



HAL
open science

Étude de la mise au point d'un vernis industriel à base de colophane et d'huile végétale

Manon Francès

► **To cite this version:**

Manon Francès. Étude de la mise au point d'un vernis industriel à base de colophane et d'huile végétale. Polymères. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2019. Français. NNT : 2019PAUU3045 . tel-02873442

HAL Id: tel-02873442

<https://theses.hal.science/tel-02873442>

Submitted on 18 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Spécialité : Polymères

Par

Manon FRANCÈS

**ÉTUDE DE LA MISE AU POINT D'UN VERNIS INDUSTRIEL À
BASE DE COLOPHANE ET D'HUILE VÉGÉTALE**

Sous la direction de **Bertrand CHARRIER**

À Mont de Marsan, le 29 novembre 2019

Rapporteurs :

Pr. Stéphane GRELIER

Professeur, Université de Bordeaux

Dr. Marie-France THÉVENON

Chercheur HDR, CIRAD

Examineurs :

Dr. Iris BRÉMAUD

Chargée de recherche, LMGC

M. Nicolas GILLES

Luthier

Dr. Valérie FERNANI

Directrice, API'UP

Directeur de Thèse :

Pr. Bertrand CHARRIER

Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Remerciements

Je tiens premièrement à remercier Bertrand Charrier, mon directeur de thèse, pour m'avoir accompagnée durant ma thèse, tout en m'encourageant à explorer les différents aspects de la recherche.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail et de l'avoir enrichi grâce à leurs remarques constructives.

Je tiens ensuite à remercier le conseil régional de Nouvelle-Aquitaine et le conseil départemental de Landes pour leurs financements sans lesquels cette thèse n'aurait pas été possible. Je remercie également les partenaires du projet Stradivernis, labellisé Xylofutur : l'Université de Pau et des pays de l'Adour, la Cité de la musique (Paris), le FCBA, l'Université de Créteil, les entreprises Holiste (Biscarosse), Concept Aquitaine (Bordeaux), Finsa (Morcenx), Meubles Goisnard (Belin-Beliet) et l'association Api'Up (Capbreton).

Cette thèse s'est déroulée au sein du plateau technique Xylomat et du laboratoire IPREM, en étroite collaboration avec l'IUT des Pays de l'Adour, site de Mont-de-Marsan. Je remercie tout le personnel de ces structures pour leur aide et leur accueil, particulièrement les doctorants, Tracy, William, Timothée, Jamal, Maxime et Samia.

Je remercie particulièrement mes collègues et amis au sein du laboratoire. Tout d'abord je remercie Léo pour son accompagnement autant professionnel que personnel, ainsi que pour son investissement dans la thèse et ce présent manuscrit. Je remercie également Fatima pour son soutien émotionnel tout au long de ma thèse. Je remercie aussi Thomas pour son aide précieuse, aussi cette thèse n'aurait pas été la même sans nos théories quotidiennes ! Merci également Arsène pour son aide et sa gentillesse durant ces trois ans, je me souviendrai du Québec ! Je remercie aussi Peguy pour sa bonne humeur et son soutien. Merci aussi à Morandise pour sa patience et son écoute. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers tous les étudiants qui ont participé à la réussite de cette thèse, Nahima, Damien, Robin, Josselin, Yanis, Elsa et Mathieu ; vous étiez une aide précieuse au laboratoire. Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler au laboratoire, Nesrine, Lisa, Pedro, Isaura, Léa, Naïma et Wadah pour tous les moments partagés.

Je remercie du fond du cœur mes acolytes montois Pauline, Caro, Julian, et Jean-Marc sans qui cette thèse aurait été bien différente. Vous m'avez accueillie et épaulée durant ces trois ans, et je n'aurais pas réussi sans vous. Merci aussi à Adeline, Camille, Sylvie, et tous les autres bénévoles et salariés du Cafémusic' pour leurs amitiés. Merci aussi au Théâtre des Lumières pour les évactions artistiques hebdomadaires, je remercie particulièrement Yannick pour son enseignement et Chantal pour son humour et son soutien. Merci également à la librairie Caractères pour les conseils littéraires et les cafés

des sciences ! Je remercie également Lacq Odyssee, particulièrement Anne-Sophie, pour m'avoir permis d'explorer le domaine de la médiation scientifique.

Je remercie aussi mes amis grenoblois qui m'ont soutenue tout au long, ou presque, de mes études, en particulier Adeline, Anaïs, Fanny, Émilie, Audrey, Fantin, Alexis, Loïc et Victor. Vous avez été à mes côtés et m'avez encouragée malgré la distance, merci pour tout !

Mes remerciements vont aussi à ma famille pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements qui m'ont accompagnée tout au long de ma vie, mes études et mon travail de thèse. Merci à ma mère, Mireille, mon père Patrick, mon beau-père Manuel et mes frères, Alban et Nans.

Pour finir, je remercie Pascal (et les gurlz Bambou et Odile) pour son amour et son soutien. Merci de m'écouter, me conseiller, me rassurer tous les jours depuis 6 ans, merci de comprendre et de soutenir mes choix, on est haut !

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction | 13 |
| Étude bibliographique..... | 17 |
| I - La résine de pin..... | 19 |
| I - 1 - Biosynthèse..... | 19 |
| I - 1 - 1 - Canaux résinifères chez les Pinacées..... | 19 |
| I - 1 - 2 - Production de résine durant l'année | 20 |
| I - 1 - 3 - Différences entre espèces de pin..... | 20 |
| I - 1 - 4 - Voies de biosynthèse de la résine | 20 |
| I - 2 - Extraction..... | 21 |
| I - 2 - 1 - Histoire du gemmage..... | 21 |
| I - 2 - 2 - Techniques actuelles de gemmage..... | 22 |
| I - 2 - 3 - Extraction à partir du tall oil..... | 23 |
| I - 3 - Transformation et valorisation..... | 23 |
| I - 3 - 1 - Distillation de la gemme..... | 23 |
| I - 3 - 2 - Essence de térébenthine..... | 24 |
| I - 3 - 3 - Colophane..... | 25 |
| I - 4 - Valorisation des co-produits..... | 32 |
| I - 4 - 1 - Valorisation du tall oil..... | 32 |
| I - 4 - 2 - Valorisation des goudrons | 32 |
| II - L'huile de lin | 33 |
| II - 1 - Extraction | 33 |
| II - 1 - 1 - Mécanique | 33 |
| II - 1 - 2 - Par solvant..... | 34 |
| II - 2 - Traitements..... | 34 |
| II - 2 - 1 - Dégomme | 34 |
| II - 2 - 2 - Neutralisation | 34 |
| II - 2 - 3 - Décoloration | 35 |
| II - 3 - Composition | 35 |
| II - 4 - Caractéristiques | 37 |
| II - 4 - 1 - Indice d'iode..... | 37 |
| II - 4 - 2 - Indice d'acide | 38 |
| II - 4 - 3 - Indice de saponification..... | 38 |
| II - 5 - Siccativité de l'huile de lin..... | 38 |
| II - 5 - 1 - Mécanisme | 38 |

| | |
|---|----|
| II - 5 - 2 - Siccatifs | 40 |
| II - 6 - Traitement thermique de l'huile de lin | 41 |
| II - 6 - 1 - Traitement thermique en présence d'oxygène..... | 41 |
| II - 6 - 2 - Standolisation | 42 |
| II - 7 - Utilisation de l'huile de lin..... | 43 |
| II - 8 - Techniques d'analyse de l'huile de lin..... | 43 |
| II - 8 - 1 - Par chromatographie | 43 |
| II - 8 - 2 - Par spectroscopie..... | 44 |
| II - 8 - 3 - Rhéologie | 44 |
| III - La photopolymérisation | 45 |
| III - 1 - Principe | 45 |
| III - 2 - Photopolymérisation radicalaire | 45 |
| III - 3 - Photopolymérisation cationique..... | 46 |
| IV - Les vernis « huile de lin – colophane » | 48 |
| IV - 1 - Eléments historiques sur les vernis « huile de lin - colophane »..... | 48 |
| IV - 2 - Interactions huile de lin – colophane | 49 |
| IV - 2 - 1 - Rhéologie (Tirat et al., 2017)..... | 49 |
| IV - 2 - 2 - Composition chimique (Tirat et al., 2016)..... | 49 |
| IV - 3 - Techniques de caractérisation..... | 50 |
| IV - 3 - 1 - Analyse de la composition..... | 50 |
| IV - 3 - 2 - Analyse de la stratification | 51 |
| IV - 3 - 3 - Analyse du vieillissement | 51 |
| V - Applications industrielles..... | 53 |
| V - 1 - Application par pulvérisation..... | 53 |
| V - 1 - 1 - Pulvérisation pneumatique traditionnelle..... | 53 |
| V - 1 - 2 - Pulvérisation à l'atomisation hydraulique (système airless)..... | 53 |
| V - 1 - 3 - Pulvérisation à air assisté | 53 |
| V - 1 - 4 - Pulvérisation basse pression ou HPLV (Hight Volume Low Pressure)..... | 53 |
| V - 1 - 5 - Pulvérisation électrostatique | 54 |
| V - 2 - L'application au rouleau | 54 |
| V - 3 - Application en rideau | 54 |
| VI - Problématique et objectifs | 56 |
| Matériels et Méthodes | 57 |
| I - Matières Premières | 59 |
| II - Traitement thermique | 59 |

| | |
|---|----|
| II - 1 - Traitement thermique de la colophane | 59 |
| II - 2 - Traitement thermique de l'huile de lin | 59 |
| III - Préparation des vernis | 60 |
| IV - Application et réticulation des vernis | 60 |
| IV - 1 - Insoleuse Version 1..... | 60 |
| IV - 1 - 1 - Insoleuse V.1.1 | 60 |
| IV - 1 - 2 - Insoleuse V.1.2 | 61 |
| IV - 2 - QUV..... | 61 |
| IV - 3 - Insoleuse Version 2..... | 61 |
| V - Analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 61 |
| V - 1 - Analyse DSC de la colophane..... | 61 |
| V - 2 - Analyse DSC de l'huile de lin..... | 61 |
| VI - Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 62 |
| VI - 1 - Analyse ATG de la colophane | 62 |
| VI - 2 - Analyse ATG de l'huile de lin..... | 62 |
| VII - Analyse thermomécanique (TMA)..... | 62 |
| VIII - Analyse chromatographique en phase liquide à haute performance (HPLC) et spectrométrie de masse (LC-MS)..... | 62 |
| VIII - 1 - Analyse HPLC de la colophane | 62 |
| VIII - 2 - Analyse HPLC et LC-MS de l'huile de lin..... | 63 |
| IX - Viscosité | 63 |
| X - Vieillissement accéléré | 63 |
| XI - Propriétés physiques et mécaniques des vernis | 64 |
| XI - 1 - Épaisseur..... | 64 |
| XI - 2 - Couleur | 64 |
| XI - 3 - Brillance..... | 64 |
| XI - 4 - Adhérence | 64 |
| XI - 5 - Résistance aux produits chimiques..... | 65 |
| XI - 5 - 1 - Résistance à une solution de soude (ISO 2814-4) | 65 |
| XI - 5 - 2 - Résistance à l'acétone (adaptation ISO 2814-4)..... | 65 |
| XII - Analyse statistique..... | 65 |
| XII - 1 - Analyse de variance à un facteur (Anova 1) | 65 |
| XII - 2 - Test de Student | 65 |
| XII - 3 - Procédure d'analyse des composante principale (ACP)..... | 66 |
| Chapitre 1 : Traitement thermique de l'huile de lin | 67 |

| | |
|--|----|
| I - Traitement de l'huile de lin et fabrication des vernis | 69 |
| I - 1 - L'huile crue..... | 69 |
| I - 2 - L'huile cuite à 180 °C..... | 69 |
| I - 3 - L'huile décantée | 69 |
| I - 4 - L'huile cuite à 150 °C..... | 70 |
| I - 5 - L'huile standolisée..... | 70 |
| II - Modification des propriétés thermiques et chimiques de l'huile de lin par traitement thermique..... | 70 |
| II - 1 - Propriétés thermiques | 70 |
| II - 1 - 1 - Température d'amorçage de polymérisation par DSC | 71 |
| II - 1 - 2 - Processus de décomposition par ATG..... | 72 |
| II - 2 - Composition chimique par HPLC et LC-MS | 73 |
| II - 2 - 1 - Méthode de séparation par HPLC | 73 |
| II - 2 - 2 - Identification des triglycérides par LC-MS..... | 74 |
| II - 2 - 3 - Comparaison des proportions de triglycérides entre les huiles | 78 |
| II - 2 - 4 - Analyse ANOVA des proportions en triglycérides..... | 80 |
| II - 2 - 5 - Conclusion sur la composition chimique | 82 |
| III - Influence du traitement thermique des huiles sur les vernis | 83 |
| III - 1 - Formulations sans siccatifs | 83 |
| III - 1 - 1 - Application sur l'aluminium | 83 |
| III - 1 - 2 - Application sur le bois | 86 |
| III - 2 - Formulation avec siccatifs | 87 |
| III - 2 - 1 - Épaisseur | 88 |
| III - 2 - 2 - Couleur..... | 88 |
| III - 2 - 3 - Brillance | 89 |
| III - 2 - 4 - Résistance à l'acétone | 90 |
| III - 2 - 5 - Adhérence | 91 |
| III - 2 - 6 - Conclusion | 91 |
| III - 3 - Conclusion sur les propriétés des vernis | 91 |
| IV - Conclusion | 92 |
| Chapitre 2 : Traitement thermique de la colophane | 95 |
| I - Étude des propriétés physico-chimiques de la colophane et des vernis en fonction du traitement thermique de la colophane | 97 |
| I - 1 - Traitement thermique et fabrication des vernis | 97 |
| I - 2 - Propriétés thermiques | 97 |
| I - 2 - 1 - Dégradation thermique par ATG | 97 |

| | |
|--|-----|
| I - 2 - 2 - Mesure du point de ramollissement par analyse thermomécanique (TMA)..... | 99 |
| I - 2 - 3 - Mesure de la température de transition vitreuse (Tg) par DSC..... | 101 |
| I - 3 - Composition chimique..... | 102 |
| I - 3 - 1 - Taux de térébenthine résiduel..... | 102 |
| I - 3 - 2 - Étude par HPLC de la composition en acides à base abiétane | 104 |
| I - 4 - Influence du traitement de la colophane sur les vernis..... | 107 |
| I - 4 - 1 - Épaisseur des films de vernis..... | 107 |
| I - 4 - 2 - Couleur | 107 |
| I - 4 - 3 - Brillance..... | 108 |
| I - 4 - 4 - Résistance à une solution de soude..... | 109 |
| I - 4 - 5 - Adhérence | 110 |
| I - 5 - Analyse en composante principale (ACP)..... | 111 |
| I - 6 - Conclusion sur l'influence du traitement thermique de la colophane | 113 |
| II - Influence du procédé de distillation sur les propriétés physico-chimiques de la colophane et les vernis associés..... | 114 |
| II - 1 - Propriétés thermiques des colophanes..... | 114 |
| II - 1 - 1 - Solubilité dans l'huile de lin..... | 114 |
| II - 1 - 2 - Température de ramollissement | 115 |
| II - 1 - 3 - Température de transition vitreuse (Tg)..... | 116 |
| II - 2 - Composition des colophanes | 118 |
| II - 2 - 1 - Taux de térébenthine résiduel | 118 |
| II - 2 - 2 - Composition en acides à base abiétane | 119 |
| II - 3 - Influence sur le film de vernis | 121 |
| II - 3 - 1 - Application sur l'aluminium | 121 |
| II - 3 - 2 - Application sur le bois..... | 121 |
| II - 4 - Conclusion sur l'influence du procédé de distillation sur les propriétés physico-chimiques de la colophane et les vernis associés | 122 |
| III - Influence du taux de térébenthine résiduel sur la solubilité de la colophane dans l'huile de lin..... | 123 |
| IV - Conclusion | 124 |
| Chapitre 3 : Amélioration des vernis et du procédé de réticulation | 127 |
| I - Choix du siccatifs | 129 |
| I - 1 - Recherche bibliographique | 129 |
| I - 2 - Détermination de la concentration optimum en manganèse..... | 129 |
| I - 2 - 1 - Application sur l'aluminium..... | 130 |
| I - 2 - 2 - Application sur le bois | 133 |

| | |
|---|-----|
| I - 3 - Combinaison des siccatifs | 134 |
| I - 3 - 1 - Application sur l'aluminium..... | 134 |
| I - 3 - 2 - Application sur le bois | 137 |
| I - 4 - Détermination de la concentration optimum en terre d'ombre..... | 138 |
| I - 4 - 1 - Application sur l'aluminium..... | 138 |
| I - 4 - 2 - Application sur le bois | 141 |
| I - 5 - Analyse calorimétrique..... | 142 |
| I - 6 - Conclusion | 143 |
| II - Choix des additifs minéraux..... | 143 |
| II - 1 - Bibliographie..... | 143 |
| II - 2 - Détermination de la concentration optimum en additif minéral 1 | 144 |
| II - 2 - 1 - Brillance et couleur | 145 |
| II - 2 - 2 - Propriétés mécaniques..... | 146 |
| II - 2 - 3 - Conclusion..... | 146 |
| II - 3 - Détermination de la concentration optimum en additif minéral 2 | 146 |
| II - 3 - 1 - Application sur l'aluminium | 146 |
| II - 3 - 2 - Application sur le bois..... | 149 |
| II - 3 - 3 - Conclusion..... | 149 |
| II - 4 - Détermination de la concentration optimum en additif minéral 3 | 150 |
| II - 4 - 1 - Application sur l'aluminium | 150 |
| II - 4 - 2 - Application sur le bois..... | 152 |
| II - 4 - 3 - Conclusion..... | 154 |
| II - 5 - Conclusion..... | 154 |
| III - Combinaison des additifs..... | 154 |
| III - 1 - Insoleuse V.1.2..... | 155 |
| III - 1 - 1 - Épaisseur des films, couleur et brillance..... | 155 |
| III - 1 - 2 - Propriétés mécaniques | 157 |
| III - 1 - 3 - Conclusion | 157 |
| III - 2 - QUV..... | 157 |
| III - 2 - 1 - Épaisseur, couleur et brillance | 157 |
| III - 2 - 2 - Propriétés mécaniques | 159 |
| III - 2 - 3 - Conclusion | 160 |
| III - 3 - Insoleuse V.2..... | 160 |
| III - 3 - 1 - Épaisseur, couleur et brillance | 161 |
| III - 3 - 2 - Propriétés mécaniques | 162 |

| | |
|--|-----|
| III - 3 - 3 - Conclusion | 164 |
| III - 4 - Conclusion | 164 |
| IV - Amélioration du procédé de réticulation | 164 |
| IV - 1 - Ventilateur | 164 |
| IV - 2 - Temps d'exposition [REDACTED] | 165 |
| IV - 2 - 1 - Propriétés esthétiques et mécaniques des films de vernis | 165 |
| IV - 2 - 2 - Aspects visuels des films de vernis..... | 167 |
| IV - 2 - 3 - Conclusion | 169 |
| IV - 3 - Amélioration du temps de réticulation | 169 |
| IV - 3 - 1 - Influence du Darocur 1173 [®] sur les propriétés du vernis | 170 |
| IV - 3 - 2 - Influence du Darocur 1173 [®] sur le temps de réticulation..... | 170 |
| IV - 4 - Conclusion | 171 |
| V - Vieillissement aux UV | 171 |
| V - 1 - Application sur le chêne..... | 171 |
| V - 2 - Application sur l'acajou | 174 |
| V - 3 - Application sur le peuplier | 178 |
| V - 4 - Application sur l'épicéa | 181 |
| V - 5 - Conclusion | 184 |
| VI - Viscosité | 184 |
| VII - Évaluation du coût du vernis | 185 |
| VIII - Conclusion | 186 |
| Conclusion générale et perspectives | 189 |
| I - Influence du traitement thermique de l'huile de lin | 191 |
| II - Influence du traitement thermique de la colophane | 192 |
| III - Amélioration des vernis et du procédé de réticulation..... | 193 |
| Bibliographie | 195 |
| Annexes | 211 |

INTRODUCTION

La thèse s'est déroulée au sein du laboratoire IPREM-ST2E de l'UPPA (Université de Pau et des Pays de l'Adour), et de la plateforme Xylomat située à Mont de Marsan. Xylomat est un réseau national de laboratoires d'universités et de centres techniques aux compétences pluridisciplinaires (chimistes, biologistes, physiciens, mécaniciens et spécialistes en génie des procédés). Cette plateforme est spécialisée dans le développement de matériaux bio-sourcés et de composites à base de bois. Xylomat est l'une des six plateformes constituant le réseaux Xyloforest, projet lauréat en janvier 2011 de l'appel à projets Equipex Investissements d'Avenir (ANR-10-EQPX-16). La plateforme Xylomat à Mont de Marsan compte actuellement dans ses effectifs un professeur des universités, une maître de conférence HDR, une chaire bois, un ingénieur, un post-doc, six doctorants et un à quatre stagiaires chaque année.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet Stradivernis, labellisé Xylofutur, financé par la région Nouvelle Aquitaine et le conseil départemental des Landes. C'est un projet multi-collaboratif qui associe l'Université de Pau et des pays de l'Adour, la Cité de la musique (Paris), le FCBA, l'Université de Créteil, les entreprises Holiste (Biscarosse), Concept Aquitaine (Bordeaux), Finsa (Morcenx), Meubles Goisnard (Belin-Beliet) et l'association Api'Up (Capbreton).

Le sujet de cette thèse est la mise au point d'un vernis industriel à base de colophane et d'huile végétale. Le but est de développer l'utilisation de la colophane issue de la résine de pin maritime pour fabriquer un vernis en se basant sur la connaissance de savoir-faire anciens (Tirat et al., 2016). Nous nous sommes intéressés aux vernis employés à la fin du XVII^{ème} et au début du XVIII^{ème} siècle 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 consiste à s'inspirer de ces techniques anciennes pour fabriquer un vernis biosourcé industrialisable aux performances élevées. Ceci, tout en utilisant une ressource locale, la résine de pin maritime des Landes.

La thèse s'organise en trois parties :

- Une étude bibliographique qui fait le point scientifique sur : l'huile de lin et la colophane, ainsi que les conséquences de leurs traitements thermiques, la photopolymérisation, l'histoire des vernis « huile de lin – colophane » et les modes d'applications industrielles possibles des revêtements pour le bois.
- Trois chapitres sur les résultats s'articulant autour : du traitement thermique de l'huile de lin et de la colophane et leurs influences sur les vernis, la formulation de vernis avec les additifs et l'amélioration du procédé de réticulation de ces derniers.
- Une conclusion générale et les perspectives apportées par ce travail.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - La résine de pin

I - 1 - Biosynthèse

La résine est une mixture complexe d'acides résiniques de la famille des abiétanes et de terpènes. Les proportions varient suivant l'espèce et la provenance géographique (N. M. Joye and Lawrence, 1967). Synthétisée et stockée par l'arbre, elle peut être considérée comme un système de défense lors des ruptures mécaniques du bois afin de le protéger contre des attaques extérieures, comme par exemple les phytopathogènes (Franceschi et al., 2005), les champignons (Arango-Velez et al., 2018 ; Croteau et al., 1987), le stress abiotique (Blanche et al., 1992), les stimuli chimiques (Moreira et al., 2009), ou les blessures mécaniques (Rodríguez-García et al., 2016).

I - 1 - 1 - Canaux résinifères chez les Pinacées

La résine peut être synthétisée par les conifères et les feuillus, mais ce sont les conifères qui en produisent le plus : entre 0,8 et 25 % contre 0,7 à 3 % pour les feuillus (Pallardy, 2008). Il existe environ 630 espèces de gymnospermes ligneux composant la famille des conifères, répartis des forêts arctiques et alpines aux forêts tropicales (Farjon, 2001). La famille des Pinacées représente environ 225 espèces (Krokene et al., 2008) dont le Pin maritime. Le phloème secondaire de ces arbres contient des cellules résinifères et des canaux résinifères (Krokene, 2015). Ces canaux, présentés en Figure 1, d'un diamètre compris entre environ 90 et 300 μm pour le pin (Ferreira and Filho, 2012; Sander et al., 2003), peuvent être différenciés en deux groupes selon leur orientation dans le tissu de l'arbre : les canaux résinifères axiaux et radiaux. Une couche mince de cellules garnissant la surface interne des canaux résinifères dans l'aubier synthétise la résine et forme un tissu épithélium. Le Pin maritime contient plus de canaux résinifères que les autres conifères (Wu and Hu, 1997), connectés entre eux par des anastomoses (Rodríguez-García et al., 2014). Les conifères de la famille des pins ont également la capacité de former de nouveaux canaux résinifères suite à des attaques biotiques et abiotiques (Krokene, 2015).

Selon une étude réalisée sur le Pin radiata (Lloyd et al., 1978; Uprichard and Lloyd, 1980), la teneur en résine dans l'aubier est, pour un arbre âgé de 45 ans, d'environ 2 % de la masse. Cette teneur en résine augmente dans le duramen et peut atteindre un taux supérieur à 10 %. Ceci peut être dû au mécanisme suivant : la production de résine dans les canaux résinifères de l'aubier crée une surpression comprise entre 3 et 12 bars selon les espèces et les conditions climatiques (Rissanen et al., 2016). Un flux de résine, résultant de cette pression, peut prendre place dans les canaux radiaux en direction du duramen (Hillis, 1998). En l'absence de cellule vivante au niveau de la surface interne des canaux dans le duramen pour contenir la résine, cette dernière peut se répandre dans le bois, l'enrichissant en résine au cours du temps. La résine permet ainsi une augmentation de la durabilité naturelle du duramen (Belt et al., 2017). Par ailleurs, le bois d'été possède un taux en résine supérieur au bois de printemps (Lloyd et al., 1978).

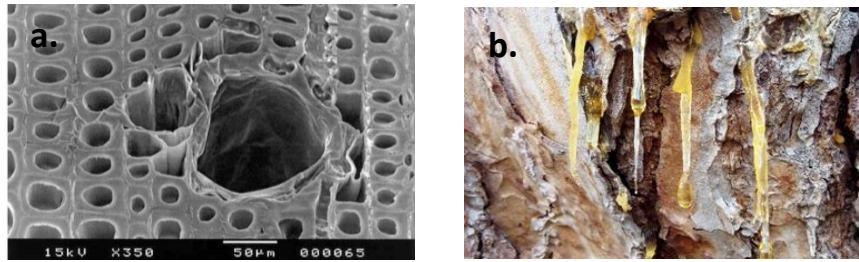


Figure 1 : a) Un canal résinifère par microscopie électronique à balayage (Sander et al., 2003) b) Coulures de résine au niveau d'une rupture mécanique

I - 1 - 2 - Production de résine durant l'année

Les flux de résine varient chaque jour, les flux les plus élevés se produisent à l'aube et les plus faibles l'après-midi lorsque la teneur en eau du tronc est la plus faible (Pallardy, 2008). Une diminution de la synthèse de résine est observée en hiver ; celle-ci est attribuée à la baisse des températures ayant pour effet de diminuer l'activité des cellules sécrétrices et d'augmenter la viscosité de la résine (Blanche et al., 1992). Aussi, l'augmentation saisonnière de mai à août pourrait être due à une différenciation de la croissance : en début de saison les tissus à croissance rapide sont des puits préférentiels pour la photosynthèse, diminuant ainsi la production de résine. Lorsque le taux de croissance diminue plus tard dans la saison, la photosynthèse est plutôt disponible pour la production de résine, qui augmente alors (Lorio, 1986).

I - 1 - 3 - Différences entre espèces de pin

Des différences existent entre les différentes espèces de pin. La quantité de résine présente dans le Pin Elliott dépend du nombre et de la taille des canaux résinifères, du flux de résine et de la viscosité de l'exsudat. Pour le Pin de Monterey, les variations diurnes du flux de résine sont en phase avec les changements de diamètre des tiges, tandis qu'elles sont liées aux conditions d'humidité du sol et de l'atmosphère chez le Pin Taeda (Pallardy, 2008).

Des différences existent également au niveau chimique. La teneur en 3-carène dépend d'un couple de gènes avec allèle dominant chez le Pin argenté, tandis que les individus doivent être très hétérozygotes pour le gène contrôlant le 3-carène chez le Pin sylvestre (Baradat et al., 1972).

La composition de la résine en diterpènes bicycliques, tricycliques et macrocycliques dépendrait aussi de l'origine géographique de l'arbre (Tumen and Reunanen, 2010).

I - 1 - 4 - Voies de biosynthèse de la résine

La synthèse de la résine peut être une caractéristique normale du développement des tissus, ou une réponse à des facteurs externes (Neis et al., 2019a).

Les constituants de la résine, les composés mono et diterpéniques, dérivent de la voie métabolique des isoprénoïdes, et sont biosynthétisés dans le cambium et les tissus vasculaires associés.

Deux voies de synthèse sont possibles :

La première, à partir de précurseurs isopréniques dérivés du métabolisme de l'acétyl-coenzyme A (acétyl CoA) via l'acide mévalonique. Des précurseurs isopréniques, dérivés du métabolisme de l'acétyl CoA via l'acide mévalonique, permettent la formation de : diphosphate de farnesyle, sesquiterpènes et triterpènes.

La deuxième se ferait via le 2-C-méthyl-D-érythritol 4-phosphate (MEP). Le MEP est formé par le réarrangement du 1-déoxy-D-xylulose-5-phosphate, lui-même formé par la condensation de deux atomes de carbone et du glycéraldéhyde-3-phosphate. Ces réactions mènent à la création de l'unité de base de la biosynthèse des terpènes, l'isopentényl-pyrophosphate (IPP). L'IPP et son isomère, le diphosphate de diméthyllallyle, subissent des additions successives d'hémiterpènes, catalysées par des phényltransférases, formant ainsi les précurseurs acycliques de base des principales classes de terpènes : diphosphate de géranyle, monoterpènes, diphosphate de géranyle, diterpènes et tétraterpènes. (Bernard-Dagan, 1988; da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013).

I - 2 - Extraction

I - 2 - 1 - Histoire du gemmage

Le gemmage consiste à extraire la résine du pin, appelée gemme, afin de l'utiliser ou de la commercialiser. Cette pratique remonte à l'antiquité, ce qui fait de la résine une ressource très ancienne. La technique de gemmage consistait à peler l'écorce de l'arbre à fleur de terre, laissant la résine s'écouler dans un trou, appelé « crot », foré au pied des pins (Sargos, 1997). L'extension de la forêt landaise au milieu du XIXe siècle, en plus d'une pénurie mondiale de résine suite à la guerre de sécession profite à ce commerce (Lerat, 1960). C'est ainsi que la technique de gemmage dite « traditionnelle » a été inventée. Celle-ci consiste à réaliser une blessure au niveau de l'écorce, la care, afin que l'arbre sécrète de la résine, qui s'écoule de la blessure et peut être collectée, comme montré en Figure 2. La blessure est effectuée grâce à un outil appelé hapchôt, et la résine est récupérée dans un pot en terre cuite placé au bas de la care et coincé entre une lamelle de zinc et un clou selon la technique du « Système de Hugues » brevetée en 1844 (Eshete et al., 2012; Rodríguez-García et al., 2016). Afin d'empêcher la cicatrisation et donc d'augmenter la production et le temps d'écoulement de résine de l'arbre, un produit acide, souvent l'acide sulfurique, était appliqué sur la blessure (Rodrigues and Fett-Neto, 2009; Verma and Pant, 1978).



Figure 2 : Technique de gemmage traditionnelle dite « Système de Hugues »

Avant la crise des années 30, qui amorce le déclin du gemmage, le record de production est atteint en 1920 avec un volume de production annuelle estimé à environ 180 millions de litres. Malgré ce déclin, 14 500 résiniers travaillaient encore dans la forêt en 1956 (Lerat, 1960). La fin du gemmage arrive dans les années 1980-1990, due à la concurrence des produits issus de la pétrochimie (Soliño et al., 2018), et du fort coût de la main d’œuvre. La baisse du nombre de gemmeurs est présentée en Figure 3. Depuis 2013 et le projet Biogemme©, une relance du gemmage dans la forêt landaise est envisagée, avec des techniques plus modernes et un respect de la biodiversité (Holiste, 2017).

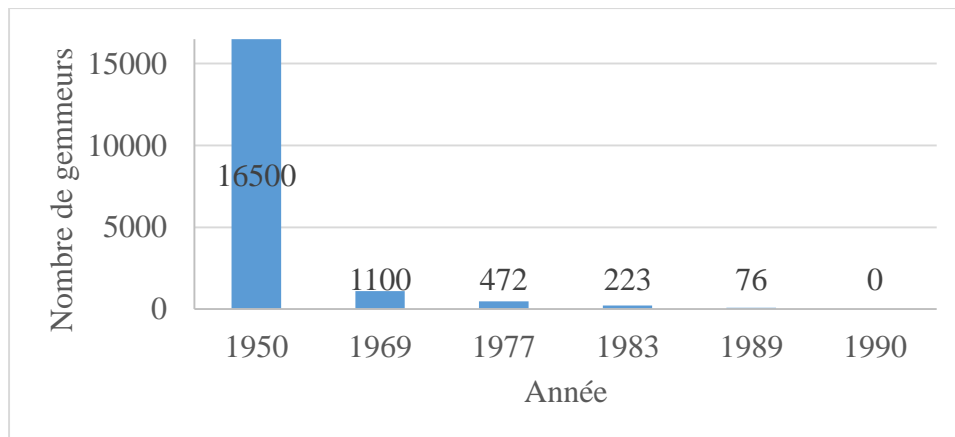


Figure 3 : Nombre de gemmeurs dans la forêt landaise entre 1950 et 1990

Le gemmage n’a pas d’effet négatif sur la croissance du pin (van der Maaten et al., 2017), qui commence à être gemmé à l’âge de trente ans environ (Rodríguez-García et al., 2014). Un pin peut fournir entre 1 kg à 6 kg par an, en fonction des espèces, de leurs régions géographiques, du diamètre et de la fréquence des canaux résinifères (Neis et al., 2019a) ainsi que de la technique de gemmage (Rodríguez-García et al., 2016). Certaines caractéristiques dendrométriques de l’arbre peuvent également avoir une influence modérée sur sa production (Susilowati and Rachmat, 2018).

I - 2 - 2 - Techniques actuelles de gemmage

Contrairement à la technique « traditionnelle », le gemmage « moderne » utilise la technique de récolte dite en vase clos, c’est-à-dire sans contact direct entre la résine et l’environnement extérieur

(Holiste, 2017). Une perceuse équipée d'une scie à cloche sert à réaliser la pique, puis un récipient en plastique est fixé au niveau de l'entaille, tel que représenté sur la Figure 4. Afin de mieux respecter l'arbre et l'environnement, l'activateur classique, l'acide sulfurique, est remplacé par un activateur chimique de type acide organique naturel.

La récolte est réalisée en période estivale. L'activité sécrétoire se déroule de mai à juillet (Bernard-Dagan, 1988), sur une durée d'environ 6 mois. Le gemmeur déplace la pique toutes les 2 semaines, en prenant soin de placer la nouvelle pique à proximité de la précédente.

Une fois distillée, la gemme permet d'obtenir de la colophane et de l'essence de térébenthine.



Figure 4 : Technique de gemmage en vase clos développée par le programme Biogemme® (Société Holiste)

I - 2 - 3 - Extraction à partir du tall oil

La colophane peut aussi être obtenue comme sous-produit du procédé Kraft, une technique de référence dans la fabrication de la pâte à papier (Aro and Fatehi, 2017). Elle est obtenue grâce à la décantation de la liqueur noire générée par le procédé papetier Kraft. Celle-ci contient des sels de sodium d'acides résiniques et d'acides gras, formés par saponification. Le tall oil est le surnageant récupéré après décantation. Il est ensuite distillé pour séparer les acides gras et la colophane (Hon and Shiraishi, 1990). La colophane ainsi obtenue est plus cristalline que celle provenant directement de l'arbre (Panda, 2013).

I - 3 - Transformation et valorisation

I - 3 - 1 - Distillation de la gemme

La gemme ne peut être valorisée dès sa sortie de l'arbre. Sa commercialisation nécessite une première transformation : la distillation, afin d'obtenir la colophane et l'essence de térébenthine (Courau, 1999). Ces dernières sont souvent séparées par hydrodistillation (Tumen and Reunanen, 2010), mais d'autres méthodes sont possibles, comme la distillation à la vapeur du bois brut, la distillation destructive du bois par combustion ou une distillation des coproduits obtenus lors du procédé kraft (Masten et al., 2002).

Pour ce qui concerne l'hydrodistillation, la résine est placée dans le montage de distillation, puis amenée à 110 °C grâce à des serpentins à vapeur. La vapeur sous pression est ensuite graduellement introduite via des soupapes de recharge, et la température augmente constamment. La distillation continue ainsi avec l'introduction de vapeur jusqu'à une température autour de 160 – 170 °C. Le temps de distillation est réduit lorsque la pression est augmentée. Les vapeurs de térébenthine, accompagnées des vapeurs d'eau, passent au travers d'un piège afin d'enlever toute résine résiduelle, puis elles se condensent dans un condenseur refroidi à l'eau (Coppen and Hone, 1995). La résine est ainsi séparée, avec le condensat obtenu : l'essence de térébenthine et le résidu non distillé : la colophane.

I - 3 - 2 - Essence de térébenthine

Après distillation, l'essence de térébenthine, plus volatile, est récupérée. Elle représente 20 à 30 % de la masse de la résine, et est composée d'un mélange de composés terpéniques ($C_{10}H_{16}$). C'est un liquide incolore, dont l'odeur est caractéristique des forêts de pin (Sainte-Claire Deville, 1841).

L'essence de térébenthine possède une activité à la fois antimicrobienne et antifongique (Phillips and Croteau, 1999; Ulukanli et al., 2014). Elle fut utilisée en médecine pour les rhumatismes, les sciaticques, les cystites ou encore les névralgies (Tumen and Reunanen, 2010). Elle est aujourd'hui utilisée notamment comme produits de bien-être, en phytothérapie, comme solvants (Chen et al., 2015; Gülçin et al., 2003; Holiste, 2017) ou encore comme additif dans les carburants (Dubey and Gupta, 2018; Karthikeyan and Mahalakshmi, 2007; Vallinayagam et al., 2017).

La composition de l'essence de térébenthine varie en fonction de la provenance géographique, de l'espèce, ou de la technique de distillation. Sa composition peut être étudiée par chromatographie en phase gazeuse (Ghanmi et al., 2007). Les deux principales molécules sont des monoterpènes bicycliques, l' α -pinène et son isomère le β -pinène. L'essence de térébenthine provenant de pin maritime contient un taux d' α -pinène d'environ 75 % et de β -pinène d'environ 10 % (Mirov, 1961). Jusqu'à 3 % d'autres molécules peuvent être détectés telles que le camphène, myrcène, limonène et Δ -3-carène (Mirov et al., 1966). Ces molécules sont présentées en Figure 5. À partir de 150 °C, l'essence de térébenthine commence son ébullition, due à la température d'ébullition de chacun de ses composés : α -pinène entre 154 °C et 159 °C et β -pinène entre 156 °C et 166 °C (Hawkins and Armstrong, 1954).

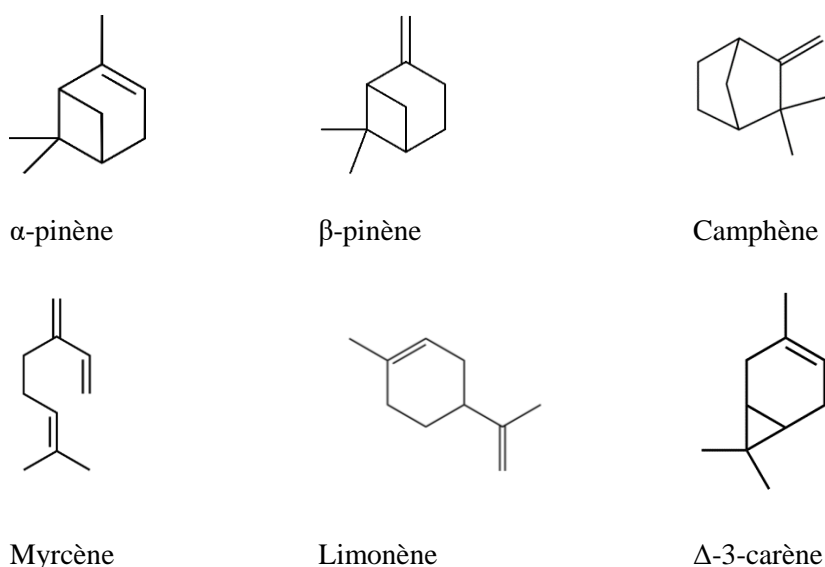


Figure 5 : Exemples de molécules couramment observées dans l'essence de térébenthine

I - 3 - 3 - Colophane

Après distillation, la colophane, fraction solide et non volatile de la résine, est récupérée. Elle représente environ 70 % de la masse initiale de la résine, et constitue un mélange composé en partie d'acides diterpéniques. C'est un solide fragile, vitreux, généralement translucide dont la couleur peut varier du jaune clair au marron foncé (Coppen and Hone, 1995). Elle est présentée en Figure 6. La colophane est insoluble dans l'eau mais peut être solubilisée dans différents solvants organiques, comme l'éthanol, le méthanol, la térébenthine ou encore l'acétone.



