

Etude de la formulation d'un vernis à bois à base de colophane de Pin maritime (*Pinus pinaster*)

GOUTY Quentin, CHARRIER Bertrand

Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS
Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux
(IPREM-UMR 5254)
403 rue de Saint Pierre, 40000 Mont de Marsan, France
quentin.gouty@univ-pau.fr

Mots clefs : Pin maritime ; colophane ; chlorophylle ; vernis à bois ; photo-réticulation

Introduction

Les vernis sont des matériaux polymères majoritairement synthétisés à partir de matières premières fossiles issues du pétrole et de ses dérivés (résines époxy, polyuréthanes, mélamine-formol...). L'accélération du changement climatique et la croissance de la demande sociétale pour des produits et procédés plus responsables mobilisent la communauté scientifique internationale vers une chimie plus respectueuse de l'environnement, notamment dans le domaine des résines (Fig. 1).

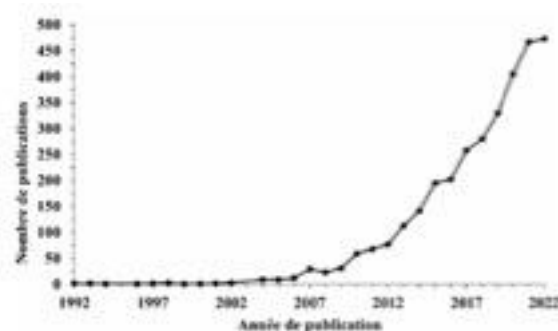


Fig. 1 : Évolution du nombre de publications dont le titre contient les mots clés 'biosourcé' ou 'biobasé' (ainsi que leurs dérivés orthographiques ('bio-based', 'bio-sourcé' etc.) et 'résine').

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans cette démarche, pour développer des vernis à bois à partir de ressources renouvelables, et plus particulièrement à partir d'un produit local et naturel issu des pins maritimes (*Pinus pinaster*).

Pinus Pinaster, est une espèce de conifère qui évolue naturellement dans les régions occidentales de l'Europe, plus particulièrement en France, où elle représente 10% des terres forestières. Le pin maritime possède une oléorésine très riche de laquelle, on peut obtenir après distillation un résidu solide appelé colophane. L'extraction de l'oléorésine de l'arbre se fait par gemmage, une pratique non destructive sensiblement proche de la saignée de l'hévéa pour l'extraction de latex.

L'objectif principal de cette thèse est le développement et la caractérisation de vernis à bois à base de colophane conçus pour concurrencer, en termes de performances (résistance mécanique, chimique, thermique, à l'humidité, UV...) et séchage (UV et/ou air), les vernis traditionnels, tout en ayant un impact moindre sur l'environnement. Les travaux menés lors des 2 premières années ont permis de développer une formulation de vernis dont les capacités de séchages à l'UV s'approchent progressivement de celle d'un vernis classique et dont la partie biosourcée approche les 99%. En effet, les travaux se sont axés autour d'un système photochimique de réticulation. Des études ont montré qu'il est possible d'obtenir un tel système

à l'aide de photo-sensibilisant biosourcés (la chlorophylle). Cependant, la contrepartie de ce système est la nécessité d'utiliser un co-initiateur efficace (ici amine substituée), et souvent non biosourcé (Shanmugam et al., 2015). L'étude ci-après présente donc cette formulation, de sa conception à sa caractérisation.

Matériels et méthodes

Extraction de la chlorophylle

La chlorophylle, nécessaire au système de séchage photochimique UV a été extraite directement d'une plante disponible localement (Grande ortie ou *Urtica Doina*). L'extraction a été réalisée par macération pendant 48h, dans de l'éthanol absolu, des feuilles et tiges préalablement découpées. Après une étape d'évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif du solvant, le résidu obtenu est dissout dans de l'éther de pétrole puis lavée à l'eau salée. Après décantation et évaporation rotative, la masse vert sombre a été dissoute dans de l'huile de lin brute et conservée à l'abri de la lumière au congélateur à -15°C. Les quantités de chlorophylle a, chlorophylle b, caroténoïdes et xanthophylles ont été déterminées par spectrométrie UV-VIS à l'aide d'un spectromètre Shimadzu UV-26001 (Lichtenthaler et Buschmann 2001). La solution obtenue contenant les différents composés susmentionnés, et autres propres à la plante, est nommée extrait de chlorophylle.

Ester de colophane

L'ester de colophane a été synthétisé selon la méthode décrite par Mardiah et al. (2023) : la colophane brute (fournie par la société Holiste, Landes) broyée a été directement mélangée avec du glycérol et 1% en masse d'oxyde de zinc (fournis respectivement par la société Fisher Scientific et Sigma-Aldrich). La proportion molaire colophane/glycérol a été ajustée en fonction du degré d'estérification désiré du glycérol par les acides résiniques de la colophane. Le mélange a été chauffé à 260°C sous atmosphère inerte (azote) pendant 6h. La caractérisation des produits de réaction étant difficile en GC-MS (isomérisation acido-basique), le suivi de la réaction d'estérification a été mesuré par mesure de l'indice d'acide.

