Bohlen A., Le Hô A.-S., Paris C., Bellot-Gurlet L., Soulier B., Lattuati-Derieux A., Thao S., Robinet L., Lavédrine B., Vaiedelich S. (2010) The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments. *Angewandte Chemie International Edition* 49, 197–201. <https://doi.org/10.1002/anie.200905131>
- Frances M., Gardere Y., Rubini M., Duret E., Leroyer L., Cabaret T., Bikoro Bi Athomo A., Charrier B. (2020) Effect of heat treatment on Pinus pinaster rosin: A study of physico chemical changes and influence on the quality of rosin linseed oil varnish. *Industrial Crops and Products* 155, 112789. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112789>
- Kersten P., Kopper B., Raffa K., Illman B. (2007) Rapid Analysis of Abietanes in Conifers. *Journal of chemical ecology* 32, 2679–85. <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9191-z>
- Tirat S., Degano I., Echard J.-P., Lattuati-Derieux A., Lluveras-Tenorio A., Marie A., Serfaty S., Le Huerou J.-Y. (2016) Historical linseed oil/colophony varnishes formulations: Study of their molecular composition with micro-chemical chromatographic techniques. *Microchemical Journal* 126, 200–213. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.045>