Figure 6 : Colophane de pin maritime (séchée à 150 °C pendant 16 h)

I - 3 - 3 - 1 Utilisation de la colophane

L'intérêt pour la colophane et ses produits dérivés s'est développé ces dernières années, comme le montre le nombre de publications scientifiques relatives à cette dernière, qui ont quadruplé entre 2007 et 2017, comme présenté dans la Figure 7. En effet, la colophane est un produit biosourcé, biodégradable et qui peut être biocompatible (Satturwar et al., 2003). La colophane peut donc remplacer des produits issus de la pétrochimie.

De nombreux domaines de la chimie utilisent la colophane (Neis et al., 2019b). Elle est utilisée dans les polymères comme les adhésifs (Wang et al., 2018), les polymères antibactériens (Kanerva et al., 2019) ou l'emballage (Narayanan et al., 2017). Des dérivés de la colophane peuvent aussi être utilisés comme plastifiant en mélange avec des polymères, pour en améliorer la stabilité thermique (Arrieta et al., 2017; Maiti et al., 1989). Elle a été largement utilisée du 16^{ème} au début du 19^{ème} siècle pour les vernis appliqués à la lutherie (Echard and Malecki, 2014). Il existe de nombreuses études sur ces vernis (Echard et al., 2010; Invernizzi et al., 2016; Tirat et al., 2016), qui montrent la présence d'une huile siccatrice en mélange avec de la colophane dans le revêtement, avec des additifs siccatifs (aluminium, fer). Des travaux récents cherchent à développer de nouveaux vernis, comme des vernis polyuréthanes à partir de colophane (Flores-Ramírez et al., 2018). La colophane peut aussi être utilisée en pharmacie (Barabde et al., 2005; Fulzele et al., 2002; Yadav et al., 2016), où elle peut être polymérisée afin d'être utilisée comme microvésicules pour délivrer les molécules actives dans l'organisme.

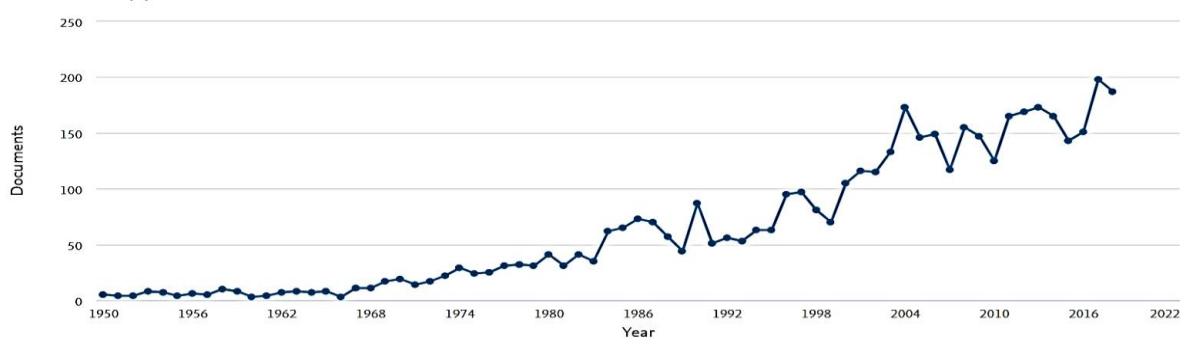


Figure 7 : Répartition du nombre de publications par année pour le mot clé "Rosin" dans le moteur de recherche scientifique SciFinder

I - 3 - 3 - 2 Composition chimique de la colophane

La composition de la colophane est étudiée depuis plusieurs années, elle contient 90 % d'acides diterpéniques, et sa formule empirique est $C_{20}H_{30}O_2$. (Baldwin et al., 1958). Les 10 % restants sont un mélange d'esters, d'aldéhydes et d'alcools. La composition peut varier selon la source, l'espèce et la région géographique. La fraction acide est composée d'isomères de l'acide abiétique (acide 13-isopropylpodocarpa-7,13-diène-15-oïque) dont la formule brute est $C_{19}H_{29}COOH$ et la masse molaire de 302,451 g/mol (Cannac et al., 2009; Ghanmi et al., 2009; N. Mason Joye and Lawrence, 1967; Wiyono et al., 2006). Il y a deux principaux types d'acides résiniques dans la colophane : pimarane et abiétane. Les molécules sont présentées en Figure 8. Le type abiétane est caractérisé par des doubles liaisons conjuguées et comprend les acides abiétique, néoabiétique, palustrique et déhydroabiétique. L'acide déhydroabiétique est une forme déshydrogénée de l'acide abiétique, dont la formule brute est $C_{19}H_{27}COOH$ et la masse molaire égale à 300,208 g/mol (Rezzi et al., 2005). Le type pimarane, qui ne possède pas de double liaison conjuguée, comprend les acides dextropimarique, isodextropimarique, sandaracopimarique, isopimarique et pimarique (Baldwin et al., 1958; N. Mason Joye and Lawrence, 1967).

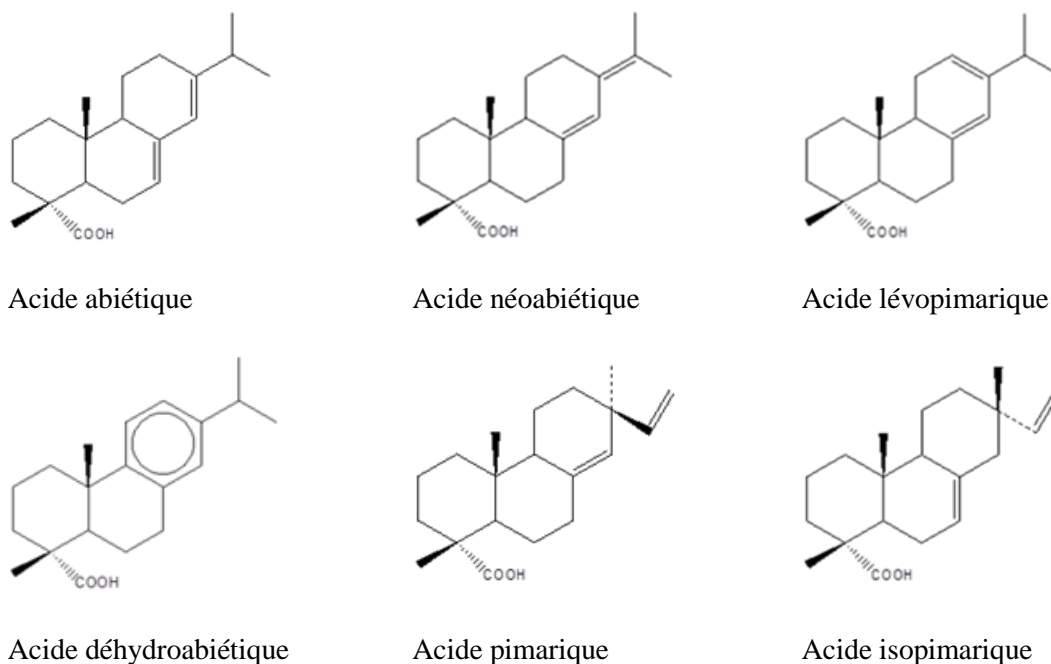


Figure 8 : Exemples de molécules couramment observées dans la colophane

Les proportions d'acides résiniques dans la colophane peuvent être évaluées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (Ghanmi et al., 2009). La préparation de la colophane pour la CPG est la suivante : la colophane est isolée de la résine de pin par hydrodistillation, puis les fonctions acides de cette dernière sont estérifiées par un chauffage à reflux pendant 3 h en présence de méthanol. Les proportions moyennes d'acides reportées sont les suivantes : 56 % d'acide abiétique, 6 % d'acide palustrique, 5 % d'acide sandaracopimarique, 4 % d'acide isopimarique, 3 % d'acide néoabiétique et 0,1 % d'acide lévopimarique.

Ces proportions peuvent également être étudiées par chromatographie en phase liquide haute performance (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Plusieurs publications (Ehrin and Karlberg, 1990; Sadhra et al., 1997) décrivent des méthodes ayant pour éluant un mélange méthanol et eau, et utilisant des colonnes de type C18. Les acides résiniques de la colophane ont des profils d'absorption UV-visible distincts et des temps de rétention propres, elles sont donc identifiables en les comparant à des références (Kersten et al., 2007). Les profils d'absorption UV et les temps de rétention des principaux acides sont présentés en Figure 9 : l'absorption maximum est de 241 nm pour l'acide abiétique, 252 nm pour l'acide néoabiétiques, 272 nm pour l'acide lévopimarique et 220/268 nm pour l'acide déhydroabiétique.

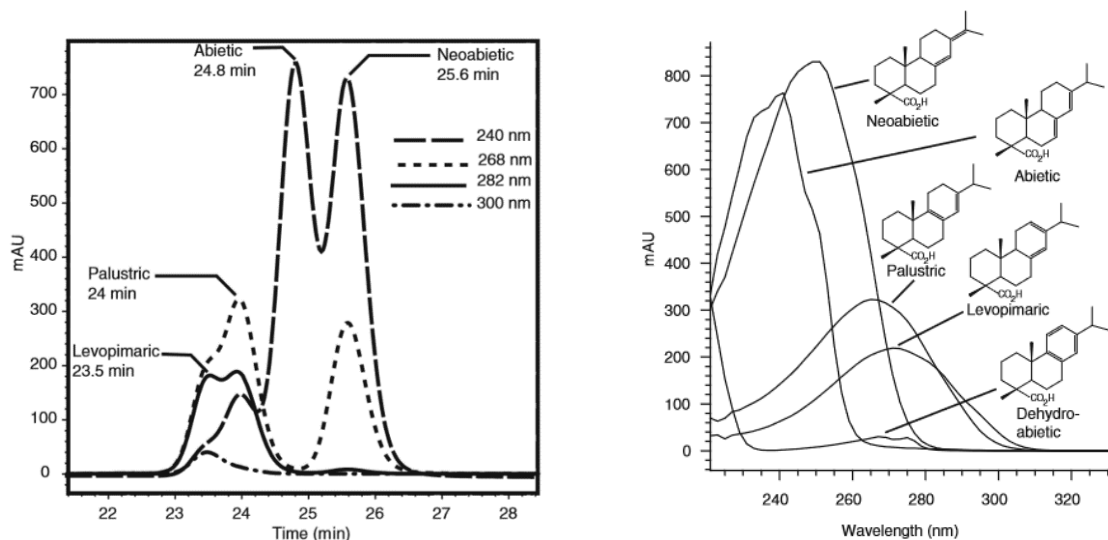


Figure 9 : Chromatogramme HPLC de différents isomères de type acide abiétique et pimarique de la colophane b) Spectre UV de ces mêmes molécules (Kersten et al. 2006)

I - 3 - 3 - 3 Propriétés physico-chimiques de la colophane

Grâce aux diffractogrammes obtenus par diffraction aux rayons X (DRX), présentés en Figure 10 et obtenus sur de la poudre de colophane, il a été découvert que la colophane est une matière majoritairement amorphe (Yoshihara et al., 2009), caractérisée par 2 « halos » localisés à $2\Theta=5^\circ$ et à $2\Theta=15^\circ$ (Gaillard et al., 2011).

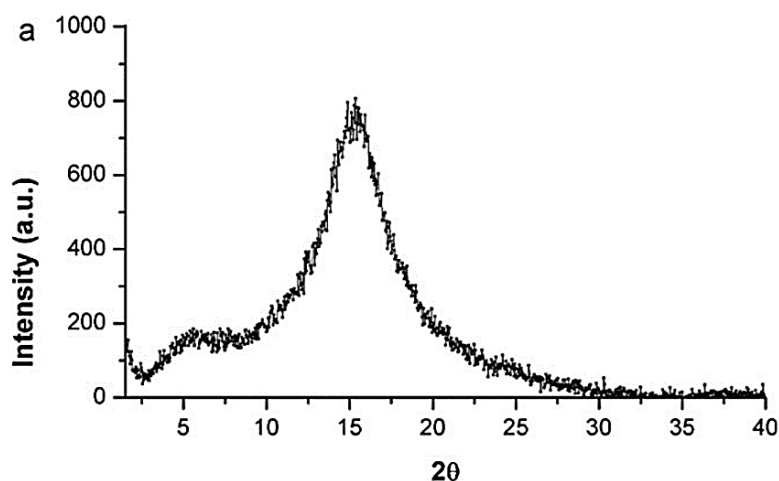


Figure 10 : Diffractogramme DRX sur poudre de colophane (Gaillard et al., 2011)

Des spectres typiques de la colophane, obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), sont présentés Figure 11 (Azémard et al., 2014). Ils possèdent des zones d'absorption caractéristiques de la région carbonyle du groupe acide carboxylique et de la région C-H, respectivement à 1693 cm^{-1} et à 2937 cm^{-1} , ainsi que les bandes d'absorption à 1384 cm^{-1} et 1448 cm^{-1} , attribuées à la région C-C. La large bande présente à 2630 cm^{-1} peut correspondre au O-H du groupe carboxylique. Les phénomènes d'oxydation de composés de la colophane peuvent également être observés par IRTF

dans certaines conditions. Celles-ci sont visibles par une augmentation d'intensité des zones d'absorption à 3400 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} qui correspondent respectivement à la bande d'absorption des hydroxyles (O-H) et la bande d'absorption des cétones (C=O) (Scalarone et al., 2002).

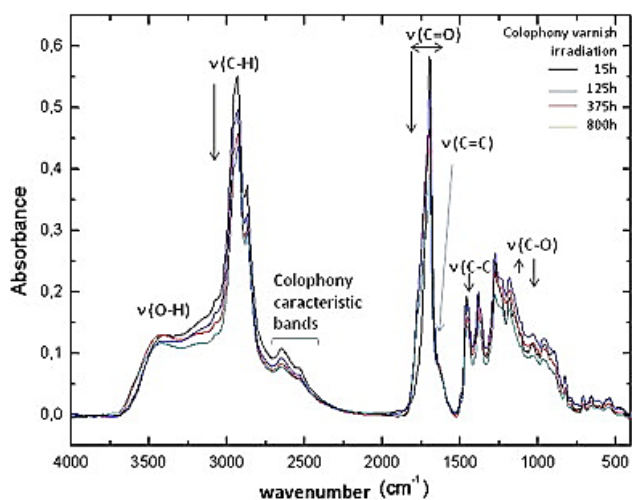


Figure 11 : Spectre IRTF de la colophane (Azémard et al., 2014)

I - 3 - 3 - 4 Transformation chimique de la colophane

Les acides résiniques de type pimarane sont considérés comme plus stables que les acides de type abiétane, ces derniers étant sensibles aux isomérisations et oxydations. Les acides de type abiétane s'isomérisent, préférentiellement en acide abiétique, durant un traitement à la chaleur. Il a été observé qu'à partir de 150 °C , une forte diminution des proportions d'acide lévopimarique se produit (Loeblich et al., 1955) tandis que la proportion d'acide abiétique augmente. Des phénomènes de décarboxylation sont remarqués au-dessus de 210 °C (Chen, 1992). Des déshydrogénations des acides de type abiétane sont également susceptibles de se produire lors d'un traitement thermique.

Visuellement, l'oxydation de la colophane se traduit par un jaunissement (Artaki et al., 1992). La chaleur accélère la cinétique de l'oxydation à l'air libre, notamment celle de l'acide abiétique (Ren et al., 2015). Les molécules oxydées les plus fréquentes dans la bibliographie sont les acides 7-oxo-déhydroabiétique, 7-oxo-abiétique, 15-hydroxy-déhydroabiétique et 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique (Pastorova et al., 1997; Prinz et al., 2002). Les différentes étapes d'isomérisation/oxydation ont été identifiées par Pastorova et al., (1997) et sont présentées dans la Figure 12.

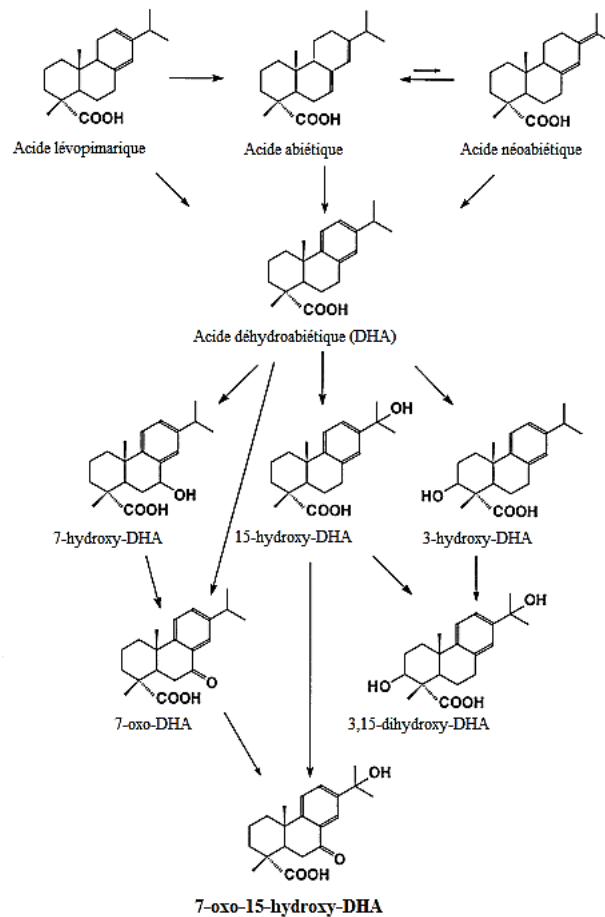


Figure 12 : Etapes d'isomérisation/oxydation de la colophane (Pastorova et al., 1997)

I - 3 - 3 - 5 Propriétés thermiques de la colophane

Le ramollissement de la colophane se produit généralement à une température supérieure à 15 °C. La colophane n'a pas de température précise de fusion mais plutôt une large gamme de températures avant d'arriver à un état liquide (Gaillard et al., 2011). La méthode normée utilisée pour définir la température du point de ramollissement de la colophane est décrite dans la norme ASTM E28-14. Cette technique nécessite un anneau aux dimensions définies, dans lequel on place la matière à tester. La colophane étant solide à température ambiante, elle doit être liquéfiée, et donc chauffée, avant de refroidir et d'être solide dans l'anneau. L'appareil est ensuite plongé dans un bœcher d'eau et une bille est placée sur le dessus de l'anneau rempli de colophane. Le bain est chauffé, et la température de ramollissement est relevée lorsque la bille touche le fond du bœcher, après avoir traversé la matière. Cette méthode appliquée à la colophane provenant de différentes espèces de pin, donne une température du point de ramollissement comprise entre 70 °C et 85 °C (Coppen and Hone, 1995). Seuls les points de fusion de l'acide lévopimarique (150 °C) et de l'acide abiétique (173 °C) sont connus (Haynes, 2015; Lloyd and Hedrick, 1965), mais aucune donnée précise n'existe sur le point de ramollissement de l'acide abiétique et de ses isomères. Cependant cette technique implique un premier traitement thermique de la colophane, pour la liquéfier, avant de mesurer son point de ramollissement. Le traitement thermique

pourrait ainsi avoir une influence sur ses propriétés. La technique développée par Cabaret et al., (2018) permet d'éviter un traitement thermique préliminaire. Pour cela, les mesures sont réalisées avec un appareil d'analyse thermomécanique (TMA). L'échantillon est soumis à un gradient de température compris entre la température ambiante et 20 °C au-delà de son point de ramollissement. Durant ce gradient, une force constante de 0,02 N est exercée sur l'échantillon. La mesure du point de ramollissement est prise chaque seconde avec le mouvement de la sonde et selon le gradient thermique. Le point de ramollissement est déterminé à 100 µm après le point d'inflexion, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de l'échantillon commence à se réduire, du fait de la pénétration de la sonde (Cabaret et al., 2019).

La colophane de pin a également été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) sous un gradient thermique allant de 20 °C à 140 °C, présenté en Figure 13. Cependant cette analyse n'a pas permis de mettre en évidence les transitions de phase de celle-ci (Gaillard et al., 2011). Les transitions de phase d'un autre type de résine, extraite d'une herbe aride d'Australie, ont pu être observées : 11 °C, 16 °C ou 30 °C en fonction du solvant d'extraction (Amiralian et al., 2014). Cette transition de phase est considérée dans cette étude comme une transition vitreuse.

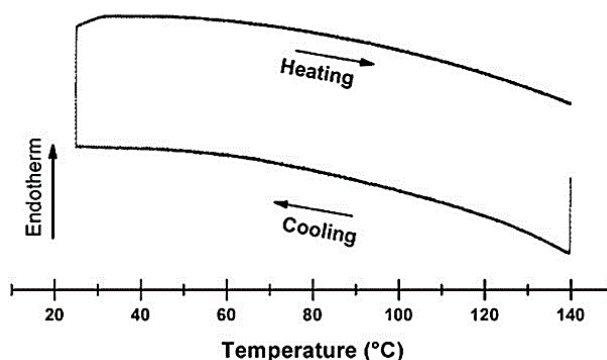


Figure 13 : Courbe DSC obtenue sur la colophane (Gaillard et al., 2011)

La dégradation thermique de la colophane peut être observée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette analyse montre une phase de dégradation principale débutant à environ 190 °C et qui se termine vers 300 °C (Narayanan et al., 2017). Les résultats de l'analyse peuvent différer selon le gaz utilisé, l'air ou l'azote. Ils sont présentés en Figure 14. Sous air, une formation de molécules non-volatiles provenant d'une oxydation (hydropéroxydation des motifs R-C=C-CH₂-R') suivie d'une polymérisation (formation de ponts éther via élimination d'eau) est observée (Artaki et al., 1992).

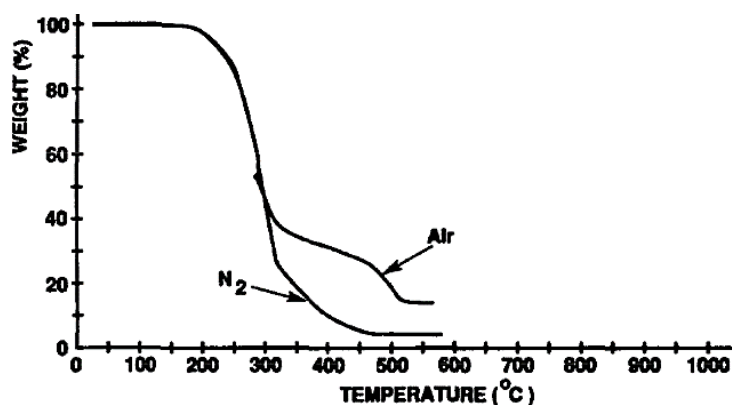


Figure 14 : Courbes ATG obtenues sur la colophane sous une atmosphère d'air et d'azote (Artaki et al., 1992)

I - 4 - Valorisation des co-produits

I - 4 - 1 - Valorisation du tall oil

La composition chimique typique du tall oil est la suivante : 38 – 53 % acides gras, 38 – 53 % d'acides résiniques et 6,5 – 20 % de composants neutres. Actuellement, le tall oil est utilisé comme agent moussant pour la flottation en minéralurgie. Il permet de récupérer des minerais de cuivre à faible teneur en plomb et en zinc. On le trouve aussi dans la fabrication de textiles et de fibres synthétiques comme solvant ou agent mouillant. Ses acides gras sont utilisés, après distillation, dans les savons, les huiles textiles, les détergents ou comme siccatif dans les peintures. Ils peuvent également être auto-oxydés et polymérisés pour être utilisé comme revêtements. Les acides résiniques sont utilisés dans les adhésifs, les encres et le caoutchouc (Hon and Shiraishi, 1990; Panda, 2013). L'utilisation de tall oil, issu de la liqueur noire du procédé Kraft, est une opportunité économique et écologique, celui-ci pouvant être une alternative aux combustibles fossiles comme les carburants, tout en étant moins cher que les bio-alternatives classiques telles que les huiles végétales (Aro and Fatehi, 2017).

I - 4 - 2 - Valorisation des goudrons

Le goudron a eu plusieurs utilisations au cours du temps, notamment dans le calfatage des bateaux, dont l'origine remonte au début du premier millénaire av. J.-C. Il a été utilisé dans les années 1950, dans la fabrication de goudrons bitumés, du caoutchouc, des rubans ou encore du papier isolant (Krasnodębski, 2016). Les goudrons pourraient être utilisés aujourd'hui comme substitut aux combustibles fossiles, ou matière de base pour l'extraction de molécules d'intérêt pour des arômes alimentaires, des résines ou encore des produits agricoles (Kim et al., 2019).

II - L'huile de lin

II - 1 - Extraction

La fabrication de l'huile de lin nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord les graines de lin sont d'abord nettoyées, afin d'éliminer les impuretés, puis décortiquées, précuites et aplaties. Intervient ensuite l'extraction de l'huile et sa purification (Zovi, 2009). Le procédé industriel est présenté en Figure 15.

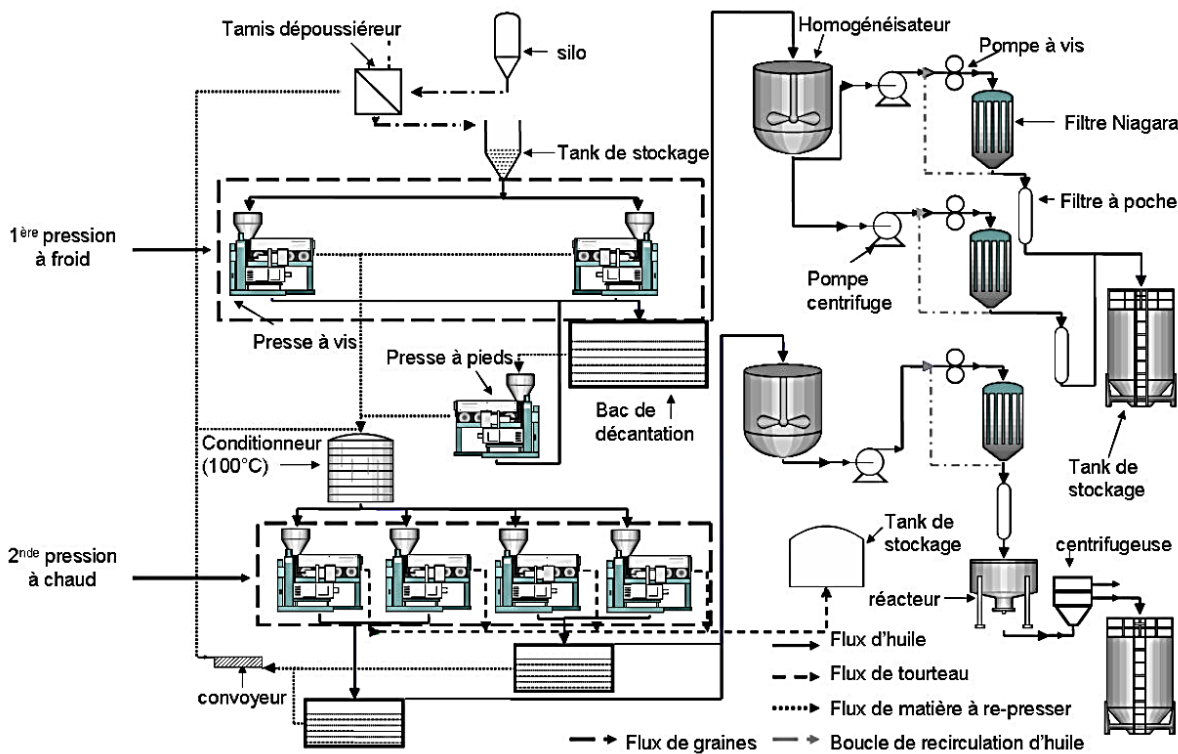


Figure 15 : Procédé industriel de fabrication de l'huile de lin (Savoire, 2008)

II - 1 - 1 - Mécanique

La trituration correspond à l'extraction de l'huile des graines par pression mécanique. Cette pression s'effectue via une presse à vis qui va broyer la graine. Les particules sont ensuite filtrées selon leur taille. Cette étape permet l'obtention de 55 % de l'huile présente dans les grains. Cette huile de lin appelée première pression à froid est comestible. Les tourteaux de première pression sont obtenus en plus grande quantité par cette technique. Les 45 % d'huile restants sont obtenus avec la seconde pression à chaud (Savoire, 2008). L'huile obtenue par pression à froid contient principalement des triglycérides, mais aussi des monoglycérides, diglycérides, tocophérols, phénols, pigments et orbitides, en plus petites quantités. Afin d'améliorer le rendement, les graines peuvent être moulues ou encore extrudées (Shim et al., 2015).

II - 1 - 2 - Par solvant

Les huiles peuvent aussi être extraites du tourteau par solvant apolaires comme l'hexane ou l'éther de pétrole, et dans lesquels l'huile est soluble à haute température et insoluble à basse température (Karak, 2012). Cette extraction nécessite un extracteur continu à percolation pour solubiliser l'huile dans l'hexane. L'hexane est éliminé du tourteau par désorption et évaporation, puis l'huile est distillée afin d'éliminer le solvant par évaporation (Fine et al., 2013). L'hexane peut ensuite être récupéré et réutilisé pour les extractions suivantes. Cependant l'hexane étant un solvant toxique, des alternatives sont explorées pour le remplacer dans l'extraction, notamment par des agro-solvants ou via du CO₂ supercritique (Fine et al., 2013; Pradhan et al., 2010).

II - 2 - Traitements

L'huile de lin obtenue après trituration nécessite des traitements selon son utilisation, afin de la rendre siccative, de limiter l'oxydation ou de la décolorer (Zovi, 2009).

II - 2 - 1 - Dégommage

Cette étape permet d'éliminer des composés de l'huile, les phospholipides, aussi appelés mucilages ou gommés. Ce sont des composés amphiphiles, formés d'une molécule de glycérol liée à deux acides gras, hydrophobes, et à un groupement phosphate, hydrophile. Ces phospholipides sont présentés en Figure 16.

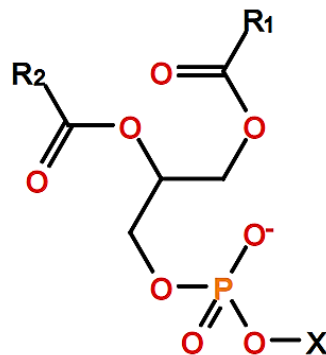


Figure 16 : Structure des phospholipides

Ces composés sont responsables de l'apparition de trouble et de coloration dans l'huile (Savoire, 2008). Ils peuvent être partiellement éliminés avec de l'eau, en mélangeant 2 à 4 % d'eau à l'huile à 80 °C sous vide pendant 10 à 30 minutes, créant ainsi des phospholipides hydratés, que l'on peut éliminer par centrifugation. L'ajout d'acide phosphorique ou citrique permet d'éliminer les phospholipides (Shim et al., 2015).

II - 2 - 2 - Neutralisation

Le but de cette étape est d'éliminer les acides gras libres, les phospholipides résiduels, les glucides, les agents colorants et les substances protéiques. La neutralisation se fait à l'aide d'une solution

de soude, afin de saponifier l'huile (Karak, 2012). La solution peut être ajoutée directement après le dégommeage en cas d'ajout d'acides phosphorique ou citrique pour les neutraliser. La saponification permet de séparer facilement les composés à éliminer de l'huile grâce à la centrifugation. L'huile est ensuite placée sous vide pour éliminer l'eau résiduelle (Shim et al., 2015), de manière à limiter l'oxydation de l'huile (Zovi, 2009).

II - 2 - 3 - Décoloration

L'étape de décoloration permet d'éliminer les composés colorés de l'huile de lin, de type caroténoïdes et chlorophylles. Pour cela, de la bentonite est traitée à l'acide, puis activée grâce à la chaleur afin d'absorber les pigments (Shim et al., 2015). L'huile décolorée peut également être désodorisée en la distillant à la vapeur sous vide (Karak, 2012). Cependant la désodorisation n'est pas souvent appliqué car celle-ci peut provoquer une perte des tocophérols qui sont des antioxydants naturels (Shim et al., 2015).

II - 3 - Composition

L'huile de lin est majoritairement composée de triesters de glycérol, ou triglycérides, et d'acide gras. La formule générale des triesters du glycérol est présentée en Figure 17.

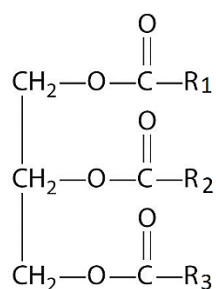
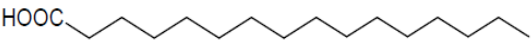
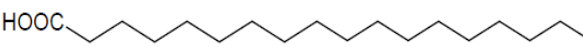
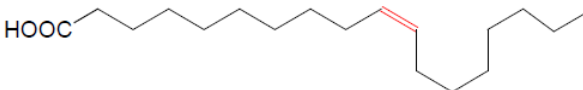
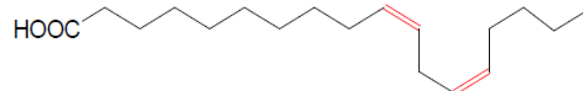
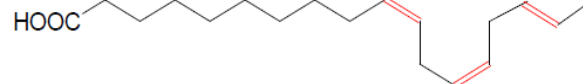


Figure 17 : Structure générale des triglycérides

Les chaînes carbonées R_1 , R_2 et R_3 sont majoritairement des acides gras. Si ceux-ci sont identiques, les triglycérides sont dits homogènes, s'ils sont différents, alors les triglycérides sont dits mixtes (Zovi, 2009). Le nombre d'insaturations présentes sur les acides gras joue un rôle sur ses propriétés physiques, par exemple la fluidité diminue avec le nombre d'insaturations. Plus généralement, la position et la nature des acides gras sur le glycérol, formant la structure des triglycérides, conditionnent les propriétés rhéologiques, physiques, comme les changements d'état, et chimiques, comme la stabilité oxydative (Morin and Pagès-Xatart-Parès, 2012).

La composition typique en acides gras de l'huile de lin est donnée dans le Tableau 1. Leurs formules respectives sont également représentées. Les huiles sont originaires d'Europe et du Canada, afin d'obtenir une fourchette de valeur représentative (Morin, 2015).

Tableau 1 : Composition en acides gras de l'huile de lin (Morin, 2015)

| <i>Acides Gras</i> | <i>Quantité en % des acides gras totaux</i> | <i>Formule</i> |
|--|---|--|
| <i>Acide gras saturés (AGS)</i> | 6 – 10 | |
| <i>Palmitique (P) : C16:0</i> | 4 – 6 |  |
| <i>Stéarique (S) : C18:0</i> | 2 – 4 |  |
| <i>Acides gras monoinsaturés (AGMI)</i> | 11 – 23 | |
| <i>Oléique (O) : C18:1</i> | 10 – 22 |  |
| <i>Acides gras polyinsaturés (AGPI)</i> | 70 – 80 | |
| <i>Linoléique (L) : C18:2</i> | 12 – 18 |  |
| <i>Linoléique (Ln) : C18:3</i> | 54 – 71 |  |

L'étude de Morin et al. (2015), analyse également la teneur en triglycérides de l'huile de lin, obtenue avec 6 échantillons d'origines différentes en Europe. Les valeurs sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Composition en triglycérides de l'huile de lin (Morin, 2015)

| Triglycérides | % des triglycérides totaux | Triglycérides | % des triglycérides totaux |
|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| LnLnLn | 22,8 – 25,5 | POLn+PLL | 3,4 – 5,4 |
| LLnLn | 13,9 – 15,1 | OOL | 1,8 – 2,1 |
| LLLn | 3,9 – 4,3 | POL+SLL | 3,0 – 3,8 |
| OLnLn | 12,8 – 14,1 | PPL | 0,5 – 0,7 |
| PLnLn | 5,5 – 6,3 | OOO | 1,4 – 1,9 |
| LLL | 0,6 – 1,3 | SOL | 0,5 – 0,6 |
| OLLn | 6,5 – 7,2 | POO | 0,7 – 0,9 |
| PLLn | 6,5 – 7,5 | PPO | 0,4 – 1,0 |
| OLL | 1,3 – 1,9 | SOO | 0,5 – 0,7 |
| OOLn | 5,0 – 6,8 | PSO | <0,1 |

Selon les espèces, l'huile de lin contient aussi des tocophérols, entre 0,05 et 0,44 %, ainsi que des stérols qui varient entre 0,33 et 0,43 % (Matthäus and Özcan, 2017).

II - 4 - Caractéristiques

II - 4 - 1 - Indice d'iode

L'indice d'iode correspond à la masse en grammes d'iode absorbable par 100 g d'huile. Il permet de déterminer le degré d'insaturation de l'huile. Pour cela un excès d'iode ajouté à l'huile est mesuré grâce à une titration en retour avec une solution de thiosulfate. La formule de Wiji peut ensuite être utilisée pour déterminer cet indice (Karak, 2012) :

Indice d'iode = [12,7 x volume (mL) de solution de thiosulfate requise comparée au blanc x normalité du thiosulfate] / masse d'huile utilisée

Ceci permet de classer les huiles selon leur siccativité : pour un indice d'iode supérieur à 130, celles-ci sont classées comme siccatives, lorsqu'il est compris entre 100 et 130, les huiles sont considérées comme semi-siccatives et pour un indice d'iode inférieur à 100, elles sont non siccatives (Gaikwad et al., 2015). Le climat influence l'indice d'iode, qui augmente lorsque le climat est froid (Fjällström et al., 2002). De récentes études montrent une détermination de l'indice d'iode grâce à la spectroscopie Raman (Dymińska et al., 2017). Selon les normes ISO 150 et ASTM D234-82, l'indice d'iode de l'huile de lin est compris entre 175 et 177 (Nykter et al., 2008).

II - 4 - 2 - Indice d'acide

L'indice acide correspond à la masse en milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1 g d'huile. Cet indice permet de déterminer l'état de détérioration de l'huile, la teneur en acides gras libres de l'huile augmentant avec le temps (Zovi, 2009). L'indice d'acide est mesuré comme il suit : une masse connue d'huile est dissoute dans un solvant approprié, puis dosée avec un titrage acide/base et comparé avec une solution d'hydroxyde de potassium. Le calcul est le suivant (Karak, 2012) :

Indice d'acide = [56,1 x volume (mL) de solution d'hydroxyde de potassium comparé au blanc x normalité de l'hydroxyde de potassium] / masse d'huile

Selon les normes ISO 150 et ASTM D234, l'indice d'acide de l'huile de lin est inférieur à 4,00 (Nykter et al., 2008).

II - 4 - 3 - Indice de saponification

L'indice de saponification correspond à la masse en milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier 1 g d'huile. Il permet de déterminer la longueur moyenne des chaînes d'acides gras dans les triglycérides. Pour déterminer cet indice, l'huile est saponifiée avec un excès de solution d'hydroxyde de potassium dans de l'éthanol, puis l'excès est titré avec une solution d'acide chlorhydrique. Le calcul est le suivant (Karak, 2012) :

Indice de saponification = [56,1 x volume (mL) de solution d'hydroxyde de potassium comparé au blanc x normalité de l'acide chlorhydrique] / masse d'huile

Selon la norme ISO 150, l'indice de saponification de l'huile de lin est compris entre 188 et 195 (Nykter et al., 2008).

II - 5 - Siccativité de l'huile de lin

II - 5 - 1 - Mécanisme

L'huile de lin fait partie des huiles dites siccatives, due à la présence de nombreuses double liaisons dans les chaînes carbonées de ses acides gras présents dans les triglycérides. Il est donc possible d'en obtenir un film solide, grâce au phénomène de polymérisation radicalaire (Karak, 2012).

La première étape de polymérisation correspond à l'amorçage. Durant cette étape des radicaux sont formés, soit par rupture homolytique de la liaison RH due à la chaleur ou aux UV, soit par l'arrachement d'un hydrogène allylique par un radical libre (Berg, 2002; Zovi, 2009). La réaction est décrite en Figure 18.

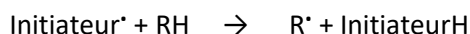


Figure 18 : Initiation de la polymérisation radicalaire

Durant l'étape de propagation, ces radicaux peuvent réagir avec le dioxygène pour former des radicaux peroxy ROO^\bullet , qui vont se combiner avec un hydrogène pour former les hydroperoxydes. Ceux-ci vont se décomposer en radicaux libres alkoxy, peroxy et de l'eau (Oyman et al., 2005), comme le montre la Figure 19.