Formulation des vernis et application sur bois

La formulation de vernis a été réalisée comme suit : broyage fin de l'ester de colophane pour faciliter sa dissolution dans de l'huile de lin à 150°C. Après un refroidissement à 40°C, l'extrait de chlorophylle a été ajouté puis la pyridine (le co-initiateur) à température ambiante. L'intérêt d'ajouter ces deux éléments à 50°C puis à température ambiante est d'éviter la dégradation thermique de la chlorophylle et l'évaporation de la pyridine.

Des planches en 75×35×5 mm de bois préalablement séché de pin maritime ont été découpées, puis poncées au papier à grain de 120µm puis 180µm. Après essuyage pour enlever les poussières de bois, les couches de vernis ont été appliquées au pinceau avec un grammage contrôlé de 60g/m²/couche. Deux couches ont été appliquées successivement.

Caractérisations

La mesure du temps de séchage a été réalisée suivant la norme ASTM D1640/D1640M-14 (2022), procédure 7.3.1. Des fibres individuelles issues d'une masse de coton absorbant ont été séparées. À intervalles réguliers, plusieurs fibres de coton ont été laissées tombées d'une hauteur de 25 mm sur une section marquée du film. Le film est considéré sec lorsque les fibres de coton peuvent être enlevées en soufflant légèrement sur la surface du film.

L'appareil de séchage UV est un caisson isolé en bois réalisé dans le cadre des travaux de thèse de M. Francès (2020). La lampe UV utilisée est une lampe dopée au fer UV-technik UVH-lamp typ F 250W, d'une plage de longueur d'onde d'émission optimale de 350 à 400nm.

Un test d'adhésion du film de vernis a été réalisé selon la norme NF EN ISO 2409. Un couteau à 4 lames parallèles a été utilisé pour griffer et réaliser un quadrillage sur le film. Un brossage est appliqué sur le quadrillage puis un ruban adhésif est appliqué puis retiré. Visuellement à l'aide d'une loupe, l'adhérence du vernis est catégorisée de 0 à 5 en fonction de l'état de dégradation. La note de 0 indique qu'aucune dégradation n'est observée.

L'épaisseur a été mesurée à l'aide d'un appareil de mesure ultrasonique (Positector 2000) certifié ISO 9001, tandis que la brillance a été mesurée avec un brillancemètre (Byk-Gardner micro-tri-gloss), selon la norme NF EN ISO 2813.

Résultats et discussions

Le développement d'une première formulation est basé sur la mise en place d'un plan d'expérience, appuyé par une analyse de variance (ANOVA) (Tab. 1, Fig. 2)).

Tab. 1 : Plan d'expérience initial et résultats en termes de temps de séchage.

| Référence | A | B | C | D | E | F | G | H |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ratio Colophane/Huile (R) | 50/50 | | | | 15/85 | | | |
| Degré d'estérification de la colophane (D) | 3 | | 1 | | 3 | | 1 | |
| %m extrait de chlorophylle (ortie) + pyridine (C) | 4 | 1 | 4 | 1 | 4 | 1 | 4 | 1 |
| Temps de séchage moyen (min, couche 1) | 33 | 18 | 25 | 27 | 38 | 23 | 22 | 25 |

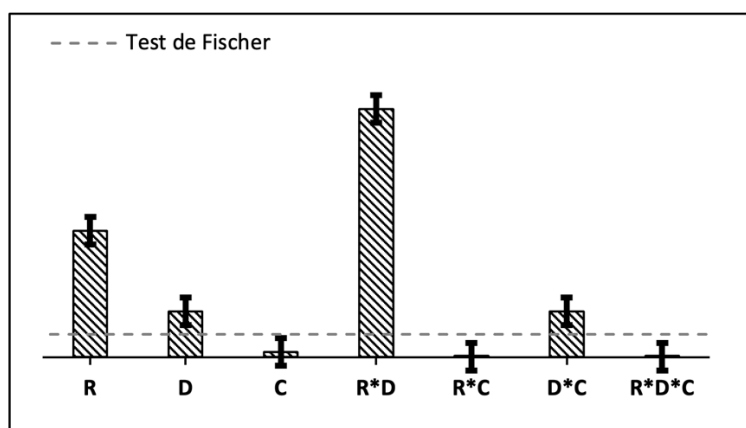


Fig. 2 : Diagramme de Pareto du plan d'expérience initial

Les résultats indiquent une corrélation directe entre la teneur d'ester de colophane et la vitesse de séchage du vernis. Globalement, une teneur plus forte en huile ralentit la vitesse de séchage. Ce résultat est expliqué par le fait que les doubles liaisons présentes dans la molécule de colophane sont conjuguées à contrario de celles présentes dans les triglycérides de l'huile de lin. Ces doubles liaisons conjuguées sont plus réactives vis-à-vis des réactions radicalaires et donc du procédé de réticulation (Zovi 2019, Orlova et al 2020). De plus, le degré d'estérification est également significatif. De la même manière, plus le degré d'estérification est grand, plus le nombre de sites réactifs pour la réticulation (les doubles liaisons conjuguées) est grand. Le caractère significatif de l'interaction entre ces deux facteurs susmentionnés (R*D) renforce également ces interprétations.