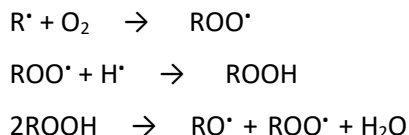


Figure 19 : Formation Décomposition de l'hydroperoxyde

Durant cette étape, différentes réactions peuvent se produire (Oyman et al., 2005) :

- L'arrachement supplémentaire d'un hydrogène, afin de former de nouveaux hydroperoxydes ;
- L'addition des radicaux libres sur les doubles liaisons ;
- La formation de co-produits par β -scission.

La dernière étape, la terminaison, consiste en la recombinaison de radicaux libres afin de former des liaisons C – C, C – O – C, et C – O – O – C (Oyman et al., 2005). La réaction est donnée en Figure 20 (Berg, 2002).

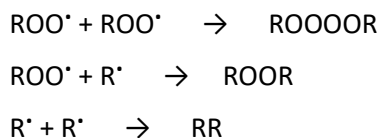


Figure 20 : Exemples de terminaison de la polymérisation radicalaire

Durant l'étape de terminaison, le poids moléculaire du matériau ainsi formé augmente grâce à la réticulation, qui mène à la formation d'un film solide. Cependant, la réticulation continue plusieurs années après l'obtention du film, augmentant ainsi sa dureté (de Viguerie et al., 2016). Un mécanisme général est montré en Figure 21 (Stenberg et al., 2005).

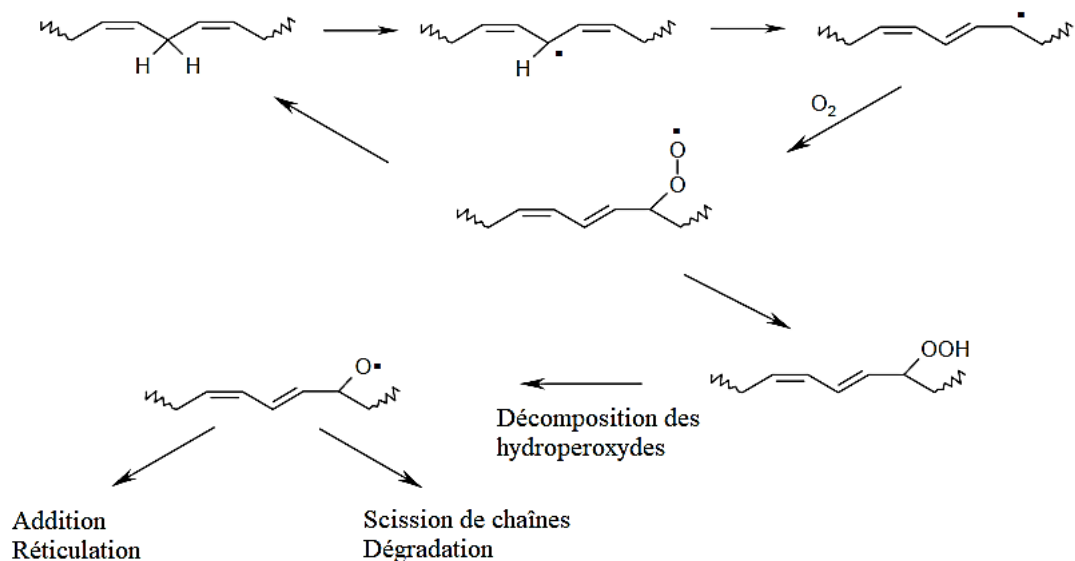


Figure 21 : Procédé d'oxydation - polymérisation des acides gras selon Stenberg et al. (2007)

II - 5 - 2 - Siccatifs

Afin d'accélérer le processus de polymérisation, des catalyseurs organométalliques, appelés siccatifs sont ajoutés. Il s'agit généralement de métaux ayant réagi avec des acides carboxyliques afin de créer des savons métalliques solubles (Soucek et al., 2012). Il s'agit le plus souvent de calcium, zinc, manganèse, plomb ou cobalt pour les métaux, et naphthénates, linoléates ou octoate pour les acides (Karak, 2012). Les siccatifs permettent de favoriser la décomposition des hydroperoxydes, d'augmenter l'absorption d'oxygène et de réduire le temps d'induction (de Viguierie et al., 2016).

Il existe trois types de siccatifs (Mallégol et al., 2000; Soucek et al., 2012) :

- Siccatifs primaires : Ce sont des métaux de transition avec un degré d'oxydation élevé. Ils agissent sur la décomposition des hydroperoxydes grâce au mécanisme d'Haber et Weiss décrit en Figure 22.
- Siccatifs secondaires : Ils favorisent le séchage à cœur, sous la surface du film.
- Auxiliaires : Ce sont des sels métalliques avec un seul stade d'oxydation. Ils n'agissent pas directement sur la polymérisation mais favorisent l'action des siccatifs primaires.

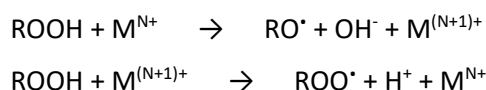


Figure 22 : Mécanisme d'Haber et Weiss

Au cours du XIX^{ème} siècle et du début du XX^{ème} siècle, l'utilisation générale des siccatifs était la suivante : cobalt ou manganèse en siccatifs primaires, plomb en siccatif secondaire. Ce dernier ayant été interdit au milieu du XX^{ème} siècle pour des raisons sanitaires, il a été remplacé par d'autres siccatifs secondaires tels que le zirconium (Soucek et al., 2012). Le plomb permet, dans le cas d'une polymérisation thermique, une température de réticulation plus basse (White et al., 2005). De plus, il permet de maintenir un film plus souple à travers le temps (Carlesi et al., 2018).

L'oxydation de l'huile de lin en présence de cobalt a fait l'objet d'analyses par spectroscopie IRTF et Raman. Les résultats obtenus montrent que le cobalt a bien un effet sur la cinétique de la polymérisation, mais pas sur sa stœchiométrie. Le mécanisme semble donc inchangé (Mallécol et al., 2000). Celui-ci permet aussi une augmentation de la réticulation avec moins de production de co-produits (Oyman et al., 2005). Cependant il ne permet pas un séchage à cœur efficace, l'utilisation d'un siccatif secondaire semble donc utile dans ce cas (Mallécol et al., 2000).

Le manganèse est plutôt utilisé comme siccatif secondaire. Il agit sur la réticulation du cœur et de la surface, contrairement au siccatifs secondaires classiques, mais de façon modéré. Il a tendance à foncer le film de vernis (Soucek et al., 2012). Cependant, il peut être envisagé, sous forme de complexe organométallique, en remplacement du cobalt, celui-ci étant plus toxique que le manganèse (Bieleman, 2002; Dubrulle et al., 2017; Soucek et al., 2012).

II - 6 - Traitement thermique de l'huile de lin

II - 6 - 1 - Traitement thermique en présence d'oxygène

Le traitement thermique est une pratique courante qui permet d'augmenter le degré de polymérisation de l'huile de lin, et donc d'avoir une huile plus siccative. Lorsqu'on la chauffe, la viscosité de l'huile augmente, à cause de l'augmentation de son poids moléculaire. Une diminution des doubles liaisons conjuguées est constatée lors de ce type de traitement, via l'addition de radicaux sur les doubles liaisons (Zovi, 2009), comme observé en Figure 23.

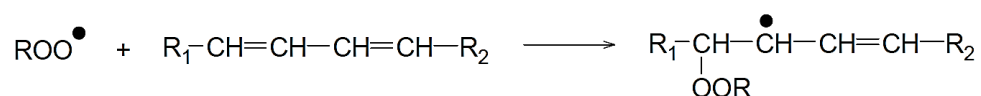


Figure 23 : Addition de radicaux sur les doubles liaisons des acides gras lors du traitement thermique

La diminution des doubles liaisons peut également être due à la formation d'époxydes via la réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons (Zovi, 2009), comme observé en Figure 24.

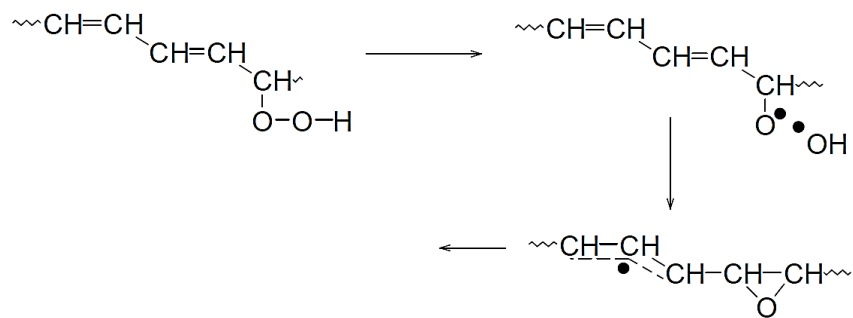


Figure 24 : Formation d'époxydes par réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons des acides gras

De ce fait, le taux de polymérisation dépend du taux d'insaturation (Karak, 2012).

II - 6 - 2 - Standolisation

La standolisation est une réaction qui consiste à chauffer l'huile à haute température, entre 270 et 310 °C en l'absence d'oxygène. Dans ces conditions, la viscosité augmente de façon importante, ce qui va permettre de créer un film souple et imperméable (Zovi, 2009). Dans ces conditions, l'indice d'acide est augmenté (Berg, 2002).

Les explications du mécanisme de standolisation sont diverses, mais la théorie la plus probable est celle défendue par Kappelmeier et Scheiber dans les années 1930, selon laquelle il y aurait une formation de liaisons covalentes entre les triglycérides, provoquant une gélification via la formation d'un réseau tridimensionnel. Pour cela, il se produit une isomérisation en un système de doubles liaisons conjuguées suivie d'une réaction de Diels-Alder entre les triglycérides, afin d'aboutir à une addition des molécules (Zovi, 2009). La réaction est présentée en Figure 25.

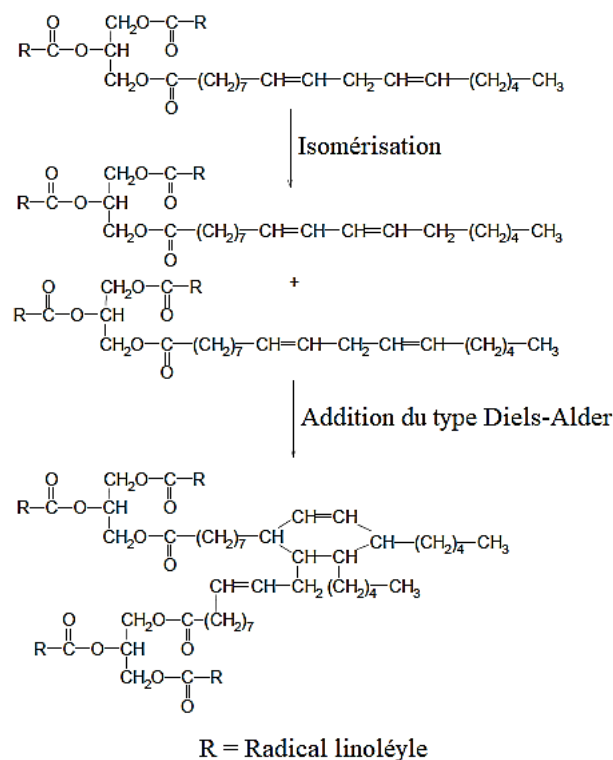


Figure 25 : Réaction de standolisation (Zovi, 2009)

II - 7 - Utilisation de l'huile de lin

L'huile de lin est biodégradable, peu coûteuse, non toxique et capable de concurrencer les produits à base de pétrole (Alam et al., 2014). Environ 70 % de la production mondiale est destinée à l'industrie, les 30 % restants sont utilisés dans le secteur alimentaire (Popa et al., 2012).

Cette huile est principalement utilisée dans les revêtements, grâce à sa siccativité (Hintze-Brüning, 1992; Karak, 2012), notamment dans les vernis (Berg, 2002; Degano et al., 2016; İşeri-Çağlar et al., 2014), la protection du bois (Tiryaki et al., 2013) et les liants de peinture (Bonaduce et al., 2012). Elle peut aussi être utilisée comme mastic (Wright et al., 1991).

L'huile de lin est utilisée crue pour l'alimentaire, avec des restrictions strictes, telles que l'interdiction en friture, ainsi qu'une date limite d'utilisation optimale fixée à 9 mois et une utilisation après ouverture fixée à 3 mois (Morin, 2015). Son utilisation dans ce domaine demeure donc limitée, malgré l'effet bénéfique de ses acides gras sur la santé (Nykter et al., 2008).

II - 8 - Techniques d'analyse de l'huile de lin

II - 8 - 1 - Par chromatographie

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est la technique la plus répandue pour l'analyse des acides gras, convertis en esters méthyliques d'acide gras pour les rendre volatile. La GC permet de séparer les isomères de position et de géométrie mono et polyinsaturés des acides gras. Couplée à la spectrométrie de masse à ionisation électronique, elle permet aussi de séparer les isomères avec des

polarités très similaires selon leurs nombres de doubles liaisons (Gómez-Cortés et al., 2016; Lewinska et al., 2015; Popa et al., 2012). Couplée à une spectrométrie de masse, elle permet l'identification des stérols présents dans l'huile de lin (Matthäus and Özcan, 2017). La chromatographie en phase gazeuse à haute température (HTGC) a été utilisée durant de nombreuses années pour analyser les triglycérides (TAG), cependant ceux-ci sont sensibles à la température, cette technique provoquait des dégradations.

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) peut être utilisée pour déterminer la composition en acide gras, et la teneur en tocophérols (Matthäus and Özcan, 2017). L'HPLC est aujourd'hui la plus utilisée pour identifier les TAGs, mais cette méthode a ses limites et doit être couplée à d'autres méthodes pour une meilleure identification. Pour des mélanges peu complexes, un couplage à de la spectrométrie de masse est recommandé (LC-MS), et lorsque les mélanges sont plus complexes, il est nécessaire de coupler ces techniques à une ionisation chimique à pression atmosphérique (LC-MS/ACPI) (Řezanka and Sigler, 2007).

II - 8 - 2 - Par spectroscopie

La spectroscopie infra-rouge et Raman permet de déterminer le taux de doubles liaisons des huiles, et donc leur indice d'iode (Dymińska et al., 2017). Avant les techniques modernes de caractérisation de l'huile, sa siccativité était évaluée grâce à cet indice (Soucek et al., 2012).

La composition chimique et l'âge des revêtements constitués d'huile de lin et de siccatifs peuvent être analysés avec des techniques de spectroscopie. Plus précisément, le proche infra-rouge à transformée de Fourier (FT-NIR), permet de repérer les changements chimiques des vibrations C-H et C=O, tandis que la spectroscopie micro-Raman est plutôt utilisée pour identifier les modifications concernant les liaisons C=C (Carlesi et al., 2018; Mallégol et al., 1999). La réticulation peut aussi être étudiée en temps réel, grâce à la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en temps réel (RTIR) ou avec réflectance totale atténuée (FTIR-ATR). La chimiluminescence de la réticulation peut aussi être étudiée (Stenberg et al., 2005). La FTIR-ATR permet également d'étudier la composition en acide gras de l'huile (Lewinska et al., 2015), tout comme la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (Karak, 2012).

Les types de conjugaison présentes dans les acides gras peuvent également être analysées par spectroscopie UV.

II - 8 - 3 - Rhéologie

La viscosité de l'huile, définie comme la résistance au mouvement d'un fluide sous certaines conditions, est plus basse que celle des polymères mais plus élevée que celle de la plupart des solvants. Elle peut être mesurée avec différents appareils : les viscosimètres Ostwald et Brookfield ou les coupes Ford et AFNOR (Karak, 2012).

III - La photopolymérisation

Les revêtements photopolymérisables sont applicables sur tous types de surfaces (plastique, métal, composite, bois, papier, cuir, verre, dent), et ne contiennent pas de solvants volatiles. Cette technologie permet une réticulation rapide et une économie en énergie (Shukla et al., 2004).

III - 1 - Principe

Par définition, la photopolymérisation consiste en l'amorçage photochimique d'une réaction de polymérisation. Elle nécessite souvent l'emploi de photoamorceurs afin de démarrer rapidement la réaction (Zovi, 2009). Les photoamorceurs produisent des initiateurs radicalaires, soit directement par fragmentation de l'état photoexcité, soit par transfert d'hydrogène d'un substrat approprié à l'état photoexcité (Shukla et al., 2004). Les caractéristiques recherchées pour les photoamorceurs sont les suivantes (Tehfe, 2011) :

- Une grande solubilité avec les monomères de la solution ;
- Une bonne absorption de la lumière ;
- Une formation de radicaux efficaces pour le système étudié ;
- Un état photoexcité court, pour éviter sa désactivation ;
- Une faible toxicité et une stabilité au stockage élevée.

Le schéma général de la photopolymérisation est présenté en Figure 26 (Laurent, 2014).

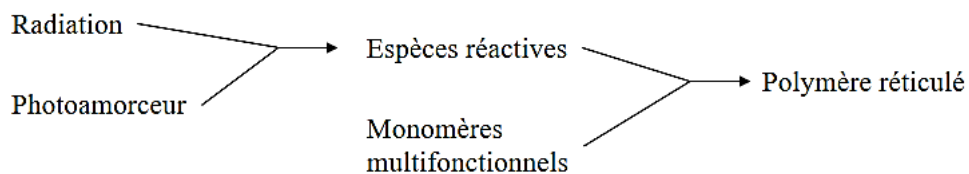


Figure 26 : Schéma général de la photopolymérisation

Dans le cas de l'huile de lin, la vitesse d'amorçage est augmentée en présence de rayonnement UV (Berg, 2002).

III - 2 - Photopolymérisation radicalaire

Elle nécessite l'intervention de radicaux pouvant être générés par un activateur lors de l'amorçage (Chaumont, 2012). Il existe deux types de photoamorceurs pour la photopolymérisation radicalaire (Zhao, 2015) :

- Le type I, subissant une coupure homolytique pour donner des radicaux, comme présenté en Figure 27.

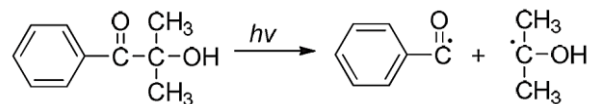


Figure 27 : Photolyse de la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone

- Le type II, nécessitant un co-amorceur donneur d'hydrogène ou d'électron, présenté en Figure 28. Il s'agit le plus souvent de dérivés de la benzophénone ou du thioxanthone. Le co-amorceur n'absorbe pas la lumière, il s'agit le plus souvent d'un éther ou d'un alcool.

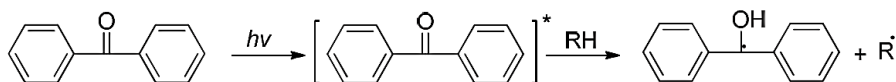


Figure 28 : Principe d'activation de la benzophénone

Ce type de photopolymérisation peut être inhibé par la présence d'oxygène, qui désactive les états excités. Le processus de photopolymérisation radicalaire et ses voies de désactivation sont présentés en Figure 29 (Tehfe, 2011).

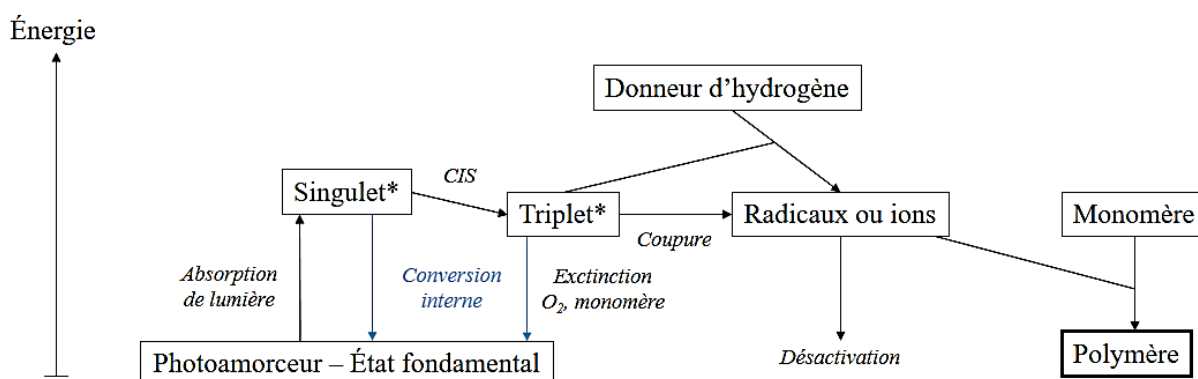


Figure 29 : Processus de photopolymérisation radicalaire et ses voies de désactivation

III - 3 - Photopolymérisation cationique

Ce type de photopolymérisation a la particularité de ne pas être sensible à l'oxygène. De plus, l'arrêt de la réaction ne dépend pas de la source lumineuse, mais de la consommation totale du monomère ou de la présence possible d'une impureté dans le milieu. Celui-ci est cependant moins réactif que le type radicalaire (Tehfe, 2011).

Elle nécessite l'utilisation de photoamorceurs générateur de cations, trois options sont possibles (Zhao, 2015) :

- Des sels d'iodonium et de sulfonium, générant des acides de Brønsted (H^+ , X^-) ;
- Par photolyse direct ;
- Par un procédé de photosensibilisation.

Le mécanisme général avec des sels de sulfonium (triarylesulfonium) est proposé en Figure 30 (Zhao, 2015).

Amorçage :



Propagation :



Terminaison :

Par transfert au monomère :



Figure 30 : Mécanisme général de la photopolymérisation cationique (Zhao, 2015)

IV - Les vernis « huile de lin – colophane »

Les finitions des instruments de musique ont été un point de débat intéressant depuis la fin du XIX^{ème} siècle, les luthiers et les industries se concentrant sur la reproduction d'instruments de haute qualité. Le vernis, en plus de son rôle protecteur et esthétique, influence probablement la qualité du son émis, puisqu'il a été affirmé qu'il est important de compenser les éventuels défauts structurels du substrat du bois (Caruso et al., 2014). Les vernis des instruments en bois sont généralement constitués de plusieurs fines couches (quelques micromètres) déposées sur le bois (Bertrand et al., 2011).

IV - 1 - Eléments historiques sur les vernis « huile de lin - colophane »

Le vernis déposé sur la surface des violons est en général constitué de deux couches. La première, d'une épaisseur comprise entre 10 μm et 20 μm , pénètre légèrement dans le bois, et est constituée de matières protéiques dénaturées telles que des œufs, de la caséine ou de la colle animale. Cette couche était probablement déposée afin d'assurer l'étanchéité du matériau en servant de « bouche-pore ». La seconde couche, d'une épaisseur comprise entre 20 μm et 40 μm , est constituée d'huiles siccatives et de résines diterpénoïques de pin maritime (Bertrand et al., 2011; Echard et al., 2010; Invernizzi et al., 2016). L'huile siccative correspond souvent à l'huile de lin, mais peut aussi être de l'huile de noix (Caruso et al., 2007). Cette seconde couche contient souvent des pigments siccatifs d'ordre minéral ou métallique, tels que la terre rouge, la terre d'ombre, le plomb, le fer ainsi que des résines triterpénoïques telles que la gomme laque, le dammar ou le mastic (Caruso et al., 2014; Echard et al., 2007; Invernizzi et al., 2018). Par exemple, dans l'étude la plus récente, le vernis du violon Stradivarius « ex-San Lorenzo » datant de 1718 a été étudié par une multitude d'appareils d'imagerie, de spectroscopie et de chromatographie. Les résultats d'analyse ont montré que la sous-couche est constituée de protéines animales, et la seconde couche est constituée d'un mélange d'huile siccative, de colophane et de siccatif minéral, le pigment terre rouge (Rovetta et al., 2019). L'imagerie VIS et UV de la table et du filet, ainsi que la radiographie à rayons X du corps sont présentées en Figure 31.

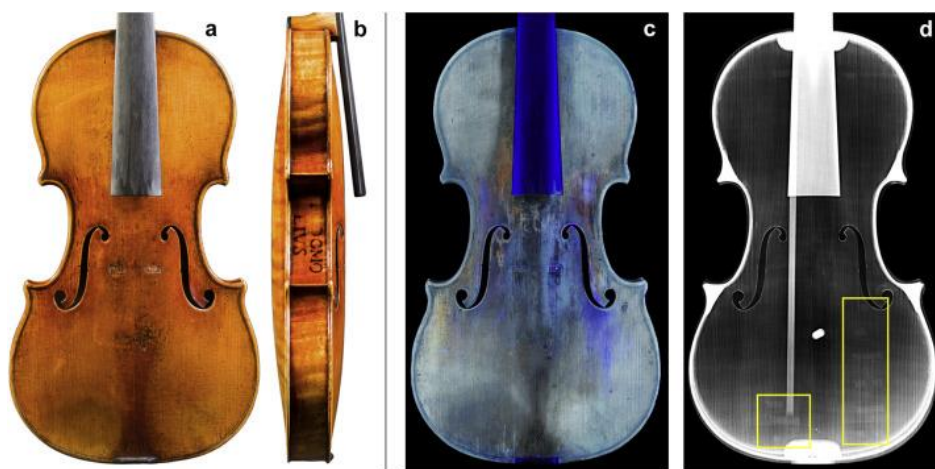


Figure 31 : Imagerie du violon Stradivarius "ex-San Lorenzo" : (a) image VIS de la table; (b) image VIS du filet; (c) image UV de la table; (d) radiographie à rayons X du corps. Les carrés jaunes indiquent des réparations. (Rovetta et al., 2019)

IV - 2 - Interactions huile de lin – colophane

IV - 2 - 1 - Rhéologie (Tirat et al., 2017)

Cette étude se concentre sur l'influence des procédés de préparation des vernis huile de lin - colophane sur les propriétés d'application. Un traitement thermique étant nécessaire pour mélanger les deux composants, le choix du temps et de la température de chauffage en fonction des proportions est donc crucial. Les propriétés étudiées sont les suivantes : brossage, nivellement et affaissement des vernis.

Les variations de temps et de température influent grandement sur la viscosité. Les expériences de chromatographie par exclusion de taille ont mis en évidence le lien entre la viscosité et la polymérisation des triglycérides. En effet, l'huile de lin sans traitement thermique ne contient pas d'oligomères et est strictement newtonienne, tandis que l'huile chauffée présente un comportement d'amincissement au cisaillement : on peut alors établir un lien entre le comportement d'amincissement au cisaillement et la présence d'un réseau d'oligomères de triglycérides.

Les mélanges huile de lin – colophane ont également un comportement d'amincissement au cisaillement, dû aux réseaux de triglycérides mais aussi probablement à de nouvelles structures chimiques provenant d'oligomères de la colophane et/ou des produits de la réaction entre les deux composants (comme des liaisons covalentes entre les triglycérides et les ditéropènes et/ou entre les ditéropènes). Ces mélanges peuvent être décrits comme des fluides thixotropiques avec amincissement au cisaillement avec une large zone newtonienne et sans ou avec peu de limite d'élasticité.

Ces propriétés rhéologiques rendent ces mélanges très intéressants pour l'application. Les plus intéressants sont ceux contenant des proportions intermédiaires de colophane (33 % à 58 % en poids) ou de faibles proportions de colophane (20 % en poids). Les colophanes sont chauffées pendant longtemps et à haute température (80 à 100 min à 250 °C) et des mélanges à haute teneur en colophane (66 % en poids) sont également chauffés à 190 °C au maximum pendant 100 min. Tous ces mélanges ont une faible viscosité au taux de cisaillement permettant un brossage, c'est-à-dire l'application au pinceau (une viscosité se rétablissant suffisamment lentement pour permettre un bon nivellement et une viscosité à cisaillement nul assez élevée agissant contre l'affaissement).

IV - 2 - 2 - Composition chimique (Tirat et al., 2016)

Le mélange colophane – huile de lin a été étudié à différentes proportions par chromatographie d'exclusion stérique (SEC-RI), spectrométrie de masse à temps de vol (ESI-Q-ToF), et chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (HPLC-ESI-Q-ToF). Il a été observé que les mélanges sont composés de triglycérides à chaînes raccourcies, de triglycérides oxydés et de produits issus de l'oligomérisation.

La proportion de diglycérides augmente avec l'ajout de la colophane, montrant que la présence de la colophane favorise l'hydrolyse de l'huile. Ces diglycérides réagissent avec les acides diterpéniques de la colophane, créant ainsi de nouvelles espèces. Il s'agit d'une transestérification où l'équilibre peut être déplacé par excès d'acide résinique. Les molécules proposées par l'auteur de cette étude correspondant à ces espèces sont présentées en Figure 32.

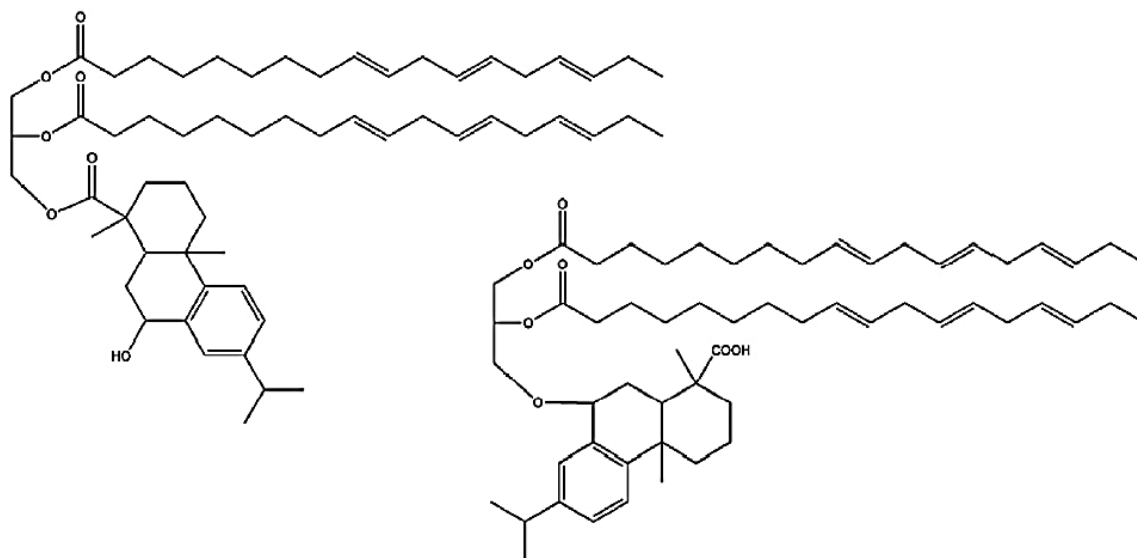


Figure 32 : Molécules hybrides de l'huile de lin et de la colophane proposées par S. Tirat, 2016

Moins il y a de colophane dans le mélange, plus la polymérisation de l'huile de lin s'étend, ce qui suggère que la présence de colophane affecte le mécanisme de polymérisation des glycérides. En effet, la réaction entre les triglycérides et les acides diterpéniques peut être en compétition avec la polymérisation de l'huile. De plus, la présence de colophane augmente l'encombrement stérique, diminuant ainsi la probabilité de réaction entre deux diglycérides.

La présence d'huile de lin inhibe la formation de dimères et trimères diterpéniques. Aussi plus il y a d'huile de lin dans le mélange, moins il y a d'oligomères de la colophane, prouvant ainsi la réaction entre les acides diterpéniques et les composés de l'huile de lin.

IV - 3 - Techniques de caractérisation

IV - 3 - 1 - Analyse de la composition

La GC-MS est largement répandue pour l'analyse de la composition des vernis (Bertrand et al., 2011; Caruso et al., 2007; Echard et al., 2007; Scalarone et al., 2002). Cette technique permet en effet la séparation et l'identification de matrices organiques complexes. Pour des structures plus complexes tels que les polymères synthétiques ou la colle, la pyrolyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est plus efficace (Caruso et al., 2014; Rovetta et al., 2019).

La GC-MS permet également l'étude de la colonisation bactérienne et fongique de la colophane et de l'essence de térébenthine après inoculation. Dans les travaux menés par Romero-Noguera et al.,

(2008), un seul champignon s'est développé sur la colophane, causant une oxydation des cétones en position C-7.

Des méthodes de spectrométrie peuvent aussi être utilisées, comme la spectroscopie micro-Raman (Vandenabeele et al., 2000), non destructive, et la spectrométrie de fluorescence des rayons X en réflexion totale (TXRF) (von Bohlen and Meyer, 1997). FTIR permet également une identification rapide des composés organiques et inorganiques (Caruso et al., 2014).

IV - 3 - 2 - Analyse de la stratification

Les techniques les plus courantes d'analyse des différentes couches de vernis sont les techniques d'imagerie tels que l'imagerie 2D (Bertrand et al., 2011), la stéréomicroscopie, la microscopie optique, la photographie UV et visible, la radiographie à rayons X et la cartographie par fluorescence des rayons X. Celles-ci permettent d'avoir des données sur les finitions originales et les techniques de restauration (Rovetta et al., 2019). L'analyse par microscopie optique de coupes transversales ainsi que la microscopie électronique à balayage environnemental par microanalyse à rayons X sont également utilisées (Caruso et al., 2014).

La spectroscopie FTIR (Bertrand et al., 2011; Caruso et al., 2014) est également répandue pour l'identification des couches. Une nouvelle méthodologie non destructive et non invasive combinant l'imagerie par fluorescence induite par les UV (UVIFL) et la spectroscopie FTIR est également possible. Cette étude de la stratification permet d'identifier le degré de restauration du vernis des instruments (Invernizzi et al., 2018). Les usures sur les surfaces vernies des violons peuvent être évaluées grâce à l'imagerie par fluorescence induite par les UV (UVIFL). Cette technique permet de trouver leur position et évaluer leur dimension (Dondi et al., 2016).

IV - 3 - 3 - Analyse du vieillissement

Le vieillissement de revêtements à base l'huile de lin peut être étudié par analyse thermogravimétrique (TGA), GC-MS et spectrométrie de masse à électrochimie différentielle (DEMS). Il apparait grâce à ces analyses que le vieillissement de ces revêtements ne dépend pas du prétraitement de l'huile qui influe plutôt à l'état liquide sur la rhéologie et la chimie de l'huile, mais de la présence de siccatifs qui empêche par exemple l'évaporation du médium organique via la saponification des acides gras (Bonaduce et al., 2012).

Le vieillissement de revêtement à base d'huile peut également être étudié par spectroscopie proche infra-rouge à transformée de Fourier et micro-Raman, en présence de siccatifs. Cette analyse montre qu'avec le temps, les doubles liaisons disparaissent à cause de la réticulation, et la formation de co-produits de l'oxydation volatiles et non volatiles. Les siccatifs à base de plomb semblent avoir une influence sur la durée du vieillissement, sans introduire de nouvelles réactions (Carlesi et al., 2018).

Le vieillissement de la colophane et de l'essence de térébenthine a été étudié avec différentes techniques spectroscopiques et chromatographiques. En particulier, trois types de vieillissement (conditions extérieures naturelles et artificielles avec lampe au xénon, conditions intérieures artificielles avec tubes fluorescents) ont été appliqués pour étudier leurs effets sur les structures chimiques. L'hydrolyse thermique et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec méthylation (THM-GC/MS) ont été utilisées pour caractériser et identifier des composés marqueurs sur les résines avant et au cours du vieillissement. Les processus d'oxydation ont été suivis par spectroscopie infrarouge. Un certain nombre de produits d'oxydation ont été identifiés avec le THM-GC/MS, et la formation de composés de poids moléculaire plus élevé a été démontrée par chromatographie d'exclusion sphérique. Les résultats indiquent que les changements chimiques les plus importants se produisent dans la première partie du vieillissement. Les mesures de vieillissement en laboratoire indiquent que le processus de dégradation est influencé par le type de conditions d'exposition à la lumière. Le vieillissement artificiel avec une lampe au xénon est l'exposition la plus sévère. La forte intensité lumineuse et le rayonnement UV provoquent des réactions d'oxydation et de polymérisation, et une dégradation supplémentaire de la structure chimique avec la formation de fragments diterpéniques (Scalarone et al., 2002).

V - Applications industrielles

L'application correspond au procédé durant lequel le revêtement liquide est transformé en film sur le substrat. Différents types d'application sont possibles pour le bois : manuelle, robotisée, atomique ou électrostatique (Bulian and Graystone, 2009).

V - 1 - Application par pulvérisation

V - 1 - 1 - Pulvérisation pneumatique traditionnelle

La pulvérisation pneumatique consiste à fractionner le jet de peintures ou de vernis en plusieurs petites gouttelettes pour les déposer sur le support. Le pistolet nécessaire à l'application est approvisionné par aspiration, en créant une dépression dans la réserve de peinture permettant à celle-ci d'être aspirée. Cette application est conseillée pour des peintures de viscosité faible ou moyenne. Ceci nécessite souvent une grande quantité de solvant, ce qui peut être un inconvénient lors de l'application (Laout, 2009). Le type de pistolet de pulvérisation est présenté en Figure 33.



Figure 33 : Exemple de pistolet de pulvérisation pneumatique traditionnelle

V - 1 - 2 - Pulvérisation à l'atomisation hydraulique (système airless)

Ce système de pulvérisation est utilisé pour des revêtements de viscosité moyenne et élevée. Il permet d'appliquer en un seul passage une couche de 100 μm d'épaisseur et plus. Pour cela, le pistolet est approvisionné par pression, où le réservoir de peinture est sous pression, et la peinture passe par un tuyau pour rejoindre la buse. Ce procédé nécessite moins de solvant que la pulvérisation traditionnelle, mais plus d'énergie, et n'est pas applicable à tous les revêtements, par exemple les peintures en phase aqueuse, métallisées ou à haut extrait sec (Laout, 2009).

V - 1 - 3 - Pulvérisation à air assisté

Cette pulvérisation est une technique hybride entre la pulvérisation traditionnelle et à atomisation hydraulique. Elle permet donc d'utiliser moins de solvant qu'en pulvérisation traditionnelle, avec moins de pression qu'en pulvérisation airless pour une gamme de revêtement plus étendue (Laout, 2009).

V - 1 - 4 - Pulvérisation basse pression ou HPLV (Hight Volume Low Pressure)

Ce système de pulvérisation comprend une atomisation du revêtement sous faible pression avec un plus grand volume d'air, impliquant ainsi la formation de plus grandes gouttelettes que les autres

techniques. Elle est utilisée pour des peintures à viscosité faible et moyenne, notamment pour la finition du bois et du métal (Laout, 2009).

V - 1 - 5 - Pulvérisation électrostatique

Ce procédé est le plus performant des systèmes de pulvérisation. Il peut être associé avec les systèmes de pulvérisation sous pression (air assisté, atomisation hydraulique). Pour cela, le pistolet doit être équipé d'électrodes raccordées à un générateur haute tension, et la charge électrique portée par chaque gouttelette doit être importante, grâce à l'ajout de solvants polaires et/ou d'additifs spécifiques. Ce système est aussi également largement répandu pour les peintures poudres (Laout, 2009).

V - 2 - L'application au rouleau

Ce procédé est conçu pour les surfaces plates. Le revêtement est appliqué sur le support qui se déplace entre deux rouleaux, la quantité appliquée étant contrôlée par l'espace entre les deux rouleaux. Le schéma est présenté en Figure 34 (McKeen, 2016).

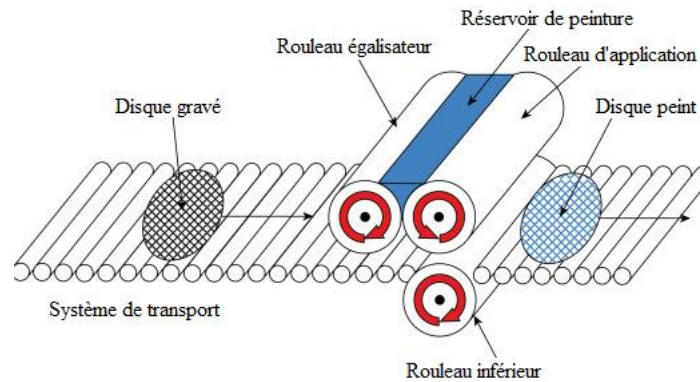


Figure 34 : Schéma de l'application au rouleau

Ce procédé permet une efficacité d'application supérieur à 95 %, avec un débit élevé et un contrôle précis. Les revêtements doivent être stables au cisaillement, avec des solvants à évaporation lente et des cycles de réticulation courts (McKeen, 2016).

V - 3 - Application en rideau

Ce procédé implique le passage du substrat sous une cascade de peinture, comme montré en Figure 35 (McKeen, 2016). Le substrat doit être plat. L'épaisseur du revêtement est contrôlée par la rhéologie de ce dernier.

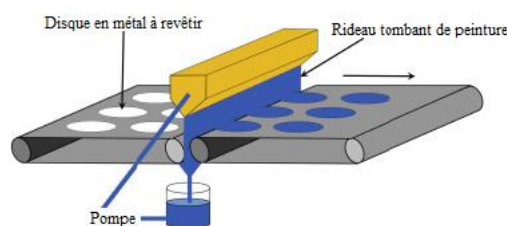


Figure 35 : Schéma de l'application en rideau

Ce procédé permet des taux de production élevés ainsi qu'une bonne application. Il nécessite un revêtement stable au cisaillement. Le problème le plus courant de cette application est le contact entre le revêtement et le support. En effet, si celui-ci est rompu, il peut apparaître un emprisonnement d'air, entraînant des défauts de surface.

VI - Problématique et objectifs

La colophane était jusqu'au milieu du XX^e siècle une ressource financière majeure pour les entreprises travaillant dans le massif du pin maritime. Mais des problématiques socio-économiques ont mis fin à l'exploitation de cette ressource, pourtant abondante et d'une qualité reconnue. Son utilisation dans la fabrication des vernis des plus grands luthiers du XVIII^{ème} siècle a participé à cette renommée. L'étude récente de ces vernis a permis de démontrer que les mélanges déposés sur la surface boisée des violons n'avaient pas de secrets : ils sont composés de ressources locales, et ont des propriétés remarquables. Ils sont généralement composés d'huile siccatrice, de colophane et de pigments siccatifs.

L'étude bibliographique a permis de mettre en avant l'utilisation de l'huile de lin, huile siccatrice aussi appelée huile des peintres, dont la siccativité peut être modifiée grâce à un traitement thermique. La colophane a elle aussi des propriétés modulables avec la chaleur. Leurs interactions ont récemment été prouvées, et permettent d'affirmer qu'il peut se produire une réticulation commune entre ces deux composants.

De plus, les enjeux climatiques et environnementaux actuels ont amené les populations à s'orienter vers des produits plus durables, moins coûteux en énergie et ne provenant pas de la chimie du pétrole. C'est pour cela que le développement d'un vernis à base d'huile de lin et de colophane peut être d'un intérêt majeur pour des entreprises qui souhaitent s'orienter vers une utilisation de ressources locales et biosourcées.

Afin de permettre d'atteindre l'objectif de développer un vernis biosourcé à base d'huile de lin et de colophane, et susceptible d'être industrialisé, cette thèse aura donc trois axes de recherches :

- Les traitements thermiques de l'huile de lin et leurs influences sur le film de vernis ;
- Les traitements thermiques de la colophane et leurs influences sur le film de vernis ;
- L'ajout d'additifs minéraux et leurs influences sur la polymérisation et la qualité du film de vernis.

Le but est ainsi d'obtenir des informations sur ces mélanges, afin de créer un nouveau revêtement à la fabrication pratique et abordable, inspiré par les finitions des violons antiques, en utilisant une ressource locale, la colophane.

MATERIELS ET METHODES

I - Matières Premières

La colophane, présentée en Figure 36, provient d'un lot obtenu après distillation d'un mélange de résine provenant de différents pins maritimes de la région de Biscarosse dans les Landes. Elle a été extraite grâce au procédé Biogemme®. Elle est fournie par la société Holiste située à Biscarosse, qui a déposé un brevet sur une méthode de gemmage avec des contenants souples Biogemme®. Afin d'obtenir une colophane pure, celle-ci est distillée à basse pression et basse température par la société Biolandes, Le Sen, France. Les détails de ce procédé étant confidentiels il ne nous est pas possible d'en livrer les détails. Afin de déterminer l'influence de ce procédé, une autre colophane est utilisée. Il s'agit de colophane commerciale provenant du Portugal.



Figure 36 : Colophane Biogemme

L'huile de lin crue provient de la société Onyx, Roche-lez-Beaupré, France. La terre d'ombre, composée de dioxyde manganèse et de l'oxyde de fer est fournie par Ôkhra, Roussillon, France. ■

■■■■ provient de PlasmaChem. ■■■■

■■■■ est fournie par Umicore. Sigma Aldrich est le fournisseur de différents additifs : ■■■■

■■■■

II - Traitement thermique

II - 1 - Traitement thermique de la colophane

La colophane témoin (Holiste, Biscarosse, France) a été utilisée sans traitement thermique. Tous les échantillons de colophane ont été chauffés pendant 30 minutes, respectivement à 180 °C, 200 °C et 250 °C. La plage de température de dégradation de la colophane commence à 200 °C et se termine à environ 300 °C (Artaki et al., 1992). Ceci nous a permis de définir ces plages de température.

II - 2 - Traitement thermique de l'huile de lin

L'huile de lin témoin a été chauffée à 180 °C pendant 3h40, selon la recette du luthier Nicolas Gilles (Gilles, 2019). Cette même huile de lin a été chauffée à 150 °C pendant 5 heures, selon le traitement thermique de l'huile de lin traitée thermiquement vendue dans le commerce par les Houillères de Cruéjols (Le Pouget, 12340 Cruéjols) réputée plus siccativ. L'huile de lin a également été

mélangée avec le même volume d'eau en secouant afin de créer une émulsion, puis laissée décantée avant que l'eau ne soit enlevée. Cette technique pourrait permettre d'enlever le mucilage, selon le luthier Nicolas Gilles (Gilles, 2019). Le traitement de chauffage de l'huile décantée était le même que la référence. Enfin un dernier traitement a été testé, la standolisation, où l'huile a été chauffée sous atmosphère inerte à 400 °C pendant 4 heures. Pour la fabrication du vernis, le standolie a été mélangé avec l'huile de référence au rapport 10/90, c'est-à-dire 1 g de standolie pour 9 g d'huile de référence chauffée à 180 °C pendant 3h40.

III - Préparation des vernis

Le même protocole est utilisé pour tous les vernis, afin d'assurer la reproductibilité des différentes étapes. L'huile de lin est d'abord chauffée dans un bécher à 180 °C pendant 3h40, selon la recette du luthier Nicolas Gilles (Gilles, 2019). La terre d'ombre est utilisée comme siccatif dans toutes les formulations, elle est ajoutée pendant le chauffage de l'huile sous agitation à 0,2 % en poids du mélange total huile de lin/colophane. [REDACTED]

[REDACTED] Après la chauffe, le mélange est ramené à température ambiante. La colophane est broyée dans un mortier, puis tamisée afin d'obtenir une poudre avec un diamètre inférieur à 800 µm. Elle est ensuite ajoutée au mélange à température ambiante, à un ratio de 20/80 en volume, soit 2 g de colophane pour 8 g d'huile. Ce mélange est chauffé sous agitation à 180 °C pendant 1h30. La plaque chauffante avec agitateur magnétique est par la suite arrêtée, et le mélange est ramené à température ambiante. Les vernis ainsi créés sont conservés dans des flacons anti-UV à température ambiante.

IV - Application et réticulation des vernis

Les vernis sont appliqués à l'aide d'un pinceau sur des panneaux de pin maritime ou d'aluminium de dimension 150 x 74 x 18 mm et sont photo-polymérisés. Plusieurs insoleuses ont été testées. Les vernis sans additifs, exceptés la terre d'ombre, nécessitaient 2 ou 3 couches selon les tests, et les vernis avec additifs nécessitaient 2 couches. Un égrenage est réalisé entre les premières couches, avec un papier à 800 µm

IV - 1 - Insoleuse Version 1

IV - 1 - 1 - Insoleuse V.1.1

La première insoleuse utilisée pour la réticulation des vernis était une insoleuse de circuits imprimés de dimension 27,7 x 13,6 x 48,5 cm, permettant de réticuler 6 échantillons à la fois. Cependant, nous n'avions aucune indication sur sa provenance et sa date de fabrication, il nous a donc été impossible de définir la longueur d'onde et la puissance des lampes. Nous avons donc décidé d'en fabriquer une nouvelle.

IV - 1 - 2 - Insoleuse V.1.2

Cette insoleuse a été fabriquée au laboratoire avec du contre-plaqué d'okoumé. Les dimensions sont 69 x 44 x 26 cm, avec des lampes tube UV possédant des caractéristiques de 365 nm, 6W. Celles-ci nécessitent 24h d'exposition par couche. Neuf échantillons pouvaient être réticulés à la fois. Les vernis obtenus nécessitaient le même temps de réticulation et possédaient les mêmes propriétés que lors de la réticulation dans la V.1.1 de l'insoleuse, nous en avons donc déduit que les caractéristiques de celle-ci devaient être similaire à cette version.

IV - 2 - QUV

Afin de réticuler les films sous des lampes puis puissantes, nous avons décidé de mener des tests dans une enceinte de vieillissement accéléré aux UV, avec des lampes possédant des caractéristiques de 340 nm, 1,55W/m². Celles-ci nécessitent 6h d'exposition par couche. Dix échantillons pouvaient être réticulés à la fois.

IV - 3 - Insoleuse Version 2

Une dernière version de l'insoleuse a été testée. Pour cela nous avons gardé l'insoleuse V.1.2, en retirant les lampes présentes. Nous avons ensuite [REDACTED] qui nécessitent 1h30 d'exposition par couche. Le rayon incident de la lampe permettait de réticuler 3 échantillons à la fois.

V - Analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures ont été réalisées avec une DSC (TA Instruments, Q20) équipée d'un système de refroidissement rapide. Les échantillons sont pesés (~5 mg) dans des creusets en aluminium standard (TA Instrument) et les données sont acquises grâce au programme Universal Analysis 2000 (TA Instruments).

V - 1 - Analyse DSC de la colophane

Le cycle d'analyse de la colophane par DSC consiste à réaliser un premier isotherme durant 1 minutes à 105 °C, ce qui permet de sécher les échantillons. Il est suivi d'une étape de refroidissement à 10 °C/min. Ces derniers sont ensuite balayés sous air de 20 °C à 110 °C à 10 °C/min. Chaque expérience est répétée 3 fois afin de mesurer la variabilité.

V - 2 - Analyse DSC de l'huile de lin

Les échantillons sont d'abord chauffés à 150 °C à 10 °C/min, puis à 450 °C à 5 °C/min. Ils sont ensuite balayés sous atmosphère inerte entre 25 °C et 450 °C. Chaque expérience est répétée 3 fois pour mesurer la variabilité.

VI - Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse de la décomposition thermique des échantillons est réalisée avec un équipement ATG (TA Instruments, Q20).

VI - 1 - Analyse ATG de la colophane

La décomposition thermique de la colophane est analysée sous un flux d'air à 60 ml/min. Les échantillons (10.0 ± 2.0 mg) sont chauffés de 30 °C à 600 °C, à 10 °C/min. Un isotherme est réalisé pendant 20 minutes à 150 °C, afin de déterminer le taux de térébenthine résiduel dans la colophane. Chaque expérience est répétée 3 fois pour mesurer la variabilité.

VI - 2 - Analyse ATG de l'huile de lin

La décomposition thermique de l'huile de lin est analysée sous un flux d'air à 60 ml/min. Les échantillons ($10,0 \pm 2,0$ mg) d'huile de lin sont chauffés de 30 °C à 800 °C. Entre 30 °C et 150 °C et entre 450 °C et 800 °C, ils sont chauffés à 10 °C/min, et entre 150 °C et 450 °C, à 5 °C/min. Chaque expérience est répétée 3 fois pour mesurer la variabilité.

VII - Analyse thermomécanique (TMA)

Les mesures sont réalisées seulement sur la colophane, avec une TMA (Mettler Toledo, SDTA840) et une sonde standard. Les échantillons de colophane, d'une épaisseur de 5 mm, sont préparés et placés entre le support et la sonde. L'échantillon est balayé entre 25 °C et 20 °C au-delà de son point de ramollissement sous une force constante de 0,02 N. La mesure du point de ramollissement est pris chaque seconde avec le mouvement de la sonde, selon le gradient thermique. Le point de ramollissement est déterminé à 100 µm après le point d'inflexion, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de l'échantillon commence à se réduire, du fait de la pénétration de la sonde (Cabaret et al., 2019). Chaque expérience est répétée 3 fois pour mesurer sa reproductibilité.

VIII - Analyse chromatographique en phase liquide à haute performance (HPLC) et spectrométrie de masse (LC-MS)

VIII - 1 - Analyse HPLC de la colophane

Les échantillons (1 % poids/volume dans du méthanol) sont analysés avec une HPLC-DAD (Ultimate 3000, Thermo Scientific) équipée d'une colonne Acclaim PolarAdvantage II (3 mm x 150 mm, 3 µm, Thermo Scientific). Chaque échantillon a été filtré avec un filtre en Téflon de 20 µm. Le débit est de 1 ml/min avec un gradient méthanol(A)/eau(B), et un volume d'injection de 10 µL. Le programme du gradient d'élution est le suivant : (60%) A, 2-17 min.: (60-80%) A, 17-24 min. : (80%) A, 24-35 min. : (80-100%) A, 35-44 min. : (100%) A. Le gradient d'élution est ensuite ramené linéairement à 60 % de A pendant 2 min et maintenu ainsi pendant 9 minutes afin de conditionner la colonne pour l'injection suivante. Chaque expérience est répétée 15 fois pour mesurer la variabilité de

la mesure. Dans le cadre de l'étude de l'influence du procédé de distillation, le même gradient d'élution et les mêmes solvants ont été utilisés, seul le vitesse d'élution change, elle est de 0,7 ml/min.

VIII - 2 - Analyse HPLC et LC-MS de l'huile de lin

Les échantillons suivants (1 % volume/volume dans l'acétone) sont analysés par HPLC-DAD (Ultimate 3000, Thermo Scientific), équipé d'une colonne Acclaim Polaradvantage II (Thermo Scientific) en mode isocratique acétone(A)/acétonitrile(B), avec 60 % de A et 40 % de B, à 1 ml/min (volume d'injection 10 μ L) pendant 10 minutes (Qiao et al., 2017). La colonne est reliée à un analyseur de masse Orbitrap (LTQ Orbitrap Velos, Thermo-Fisher, Brême, Allemagne). La tension de pulvérisation électrique est de 3,8 kV. Les températures de la source et du tube de transfert d'ions sont respectivement réglées à 250 °C et 350 °C, le gaz de gaine à 50, le gaz de balayage à 5 et le gaz auxiliaire à 15 (unités arbitraires). Les triglycérides sont détectés en balayage complet (gamme m/z 80-1500). Chaque mesure est répétée 9 fois pour l'HPLC, 2 fois pour l'HPLC-MS.

IX - Viscosité

La viscosité des vernis a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre Fungilab Smart Series conforme à la norme ISO 2555. Le vernis est chauffé jusqu'à 150 °C puis placé dans un bécher de 250 mL. La température du vernis est mesurée par un thermomètre placé dans le bécher. La viscosité, en mPa.s est relevée à partir de 150 °C tous les 5 °C au refroidissement jusqu' 30 °C.

X - Vieillissement accéléré

Le vieillissement accéléré est réalisé dans une enceinte de vieillissement accéléré aux UV QUV de la marque Q-LAB. Celle-ci reproduit les dommages causés par la partie UV de la lumière solaire, la pluie et la rosée, comme montré en Figure 37. L'enceinte QUV est adaptée pour la mesure du vieillissement en milieu extérieur, selon la NF EN 927-6 : 2006. Peintures et vernis. Produits de peinture et systèmes de peinture pour bois en extérieur. Partie 6 : Vieillissement artificiel des revêtements pour bois par exposition à des lampes UV fluorescentes et de l'eau. Pour ce qui concerne le vieillissement de nos films, nous avons adapté l'appareil à un milieu intérieur, c'est-à-dire que nous l'avons utilisé sans le système d'humidification. La couleur des films de vernis sont relevées avant le test. Le cycle est réalisé comme il suit : 1h de nuit à 30 ± 3 °C et 2,5 h d'UV à 340 nm à 0,89 W/m². Le cycle est répété 48 fois pendant une semaine. À la fin de la semaine la couleur est relevée, et l'échantillon est tourné puis replacé dans l'enceinte. Le test de vieillissement a été réalisé durant 5 semaines, avec un relevé de couleur chaque semaine. Trois échantillons de bois vernis par formulation ont été testés.

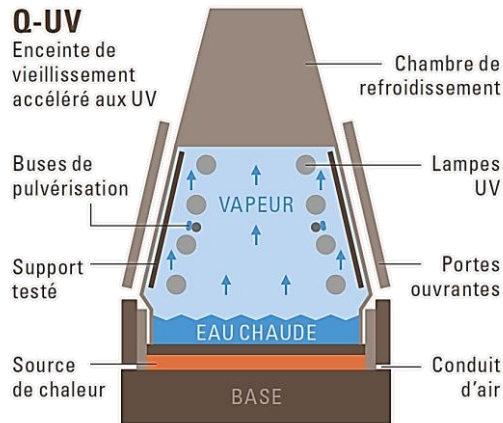


Figure 37 : Schéma du QUV pour les essais de vieillissement en milieu extérieur

XI - Propriétés physiques et mécaniques des vernis

XI - 1 - Épaisseur

L'épaisseur est mesurée en μm avec un appareil de mesure ultrasonique (PosiTector 200), certifié ISO 9001. Trois mesures sont réalisées par panneau vernis.

XI - 2 - Couleur

La couleur est exprimée avec l'espace chromatique CIELAB, qui exprime la couleur avec 3 valeurs numériques : L^* pour la clarté, a^* pour l'axe vert-rouge et b^* pour l'axe bleu-jaune. Les mesures sont réalisées avec un spectrocolorimètre (X-rite, Ci62), selon la norme ISO 2409. Trois mesures sont réalisées par panneau vernis.

XI - 3 - Brillance

La brillance est mesurée en UB (unité de brillance) avec un brillancemètre (Byk-Gardner, micro-tri-gloss), selon la norme NF EN ISO 281. Trois mesures sont effectuées sur chaque échantillon vernis. L'angle de mesure dépend de la brillance du revêtement (Elcometer, 2019) :

- 20 ° : Brillance supérieure à 70 UB ;
- 60 ° : Brillance comprise entre 10 et 70 UB ;
- 85 ° : Brillance inférieure à 10 UB.

XI - 4 - Adhérence

Les mesures sont réalisées avec un kit de test d'adhésion (TQC), selon la norme NF EN ISO 2409. Un peigne équipé de lame est utilisé pour réaliser deux séries d'incisions parallèles, perpendiculaires entre elles, afin d'obtenir un motif de 25 carrés similaires. La zone ainsi quadrillée est évaluée visuellement, après la pose et l'arrachement à 180 ° de ruban adhésif, entre 0 et 5, 0 étant la note maximale, signifiant que 0 % de la surface est retirée. Trois mesures sont réalisées par panneaux vernis.

XI - 5 - Résistance aux produits chimiques

XI - 5 - 1 - Résistance à une solution de soude (ISO 2814-4)

La résistance est évaluée d'après la norme ISO 2814-4. Le produit choisi est une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. Le panneau est placé à 30 ° par rapport à l'horizontale, et une goutte de solvant est appliquée toutes les 1 à 2 secondes, grâce à une burette, pendant 10 minutes. Le cloquage est évalué à la fin du test. Nous avons également choisi d'évaluer la perte de brillance et de couleur, en plus des recommandations de la norme.

XI - 5 - 2 - Résistance à l'acétone (adaptation ISO 2814-4)

Le test consiste à l'application d'une goutte d'acétone sur le film, laissée 10 secondes puis retirée avec un papier absorbant. L'évaluation se fait visuellement et est notée entre 0 et 5, 0 étant la meilleure note, signifiant que le film de vernis n'est pas attaqué par le solvant.

XII - Analyse statistique

XII - 1 - Analyse de variance à un facteur (Anova 1)

L'analyse de la variance à un facteur est un test statistique qui s'applique dès qu'il y a plus de deux moyennes ($k \geq 2$) à comparer. L'hypothèse de test est la suivante, H_1 : Au moins l'une des moyennes est significativement différentes des autres. Les conclusions possibles du test sont les suivantes :

- Les différences entre les moyennes observées m_c ne sont pas significatives : elles ne semblent dues qu'à la fluctuation de l'échantillonnage. Aucune moyenne n'est donc significativement différente des autres (avec les risques β de se tromper en affirmant cela).
- Les différences entre les moyennes observées m_c sont significatives : l'une au moins de ces différences est significative. Donc l'une au moins des moyennes μ_c diffère d'au moins une autre dans les échantillons visés (avec le risque α de se tromper en affirmant cela).

Ce test est réalisé sur Excel et Matlab. Le logiciel Matlab permet d'obtenir des box-plot, un graphique simple composé d'un rectangle duquel deux droites sortent afin de représenter certains éléments des données comme : la médiane, qui est la valeur centrale du graphique, et les quartiles, représentés par les bords du rectangle.

XII - 2 - Test de Student

Dans le cas où il s'avère que deux moyennes sont différentes l'une de l'autre, il faut procéder à une analyse par pair de moyenne. Pour cela, le test de Student est utilisé. L'hypothèse suivante est posée : $H_{1 \text{ bilat}}$: Les deux moyennes expérimentales sont significativement différentes. Ici une moyenne observée m_1 est comparée à une autre moyenne observée m_2 . La variable mesurée est une variable quantitative. Une loi de Student est appliquée avec une probabilité de 0,05.

Formule de la VT (Variable Théorique) :

$$t = \frac{m_1 - m_2}{\frac{S_1}{\sqrt{n_1}} + \frac{S_2}{\sqrt{n_2}}}$$

t : VT

*m*₁ : moyenne observée 1

*m*₂ : moyenne observée 2

s : écart type non biaisé de la variable quantitative

n : effectif total de l'échantillon

Les conclusions possibles du test sont les suivantes :

- La différence entre *m*₁ et *m*₂ n'est pas significative : elle ne semble due qu'à la fluctuation d'échantillonnage. Rien ne permet d'affirmer que les deux échantillons testés sont différents entre eux (avec le risque β de se tromper en affirmant cela).
- La différence entre *m*₁ et *m*₂ est significative : elle n'est pas simplement due à la fluctuation d'échantillonnage. On peut affirmer, avec le risque α de se tromper en affirmant cela, que les deux échantillons testés sont significativement différents entre eux.

XII - 3 - Procédure d'analyse des composante principale (ACP)

L'ACP est une technique multivariée qui vise à réduire le nombre de dimensions dans un ensemble de données (Wold et al., 1987). Ainsi, l'ACP aide à expliquer un ensemble de données comportant moins de combinaisons linéaires des variables originales, appelées composantes principales (CP). La procédure consiste à trouver des CP qui expliquent la plupart des variations dans les données. Les CP extraites sont ordonnées dans une variance croissante expliquée. Les CP représentent la combinaison linéaire de toutes les variables incluses dans l'étude. Les CP sont aussi appelées loadings, car chaque variable originale est associée à sa contribution (coefficient). Tous les CP sont associées à la contribution des échantillons, cette contribution est représentée par un score.

Une matrice de 12 x 17 (où 12 représente le nombre d'échantillons et 17 le nombre de variables) a été utilisée pour le calcul. L'ACP sur les données à échelle moyenne a été utilisée pour le calcul. L'ACP sur les données à l'échelle moyenne a été effectuée dans R 3.6.0 (utilisant l'interface Rstudio Desktop 1.2.1335) avec FactoMineR (Lê et al., 2008) et Factoextra (Kassambra et al., 2015). Les résultats de l'analyse sont présentés en terme de Biplot.

CHAPITRE 1 : TRAITEMENT THERMIQUE DE L'HUILE DE LIN

I - Traitement de l'huile de lin et fabrication des vernis

Le traitement thermique de l'huile de lin permet d'augmenter son degré de siccativité, via l'addition de radicaux sur les doubles liaisons conjuguées et/ou la réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons formant ainsi des époxydes, ce qui permet d'augmenter les possibilités de réticulation (Zovi, 2009). Nous avons donc décidé d'étudier les propriétés des huiles traitées thermiquement, ainsi que leurs influences sur les propriétés des vernis.

I - 1 - L'huile crue

L'huile crue n'a subi aucun traitement thermique. Or, la fabrication des vernis nécessitant un chauffage, elle n'a pas été utilisée dans leur fabrication. Nous l'avons employée comme référence pour les analyses des huiles traitées.

I - 2 - L'huile cuite à 180 °C

L'huile a été cuite 3h40 à 180 °C, selon le protocole du luthier Nicolas Gilles (Gilles, 2019). Ce traitement correspond à l'apparition des fumées. L'analyse de l'huile seule a été réalisée après cette étape.

Pour la fabrication du vernis, deux formulations ont été testées. Dans la première, seulement de l'huile de lin et de la colophane ont été utilisées. Dans la seconde, un siccatif minéral, la terre d'ombre, a été ajouté au bout de 2h30 de chauffage, puis chauffé avec l'huile. La terre d'ombre possède du dioxyde de manganèse et de l'oxyde de fer, de forts siccatifs. Le mélange a ensuite été refroidi à température ambiante, puis la colophane a été ajoutée à froid sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé 1h30 à 180 °C. Cette formulation sera la référence pour les tests sur les vernis

I - 3 - L'huile décantée

L'étape appelée dégomme permet l'élimination des phospholipides, aussi appelés mucilages ou gommages. Ceux-ci peuvent être responsables de l'apparition de troubles et de coloration dans l'huile (Savoire, 2008). Pour cela, l'huile a été émulsionnée avec un volume équivalent en eau dans une ampoule à décanter, puis laissée au repos pendant 24h avant de séparer les deux phases (Gilles, 2019). Le procédé est présenté en Figure 38.

Pour la fabrication du vernis, deux formulations ont été testées. Dans la première, seulement de l'huile de lin et de la colophane ont été utilisées. Dans la seconde, un siccatif minéral, la terre d'ombre, a été ajouté au bout de 2h30 de chauffage, puis chauffé avec l'huile. Le mélange a ensuite été refroidi à température ambiante, puis la colophane a été ajoutée à froid sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé 1h30 à 180 °C.

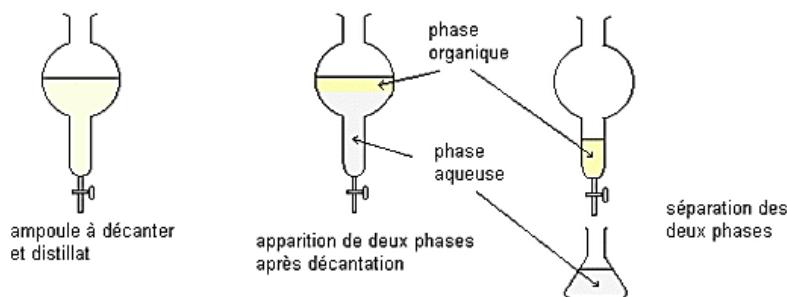


Figure 38 : Préparation de l'huile décantée

I - 4 - L'huile cuite à 150 °C

La société Defi Houillères de Cruéjols (Le Pouget, 12340 Cruéjols) commercialise de l'huile cuite depuis une vingtaine d'années. Cette huile est réputée être plus siccativante, après un traitement à 150 °C pendant 5h. Ces conditions ont été reproduites en laboratoire.

Pour la fabrication du vernis, deux formulations ont été testées. Dans la première, seulement de l'huile de lin et de la colophane ont été utilisées. Dans la seconde, un siccatif minéral, la terre d'ombre, a été ajoutée au bout de 3h de chauffage, puis chauffée avec l'huile. Le mélange a ensuite été refroidi à température ambiante, puis la colophane a été ajoutée à froid sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé 1h30 à 150 °C.

I - 5 - L'huile standolisée

L'huile standolisée a été chauffée 4h à 400 °C sous atmosphère inerte. L'analyse de l'huile seule a été réalisée après cette étape.

L'huile obtenue étant très visqueuse, nous avons mélangé l'huile standolisée avec de l'huile de référence traitée à 180 °C selon un rapport 10/90 (vol. huile standolisée/vol. huile de référence). Après le mélange des huiles, l'ensemble a été cuit 3h40 à 180 °C. Un siccatif minéral, la terre d'ombre, a été ajouté au bout de 2h30 de chauffage, puis chauffé avec l'huile. Le mélange a ensuite été refroidi à température ambiante, puis la colophane a été ajoutée à froid sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé à nouveau 1h30 à 180 °C. Cette formulation n'a pas été testée sans siccatifs.

II - Modification des propriétés thermiques et chimiques de l'huile de lin par traitement thermique

Dans un premier temps, nous avons décidé d'analyser les huiles seules afin d'observer leurs différences de propriétés thermiques et chimiques.

II - 1 - Propriétés thermiques

Afin d'observer les processus d'oxydation et les températures d'amorçage de polymérisation des différentes huiles, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG) et de la calorimétrie

différentielle à balayage (DSC) sous air. Par souci de clarté, seules les courbes de l'huile crue sont présentées, les courbes des huiles traitées thermiquement sont disponibles en Annexe 1. Chaque analyse a été réalisée trois fois. Une seule courbe est représentée par figure.

II - 1 - 1 - Température d'amorçage de polymérisation par DSC

D'après l'étude de White et al. (2005), le comportement exothermique observé sur la courbe obtenue par DSC correspond à l'oxydation de l'huile, c'est-à-dire à l'amorçage de sa polymérisation. La courbe obtenue pour l'huile de lin crue est présentée en Figure 39.

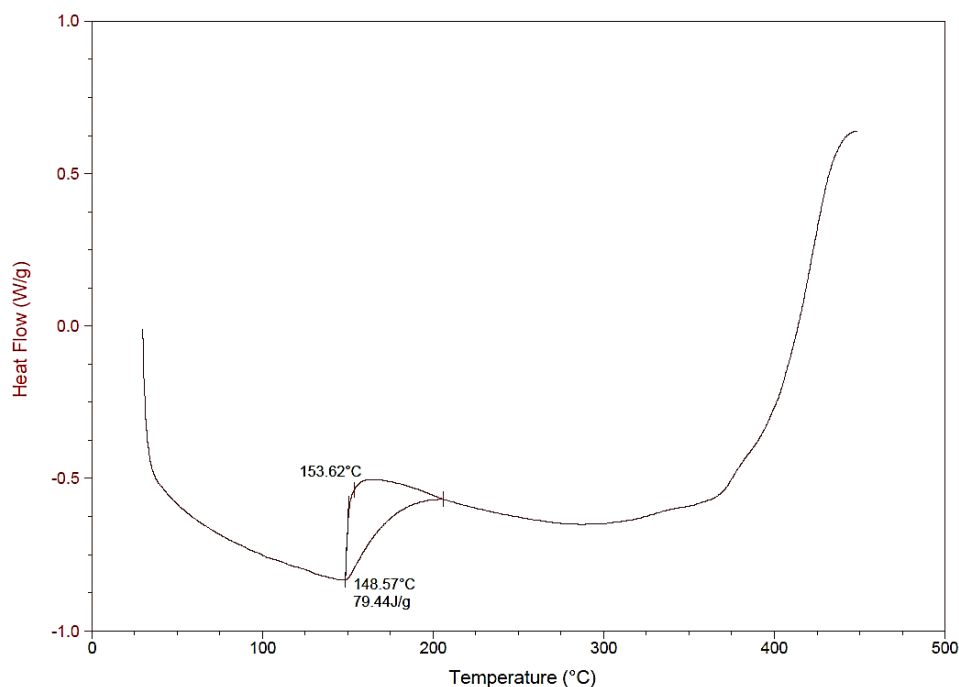


Figure 39 : Courbe DSC de l'huile de lin crue

Un dégagement de chaleur se produit à 153,6 °C, ce qui correspond à un changement de phase de l'huile. Cela correspond à l'amorçage de sa polymérisation qui démarre avec un phénomène d'oxydation. Ce phénomène peut expliquer en partie pourquoi l'huile cuite vendue dans le commerce est chauffée à 150 °C. Les températures d'amorçage de l'huile crue et des huiles traitées thermiquement sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Température d'amorçage de polymérisation des huiles obtenues par DSC

| Traitement de l'huile | Température d'amorçage |
|--|------------------------|
| Crue | 153,6 °C |
| Cuite à 180 °C pendant 3h40 | 152,2 °C |
| Décantée puis cuite à 180 °C pendant 3h40 | 152,7 °C |
| Cuite à 150 °C pendant 5h | 152,1 °C |
| Standolisée | 153,2 °C |

L'analyse DSC montre que le traitement thermique de l'huile de lin n'a pas d'influence sur la température d'amorçage de l'oxydation. En revanche, l'efficacité du traitement sur la cinétique de polymérisation via l'augmentation du pourcentage de doubles liaisons est une caractéristique qui a été déjà observée (Karak, 2012; Zovi, 2009).

Cette analyse indique que pour amorcer la polymérisation de l'huile de lin thermiquement et donc réticuler les vernis, il faudrait chauffer les vernis et leurs substrats au alentours de 150 °C. Or ces vernis sont à destination d'un support bois, qui ne peut être chauffé à 150 °C, au risque d'être dégradé. Nous avons donc décidé de réticuler les films de vernis aux UV, ceux-ci permettant la formation de radicaux libres et la réticulation du film de finition (Berg, 2002; Zovi, 2009).

II - 1 - 2 - Processus de décomposition par ATG

D'après l'étude de Lazzari et Chiantore (1999), la plage de température entre la température d'amorçage obtenue par DSC et le début de la dégradation thermique (la perte de masse), correspond au processus exothermique attribué à l'oxydation de l'huile, c'est-à-dire à l'amorçage de sa polymérisation. La première perte de masse représente le début de la dégradation de l'huile, et la phase suivante correspond à la décomposition totale de l'huile par combustion. La courbe ATG obtenue avec l'huile de lin crue est présentée en Figure 40.

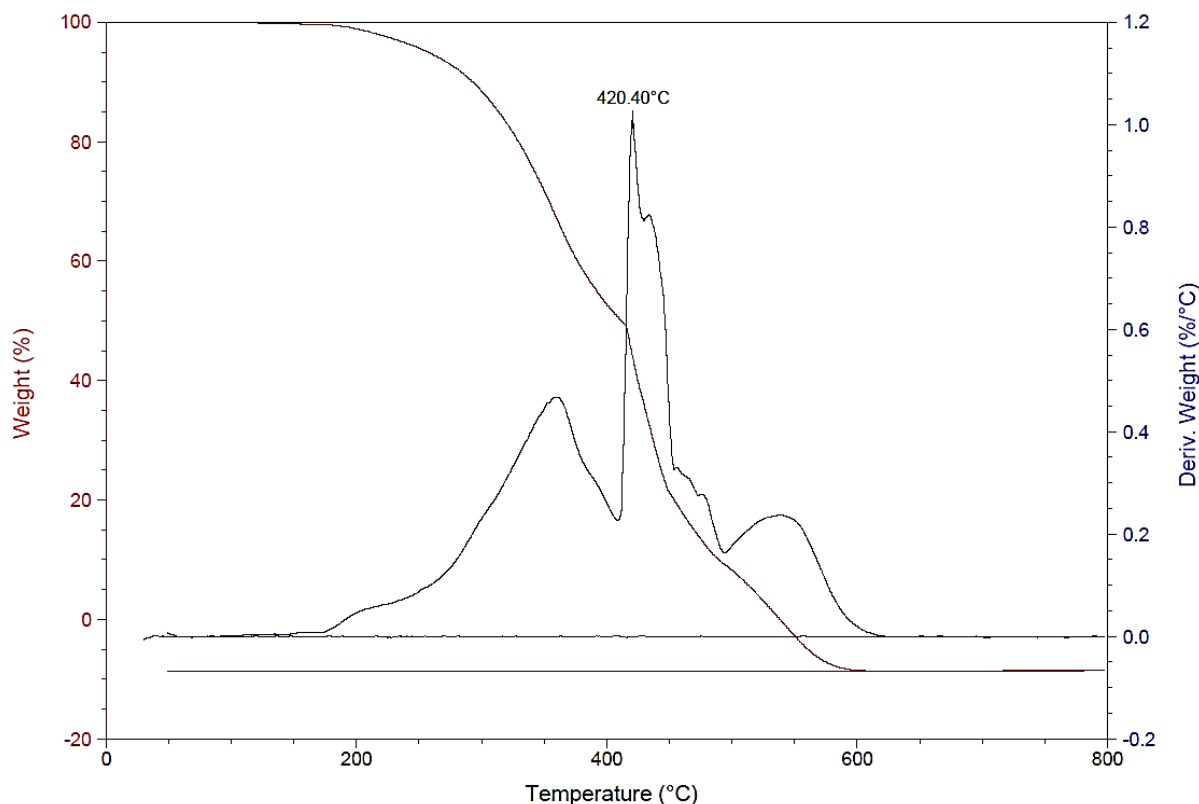


Figure 40 : Courbe ATG de l'huile de lin crue

D'après l'étude de Lazzari et Chiantore (1999), la dégradation de l'huile commence vers 200 °C jusqu'à 420,4 °C. À partir de 420,4 °C, l'huile se décompose totalement par combustion. Les températures de dégradation de l'huile crue et des huiles traitées thermiquement sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Phase de dégradation des huiles observées par ATG

| Phases | Huiles | | | | |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| | Crue | 180 °C | Décantée | 150 °C | Standolisée |
| Amorçage de la polymérisation | 153,6 – | 152,2 – | 152,7 – | 152,1 – | 153,2 – |
| | 200 °C | 200 °C | 200 °C | 200 °C | 160 °C |
| Début de la dégradation | 200 – | 200 – | 200 – | 200 – | 160 – |
| | 420,4 °C | 420,7 °C | 417,6 °C | 419,5 °C | 432,3 °C |
| Décomposition | 420,4 – | 420,7 – | 417,6 – | 419,5 – | 432,3 – |
| | 600 °C | 600 °C | 600 °C | 600 °C | 525 °C |

L'analyse ATG de la décomposition des huiles indique que les traitements thermiques inférieurs à 200 °C n'ont pas d'influence sur le processus de décomposition des huiles. En effet celui-ci permet l'addition de radicaux libres sur les doubles liaisons conjugués (Zovi, 2009), mais il est possible qu'en dessous de 200°C il n'y ait pas de changements de composition chimique. Ceci sera vérifié par la suite par HPLC.

En revanche, le traitement thermique supérieur à 400 °C en absence d'oxygène montre une différence de dégradation. L'amorçage comprend une plage de température plus réduite, ainsi qu'une dégradation et une décomposition à des températures plus basses. En effet la standolisation de l'huile est réalisée à 400 °C, température à laquelle se produit la formation de liaisons covalentes entre les triglycérides, aboutissant à une addition des molécules (Zovi, 2009). La différence de composition chimique peut expliquer la différence de comportement lors de la dégradation thermique, ceci sera vérifié par HPLC.

II - 2 - Composition chimique par HPLC et LC-MS

II - 2 - 1 - Méthode de séparation par HPLC

Afin de déterminer la proportion en triglycérides des huiles, celles-ci ont été analysées par HPLC. Pour cela, les échantillons (1 % volume/volume dans l'acétone) sont analysés par HPLC en mode isocratique acétone (A)/acétonitrile (B) avec 60 % de A et 40 % de B, d'après la méthode de Qiao et al. (2017). Les chromatogrammes de l'huile de lin crue et des huiles traitées thermiquement sont présentés en Figure 41.

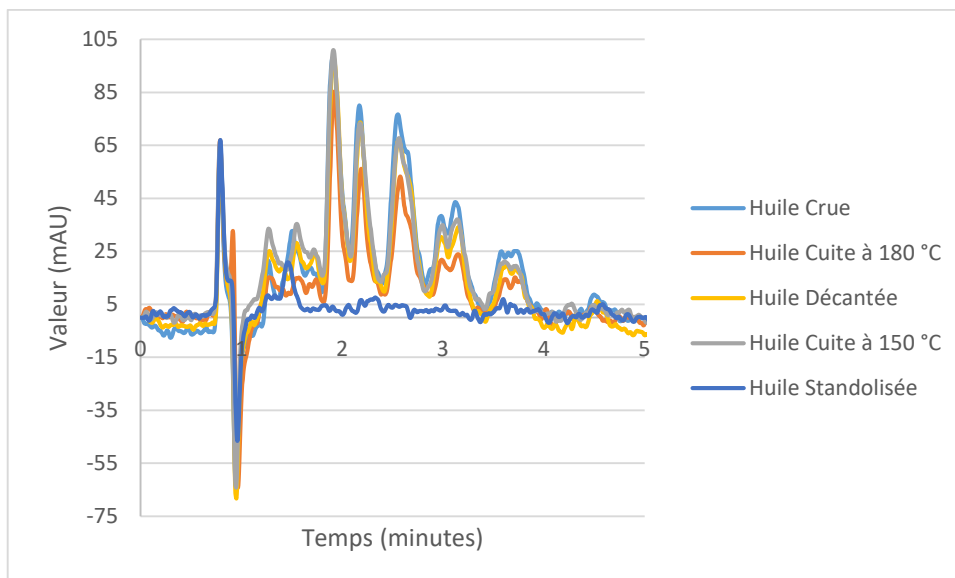


Figure 41 : Chromatogramme de l'huile de lin crue analysée avec le mélange acétone – acétonitrile

Les composés sortent très rapidement, en moins de 5 minutes. Cependant les signaux sont de faibles intensités, mais bien séparés, excepté dans le cas de l'huile de lin standolisée. En effet, l'huile standolisée semble de composition très différente, en ne présentant pas les mêmes pics que l'huile crue et les huiles traitées à l'air à moins de 200 °C. Un essai avec une proportion différente des solvants, 70 % de A et 30 % de B conduit à une mauvaise séparation des composés, et ne donne toujours pas de signaux pour l'huile standolisée. Afin d'observer si les pics obtenus correspondent bien aux triglycérides, une LC-MS a été réalisée.