Il est intéressant de remarquer que l'interaction entre la teneur de chlorophylle/pyridine et le degré d'estérification est significatif (D*C) tandis que la teneur de chlorophylle/pyridine seule

ne l'est pas. En effet, une colophane de degré 1 ne présente qu'un site réactif, contre 3 pour la colophane de degré 3. Lors de la réticulation, une fois que la colophane de degré 1 a réagi, il ne peut plus y avoir de réaction supplémentaire et donc la propagation de la réticulation s'arrête. Ce serait au tour des triglycérides (moins réactifs) de suivre la réaction. De ce fait, l'augmentation du nombre de radicaux initiaux générés par la chlorophylle n'influe que si la réaction peut se propager, expliquant ainsi le caractère significatif de cette interaction.

Enfin, l'influence négative de cette interaction indique qu'une interaction chimique, encore mal comprise subsiste, et est probablement due à la présence d'autres molécules naturelles au sein de l'extrait de chlorophylle et issues de la plante.

Les tests d'adhérences n'ont pas pu permettre d'obtenir des informations supplémentaires puisque tous les vernis avaient été catégorisés entre 1 et 2/5. Les vernis de catégorie 2 correspondent aux vernis ayant une colophane de degré d'estérification 1, ce qui est attendu puisque qu'avec un degré tel, la réticulation n'est pas aussi importante et donc l'adhérence est sensiblement plus faible.

Les mesures de l'épaisseur ont permis de confirmer une inhomogénéité sur tous les vernis (Fig. 3, écart-type particulièrement grand), dont l'aspect granuleux pouvait être observé à l'œil avec une lumière et un angle éclairé adéquat (Fig. 4 carré rouge). Cet aspect est causé par la précipitation progressive de l'ester de colophane pendant la réticulation qui ne semble pas miscible avec le milieu polymérique naissant.

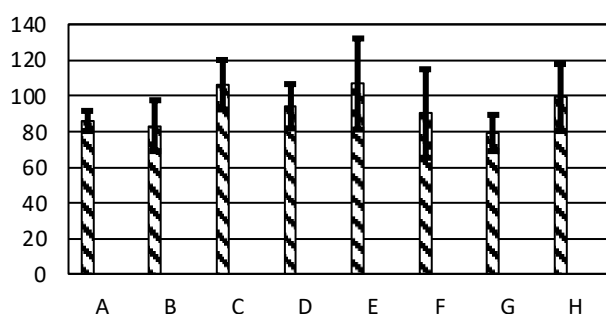


Fig. 3 : Histogramme des mesures d'épaisseur des films de vernis par ultrasons

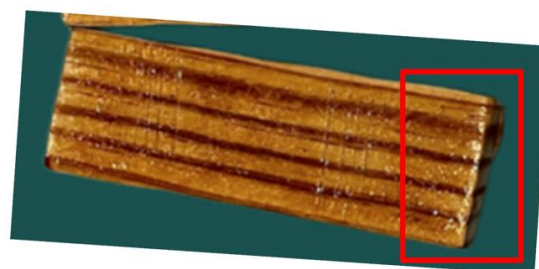


Fig. 4 : Photographie du vernis appliqué de l'essai D du plan d'expérience (et ayant subi un test d'adhérence en dupliques) – Carré rouge : zone visible de l'inhomogénéité du vernis

Conclusion et perspectives

Ces résultats sont encourageants puisqu'une formule a pu être développée avec un séchage photochimique amélioré (20min au lieu d'1h30 sur les précédents travaux) et presque à 99% biosourcé. Cependant, les vernis industriels peuvent sécher en moins d'une minute. De plus, ces nouveaux vernis présentent des défauts d'homogénéités, et des tests supplémentaires de vieillissement doivent être réalisés pour observer leur résistance aux aléas climatiques extérieurs (humidité et UV).

Remerciements

Jeremy MEHATS, Eduardo ROBLES, Alix MARTINEZ, Tristan DUPUY, Alexandre SANCHEZ, le Conseil Départemental des Landes. Ces travaux ont été financés par le Conseil Départemental des Landes (CD40).

Références

Shanmugam S, Xu JT, Boyer C (2015) Utilizing the electron transfer mechanism of chlorophyll a under light for controlled radical polymerization. *Chem. Sci.* **6**, 1341–1349.

Lichtenthaler HK, Buschmann C (2001) Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F4.3.1-F4.3.8.

Mardiah M, Samadhi TW, Wulandari W, Aqsha A, Situmorang YA, Indarto A (2023), Recent Progress on Catalytic of Rosin Esterification Using Different Agents of Reactant. *AgriEngineering*, 5(4), 2155-2169

Francès M (2020) Étude de la mise au point d'un vernis industriel à base de colophane et d'huile végétale. Thèse de doctorat. Pau. Zovi O (2009) Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV), Thèse de doctorat, INSA de Rouen,

Orlova Y, Harmon RE, Broadbelt LJ, Iedema PD (2021) Review of the Kinetics and Simulations of Linseed Oil Autoxidation. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106041.