II - 2 - 2 - Identification des triglycérides par LC-MS

Pour identifier les triglycérides présents dans les huiles, les échantillons (1 % volume/volume dans l'acétone) ont été analysés par LC-MS en mode isocratique acétone (A)/acétonitrile (B), 60/40 v/v. Les masses m/z recherchées en spectrométrie de masse sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Masse recherchée des triglycérides associée au proton sodium ou hydrogène

| Triglycérides | [M + Na ⁺] | [M + H ⁺] |
|---------------|------------------------|-----------------------|
| LnLnP | 873,7 | 851,7 |
| LnLP | 875,7 | 853,7 |
| LnOP/LLP | 877,7 | 855,7 |
| LOP | 879,7 | 857,8 |
| OOP | 881,8 | 859,8 |
| LnLnLn | 895,7 | 873,7 |
| LnLnL | 897,7 | 875,7 |
| LnLL/LnLnO | 899,7 | 877,7 |
| LnLO/LLL | 901,7 | 879,7 |
| LnLnS | 901,7 | 879,7 |
| LnOO/LLO | 903,7 | 881,8 |
| LnOS/LLS | 905,8 | 883,8 |
| LOO | 905,8 | 883,8 |
| OOO | 907,8 | 885,8 |
| OOS | 909,9 | 887,8 |

Les chromatogrammes de l'huile de lin crue et des huiles traitées thermiquement sont présentés en Figure 42.

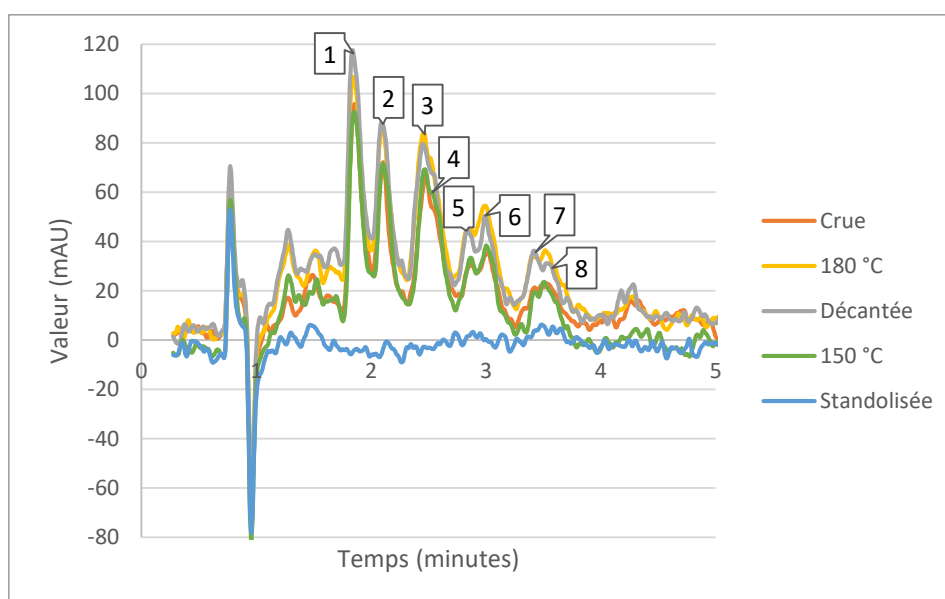


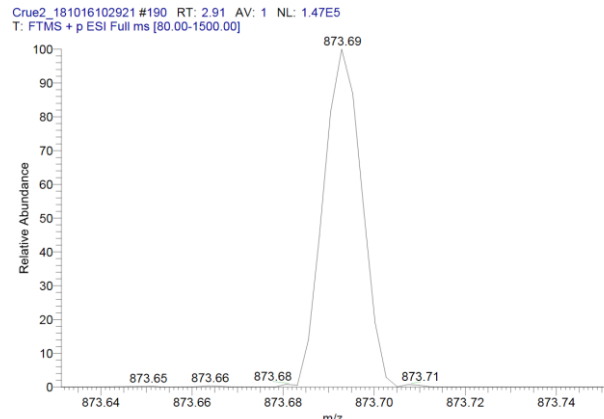
Figure 42 : Chromatogramme de l'huile de lin crue obtenu par HPLC-MS. Les numéros correspondent aux pics identifiés

La spectrométrie de masse a permis d'identifier 8 pics correspondant à des triglycérides. Les pics identifiés sont présentés dans le Tableau 6. Les spectres présentés sont ceux obtenus avec l'huile de lin crue. Les spectres des huiles traitées thermiquement sont présentés en annexe 2.

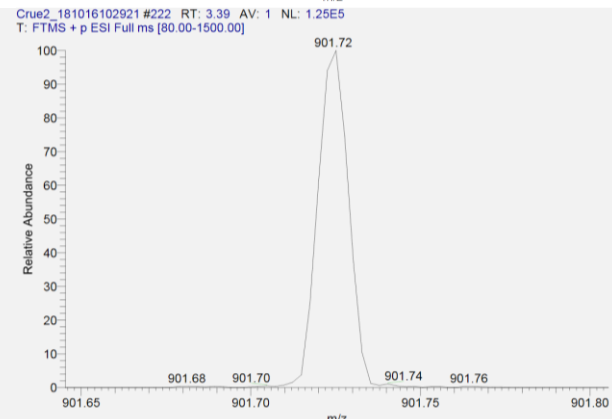
Tableau 6 : Identification des pics d'HPLC de l'huile de lin crue identifié par spectrométrie de masse

| Pics | Masse | Triglycérides | Spectre |
|------|--------|---------------|---------|
| 1 | 895,68 | LnLnLn | |
| 2 | 897,69 | LnLnL | |
| 3 | 899,71 | LnLL/LnLnO | |

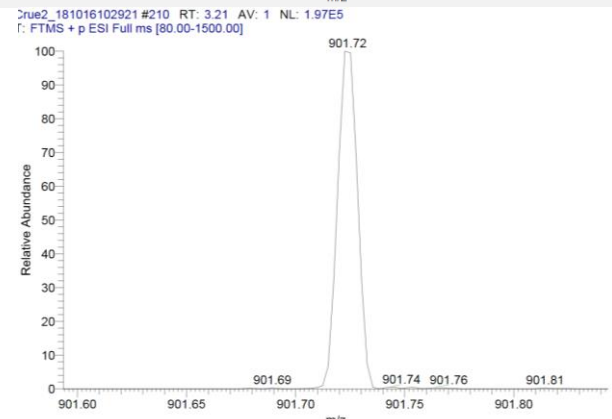
4 873,69 LnLnP



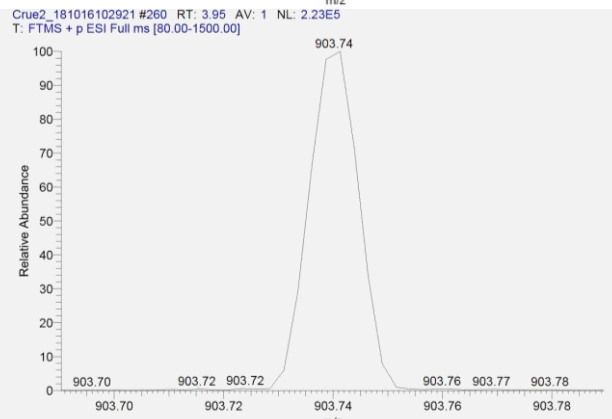
5 901,72 LnLO/LLL/LnLnS



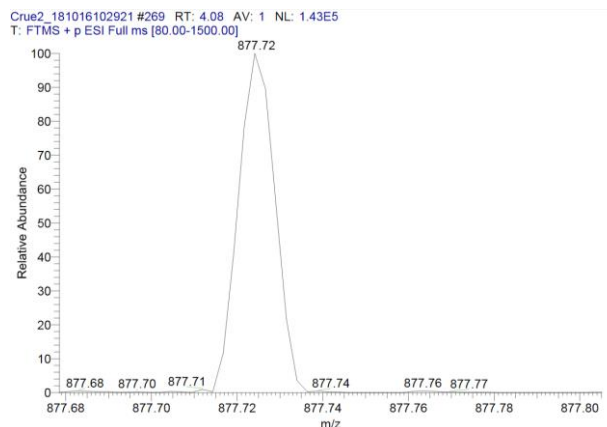
6 901,72 LnLO/LLL/LnLnS



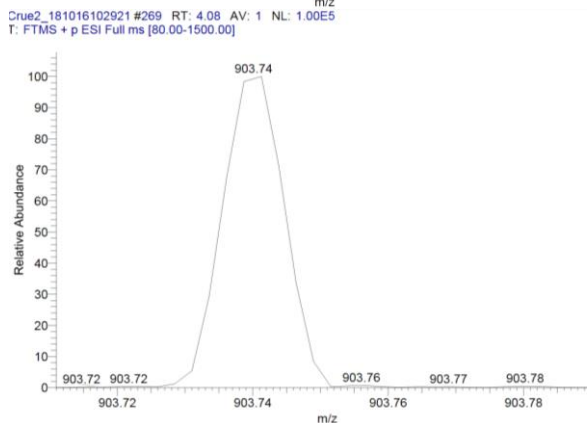
7 903,7402 LnOO/LLO



8 877,72>903,74 LnOP/LLP



>LnOO/LLO



Dans les cas des pics 3, 5, 6, 7 et 8, les masses identifiées sont trop proches pour déterminer exactement le triglycéride correspondant. Pour le pic 8, il y a 2 masses distinctes identifiées, avec une abondance légèrement supérieure pour les triglycérides LnOP et LLP. Les triglycérides LnOO et LLO sortant au pic 8 peuvent être des résidus de ceux sortant au pic précédent.

Le chromatogramme de l'huile de lin standolisée ne semble pas contenir les pics correspondant aux triglycérides habituels. La spectrométrie de masse a confirmé ceci : aucune masse correspondant aux triglycérides présents dans les autres huiles n'a été identifiée. Ceci est dû au traitement à très haute température, qui entraîne la formation de liaisons covalentes entre les triglycérides, provoquant une gélification via la formation d'un réseau tridimensionnel induit par une addition des molécules (Zovi, 2009). Cette différence de composition explique les différences notées lors de la cinétique de dégradation observée en ATG.

II - 2 - 3 - Comparaison des proportions de triglycérides entre les huiles

Afin de comparer les proportions de triglycérides, les pourcentages d'aire de chaque pic ont été étudiés. Cette technique ne permet pas de connaître la concentration exacte, mais de comparer les proportions entre les huiles. Le pourcentage d'aire des triglycérides présents dans chaque huile, leur temps de rétention et leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption (λ_{max}) sont donnés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Récapitulatif de l'analyse HPLC des triglycérides : Pourcentage d'aire sous la courbe, temps de rétention et lambda max d'absorption

| Triglycérides | | LnLnLn | LnLnL | LnLL/ LnLnO | LnLnP | LnLO/L LL/LnLn S | LnLO/LLL /LnLnS | LnOO/L LO | LnOP/ LLP> LnOO/ LLO |
|--|------------|--------|--------|----------------|--------|------------------------|--------------------|--------------|-------------------------------|
| Masses m/z | | 895,68 | 897,69 | 899,71 | 873,69 | 901,72 | 901,72 | 903,74 | 877,72> 903,74 |
| Crue | Temps | 1,85 | 2,10 | 2,47 | 2,52 | 2,86 | 3,01 | 3,47 | 3,56 |
| | % Aire | 24,77 | 14,01 | 28,36 | 0,54 | 6,05 | 9,89 | 4,96 | 4,45 |
| | Ecart-type | 1,64 | 1,16 | 1,57 | 0,39 | 1,51 | 1,37 | 1,41 | 1,28 |
| | Lambda max | 209,67 | 209,63 | 209,40 | 207,74 | 208,14 | 208,11 | 208,00 | 207,47 |
| 150 °C pendant 5h | Temps | 1,85 | 2,10 | 2,47 | 2,53 | 2,88 | 3,01 | 3,46 | 3,54 |
| | % Aire | 21,53 | 13,93 | 27,70 | 0,64 | 7,06 | 12,15 | 4,87 | 4,64 |
| | Ecart-type | 1,94 | 1,78 | 1,64 | 0,30 | 1,18 | 1,93 | 1,13 | 1,04 |
| | Lambda max | 210,68 | 210,11 | 209,71 | 208,52 | 208,43 | 208,82 | 208,10 | 207,89 |
| 180 °C pendant 3h40 | Temps | 1,85 | 2,09 | 2,46 | 2,52 | 2,85 | 3,00 | 3,44 | 3,53 |
| | % Aire | 21,30 | 13,87 | 25,88 | 0,79 | 5,55 | 10,85 | 5,10 | 6,01 |
| | Ecart-type | 1,37 | 1,04 | 1,36 | 0,48 | 0,75 | 1,28 | 1,50 | 1,64 |
| | Lambda max | 210,77 | 210,32 | 210,08 | 210,92 | 208,76 | 209,00 | 208,23 | 208,08 |
| Décantée et cuite à 180 °C pendant 3h40 | Temps | 1,84 | 2,09 | 2,45 | 2,50 | 2,85 | 3,00 | 3,44 | 3,58 |
| | % Aire | 21,31 | 13,45 | 26,29 | 1,12 | 5,74 | 9,41 | 6,19 | 5,88 |
| | Ecart-type | 0,94 | 1,53 | 1,87 | 0,95 | 1,15 | 1,47 | 3,00 | 1,22 |
| | Lambda max | 210,66 | 210,27 | 209,86 | 209,89 | 208,73 | 209,16 | 208,06 | 208,56 |

Pour plus de clarté, les pourcentages d'aire des pics de triglycérides en fonction du traitement de l'huile sont représentés en Figure 43.

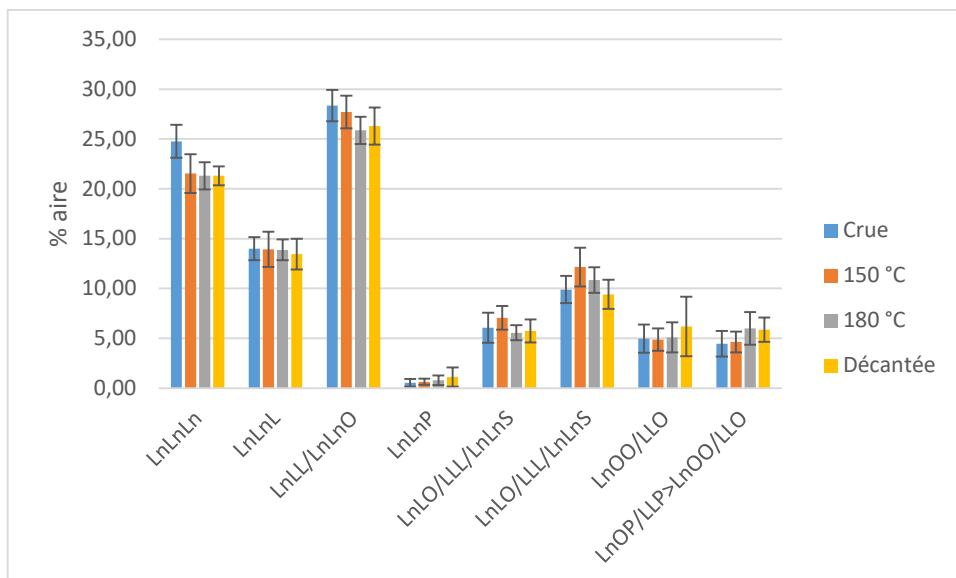


Figure 43 : Comparaison du pourcentage d'aire sous la courbe des triglycérides présents dans l'huile crue et les huiles traitées thermiquement

Les différences de proportion en triglycérides entre les huiles semblent assez faibles, excepté pour LnLnLn, qui paraît être moins présent dans les huiles traitées thermiquement. L'acide linoléique est l'acide gras présent dans l'huile de lin contenant le plus de doubles liaisons homo-conjuguées, qui, après isomérisation, deviennent conjuguées, où les radicaux peuvent s'additionner et/ou les hydroperoxydes peuvent réagir pour former des époxydes (Zovi, 2009). Il est donc cohérent que leurs proportions diminuent avec le traitement thermique. Afin de vérifier cette tendance, une analyse ANOVA est réalisée.

II - 2 - 4 - Analyse ANOVA des proportions en triglycérides

L'analyse ANOVA du pourcentage d'aire sous la courbe du triglycéride LnLnLn dans les différentes huiles a été réalisée sur les 9 valeurs d'HPLC. Elle est présentée en Figure 44.

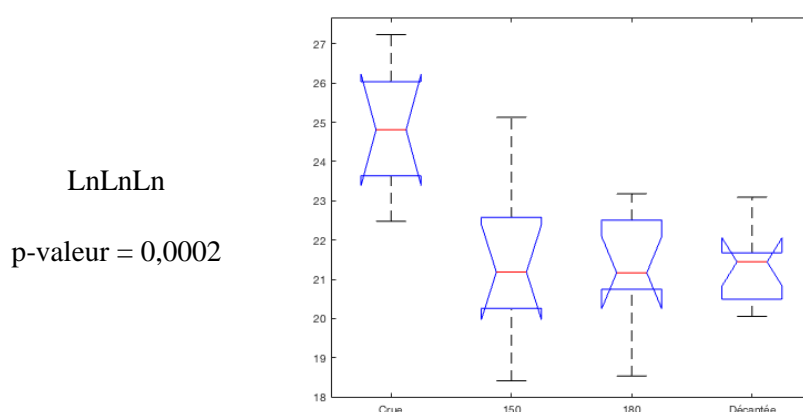
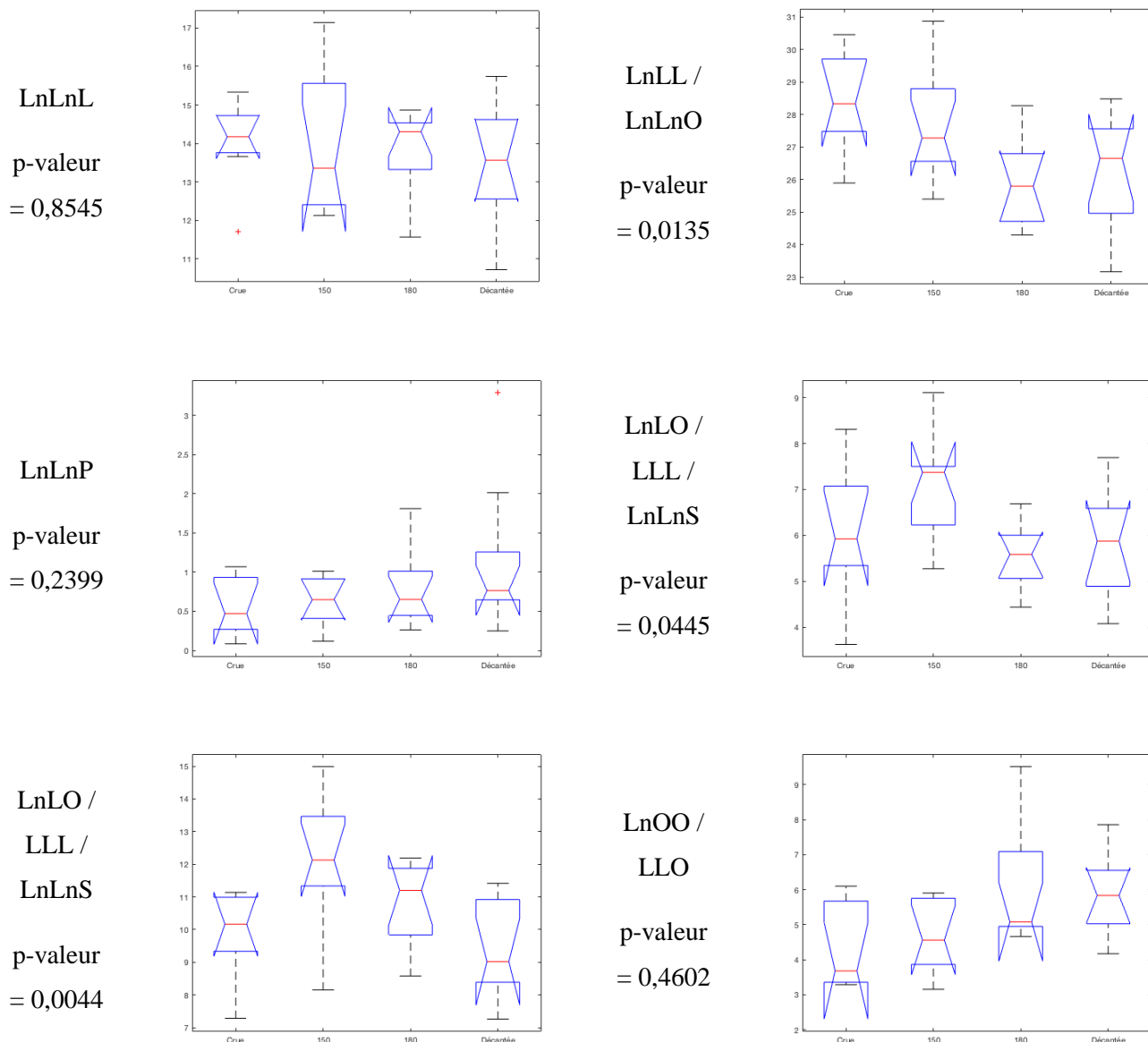


Figure 44 : Analyse ANOVA du triglycérides LnLnLn dans l'huile crue et les huiles traitées thermiquement

La p-valeur est inférieure à 0,05, ce qui signifie que les résultats entre l'huile de lin crue et les huiles traitées thermiquement sont significativement différents. Il y a donc bien une diminution de la proportion du triglycéride composé uniquement d'acide linoléique lors du chauffage de l'huile.

L'analyse ANOVA du pourcentage d'aire des pics des autres triglycérides est présentée en Figure 45.



$\text{LnOP} / \text{LLP} > \text{LnOO} / \text{LLO}$

p-valeur = 0,0385

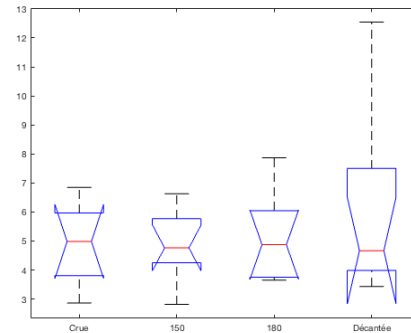


Figure 45 : Analyse ANOVA des triglycérides dans l'huile crue et les huiles traitées thermiquement.

Une baisse significative lors du traitement thermique des huiles est également observée pour la proportion en triglycérides LnLL et LnLnO. Elle est probablement due à l'addition de radicaux sur les doubles liaisons (Zovi, 2009).

La proportion des triglycérides LnLO, LLL et LnLnS semble augmenter dans l'huile cuite à 150 °C pendant 5h. Cette augmentation est difficilement explicable, puisque le chauffage des huiles ne permet normalement pas la formation de nouveaux triglycérides. Ceci peut être due à une augmentation de la proportion, non pas de la concentration, puisque d'autres triglycérides ont une proportion qui diminue avec le chauffage.

D'après le test ANOVA, la différence est également significative pour les triglycérides LnOP, LLP et LnOO, LLO. Les triglycérides LnOO et LLO ne présentant pas de différences significatives lorsqu'ils sont analysés seuls, la différence peut donc venir des triglycérides LnOP et LLP. Ces triglycérides n'étant pas séparés correctement (pic de mélange), il est difficile de conclure sur le changement de proportion de ces triglycérides.

II - 2 - 5 - Conclusion sur la composition chimique

L'analyse chromatographique de l'huile de lin crue et traitée thermiquement a permis de démontrer une influence du chauffage sur la composition. En effet, la proportion des triglycérides contenant des acides gras insaturés diminue lorsque l'huile est chauffée, le traitement thermique permettant l'addition de radicaux et/ou la formation d'époxydes (Zovi, 2009). Cependant cette analyse n'a pas permis d'apprécier l'influence de la décantation sur les triglycérides. Celle-ci ayant plutôt un effet sur les phospholipides, il est attendu de ne pas voir d'effet sur la proportion en triglycérides.

D'autres solvants d'éluion ou d'autres concentrations pourraient être étudiés, afin de mieux séparer les composés et d'obtenir une intensité plus élevée. Par ailleurs, une problématique persiste : les masses des triglycérides étant très proches, ces derniers restent difficiles à identifier par spectrométrie de masse.

III - Influence du traitement thermique des huiles sur les vernis

L'influence du traitement thermique des huiles sur les vernis a été évaluée. Les vernis ont été testés dans différentes conditions. Tout d'abord les formulations sans siccatifs avec l'huile cuite à 180 °C, la référence pour ces essais, l'huile cuite à 150 °C et l'huile décantée puis cuite à 180 °C, ont été appliquées sur de l'aluminium et du bois de pin maritime. Deux couches ont été appliquées sur un panneau bois par vernis, une couche pour les plaques d'aluminium, avec trois mesures par test par échantillon.

Dans un second temps, les formulations avec siccatifs avec l'huile cuite à 180 °C, la référence pour ces essais, l'huile cuite à 150 °C, l'huile décantée puis cuite à 180 °C, et l'huile standolisée mélangée à l'huile de référence au rapport 10/90 ont été appliquées sur du bois. Trois couches ont été appliquées sur un panneau par vernis, avec trois mesures par test par panneau.

Les vernis présentés dans cette partie ont été réticulés dans la version 1 de l'insoleuse (V1.1), contenant des lampes 365 nm, 6 W, nécessitant 24h d'exposition par couche.

III - 1 - Formulations sans siccatifs

III - 1 - 1 - Application sur l'aluminium

III - 1 - 1 - 1 Couleur

Les valeurs numériques de la couleur : L* pour la luminance, a* pour l'axe vert-rouge et b* pour l'axe bleu-jaune sont présentées en Figure 46.

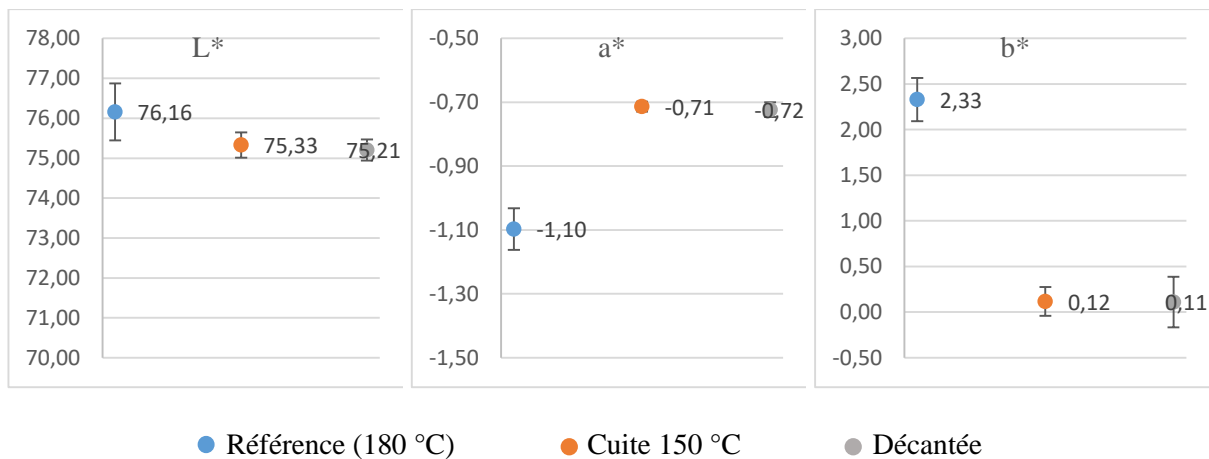


Figure 46 : Influence du traitement thermique de l'huile sur la couleur du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Les graphiques semblent indiquer que la clarté des différents vernis est similaire, tandis que la référence semble donner un film plus vert et plus jaune que les autres. Une analyse statistique de la variance est réalisée afin de confirmer ces observations.

La p-valeur obtenue pour L* est de 0,097. Celle-ci étant supérieure au seuil de signification 0,05, cela signifie que les résultats ne sont pas significativement différents.

La p-valeur obtenue pour a* est de $3,84.10^{-5}$, celle-ci étant inférieure au seuil de signification 0,05, cela signifie qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, afin de comparer les échantillons entre eux, sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Test de Student appliquée sur les résultats de couleur a* du vernis

| Décantée / Cuite 150 °C | Référence / Cuite 150 °C | Référence / Décantée |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|
| 0,22 | 0,01 | 0,01 |

La référence possède une valeur a* significativement différente de celle du vernis formulé avec l'huile cuite à 150 °C et du vernis formulé avec l'huile décantée. Cette valeur signifie que le vernis réalisé avec l'huile cuite à 180 °C est bien légèrement plus vert que les deux autres.

La p-valeur obtenue pour b* est de $3,01.10^{-5}$, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, afin de comparer les échantillons entre eux, sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Test de Student appliqué sur les résultats de couleur b* du vernis

| Décantée / Cuite 150 °C | Référence / Cuite 150 °C | Référence / Décantée |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|
| 0,98 | 0,007 | 0,003 |

La référence possède une valeur b* significativement différente de celle du vernis formulé avec l'huile cuite à 150 °C et du vernis formulé avec l'huile décantée. Cette valeur signifie que le vernis réalisé avec l'huile cuite à 180 °C est bien légèrement plus jaune que les deux autres.

III - 1 - 1 - 2 Brillance

Les valeurs de brillance, prises à 20° (angle de mesure conseillé par le fournisseur pour les brillances supérieures à 70 UB), des différents vernis sont présentées en Figure 47.

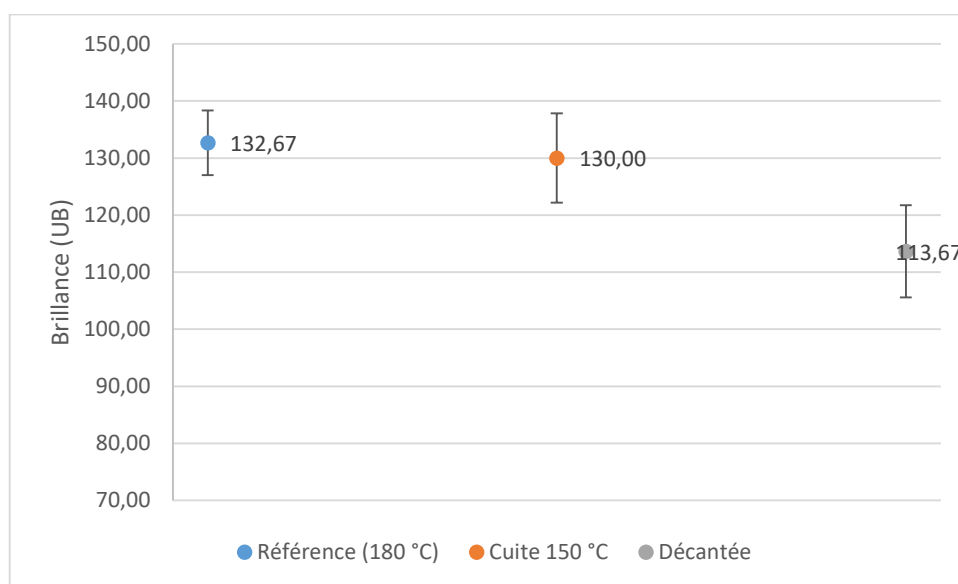


Figure 47 : Influence du traitement thermique de l'huile sur la brillance du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Le vernis formulé avec l'huile décantée semble moins brillant. Une analyse de la variance est réalisée pour confirmer cette observation.

La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance est de 0,037, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, afin de comparer les échantillons entre eux, sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Test de Student appliqué sur les résultats de brillance du vernis

| Décantée / Cuite 150 °C | Référence / Cuite 150 °C | Référence / Décantée |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|
| 0,22 | 0,46 | 0,12 |

Tous les résultats du test sont supérieurs à 0,05, ce qui signifie que le test de Student ne permet pas d'identifier de résultat significativement différent. Cependant, le graphique indique que l'huile décantée semble moins brillante que les deux autres.

III - 1 - 1 - 3 Résistance à l'acétone

La résistance à l'acétone des vernis est présentée en Figure 48. Pour rappel, l'évaluation se fait visuellement et est notée entre 0 et 5, 0 étant la meilleure note, signifiant que le film de vernis n'est pas attaqué par le solvant.

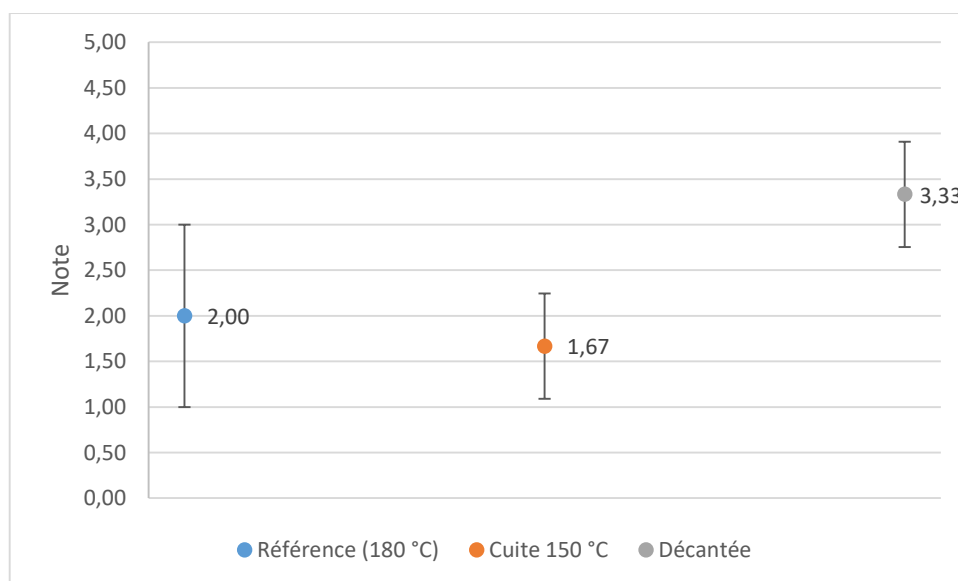


Figure 48 : Influence du traitement thermique de l'huile sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Le vernis formulé avec l'huile décantée semble moins résistant à l'acétone. La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance est de 0,072. Celle-ci est supérieure au seuil de signification 0,05, cela signifie que les résultats ne sont pas significativement différents. Le vernis formulé avec l'huile décantée n'est donc pas statistiquement moins résistant à l'acétone.

III - 1 - 1 - 4 Adhérence

Tous les vernis ont une adhérence égale à 0, ce qui signifie que 0 % de la surface est retirée lors du test. L'adhérence est donc excellente pour tous les vernis.

III - 1 - 1 - 5 Conclusion

Les vernis réalisés avec les différentes huiles (huile cuite à 180 °C pendant 3h40, huile cuite à 150 °C pendant 5h et l'huile décantée puis cuite à 180 °C pendant 3h40) ne présentent pas de différences significatives concernant leurs propriétés physico-chimiques lorsqu'ils sont appliqués sur de l'aluminium. Ils présentent des différences significatives sur leurs couleurs, la référence étant plus jaune et plus verte. Ceci peut s'expliquer par deux facteurs : la température plus élevée de traitement par rapport au vernis formulé avec l'huile cuite à 150 °C, qui a possiblement tendance à jaunir les films ; et les mucilagènes toujours présents dans l'huile, connus pour être responsables de l'apparition de trouble et de coloration dans l'huile (Savoire, 2008).

III - 1 - 2 - Application sur le bois

Les tests suivants ont été réalisés sur les mêmes vernis, mais appliqués sur du bois. En l'absence de siccatif ou de charge, il est difficile d'obtenir un film avec ces vernis à l'huile de lin car ils pénètrent dans le bois. Ceci peut fausser certaines valeurs.

III - 1 - 2 - 1 Couleur

Les valeurs numériques de la couleur : L* pour la clarté, a* pour l'axe vert-rouge et b* pour l'axe bleu-jaune sont présentées en Figure 49.

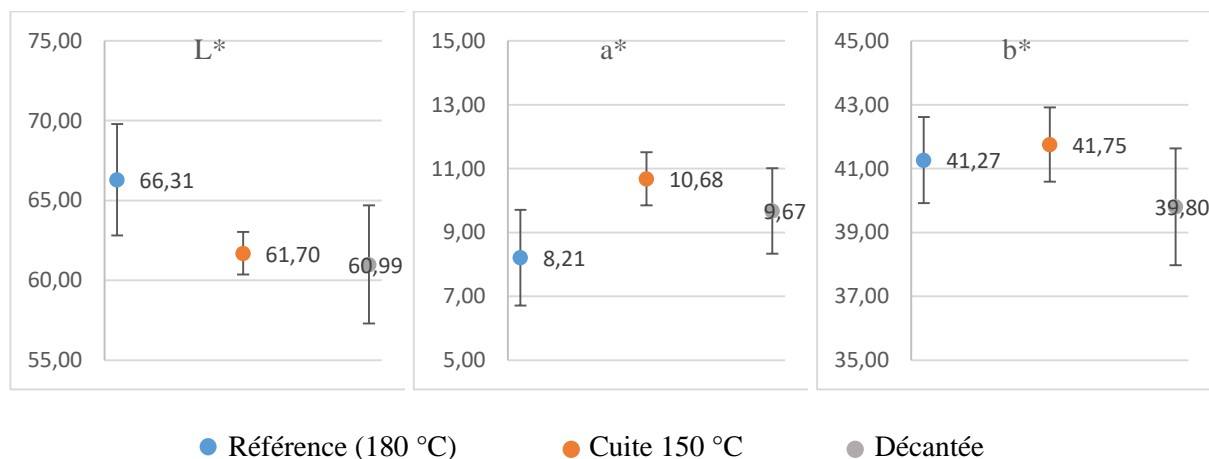


Figure 49 : Influence du traitement thermique de l'huile sur la couleur du film de vernis appliqué sur le bois

La couleur des vernis obtenus semble similaire. La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance est de 0,14 pour L*, 0,13 pour a* et 0,31 pour b*. Celles-ci étant supérieures au seuil de signification 0,05, cela signifie que les résultats ne sont pas significativement différents. Cependant les vernis étant peu filmogènes, il est difficile de conclure sur leurs couleurs.

III - 1 - 2 - 2 Brillance

Les valeurs de brillance, mesurées à 20°, des différents vernis sont présentées en Figure 50.

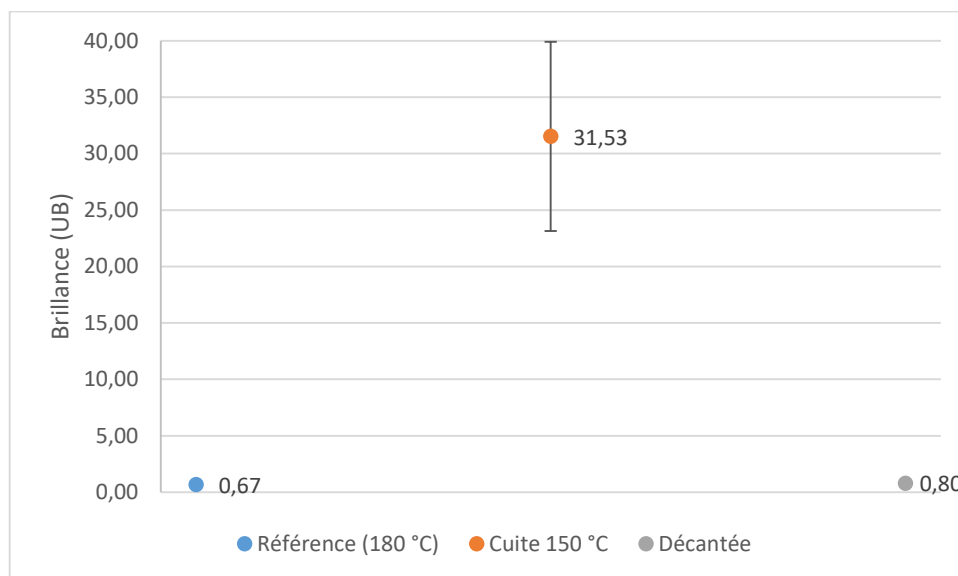


Figure 50 : Influence du traitement thermique de l'huile sur la brillance du film de vernis appliqué sur le bois

Le vernis formulé avec l'huile cuite à 150 °C présente une valeur de brillance nettement supérieure à la référence et celle du vernis formulé avec l'huile décantée. Celui-ci est plus filmogène que les deux autres, la brillance est donc plus élevée puisque le vernis a moins pénétré dans le bois. Cependant il est difficile de conclure, puisque ceci peut également être dû au panneau de bois plus ou moins « absorbant ».

III - 1 - 2 - 3 Résistance à l'acétone

Ce test n'a pas été applicable sur ces échantillons, les films de vernis étant trop fins.

III - 1 - 2 - 4 Adhérence

Tous les vernis ont une adhérence égale à 0, ce qui signifie que 0 % de la surface est retirée lors du test. L'adhérence est donc excellente pour tous les vernis. Cependant il est difficile de conclure, les vernis étant peu filmogènes.

III - 1 - 2 - 5 Conclusion

Peu de différences sont observables sur les films de vernis appliqués sur le bois. En effet en l'absence de siccatifs ou de charge, ceux-ci sont peu filmogènes et ne permettent pas de faire des tests sûrs.

III - 2 - Formulation avec siccatifs

Afin d'obtenir des formulations plus filmogènes, les vernis ont été formulés avec de la terre d'ombre. Trois couches ont été appliquées.

III - 2 - 1 - Épaisseur

L'épaisseur des films de vernis est présentée en Figure 51.

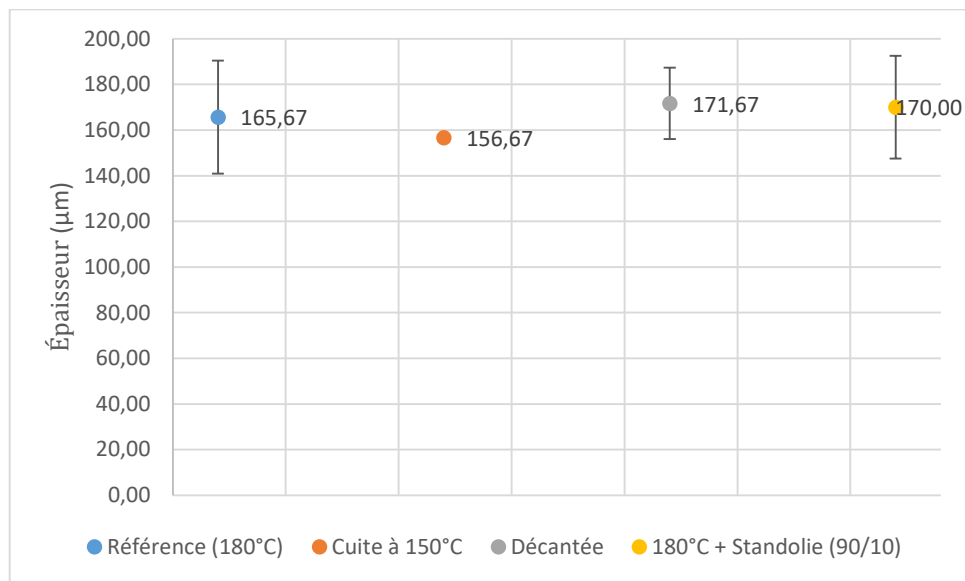


Figure 51 : Épaisseur des films de vernis appliqués sur le bois

La formation d'un film de vernis est, dans ce cas, bien observée.

L'épaisseur obtenue pour les différents vernis semble similaire. La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance est de 0,76. Celle-ci étant supérieure au seuil de signification 0,05, cela signifie que les résultats ne sont pas significativement différents. Ce résultat montre qu'à l'issue d'une application au pinceau nous obtenons des épaisseurs homogènes de film de vernis (entre 140 et 190 µm).

III - 2 - 2 - Couleur

Les valeurs numériques de la couleur L*, a* et b* sont présentées en Figure 52.

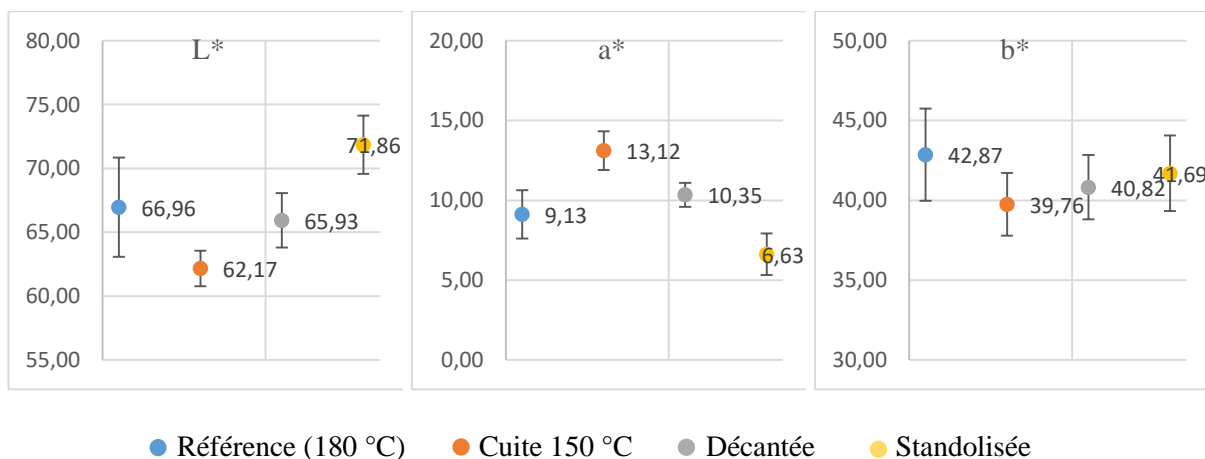


Figure 52 : Influence du traitement thermique de l'huile avec siccatifs sur la couleur du film de vernis appliqué sur le bois

Le vernis formulé avec l'huile de lin standolisée semble se différencier des autres vernis, il semble plus clair et plus vert.

La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance de la valeur L* est de 0,037, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Test de Student appliqué sur les résultats de couleurs L* du vernis avec siccatif

| Référence/ Cuite 150 °C | Référence/ Décantée | Référence/ Standolisée | Cuite 150 °C/ Décantée | Cuite 150 °C/ Standolisée | Décantée/ Standolisée |
|----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 0,1429 | 0,4219 | 0,0348 | 0,0910 | 0,0173 | 0,0002 |

Seuls les résultats des vernis fabriqués avec de l'huile standolisée sont significativement différents des autres. Dans ce cas, cela signifie que le vernis est bien plus clair que les autres.

La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance de la valeur a* est de 0,001, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Test de Student appliqué sur les résultats de couleurs a* du vernis avec siccatif

| Référence/ Cuite 150 °C | Référence/ Décantée | Référence/ Standolisée | Cuite 150 °C/ Décantée | Cuite 150 °C/ Standolisée | Décantée/ Standolisée |
|----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 0,0723 | 0,1434 | 0,0040 | 0,1055 | 0,0219 | 0,0147 |

Seuls les résultats des vernis fabriqués avec de l'huile standolisée sont significativement différents des autres. Dans ce cas, cela signifie que le vernis est bien plus vert que les autres.

La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance pour b* est de 0,46. Celle-ci étant supérieure au seuil de signification 0,05, cela signifie que les résultats ne sont pas significativement différents.

Le vernis formulé avec de l'huile standolisée mélangée à l'huile de référence au rapport 10/90 est donc plus vert et plus clair que les autres vernis. Le traitement thermique à haute température sous atmosphère inerte peut être responsable de ces propriétés. En effet, celui-ci permet l'oligomérisation des triglycérides. Comme vu dans l'analyse chromatographique, les triglycérides ne sont plus présents. La différence de composition chimique peut donc causer cette différence de couleur.

III - 2 - 3 - Brillance

Les valeurs de brillance, mesurées à 60°, angle de mesure recommandés pour les valeurs de brillance comprises entre 10 et 70 UB, des différents vernis sont présentées en Figure 53.

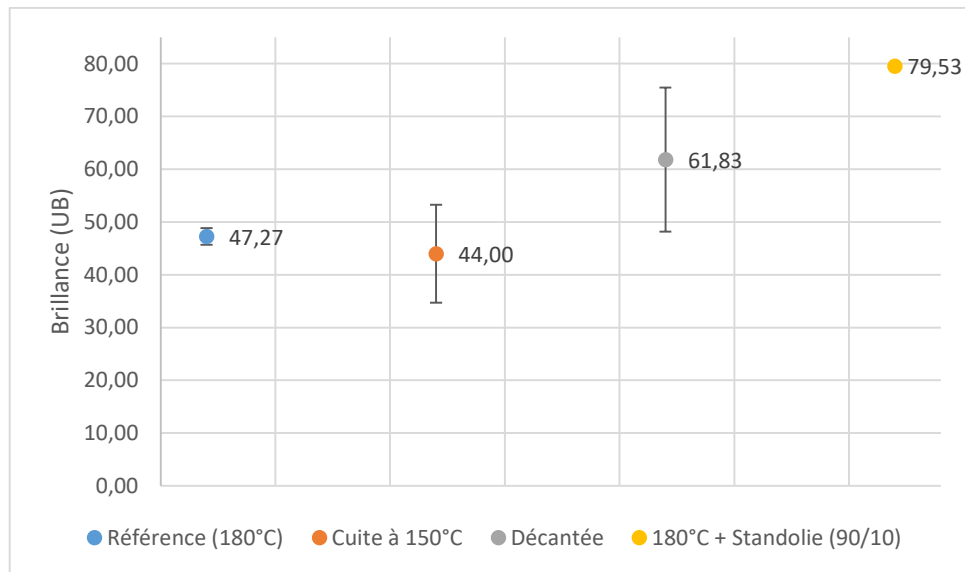


Figure 53 : Influence du traitement thermique de l'huile avec siccatifs sur la brillance du film de vernis appliqué sur le bois

Le vernis formulé avec l'huile standolisée semble plus brillant que les autres vernis. La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance de la brillance est de 0,002. Celle-ci étant inférieure au seuil de signification 0,05, cela signifie qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Test de Student appliqué sur les résultats de brillance du vernis avec siccatif

| Référence/ Cuite 150 °C | Référence/ Décantée | Référence/ Standolisée | Cuite 150 °C/ Décantée | Cuite 150 °C/ Standolisée | Décantée/ Standolisée |
|----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 0,6482 | 0,2033 | 0,0011 | 0,2813 | 0,0214 | 0,1526 |

Les résultats sont significativement différents entre l'huile de lin standolisée et la référence, et entre l'huile de lin standolisée et l'huile de lin cuite à 150 °C. L'huile de lin standolisée est, de par son traitement, beaucoup plus visqueuse que les autres huiles. C'est une propriété bien connue des peintres qui l'utilisent pour faire des glacis, c'est-à-dire une couche transparente et lisse déposée sur une autre couche de peinture ressemblant à un vernis. Sa brillance déjà connue par les artisans, est donc confirmée ici.

III - 2 - 4 - Résistance à l'acétone

La résistance à l'acétone des vernis est présentée en Figure 54.

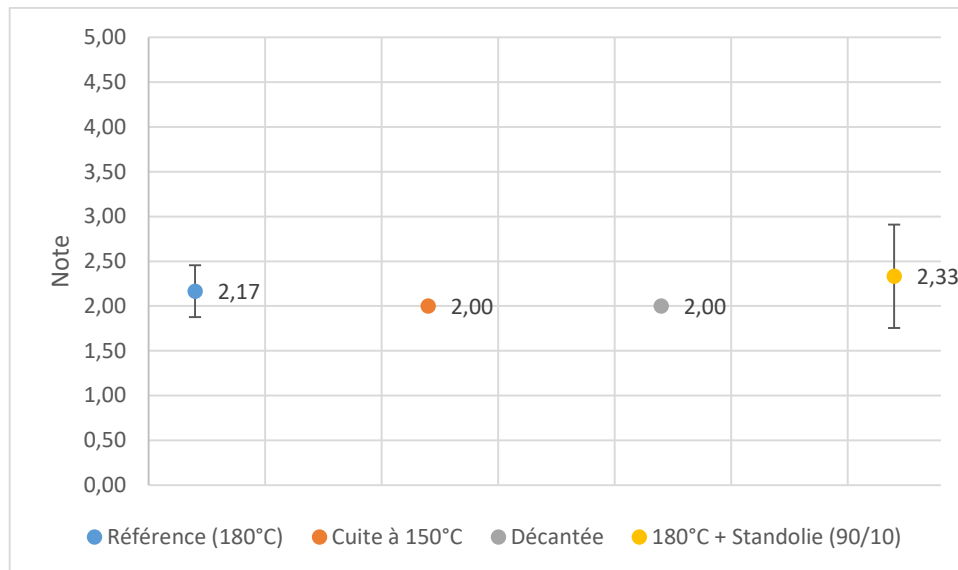


Figure 54 : Influence du traitement thermique de l'huile avec siccatifs sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur le bois

La résistance à l'acétone semble similaire pour tous les vernis. Ceci est confirmé par l'analyse de la variance, la p-valeur étant égale à 0,56, donc supérieure au seuil de signification 0,05. Le traitement thermique de l'huile n'a donc pas d'influence sur la résistance à l'acétone du film de vernis.

III - 2 - 5 - Adhérence

Tous les vernis ont une adhérence égale à 0, ce qui signifie que 0 % de la surface est retirée lors du test. L'adhérence est donc excellente pour tous les vernis.

III - 2 - 6 - Conclusion

Seul le vernis formulé avec de l'huile standolisée mélangée à l'huile de référence au rapport 10/90 semble différent. Ceci signifie que, de tous les traitements réalisés, celui-ci est le seul à avoir une influence directe sur le film de vernis. Ceux-ci sont plus clair, plus vert et plus brillants. La brillance due à la présence d'huile standolisée, propriété déjà connue des artisans qui l'utilise en glacis pour les peintures à l'huile, est ainsi confirmée.

III - 3 - Conclusion sur les propriétés des vernis

D'après les expériences menées, le traitement à 180 °C pendant 3h40, le traitement à 150 °C pendant 5h ainsi que la décantation ne semblent pas influencer sur les films de vernis. Tous ces films adhèrent remarquablement bien au substrat et résistent moyennement à l'acétone. Leurs couleurs et leurs brillances sont similaires.

Les légères différences de couleur remarquées sur les vernis appliqués sur l'aluminium ne sont pas visibles sur les vernis appliqués sur le bois, celui-ci absorbant légèrement le revêtement.

L'huile standolisée n'influe pas sur les propriétés mécaniques du film, mais sur ses propriétés esthétiques, en rendant le film plus clair, plus vert et plus brillant.

Ces résultats doivent être confirmés par un plus grand échantillonnage, celui-ci étant assez réduit, dû aux limites des matières premières utilisées. La taille de l'insoluble, couplée au temps de réticulation des vernis a limité le nombre d'échantillons évalués. Aussi il serait intéressant de regarder l'influence du traitement thermique sur le vieillissement des films de vernis, qui serait potentiellement influencé par ces traitements (Bonaduce et al., 2012; Carlesi et al., 2018; Scaroni et al., 2002).

IV ~ Conclusion

L'analyse thermique a permis de démontrer que le traitement inférieur à 200 °C de l'huile de lin n'avait pas d'influence sur la température d'amorçage de la polymérisation, ni sur le processus de décomposition, malgré une efficacité connue de ce type de traitement sur la cinétique de polymérisation. (Karak, 2012; Zovi, 2009). Ce traitement a en revanche une influence sur la proportion de triglycérides : ceux contenant des acides gras insaturés ont une proportion qui diminue lorsque l'huile est chauffée. En effet, le traitement thermique provoque des réactions sur les doubles liaisons des acides gras : l'addition de radicaux et/ou la formation d'époxydes via la réaction des hydroperoxydes (Zovi, 2009). Concernant les films de vernis, peu de différences ont été notées entre les formulations contenant des huiles traitées à basse température. Tous ces films adhèrent remarquablement bien au substrat et résistent moyennement à l'acétone. Leurs couleurs et leurs brillances sont similaires.

La standolisation a un effet sur la dégradation oxydative de l'huile : l'amorçage comprend une plage de température plus réduite, et la dégradation et la décomposition surviennent à des températures plus basses que l'huile crue et les huiles traitées à moins de 200 °C en présence d'oxygène. La standolisation de l'huile est réalisée à 400 °C, température à laquelle se produit la formation de liaisons covalentes entre les triglycérides, aboutissant à une addition des molécules. Ceci peut expliquer les différences dans le processus de décomposition. De plus, ce mécanisme est probablement responsable de l'absence ou de la faible proportion de triglycérides dans l'huile standolisée. Cette réaction conduit également à une grande viscosité, qui entraîne des films de vernis plus clairs, plus verts et plus brillants.

Cette étude n'a pas permis de voir d'influence de la décantation. Il n'y a pas d'effet sur la proportion en triglycérides, celle-ci ayant plutôt un effet sur les mucilagènes. De légères différences de couleur ont été remarquées sur les vernis appliqués sur l'aluminium, mais ne sont pas visibles sur les vernis appliqués sur le bois, celui-ci absorbant légèrement le revêtement.

Cette étude pourrait être complétée par plusieurs axes :

- L'étude de la cinétique de polymérisation de l'huile ;
- L'explorations de nouvelles conditions HPLC afin de mieux séparer les pics et d'avoir une intensité plus élevée ;

- L'augmentation de l'échantillonnage pour la fabrication de vernis pour valider les observations ;
- L'étude de l'influence du traitement thermique sur le vieillissement des films de vernis, qui serait potentiellement influencé par ces traitements (Bonaduce et al., 2012; Carlesi et al., 2018; Scalarone et al., 2002).

CHAPITRE 2 : TRAITEMENT THERMIQUE DE LA COLOPHANE

I - Étude des propriétés physico-chimiques de la colophane et des vernis en fonction du traitement thermique de la colophane

I - 1 - Traitement thermique et fabrication des vernis

La colophane témoin a été utilisée sans traitement thermique. La plage de température de dégradation de la colophane commençant à 200 °C et se terminant à environ 300 °C (Artaki et Al, 1992), la température de traitement thermique a donc été choisie autour de ces températures. Tous les échantillons de colophane ont ainsi été chauffés pendant 30 minutes, respectivement à 180 °C, 200 °C et 250 °C. Les analyses de la colophane ont été réalisées après cette étape. Les colophanes montrent à cette étape une différence visuelle, comme présenté en Figure 55. La couleur varie de jaune clair à marron avec le traitement thermique, ce qui est un signe de modification chimique, probablement de l'oxydation.



Figure 55 : Aspect visuelle des colophanes non traitées et traitées thermiquement à 180 °C, 200 °C et 250 °C

Les vernis ont ensuite été formulés comme suit. L'huile de lin a d'abord été chauffée dans un bécher à 180 °C pendant 3h40, selon la recette du luthier Nicolas Gilles (Gilles, 2019). La terre d'ombre a été utilisée comme siccatif dans toutes les formulations : elle a été ajoutée pendant le chauffage de l'huile sous agitation, à un taux de 0,2 % du poids total de l'huile de lin et de la colophane. Après la chauffe, le mélange a été ramené à température ambiante. La colophane a été broyée dans un mortier, puis tamisée afin d'obtenir une poudre avec une granulométrie inférieure à 800 µm (une taille de particules plus élevée limiterait sa solubilisation par la suite). Elle a ensuite été ajoutée au mélange à température ambiante, à un ratio de 20/80 en poids. Ce mélange a été chauffé sous agitation à 180 °C pendant 1h30, puis ramené à température ambiante.

I - 2 - Propriétés thermiques

I - 2 - 1 - Dégradation thermique par ATG

La perte de masse finale observée durant la dernière phase de dégradation de l'analyse ATG, des colophanes est étudiée. Un exemple de courbe ATG, celles de la colophane non traitée, est montré en Figure 56. Trois mesures ont été effectuées par colophane.

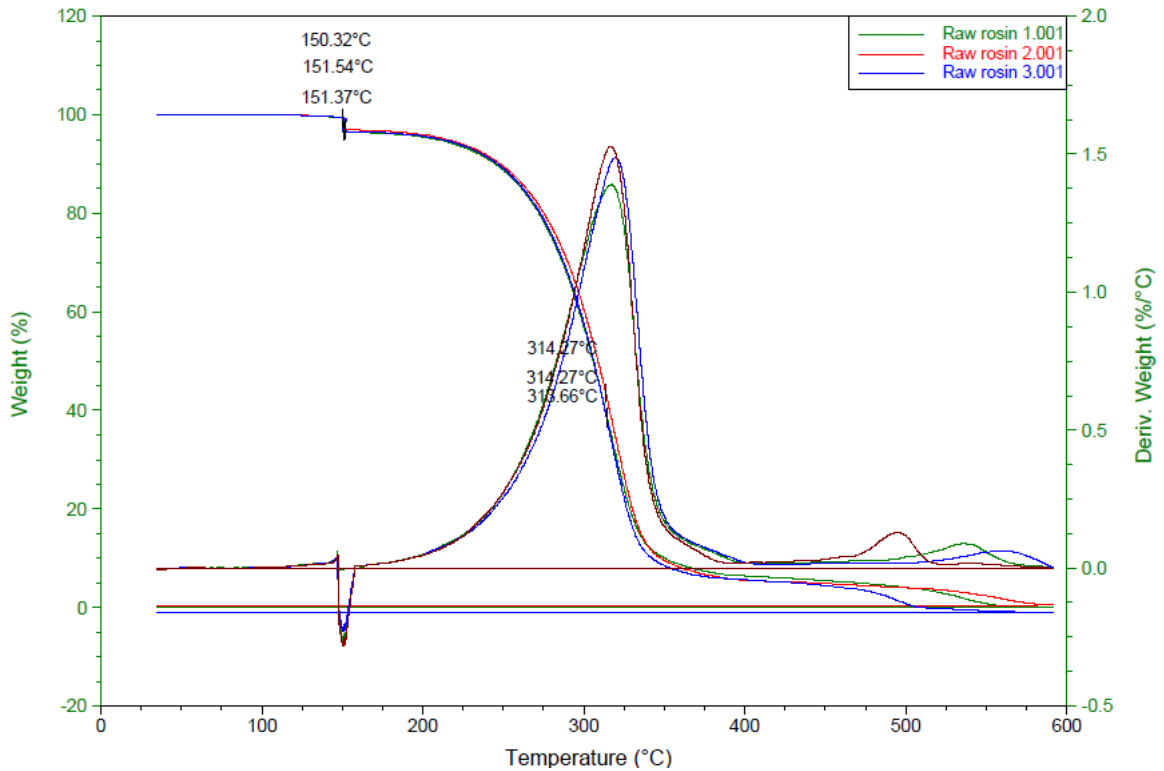


Figure 56 : Exemple de courbe obtenue par ATG pour la colophane non traitée thermiquement

La perte masse finale en pourcentage est présentée en Figure 57.



Figure 57 : Perte de masse finale lors de la dernière phase de dégradation pour la colophane non traitée et les colophanes traitées thermiquement

Cette perte de masse semble peu affectée par les conditions de traitement de la colophane. Ceci est confirmée par la p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance qui est égale à 0,19. Elle est donc supérieure au seuil de signification 0,05, signifiant qu'aucun résultat n'est significativement différent.

Cette observation est cohérente avec les mécanismes proposés par Artaki et al., (1992) se produisant à 250 °C. En effet, cette dégradation observée à 250 °C correspond, d'après cette même étude, à une isomérisation suivie d'une dimérisation, formant un mélange de diterpènes dimériques. De plus, sous air, un mécanisme d'auto-oxydation intervient via la formation d'hydroperoxydes, formant ainsi des glycols, des cétones et des esters de poids moléculaires variables (Artaki et al., 1992). La dégradation observée à 250 °C correspond donc à la formation de nouveaux composés via l'oxydation et l'isomérisation, et non à une formation de petites molécules volatiles conduisant à une perte de masse. Ceci pourra être vérifié lors de l'analyse HPLC.

I - 2 - 2 - Mesure du point de ramollissement par analyse thermomécanique (TMA)

Le point de ramollissement des colophanes a été mesuré grâce à la TMA. La norme ATSM E28-14 décrit une autre méthode pour mesurer ce point de ramollissement. Selon cette norme américaine, la colophane est liquéfiée à chaud avant d'être refroidie et solidifiée dans un anneau. Cet anneau est placé dans un bécher rempli d'eau, puis une bille est placée sur la colophane solidifiée, et le système est chauffé à son tour, jusqu'à liquéfaction. Ceci entraîne la chute de la bille placée au-dessus de la colophane. La température de ramollissement est relevée lorsque la bille touche le fond du bécher. Cependant cette technique implique un premier traitement thermique de la colophane, pour la liquéfier avant de mesurer son point de ramollissement. Or le traitement chimique a une influence sur ses propriétés de ramollissement. C'est pour cela que nous avons opté au laboratoire pour la technique de Cabaret et al. (2018). Le point de ramollissement est déterminé à 100 µm après le point d'inflexion, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de l'échantillon commence à se réduire, du fait de la pénétration de la sonde de la TMA. Les courbes obtenues par TMA de la colophane non traitée sont présentées en Figure 58. Chaque mesure a été réalisée trois fois.

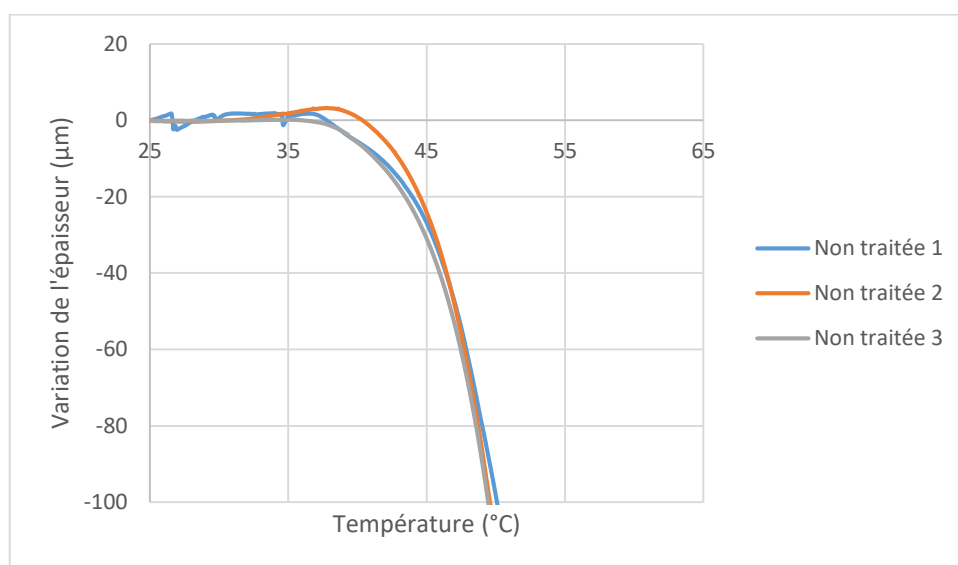


Figure 58 : Variation de l'épaisseur selon la température mesurée par TMA pour la colophane non traitée thermiquement

Les points de ramollissement, déterminés à 100 μm après le point d'inflexion, sont exposés en Figure 59.

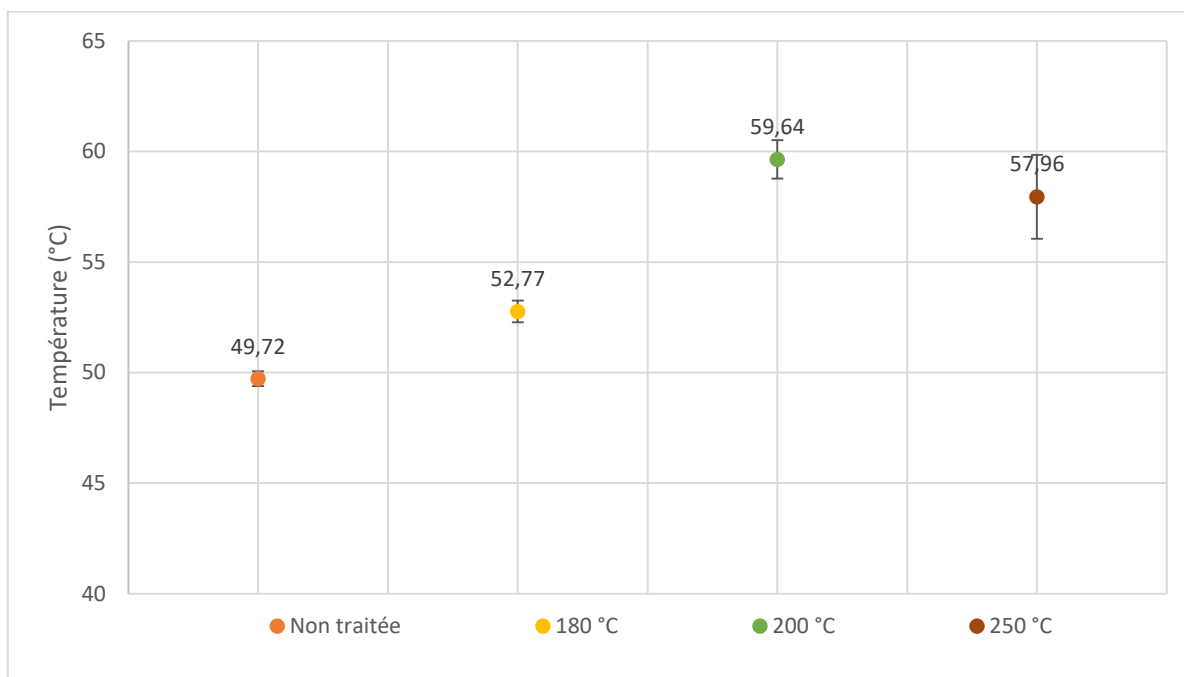


Figure 59 : Point de ramollissement des colophane selon leurs traitement thermique

Les valeurs obtenues diffèrent des résultats obtenus avec la norme ASTM E28-14, qui donnent des points de ramollissement plutôt autour de 70 – 80 °C (Coppen and Hone, 1995). De plus, il apparaît que la température de ramollissement de la colophane augmente avec la température de traitement. Ceci est confirmé par l'analyse statistique : la p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance est égale à $1,21 \cdot 10^{-5}$, elle est donc inférieure au seuil de signification 0,05, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Test de Student appliqué sur les points de ramollissement des colophanes traitées et non traitées thermiquement

| Non traitée/ 180 °C | Non traitée/ 200 °C | Non traitée/ 250 °C | 180 °C/ 200 °C | 180 °C/ 250 °C | 200 °C/ 250 °C |
|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,008 | 0,004 | 0,024 | 0,003 | 0,053 | 0,254 |

La colophane non traitée a un point de ramollissement significativement différent des colophanes traitées thermiquement, ainsi que la colophane traitée à 180 °C et 200 °C. Le traitement thermique a donc pour effet d'augmenter la température de ramollissement de la colophane. Cela rejoint les observations de Cabaret et al. (2018), qui montrent que la colophane chauffée 12h à 120 °C peut avoir un point de ramollissement supérieur de 18 °C à celui de la colophane non chauffée. Ceci peut être dû à l'évaporation de l'essence de térébenthine résiduelle, et/ou à la transformation chimique de la colophane traitée thermiquement (avec des réactions d'oxydation, de déshydrogénation et

d'isomérisation). Cela pourra être vérifié lors de l'analyse du taux résiduel de térébenthine par ATG et de l'analyse des composants par HPLC.

I - 2 - 3 - Mesure de la température de transition vitreuse (Tg) par DSC

La Tg a été mesurée grâce à la DSC. Les courbes obtenues pour la colophane non traitée sont présentées en Figure 60. Chaque mesure a été réalisée trois fois pour trois échantillons, soit une moyenne de neuf mesures.

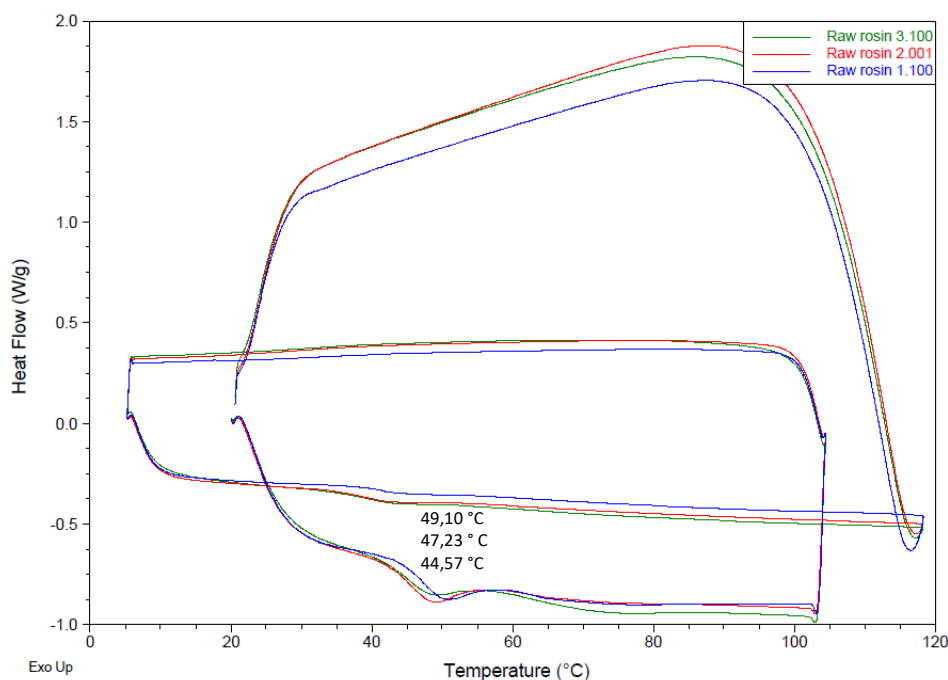


Figure 60 : Courbe DSC obtenue pour la colophane non traitée

La température de transition vitreuse est clairement observée aux alentours de 45 °C. Cette transition n'avait pas été observée auparavant. En effet, l'étude menée par Gaillard et al. (2011) n'avait pas permis de mettre en évidence cette transition par DSC, car, d'après cette étude, la colophane est complètement amorphe. La colophane utilisée ici étant distillée et purifiée avec le procédé breveté à basse température et basse pression, ses propriétés physico-chimiques peuvent être différentes.

La Tg de chaque colophane est présentée en Figure 61.

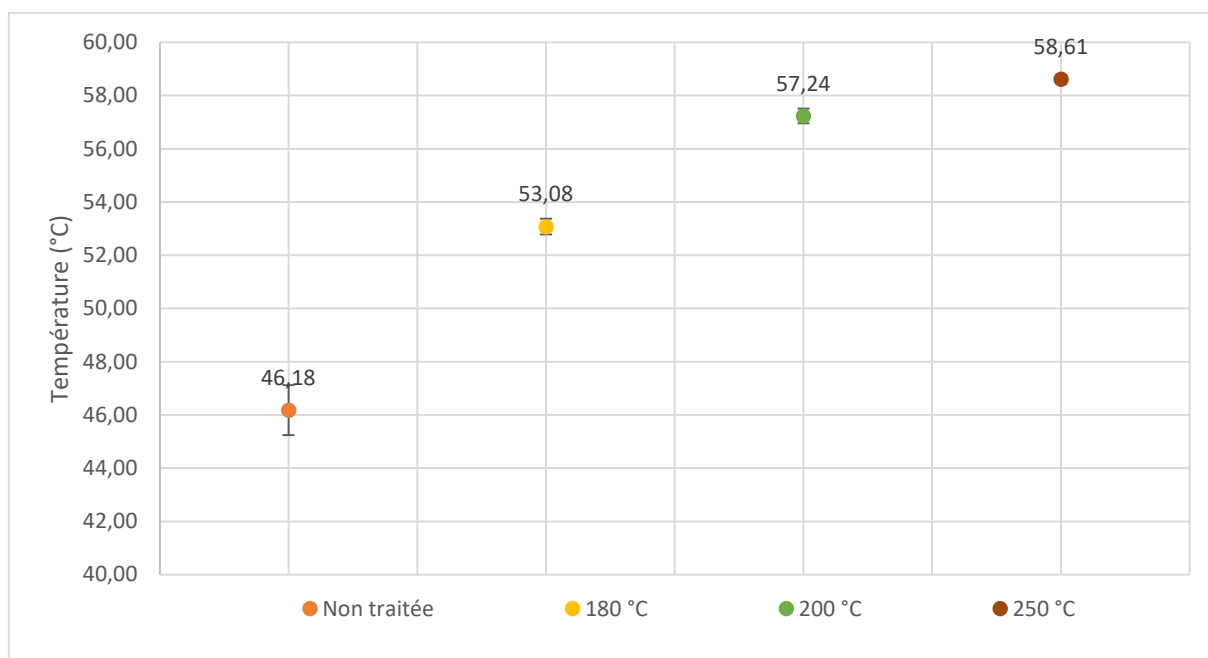


Figure 61 : Comparaison des températures de transition vitreuse selon le traitement thermique

Les températures de transition vitreuse semblent augmenter avec la température du traitement thermique. L'analyse statistique permet de le confirmer : la p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance est égale à $9,55 \cdot 10^{-7}$, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Test de Student appliqué sur les température de transition vitreuse des colophanes traitées et non traitées thermiquement

| Non traitée/ 180 °C | Non traitée/ 200 °C | Non traitée/ 250 °C | 180 °C/ 200 °C | 180 °C/ 250 °C | 200 °C/ 250 °C |
|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,022 | 0,017 | 0,124 |

Excepté pour les colophanes traitées à 200 °C et 250 °C, toutes les colophanes ont des Tg significativement différentes. Ceci confirme les résultats précédents obtenus sur le point de ramollissement de la colophane : le traitement thermique induit un ramollissement, et donc une transition de phase, à des températures plus élevées que pour la colophane non traitée. Les analyses suivantes portant sur le taux de térébenthine résiduel et la composition chimique pourront permettre de valider l'hypothèse d'une évaporation de l'essence de térébenthine résiduelle, et/ou d'une transformation chimique de la colophane traitée thermiquement (toujours selon des mécanismes d'oxydation, de déshydrogénation et d'isomérisation) menant à cette transition de phase à des températures plus élevées.

I - 3 - Composition chimique

I - 3 - 1 - Taux de térébenthine résiduel

Le taux résiduel de térébenthine dans la colophane a été mesuré avec l'ATG, où un isotherme à 150 °C a été réalisé pendant 20 minutes afin d'éliminer la térébenthine résiduelle, celle-ci commence

son ébullition à partir de 150 °C, due à la température d'ébullition de ses composés : α -pinène entre 154 °C et 159 °C et β -pinène entre 156 °C et 166 °C (Hawkins and Armstrong, 1954). Les taux de térébenthine résiduels de la colophane non traitée et des colophanes traitées (180 °C, 200 °C et 250 °C) sont présentés en Figure 62.



Figure 62 : Comparaison du taux de térébenthine selon le traitement thermique

Toutes les colophanes présentent un taux de térébenthine résiduel assez faible, inférieur à 3 %. Cependant ils n'existent pas de relation linéaire entre ce taux et le traitement thermique, ils sont plus proches pour les colophanes traitées. Ceci est confirmé par la p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance, égale à $3,67 \cdot 10^{-6}$, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Test de Student appliqué sur les taux de térébenthine des colophanes traitées et non traitées thermiquement

| Non traitée/ 180 °C | Non traitée/ 200 °C | Non traitée/ 250 °C | 180 °C/ 200 °C | 180 °C/ 250 °C | 200 °C/ 250 °C |
|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,004 | 0,005 | 0,014 | 0,317 | 0,033 | 0,064 |

La colophane non traitée est significativement différente de celles traitées thermiquement, et la colophane traitée à 180 °C est significativement différente de celle traitée à 250 °C. Ces résultats sont attendus : la térébenthine commence son ébullition à partir de 150 °C, due au température d'ébullition de ses composés : α -pinène entre 154 °C et 159 °C et β -pinène entre 156 °C et 166 °C (Hawkins and Armstrong, 1954).

Les résultats obtenus confirment l'hypothèse d'un taux de térébenthine plus bas pour des températures de ramollissement et de transition vitreuse plus élevées. En effet la Tg et le point de ramollissement augmentent avec le traitement thermique, et diffèrent peu pour les températures de

traitement élevées, 200 °C et 250 °C. La tendance inverse est observée avec le taux de térébenthine résiduel : il baisse avec le traitement thermique, et diffère peu pour les températures de traitement élevées. Leur corrélation est présentée en Figure 63. Cependant, d'après Cabaret et al., (2018), la composition chimique peut également influencer sur les températures de transition de phase.

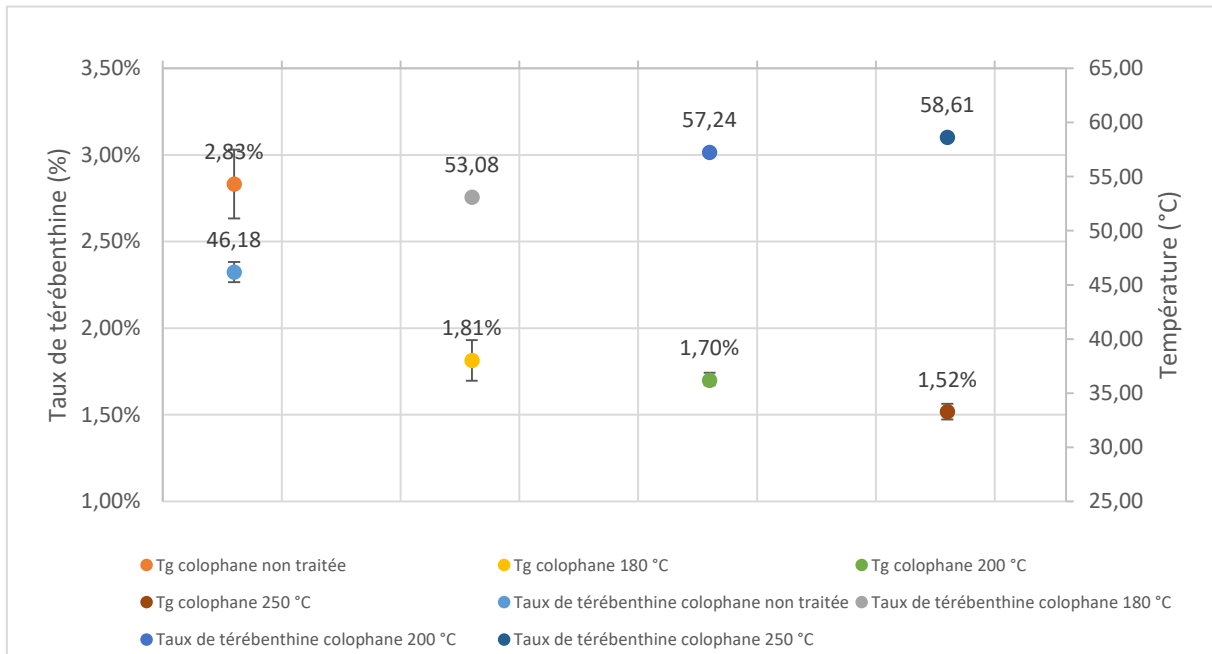


Figure 63 : Corrélation entre taux de térébenthine résiduel et température de transition vitreuse de la colophane

I - 3 - 2 - Étude par HPLC de la composition en acides à base abiétane

Les chromatogrammes HPLC des colophanes non traitée et traitées thermiquement à 180 °C, 200 °C et 250 °C sont présentés en Figure 64.

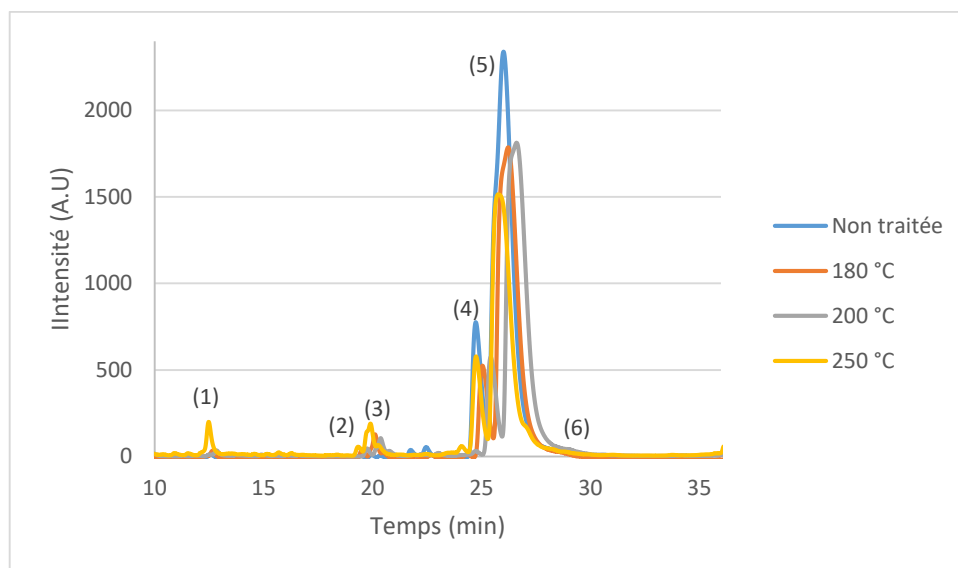


Figure 64 : Chromatogramme HPLC des colophanes non traitée et traitées thermiquement à 180 °C, 200 °C et 250 °C

Les travaux réalisés précédemment par Cabaret et al., (2019) sur l'analyse de la colophane par HPLC-MS, couplés à une comparaison des profils UV des composés basée sur les résultats de Kersten et al. (2007), ont permis d'identifier les acides à base abiétane. Le pic de l'acide déshydroabiétique (DHA) a été attribué selon l'étude de Kersten et al. (2007). Un second acide déshydrogéné de type abiétane (DHABA) a également été détecté mais n'a pas pu être identifié précisément. L'acide 7-oxo-déshydroabiétique (7-oxo-DHA) a pu être identifié selon Cabaret et al. (2019) et Pastorova et al. (1997).

Afin de comparer les différents échantillons de colophane, les surfaces des différents pics, ont été comparées. Les moyennes de 15 échantillons ont été réalisées, les résultats sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Données chromatographiques des pics obtenus pour les colophanes non traitée et traitées thermiquement à 180 °C, 200 °C et 250 °C

| # | Molécule | Absorption max (nm) | % Aire | | | |
|-----|--------------|------------------------|-------------|----------|----------|----------|
| | | | Non traitée | 180 °C | 200 °C | 250 °C |
| (1) | 7-oxo-DHA | 255,6 | 0 | 1,6±0,4 | 2,0±1,1 | 6,5±4,6 |
| (2) | DHABA | 243,5 | 0 | 0,8±0,1 | 1,1±0,4 | 1,6±0,6 |
| (3) | DHA | 225,3/252/268 | 0 | 3,8±0,4 | 4,5±1,7 | 7,0±1,6 |
| (4) | Palustrique | 268 | 11,44±1,8 | 9,9±1,8 | 9,5±2,0 | 9,0±2,5 |
| (5) | Abiétique | 240,8 | 84,3±1,6 | 85,8±3,9 | 81,5±2,7 | 73,1±7,6 |
| (6) | Neoabiétique | 252 | 4,1±2,3 | 5,0±0,8 | 3,4±0,8 | 1,1±1,4 |

Une apparition de formes déshydrogénées et oxydées d'acides à base abiétane est ainsi observée dans les colophanes traitées thermiquement, mais pas dans la colophane non traitée. Cela n'a jamais été observé auparavant : les résultats précédents présentés par Cabaret et al., (2019) montrent seulement des colophanes traitées thermiquement, et les résultats présentés par Kersten et al., (2007) montrent la présence de DHA dans la colophane non traitée. Les échantillons de colophane analysés ici ont été obtenus après distillation industrielle « basse température et basse pression ». Le procédé utilisé dans les autres études a pu être effectué à une température plus élevée que le procédé de Biolandes, et ainsi être à l'origine de ces dégradations.

La présence d'acide lévopimarique n'a pas été observée. Celui-ci est pourtant présent de 23 à 40 % dans la résine de pin commerciale (Loeblich et al., 1955). D'après notre étude, ceci est probablement dû à l'isomérisation de l'acide lévopimarique en acides palustrique, abiétique et

néoabiétique durant le procédé de distillation. Le chromatogramme obtenu de l'acide lévopimarique après chauffage de ce dernier à 155 °C pendant 3h par (Loeblich et al., 1955) est présenté en Figure 65.

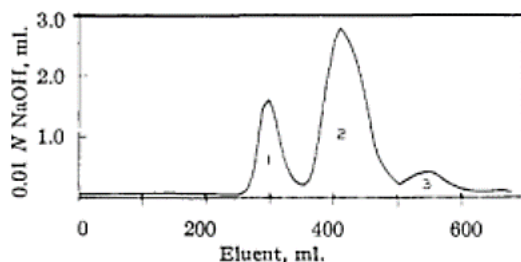


Figure 65 : Chromatogramme de l'acide lévopimarique chauffé à 155 °C pendant 3h obtenu par Loeblich. (1) acide palustrique; (2) acide abiétique; (3) acide néoabiétique

Le chromatogramme ressemble fortement à celui obtenu avec les colophanes non traitées et traitées thermiquement, avec le même ordre d'élution. Les acides palustrique, abiétique et néoabiétique obtenus ici sont donc issus de l'isomérisation de l'acide lévopimarique qui se produit pendant l'hydrodistillation de la résine.

Cabaret et al., (2019) ont montré la présence d'acides lévopimarique, abiétique et néoabiétique dans des colophanes obtenues directement par chauffage de la résine de pin maritime à 60 °C et 90 °C, colophanes qui n'ont donc pas subi d'hydrodistillation. Dans cette étude, la proportion d'acide néoabiétique est plus importante que celles d'acides abiétique et lévopimarique, tandis que l'acide palustrique n'apparaît pas. Nous avons utilisé le même programme d'analyse HPLC que celui utilisé par Thomas Cabaret. Nous avons pu ainsi comparer les résultats. L'hypothèse de l'ordre d'isomérisation peut être la suivante : l'acide lévopimarique s'isomérisise en acide abiétique et en acide néoabiétique. À des températures plus élevée, celle de l'hydrodistillation, l'acide lévopimarique s'isomérisise également en acide palustrique, et ce dernier ainsi que l'acide néoabiétique s'isomérisent en acide abiétique, provoquant ainsi une disparition de l'acide lévopimarique et une proportion plus élevée d'acide abiétique. Les voies de ces isomérisations pourraient être vérifiées en comparant les spectres des acides palustrique, abiétique et néoabiétique purs aux spectres d'acide lévopimarique pur chauffés à différentes températures.

L'apparition des composés déshydrogénés et oxydés d'acides à base abiétane observée dans les colophanes traitées thermiquement est accompagnée d'une baisse de la proportion des acides à base abiétanes. Plus le traitement thermique augmente, plus la proportion en formes déshydrogénées et oxydées augmente et plus la proportion en acides à base abiétane baisse. Le traitement thermique peut donc causer une déshydrogénation des acides palustrique, néoabiétique et abiétique en DHA et DHABA, abaissant ainsi leurs proportions. Les acides déshydrogénés subissent également une oxydation, menant à la formation du 7-oxo-DHA.

Cette analyse confirme la transformation chimique de la colophane, pouvant impacter les transitions de phase à des températures plus élevées observées en TMA et en DSC.

I - 4 - Influence du traitement de la colophane sur les vernis

Chaque vernis formulé avec la colophane a été appliqué au pinceau sur trois échantillons de bois. Trois couches de vernis ont été appliquées. La réticulation a eu lieu dans le QUV, avec des lampes UV à 340nm, 1,55W/m² nécessitant 6h d'exposition par couche. Trois mesures ont été effectuées par échantillons. Les résultats présentés ici sont donc une moyenne de 9 mesures.

I - 4 - 1 - Épaisseur des films de vernis

L'épaisseur des films de vernis est montrée en Figure 66.

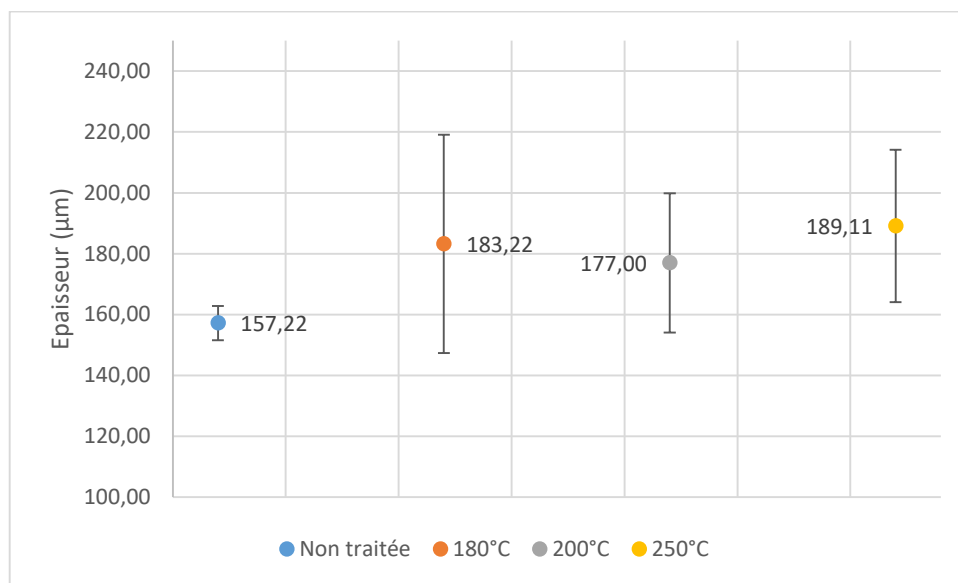


Figure 66 : Épaisseur des films de vernis selon leurs traitement thermique amont des colophanes

L'épaisseur semble similaire pour les différents films de vernis. Ceci est confirmée par la p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance, égale à 0,06, signifiant qu'aucun résultat n'est significativement différent. Ce résultat montre qu'à l'issue d'une application au pinceau nous obtenons des épaisseurs homogènes de film de vernis (entre 150 et 190 µm).

I - 4 - 2 - Couleur

Les valeurs numériques de la couleur : L* pour la clarté, a* pour l'axe vert-rouge et b* pour l'axe bleu-jaune sont présentées en Figure 67.

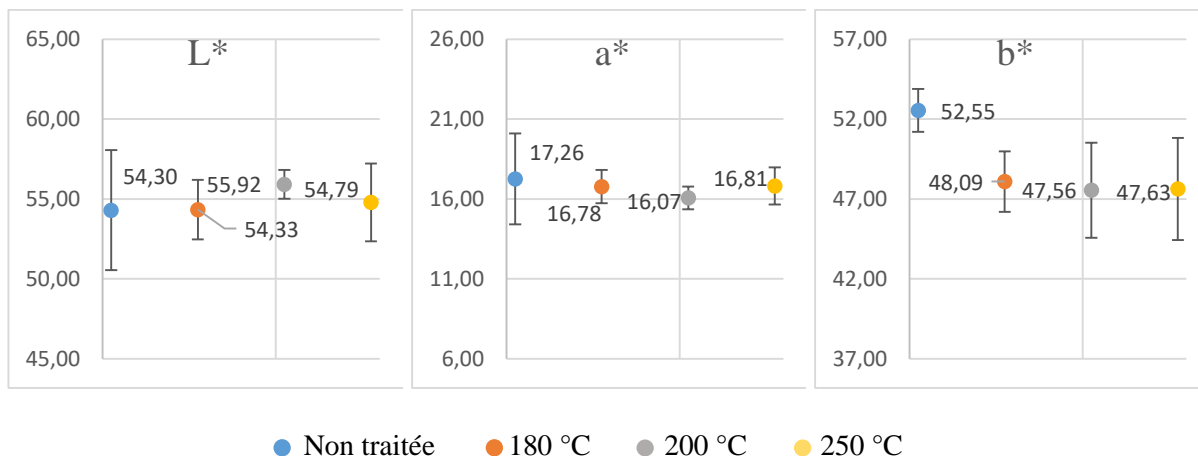


Figure 67 : Couleur L*a*b* des films de vernis selon le traitement thermique amont de la colophane

Seule la valeur b* semble affectée par le traitement thermique. Les p-valeurs obtenues pour l'analyse de la variance des valeurs L* et a* sont respectivement égales à 0,54 et 0,57, et sont donc supérieures au seuil de signification 0,05, signifiant qu'aucun résultat n'est significativement différent.

Par contre la p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance de la valeur b* est de 0,001. Celle-ci étant inférieure au seuil de signification 0,05, cela signifie qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Résultats du test de Student appliqué à la valeur b* de la couleur des films de vernis réalisé avec la colophane traitée

| Non traitée/ 180 °C | Non traitée/ 200 °C | Non traitée/ 250 °C | 180 °C/ 200 °C | 180 °C/ 250 °C | 200 °C/ 250 °C |
|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,640 | 0,741 | 0,952 |

Comme observé sur la courbe, seulement le vernis formulé avec la colophane non traitée est significativement différent des vernis réalisés avec les colophanes traitées. Cela nous permet de dire que le traitement thermique a tendance à générer un jaunissement du film de vernis. En effet le traitement thermique à l'air entraîne l'oxydation de la colophane, comme observé en HPLC, ce qui a tendance à induire une coloration plus marron et foncée.

I ~ 4 ~ 3 ~ Brillance

La brillance des films de vernis, relevée à 60 °, angle de mesure nécessaire pour les brillances comprises entre 10 et 70 UB, est présentée en Figure 68.

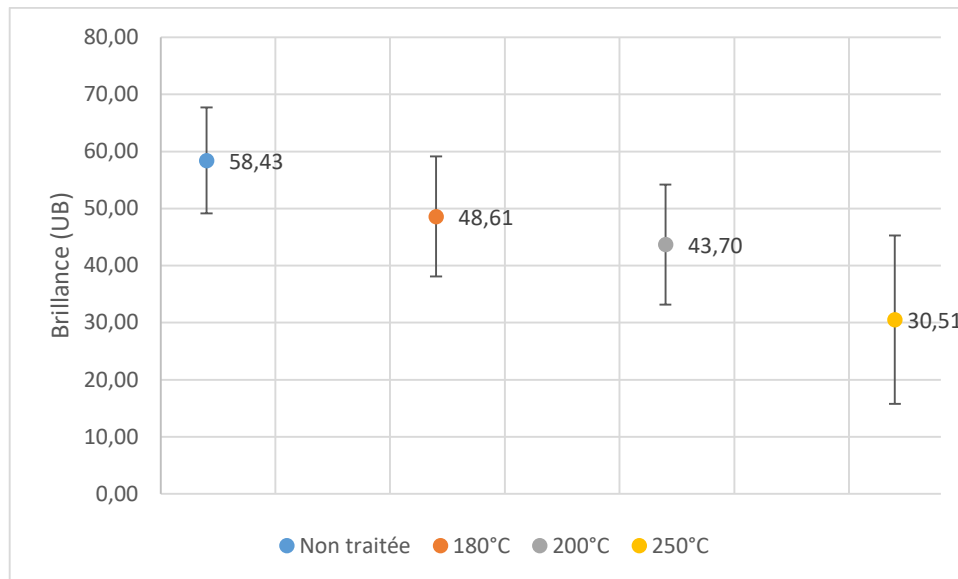


Figure 68 : Brillance des films de vernis obtenus avec les colophanes traitées

La brillance semble diminuer avec la température de traitement. En effet, la p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance de la brillance est de 0,001, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Résultats du test de Student appliqué à la brillance des films de vernis réalisé avec la colophane traitée

| Non traitée/ 180 °C | Non traitée/ 200 °C | Non traitée/ 250 °C | 180 °C/ 200 °C | 180 °C/ 250 °C | 200 °C/ 250 °C |
|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,119 | 0,018 | 0,001 | 0,386 | 0,051 | 0,037 |

Le test de Student confirme l'appréciation visuelle : le vernis formulé avec la colophane non traitée est significativement différent de ceux réalisés avec les colophanes traitées à 200 °C et 250 °C, et les vernis fabriqués avec les colophanes traitées à 200 °C et 250 °C sont significativement différente entre eux. Cela signifie que plus la température de chauffage de la colophane est élevée, moins le film sera brillant.

I - 4 - 4 - Résistance à une solution de soude

Selon la norme 2814-4, le cloquage est évalué à la fin du test. L'observation à la loupe binoculaire n'a montré aucun cloquage. Mais une dégradation de la couleur et de la brillance a été notée, comme montré en Figure 69. Il a donc été décidé d'évaluer la perte de couleur et de brillance à l'issue du traitement à la soude.

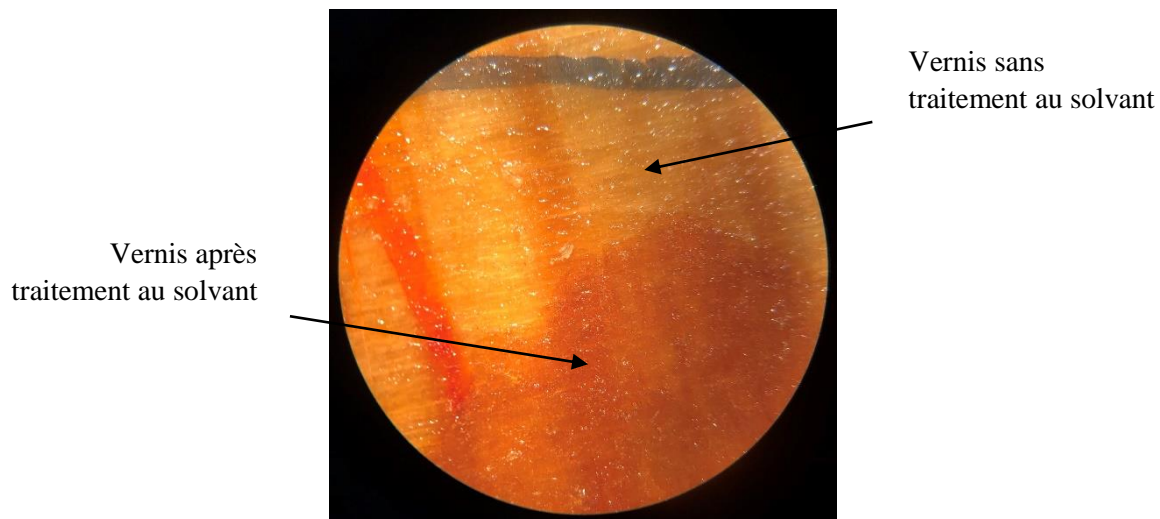


Figure 69 : Exemple de dégradation du film de vernis obtenu avec la colophane non traitée observé à la loupe binoculaire

Les résultats de perte de couleur et de brillance sont présentés dans le Tableau 20. Chaque mesure est une moyenne des différences entre la zone traitée à la soude et la zone voisine non traitée à la soude.

Tableau 20 : Comparaison de la perte de couleur et de brillance après le test de résistance au solvant entre les films de vernis formulés avec les colophanes traitées

| Valeur | Non traitée | 180 °C | 200 °C | 250 °C |
|------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| L* | -7,3±2,4 % | -13,0±4,0 % | -15,1±0,6 % | -19,2±1,7 % |
| a* | +5,4±9,2 % | +9,8±4,3 % | +32,1±5,5 % | +15,0±5,9 % |
| b* | -26,9±1,1 % | -21,3±3,6 % | -19,3±2,1 % | -24,9±2,5 % |
| Brillance | -89,2±5,3 % | -92,2±7,2 % | -95,7±8,1 % | -96,2±16,1 % |

Une perte de brillance et un changement de couleur sont observés pour chaque vernis. Pour tous les échantillons, le vernis traité à la soude est plus sombre, moins vert et moins jaune. La différence entre L* et a* est plus importante pour la colophane traitée thermiquement, tandis que la différence entre les valeurs de b* et la brillance est semblable pour toutes les colophanes.

I - 4 - 5 - Adhérence

L'adhérence au substrat des vernis est présentée en Figure 70. Pour rappel, l'évaluation se fait visuellement et est notée entre 0 et 5, 0 étant la meilleure note, signifiant que le film de vernis n'est pas attaqué par le solvant.

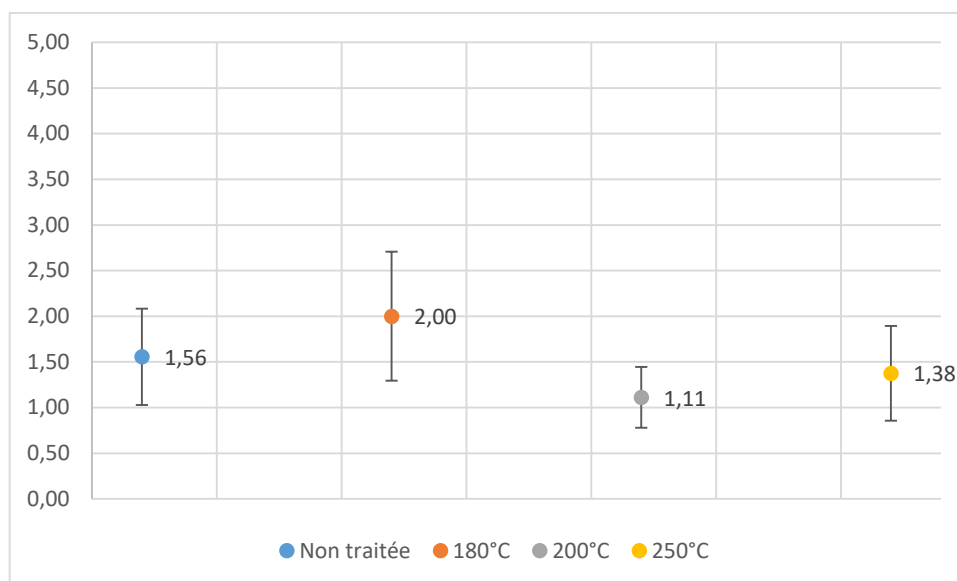


Figure 70 : Adhérence des films de vernis au substrat en fonction du traitement thermique des colophanes

La p-valeur obtenue dans l'analyse de la variance de l'adhérence est de 0,01, signifiant qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Les résultats du test de Student, sont présentés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Résultats du test de Student appliqué à l'adhérence des films de vernis réalisé avec la colophane traitée thermiquement

| Non traitée/ 180  C | Non traitée/ 200  C | Non traitée/ 250  C | 180  C/ 200  C | 180  C/ 250  C | 200  C/ 250  C |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0,22 | 0,04 | 0,35 | 0,02 | 0,09 | 0,35 |

D'après le test de Student, l'adhérence du vernis formulé avec la colophane traitée à 200  C est significativement meilleure que celles des vernis réalisés avec les colophanes non traitée et traitée à 180  C. Dans l'ensemble les résultats sont satisfaisants, les moyennes étant inférieures ou égales à 2.

I - 5 - Analyse en composante principale (ACP)

Une ACP a été réalisée à partir de l'ensemble des analyses thermique, chimique et des propriétés du vernis, en utilisant le logiciel R Studio. L'objectif de cette analyse était d'étudier les similitudes et les différences entre les échantillons, selon le traitement thermique de la colophane, et l'ensemble des variables entre elles. Les résultats obtenus ont été divisés en trois groupes représentatifs des colophanes.

Le graphique de la carte factorielle des individus (score plot) de la première et de la deuxième composante est montré en Figure 71. Les composantes principales CP1 et CP2 représentent ensemble 78 % de la variabilité totale. Le cercle des corrélations est également représenté en Figure 71. Il donne des informations sur la variable qui a le plus contribué aux composantes principales, CP1 et CP2.

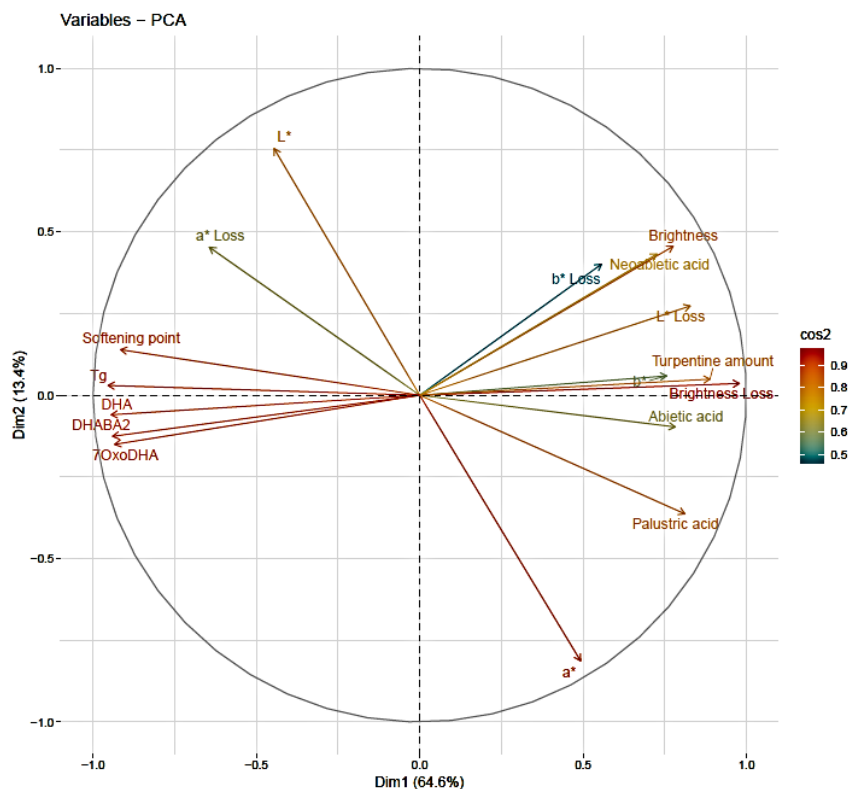


Figure 71 : Score plot pour les PC1 et 2 des analyses thermiques et chimiques et des propriétés des vernis formulés avec les colophanes traitées thermiquement

La CP1 est la plus représentative (64,6 %), et est basée sur les différences chimiques des acides à base abiétane, les propriétés thermiques et certaines propriétés du vernis (brillance, perte de brillance, perte de L* et b*). La CP2 est représentative de certaines caractéristiques de couleur (L*, a*).

Le biplot de l'ACP est présenté en Figure 72. Les trois valeurs représentatives des groupes (colophane non traitée, 180 °C, 200 °C et 250 °C) sont représentées dans le même graphique que les variables.

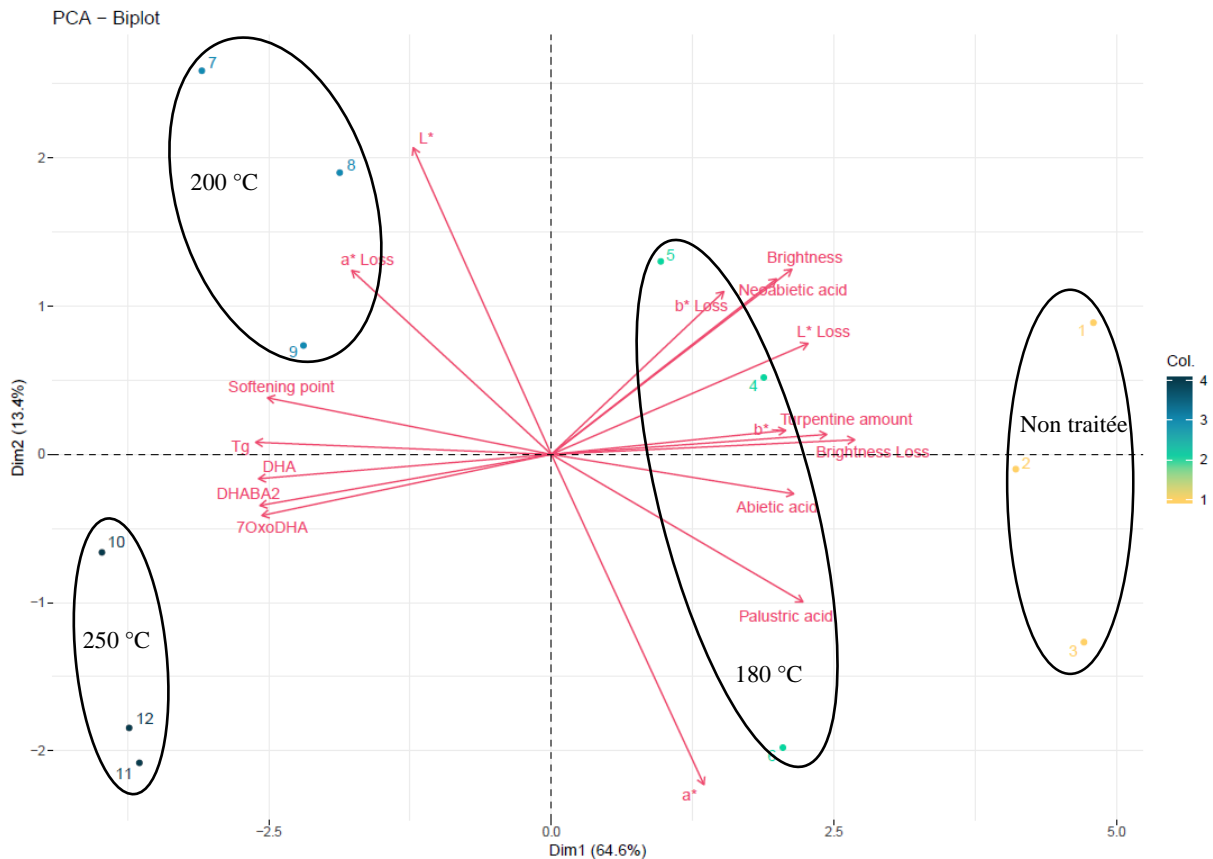


Figure 72 : ACP des propriétés thermiques et chimiques des colophanes non traitées et traitées thermiquement à 180 °C, 200 °C et 250 °C, et des propriétés des vernis formulés avec ces colophanes

Les différents groupes de colophane (non traitée, traitée à 180 °C, 200 °C et 250 °C) sont bien représentés graphiquement sur le biplot. En effet celles-ci sont graphiquement regroupées selon leur traitement thermique, montrant ainsi l'influence du traitement sur les propriétés thermiques et chimiques des colophanes, ainsi que sur les propriétés des vernis formulés avec ces colophanes.

L'ACP montre également l'influence des variables entre elles. La CP1 montre que le taux de térébenthine semble avoir un impact sur la température de transition vitreuse et le point de ramollissement; lorsque la quantité de térébenthine augmente, les températures de transition diminuent. Ces températures diminuent également avec l'augmentation de la proportion en acide abiétique. Les formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétanes semblent avoir une influence sur la brillance et la résistance au solvant : leur présence provoque une brillance plus faible et une perte plus importante de celle-ci après attaque au solvant.

I - 6 - Conclusion sur l'influence du traitement thermique de la colophane

Cette étude montre la pertinence du traitement thermique de la colophane dans la formulation de vernis. Celui-ci a un impact sur les propriétés thermiques, avec une augmentation du point de ramollissement et de la température de transition vitreuse avec la température de traitement de la colophane. Le taux de térébenthine, comme attendu, est plus faible lorsque les colophanes sont

chauffées. Le traitement thermique provoque également l'apparition de formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane. Pour la première fois, nous avons observé l'absence de formes déshydrogénée et oxydée dans la colophane non traitée, probablement en raison du procédé de distillation à basse température et basse pression de la société Biolandes (pour lequel nous n'avons pu obtenir d'informations sur le procédé en raison du caractère confidentiel de la technologie).

Les propriétés des vernis sont également influencées par le traitement thermique de la colophane. Le film de vernis est moins brillant et moins jaune lorsqu'il est formulé avec de la colophane traitée à la chaleur. Ces propriétés sont intéressantes car elles peuvent être adaptées aux marchés futurs de ce vernis et à la demande de la clientèle. Il pourra être ainsi possible de faire varier la qualité du vernis, d'un revêtement très brillant à un aspect naturel. Cependant la résistance aux solvants semble diminuer avec le traitement thermique.

L'ACP nous permet d'avoir une répartition statistique des groupes d'échantillons, selon leurs résultats. Graphiquement, les quatre groupes sont clairement séparés par des variables représentatives différentes. De plus, certaines variables s'influencent entre elles. Grâce à l'ACP, l'impact du traitement thermique, par la modification de la composition chimique, sur les propriétés thermiques et sur les caractéristiques des vernis est clairement confirmé.

Cette étude pourrait être complétée en comparant les spectres et les chromatogrammes HPLC des acides palustrique, abiétique et néoabiétique purs aux spectres d'acide lévopimarique pur chauffés à différentes températures afin d'observer les voies d'isomérisation.

II - Influence du procédé de distillation sur les propriétés physico-chimiques de la colophane et les vernis associés

Cette étude consiste à déterminer l'influence du procédé de distillation de Biolandes à basse pression et basse température sur les propriétés de la colophane comparé au procédé classique d'hydrodistillation à plus haute température, c'est-à-dire pouvant aller jusqu'à 160-170 °C (Coppen and Hone, 1995). Pour cela, la colophane Biogemme®, distillée avec le procédé breveté de Biolandes (appelée ici colophane Landes), a été comparée à de la colophane commerciale du Portugal (appelée ici colophane Portugal).

II - 1 - Propriétés thermiques des colophanes

II - 1 - 1 - Solubilité dans l'huile de lin

Dans un premier temps, le temps de dissolution de la colophane dans l'huile de lin à différentes températures a été évalué. Pour cela 2 g de colophane ont été ajoutés dans 8 g d'huile de lin. Trois mesures ont été réalisées par colophane. Les résultats sont présentés en Figure 73.

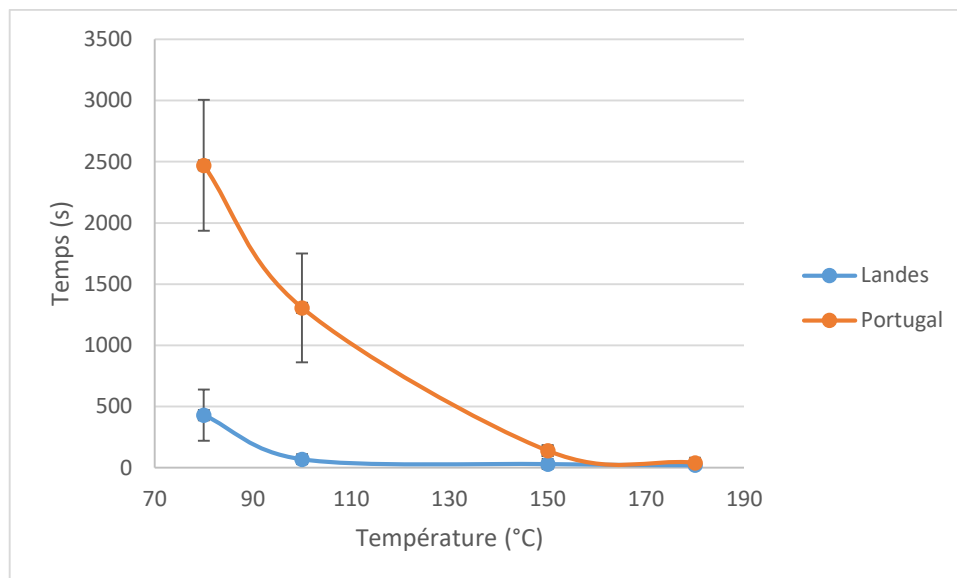


Figure 73 : Temps de dissolution de la colophane dans l'huile de lin en fonction de la température et du procédé de distillation

La colophane des Landes se dissout plus rapidement que la colophane du Portugal à basse température. La colophane des Landes se dissout de façon quasiment instantanée à partir de 100 °C, la colophane du Portugal à partir de 160 °C. Ceci peut être dû à une différence de propriétés thermiques, notamment la température de transition vitreuse et le point de ramollissement, ou à une différence de composition chimique, notamment le taux de térébenthine résiduel et les acides à base abiétane présents. Ces propriétés sont ensuite étudiées par ATG, TMA, DSC et HPLC.

II - 1 - 2 - Température de ramollissement

Le point de ramollissement des colophanes a été mesuré grâce à la TMA. Comme indiqué dans le chapitre précédent, la technique de Cabaret et al., (2018) a été utilisée. Le point de ramollissement est déterminé à 100 µm après le point d'inflexion, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de l'échantillon commence à se réduire, du fait de la pénétration de la sonde de la TMA. Trois mesures ont été réalisées par colophane. Les courbes obtenues par TMA des colophanes des Landes et du Portugal sont présentées en Figure 74.

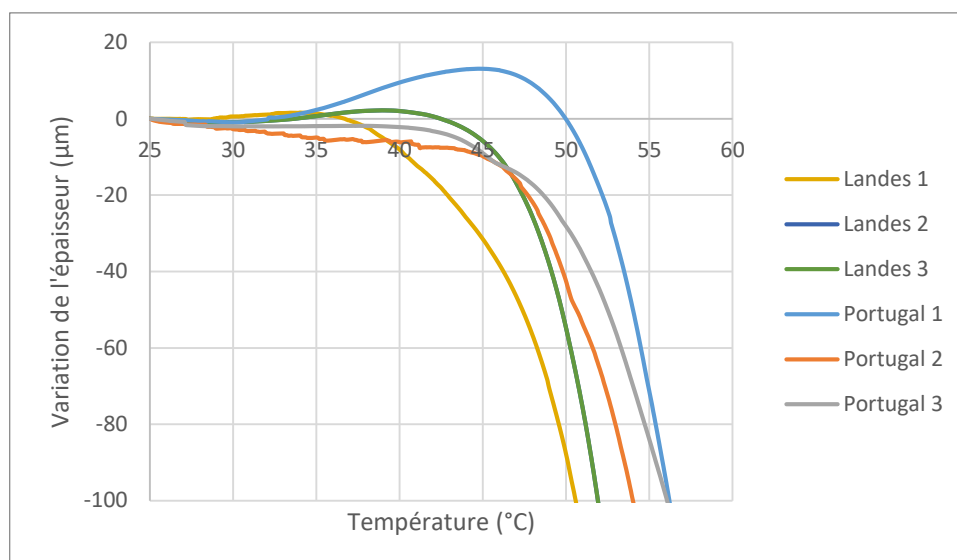


Figure 74 : Courbes obtenues par TMA des colophanes des Landes et du Portugal

Les point de ramollissement, déterminés à 100 µm après le point d’inflexion, sont donnés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Point de ramollissement des colophanes des Landes et du Portugal obtenus par TMA

| Colophane | Température de ramollissement |
|-----------------|-------------------------------|
| Landes | 52,99 ± 1,21 % |
| Portugal | 56,97 ± 1,36 % |

La température de ramollissement de la colophane du Portugal est légèrement supérieure à celle de la colophane des Landes. Ceci peut s’expliquer par une température de distillation, plus élevée dans les procédés de distillation classiques pratiqués au Portugal. En effet, d’après l’étude précédente, le traitement thermique augmente le point de ramollissement, via le taux résiduel de térébenthine et/ou la composition chimique de la colophane. Ces analyses sont réalisées dans la suite de ce premier travail.

Ces résultats peuvent permettre d’expliquer les différences de température et de temps de dissolution de la colophane dans l’huile de lin, puisque la colophane du Portugal nécessite une température plus élevée que celle de la colophane des Landes pour être ramollie.

II - 1 - 3 - Température de transition vitreuse (Tg)

La température de transition vitreuse a été obtenue par DSC. Pour cela la dérivée de la courbe obtenue par DSC a été calculée. Les courbes obtenues par DSC des trois échantillons de colophane des Landes ainsi que leurs dérivées sont présentées en Figure 75, celles de la colophane du Portugal sont présentées en Figure 76.

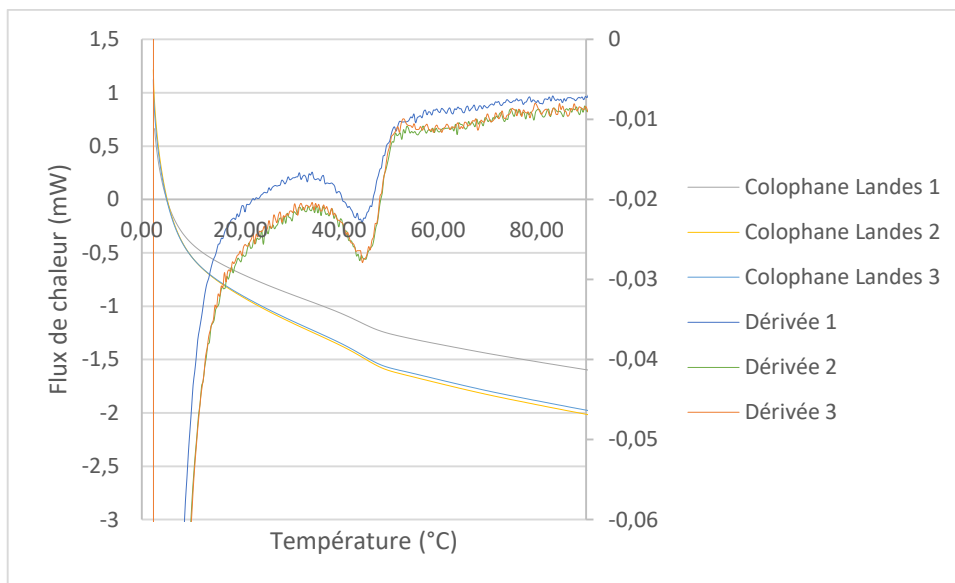


Figure 75 : Courbes de DSC et leurs dérivées obtenues pour la colophane des Landes

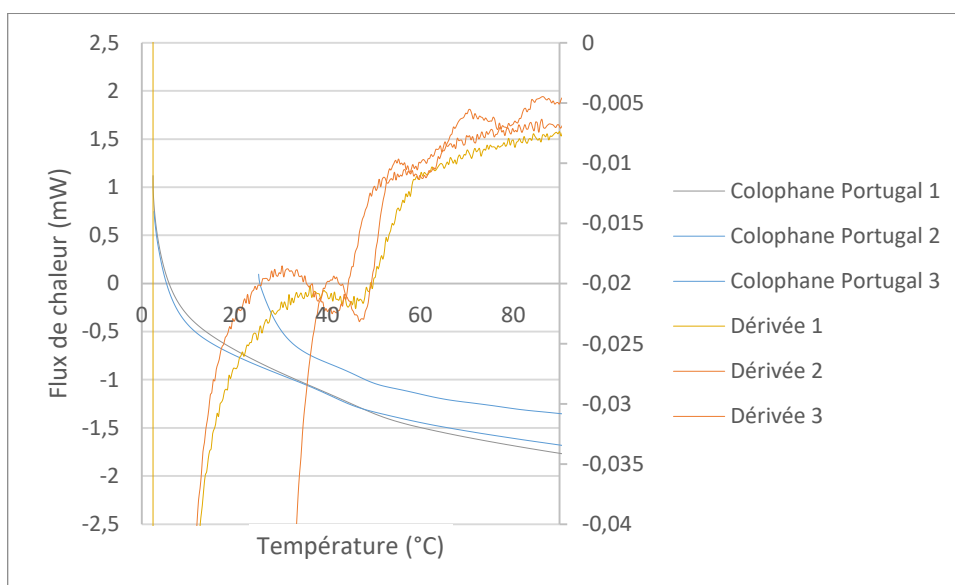


Figure 76 : Courbes de DSC et leurs dérivées obtenues pour la colophanes du Portugal

Les courbes de DSC obtenues pour la colophane du Portugal présentent une température de transition vitreuse moins visible que pour la colophane des Landes. D'après Gaillard et al., (2011), ceci peut être dû à un caractère plus amorphe de la colophane du Portugal. Les moyennes des températures de transition vitreuse sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Température de transition vitreuse des colophanes des Landes et du Portugal obtenues par DSC

| Colophane | Température de transition vitreuse |
|-----------------|------------------------------------|
| Landes | $44,84 \pm 0,29 \%$ |
| Portugal | $45,28 \pm 2,99 \%$ |

Les températures de transition vitreuse des colophanes ne diffèrent quasiment pas, compte tenu des écarts types. D'après l'étude précédente, la distillation classique appliquée sur la colophane du

Portugal pourrait être inférieure à 180 °C. En effet, nous avons observé que la température moyenne de transition vitreuse de la colophane non traitée était de 46,18 °C, et la Tg de la colophane traitée à 180 °C était de 53,08 °C, ces valeurs étaient significativement différentes d'après le test de Student. Hors ici les valeurs obtenues sont très proches et inférieures à 53,08 °C, signifiant que la colophane du Portugal a dû être distillée à une température inférieure à 180 °C. Cependant ces différences peuvent également provenir de la différence de composition des colophanes, celles-ci sont étudiées par la suite par ATG et HPLC.

II - 2 - Composition des colophanes

II - 2 - 1 - Taux de térébenthine résiduel

Le taux de térébenthine résiduel des colophanes a été mesuré par ATG, grâce à un isotherme réalisé à 150 °C pendant 20 minutes. Ceci car l'ébullition de l'essence de térébenthine débute à 150 °C, conformément aux températures d'ébullition de ses composés : α -pinène entre 154 °C et 159 °C et β -pinène entre 156 °C et 166 °C (Hawkins and Armstrong, 1954). Par souci de clarté, une courbe pour chaque colophane est présentée en Figure 77.

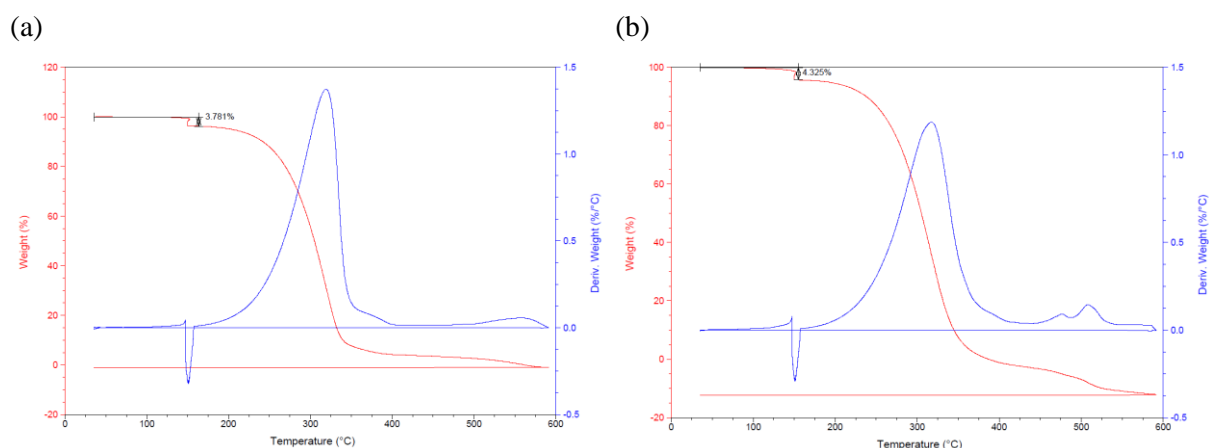


Figure 77 : Courbe obtenue par ATG pour les colophanes des Landes (a) et du Portugal (b)

Les moyennes des taux de térébenthine résiduelle sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Taux de térébenthine résiduelle des colophanes des Landes et du Portugal mesurés par ATG

| Colophane | Taux de térébenthine résiduelle |
|-----------|---------------------------------|
| Landes | $3,75 \pm 0,24$ % |
| Portugal | $4,00 \pm 0,36$ % |

Le taux de térébenthine résiduel des colophanes ne diffère quasiment pas, compte tenu des écarts types. Les températures de transition vitreuse obtenues sur les deux colophanes sont aussi très proches, ce qui confirme l'hypothèse de l'influence du taux de térébenthine résiduel sur la température de transition vitreuse. L'étude précédente sur le traitement thermique des colophanes montrait une différence significative du taux de térébenthine résiduel entre la colophane non traitée et la colophane

traitée à 180 °C. La distillation classique appliquée sur la colophane du Portugal est probablement effectuée à une température inférieure à 180 °C.

Les résultats obtenus infirment l'hypothèse de l'influence du taux de térébenthine sur la solubilité de la colophane dans l'huile de lin. En effet leur taux résiduel est similaire alors que leur solubilité est différente. Cela ne signifie pas que le taux de térébenthine n'a pas d'influence sur ce paramètre, mais que pour ces colophanes la différence est ailleurs, probablement sur la composition en acides à base abiétane, qui a été étudiée ensuite par HPLC.

II - 2 - 2 - Composition en acides à base abiétane

L'analyse chromatographique est réalisée par HPLC, avec trois analyses par échantillons. Les chromatogrammes des colophanes des Landes et du Portugal sont présentés en Figure 78.

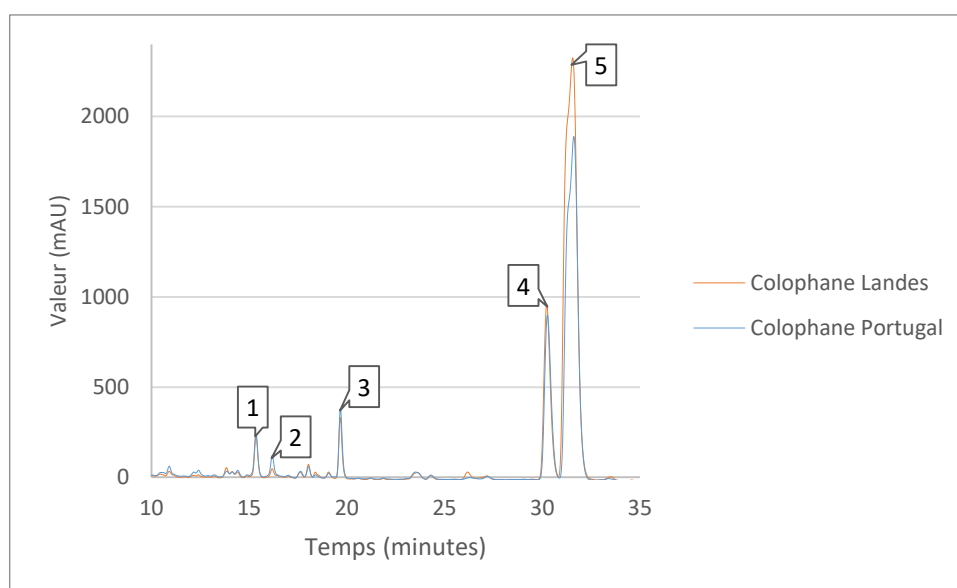


Figure 78 : Chromatogramme HPLC des colophanes des Landes et du Portugal

Les études menées par Cabaret et al., (2019) et Kersten et al., (2007) ont été utilisées pour identifier les pics des acides palustrique, abiétique et néoabiétique. Cependant cette méthode n'a pas permis de séparer correctement l'acide abiétique et l'acide néoabiétique. Le pic de l'acide déhydroabiétique (DHA) a été attribué selon l'étude de Kersten et al., (2007). Deux autres acides déshydrogénés de type abiétane (DHABA 2 et 3) ont également été détectés mais n'ont pas pu être identifiés précisément. La forme oxydée, l'acide 7-oxo-déhydroabiétique (7-oxo-DHA), a été attribuée selon Cabaret et al., (2019) et Pastorova et al., (1997). La forme hydroxylée du 7-oxo-DHA, l'acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique a été identifiée grâce aux mêmes études. Les résultats sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Identification des pics des chromatogrammes HPLC des colophanes des Landes et du Portugal

| Pics | Molécules identifiées pour la colophane des Landes | | Molécules identifiées pour la colophane du Portugal | | % Aire | |
|------|--|------------------------|---|------------------------|--------------|--------------|
| | Lambda max | Molécules | Lambda max | Molécules | Landes | Portugal |
| 1 | 240,4 | 7-oxo-DHA | 229,5 | 15-hydroxy-7-oxo-DHA | 2,28 ± 0,03 | 3,37 ± 0,05 |
| 2 | 243,3 | DHA | 229,1 | DHABA 3 | 0,69 ± 0,17 | 2,36 ± 0,02 |
| 3 | 241,1 | DHABA 2 | 241,1 | DHABA 2 | 3,08 ± 0,07 | 4,37 ± 0,03 |
| 4 | 267,1 | Palustrique | 267,4 | Palustrique | 17,28 ± 0,04 | 19,71 ± 0,10 |
| 5 | 241/247 | Abiétique/Néoabiétique | 240/248 | Abiétique/Néoabiétique | 76,68 ± 0,15 | 70,19 ± 0,14 |

Le procédé de distillation à plus haute température donne une colophane avec une plus forte proportion de composés déhydrogénés et oxydés, et une plus faible proportion d'acides abiétique et néoabiétique. Ceci est conforme aux résultats de l'étude précédente. En effet, celle-ci montrait que les proportions des acides à base abiétane diminuaient, du fait de leur dégradation, augmentant ainsi la proportion de leurs formes déshydrogénées et oxydées. De plus la proportion en acide abiétique de la colophane du Portugal est plus faible que celle des Landes, montrant ainsi une plus forte proportion de dégradation due à la température dans la colophane du Portugal. Ces formes dégradées sont différentes selon les colophanes. En effet, malgré un temps de rétention identique, les pics 1 et 2 présentent des molécules différentes selon la colophane.

Le pic 1 correspond à l'acide 7-oxo-déhydroabiétique pour la colophane des Landes, et à sa forme hydroxylée, l'acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique, dans la colophane du Portugal. L'hydroxylation peut également être due à la température en présence d'eau (hydrodistillation).

Le pic 2 correspond pour les deux colophanes à une forme déshydrogénée des acides à base abiétane. Pour la colophane des Landes il s'agit de l'acide déhydroabiétique (DHA), cependant, pour la colophane du Portugal, il s'agit d'une forme déshydrogénée qui n'a pas pu être identifiée précisément.

Cette analyse montre la différence de composition en acides à base abiétane entre les deux colophanes. Ceci pourrait expliquer la différence de solubilité dans l'huile de lin, ainsi que la différence de point de ramollissement. Cependant cette différence peut ne pas être due uniquement au procédé de distillation, mais aussi à la provenance géographique. En effet, d'après Tumen and Reunanen, (2010), la composition de la résine en diterpènes bicycliques, tricycliques et macrocycliques dépend de l'origine géographique de l'arbre. Cette influence pourrait être étudiée en distillant les colophanes avec le même procédé, avec des poches de résines provenant de plusieurs arbres différents afin d'assurer la reproductibilité.

II - 3 - Influence sur le film de vernis

Les vernis sont formulés comme suit : l'huile de lin a été chauffée à 180 °C pendant 3h40, puis ramenée à température ambiante. La colophane a été broyée dans un mortier, puis tamisée afin d'obtenir une poudre avec une granulométrie inférieure à 800 µm. Elle a ensuite été ajoutée au mélange à température ambiante, à un ratio de 20/80 en poids. Ce mélange a été chauffé sous agitation à 180 °C pendant 1h30, puis le mélange a été ramené à température ambiante. Les vernis ont été appliqués au pinceau sur des échantillons d'aluminium et de bois.

II - 3 - 1 - Application sur l'aluminium

Trois échantillons d'aluminium ont été vernis, avec une couche par échantillon. La réticulation a eu lieu dans l'insoleuse V.1.1, équipée de lampes UV à 365 nm, 6 W, et a nécessité 24h d'exposition par couche. Trois mesures ont été effectuées par échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Propriétés des vernis formulés avec les colophanes des Landes et du Portugal appliqués sur l'aluminium

| Propriétés / Colophane | | Landes | Portugal |
|------------------------|----|----------------|---------------|
| Couleur | L* | 75,07 ± 0,88 | 75,18 ± 0,72 |
| | a* | -0,91 ± 0,07 | -1,15 ± 0,07 |
| | b* | -0,05 ± 0,24 | 0,76 ± 0,24 |
| Brillance (20°) | | 136,56 ± 19,82 | 126,22 ± 7,53 |
| Adhérence | | 0,00 ± 0,00 | 0,00 ± 0,00 |
| Solvant | | 4,17 ± 0,98 | 4,33 ± 0,52 |

Les vernis formulés avec la colophane du Portugal, distillée à plus haute température, sont légèrement plus vert et plus jaune et également moins brillants. La perte de brillance rejoint les résultats de l'étude précédente, et, d'après l'étude sur le traitement thermique des colophanes, pourrait être due à la présence des formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane.

II - 3 - 2 - Application sur le bois

Trois échantillons de bois (de section 150 x 74 x 18 mm) ont été vernis, avec deux couches par échantillon. La réticulation a eu lieu dans l'insoleuse V.1.1, équipée de lampes UV à 365 nm, 6 W, nécessitant 24h d'exposition par couche. Trois mesures ont été effectuées par échantillons. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Propriétés des vernis formulés avec les colophanes des Landes et du Portugal appliqués sur le bois

| Propriétés / Colophane | | Landes | Portugal |
|------------------------|----|--------------|--------------|
| Couleur | L* | 65,30 ± 4,04 | 64,90 ± 5,03 |
| | a* | 14,25 ± 2,48 | 14,79 ± 2,59 |
| | b* | 37,42 ± 3,32 | 37,92 ± 1,97 |
| Brillance (85°) | | 6,91 ± 4,57 | 2,61 ± 2,03 |
| Adhérence | | 0,00 ± 0,00 | 0,00 ± 0,00 |
| Solvant | | 0,50 ± 0,55 | 2 ± 1,55 |

Ces résultats confirment également les résultats de l'étude précédente. En effet la brillance et la résistance à l'acétone diminuent pour la colophane distillée à plus haute température, celle du Portugal. Ceci pourrait être dû à la présence des formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane.

II - 4 - Conclusion sur l'influence du procédé de distillation sur les propriétés physico-chimiques de la colophane et les vernis associés

Cette étude consistait à observer l'influence du traitement thermique sur la colophane lors de la distillation. Pour cela deux colophanes ont été comparées : la colophane des Landes distillée avec le procédé Biogemme, à basse température et basse pression, et la colophane du Portugal, distillée avec un procédé classique, c'est-à-dire qui peut aller jusqu'à 160-170 °C (Coppen and Hone, 1995).

Le temps de dissolution de la colophane du Portugal dans l'huile de lin est plus long à basse température que celui de la colophane. Ceci peut être dû à un point de ramollissement plus élevé pour la colophane du Portugal, qui, d'après l'étude précédente, peut être influencé par la composition en acides à base abiétane. En effet la colophane des Landes a une proportion en acide abiétique plus élevée que la colophane du Portugal, et la colophane du Portugal a une proportion en formes déshydrogénées et oxydées plus importante. De plus, les températures de transition vitreuse et le taux de térébenthine résiduel sont très proches, donc ne semblent pas influencer ce paramètre. La différence de solubilité dans l'huile de lin de la colophane peut donc être due à leurs différents points de ramollissement et/ou à leurs compositions chimiques différentes.

Les taux de térébenthine et la température de transition vitreuse des deux colophanes sont proches. Ceci rejoint l'étude sur le traitement thermique des colophanes, où il avait été observé que le taux de térébenthine résiduel influençait la Tg. Ces taux étant similaires, leurs températures de transition vitreuse l'est également.

Les vernis formulés avec les colophanes sont assez similaires, excepté pour la brillance et la résistance au solvant, plus faibles pour la colophane du Portugal. D'après l'étude précédente sur les colophanes traitées thermiquement, le traitement thermique est responsable de ces caractéristiques, notamment via la proportion de composés déshydrogénés et oxydés, qui entraîne ces propriétés.

L'analyse par HPLC montre une différence de composition en acides à base abiétane entre les deux colophanes. Cependant cette différence peut ne pas être due uniquement au procédé de distillation, mais aussi à la provenance géographique. En effet, d'après Tumen and Reunanen, (2010), la composition de la résine dépend de l'origine géographique de l'arbre. Cette influence pourrait être étudiée en distillant les colophanes avec le même procédé, avec des poches de résines provenant de plusieurs arbres différents afin d'assurer la reproductibilité.

III - Influence du taux de térébenthine résiduel sur la solubilité de la colophane dans l'huile de lin

L'étude de l'influence du procédé de distillation sur la colophane a soulevé une interrogation : le taux de térébenthine résiduel peut-il influencer la solubilité de la colophane dans l'huile de lin ?

Pour cela, nous avons séché de la résine de pin à l'étuve afin d'obtenir des taux de térébenthine résiduel variables. Les températures, les temps de séchage et les taux de térébenthine résiduels, mesurés grâce à l'ATG, sont exposés dans Tableau 28. Chaque mesure a été réalisée une fois.

Tableau 28 : Taux de térébenthine résiduel dans la colophane séchée à l'étuve à différents temps et températures

| Température | Temps | Taux de térébenthine résiduel |
|-------------|--------|-------------------------------|
| 120 °C | 1 h | 20,98 % |
| 120 °C | 4 h | 8,34 % |
| 150 °C | 6 h 45 | 3,53 % |

Comme observé dans l'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés de la colophane, plus la température est élevée, plus le taux de térébenthine résiduel est faible. D'après les résultats obtenus ici, le temps d'exposition à la chaleur permet également de réduire le taux de térébenthine résiduel. Le temps de dissolution dans l'huile de lin en fonction de la température est présenté en Figure 79. Pour cela 2 g de colophane ont été ajoutés dans 8 g d'huile de lin. Chaque mesure a été réalisée 3 fois.

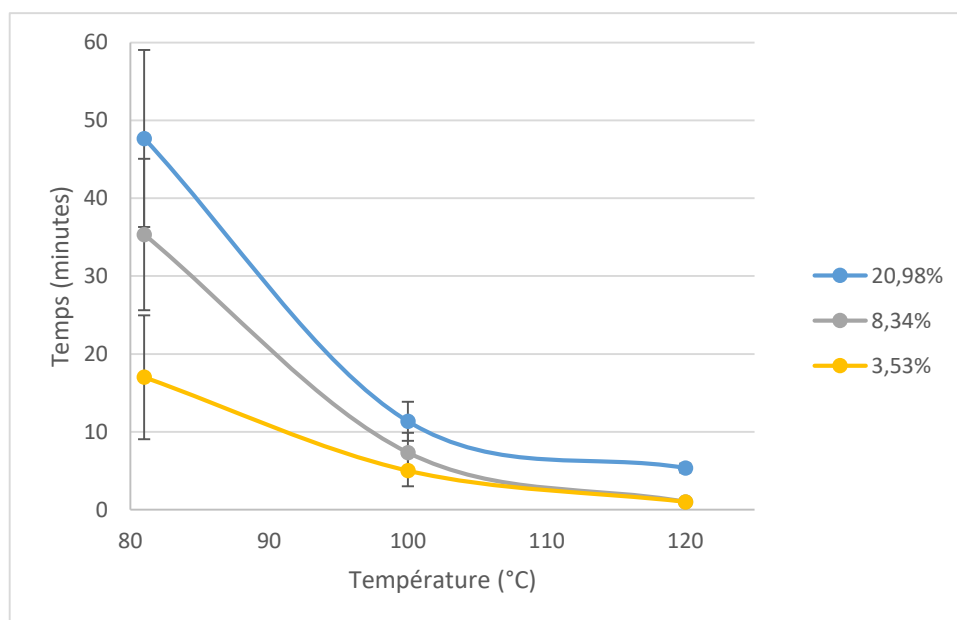


Figure 79 : Solubilité de la colophane dans l'huile de lin en fonction de la température et de son taux de térébenthine résiduel

Les résultats indiquent que plus le taux en térébenthine résiduel est élevé, moins la colophane est soluble dans l'huile de lin. En effet, la térébenthine est un bon solvant pour la colophane, ces deux

composés étant présents sous forme de mélange dans la résine. La colophane est également soluble dans l'huile de lin, mais à plus haute température.

Cependant, il a été observé lors de l'étude de l'influence du procédé de distillation sur la colophane que cette différence de solubilité, pour des colophanes ayant un taux de térébenthine résiduel équivalent, pouvait également venir de la présence des formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane. Il a également été observé que ces composés apparaissent avec le traitement thermique. La solubilité des colophanes avec un fort taux d'essence de térébenthine peut donc également être due à son exposition réduite à l'air et à la chaleur, diminuant ou évitant ainsi la formation de composés déshydrogénés et oxydés. Cette étude pourrait être complétée par une analyse HPLC des colophanes afin de vérifier leurs proportions en acides résiniques.

IV ~ Conclusion

Cette étude montre la pertinence du traitement thermique de la colophane dans la formulation de vernis. Le traitement thermique a été appliqué directement aux colophanes, mais a aussi été étudié selon le procédé de distillation.

Pour la colophane seule, le traitement thermique permet une augmentation du point de ramollissement et de la température de transition vitreuse. Le taux de térébenthine est quant à lui plus faible. Le traitement thermique provoque également l'apparition de formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane. Le temps de dissolution de la colophane dans l'huile de lin est également influencé : il augmente avec la température. Ceci peut être dû à un point de ramollissement plus élevé qui peut être influencé par la proportion d'acide abiétique, et/ou à celles des formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane.

L'étude de l'influence du taux résiduel de térébenthine sur la solubilité de la colophane dans l'huile de lin a montré que plus ce taux était important, moins la colophane était soluble dans l'huile de lin à basse température. Cependant, il a été observé lors de l'étude de l'influence du procédé de distillation sur la colophane que cette différence de solubilité, pour des colophanes ayant un taux de térébenthine résiduel équivalent, pouvait également venir de la présence des formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane. Cette étude pourrait donc être complétée par une analyse HPLC des colophanes afin de vérifier précisément leurs compositions.

Les propriétés des vernis sont également influencées par le traitement thermique de la colophane. Le film de vernis est moins brillant lorsqu'il est formulé avec de la colophane traitée à la chaleur. Ces propriétés sont intéressantes pour permettre de préparer des gammes de vernis qui s'adaptent à la demande du marché, par exemple en faisant varier l'aspect de brillant à mat. La résistance aux solvants semble diminuer avec le traitement thermique, probablement via l'augmentation de la proportion de composés déshydrogénés et oxydés, pouvant être plus sensibles au solvant.

Grâce à l'ACP, l'impact du traitement thermique, par la modification de la composition chimique, sur les propriétés thermiques et sur les caractéristiques des vernis est confirmé.

Cette étude pourrait être complétée en comparant les spectres et les chromatogrammes HPLC des acides palustrique, abiétique et néoabiétique purs aux spectres d'acide lévopimarique pur chauffé à différentes températures afin d'observer les voies d'isomérisation et oxydation.

L'influence de la provenance géographique pourrait également être étudiée en distillant les résines avec le même procédé.

CHAPITRE 3 : AMELIORATION DES VERNIS ET DU PROCEDE DE RETICULATION

I - Choix du siccatifs

I - 1 - Recherche bibliographique

Historiquement, les siccatifs utilisés étaient des pigments d'ordre minéral ou métallique, tels que la terre rouge, la terre d'ombre, le plomb ou le fer (Caruso et al., 2014; Echard et al., 2007; Invernizzi et al., 2018). Le plomb permet, dans le cas d'une polymérisation thermique, une température de réticulation plus basse (White et al., 2005), ainsi qu'un film plus souple à travers le temps (Carlesi et al., 2018). Cependant, celui-ci est interdit depuis le milieu du XX^{ème} siècle pour des raisons environnementales et sanitaires.

Dans les formulations présentées, le cobalt a été envisagé. Celui-ci a un effet sur la cinétique de la polymérisation, mais pas sur sa stœchiométrie. Le mécanisme est donc inchangé (Mallégol et al., 2000). Celui-ci permet aussi une augmentation de la réticulation avec moins de production de co-produits (Oyman et al., 2005). Il peut être utilisé sous forme de complexe liquide Co-2-éthyl-hexanoate (10 % Co) à une concentration de 0,1 % v/v de cobalt dans l'huile. Il permet une réticulation plus rapide via l'augmentation des radicaux et la réduction du temps d'amorçage. Cependant celui-ci peut provoquer le flétrissement du film, c'est-à-dire l'apparition de rides, due à une réticulation un peu trop rapide générant un film pas assez dense pour inhiber la diffusion d'air sous la surface (Mallégol et al., 2000; Stenberg et al., 2005).

De plus, le cobalt est potentiellement cancérigène (Bieleman, 2002; Dubrulle et al., 2017; Soucek et al., 2012), et l'ajout de manganèse comme siccatif lui a donc été préféré.

Le manganèse, utilisé jusqu'à 0,2 % en poids, agit sur la réticulation de la surface et du cœur, mais de façon modéré. Il a tendance à foncer le film de vernis (Soucek et al., 2012). Cependant, il peut être utilisé sous forme de complexe organométallique (Oyman et al., 2005), ou sous forme d'oxyde métallique, comme la terre d'ombre, possédant du dioxyde de manganèse et de l'oxyde de fer, tous deux étant siccatifs (Gilles, 2019).

Au regard de leurs propriétés, nous avons évalué les siccatifs suivants : la terre d'ombre, un pigment naturel, et le manganèse pur.

I - 2 - Détermination de la concentration optimum en manganèse

Les vernis ont été formulés selon le procédé de Gilles (2019). Pour cela l'huile de lin a été chauffée à 180 °C pendant 3h40, afin d'augmenter sa siccativité (Zovi, 2009). [REDACTED]

[REDACTED] L'huile a ensuite été refroidie à température ambiante, puis la colophane a été ajoutée à froid sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé 1h30 à 180 °C. Les vernis ont ensuite été réticulés dans l'insoleuse V.1.1, équipée de lampes UV à 365 nm qui nécessite 24h d'exposition par couche. Les premiers tests de concentration ont été

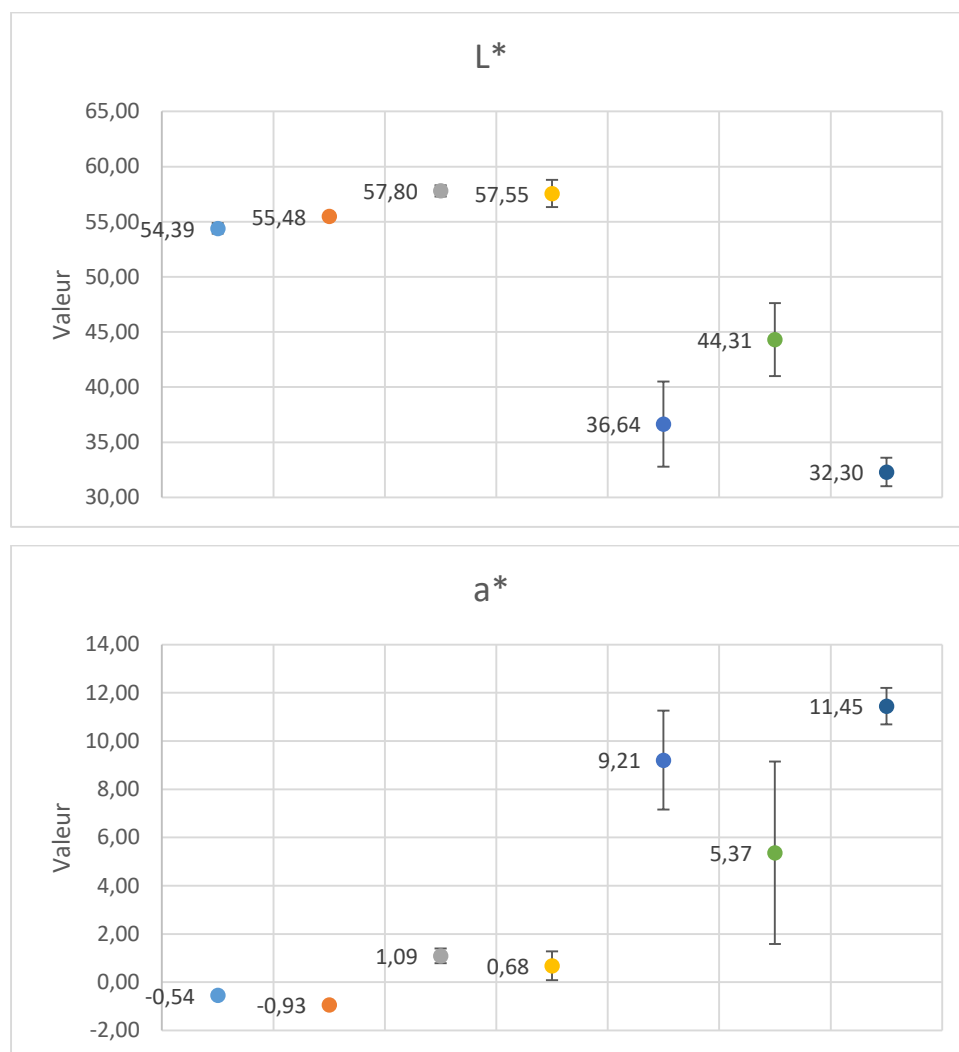
réalisés sur de l'aluminium, afin d'observer le film de vernis uniquement. Une couche a été appliquée par échantillon, et un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon.

I - 2 - 1 - Application sur l'aluminium

Plusieurs concentrations ont été testées afin de déterminer la concentration optimale de manganèse : [redacted] de la masse totale de vernis. Visuellement, les films de vernis présentent des ridules lorsque la concentration de manganèse dépasse [redacted] probablement due à une réticulation un peu trop rapide (Mallégol et al., 2000; Stenberg et al., 2005). Cependant, les films étaient plus secs au touché en présence de manganèse.

I - 2 - 1 - 1 Couleur et brillance

Les valeurs numériques de la couleur : L* pour la clarté, a* pour l'axe vert-rouge et b* pour l'axe bleu-jaune sont présentées en Figure 80.



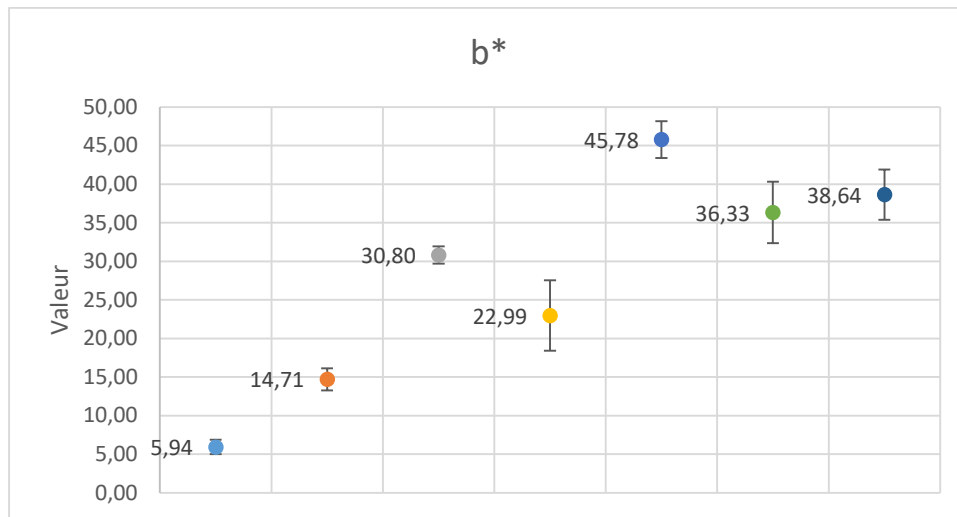


Figure 80 : Influence du manganèse sur la couleur du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Les mesures de couleurs indiquent qu'au-delà de [] le film est assombri et plus rouge, comme observé dans de précédentes études (Soucek et al., 2012). Un jaunissement du film est également observé en présence de manganèse.

Les valeurs de brillance, mesurées à 20°, angle de mesure recommandé pour des valeurs de brillance supérieure à 70 UB (Elcometer, 2019), des différents vernis sont présentées en Figure 81.

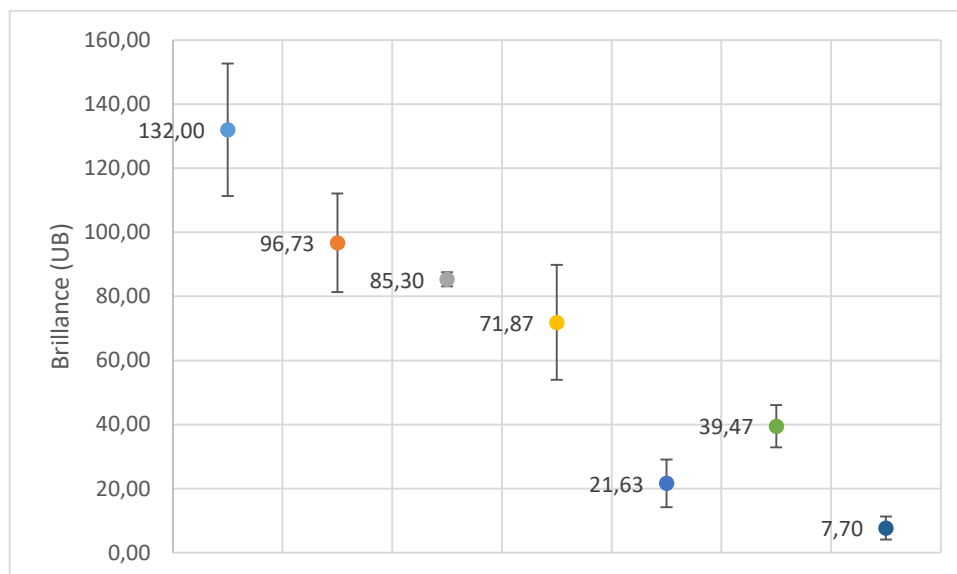


Figure 81 : Influence du manganèse sur la brillance du film de vernis appliqué sur l'aluminium

La brillance du film baisse significativement en présence de manganèse, cependant l'aspect ridé des vernis reste problématique.

I - 2 - 1 - 2 Propriétés mécaniques

L'adhérence au substrat des vernis est présentée en Figure 82. Pour rappel, celle-ci est notée entre 0 et 5, 0 étant la note maximale, signifiant que vernis est resté intact sur le support après le test.

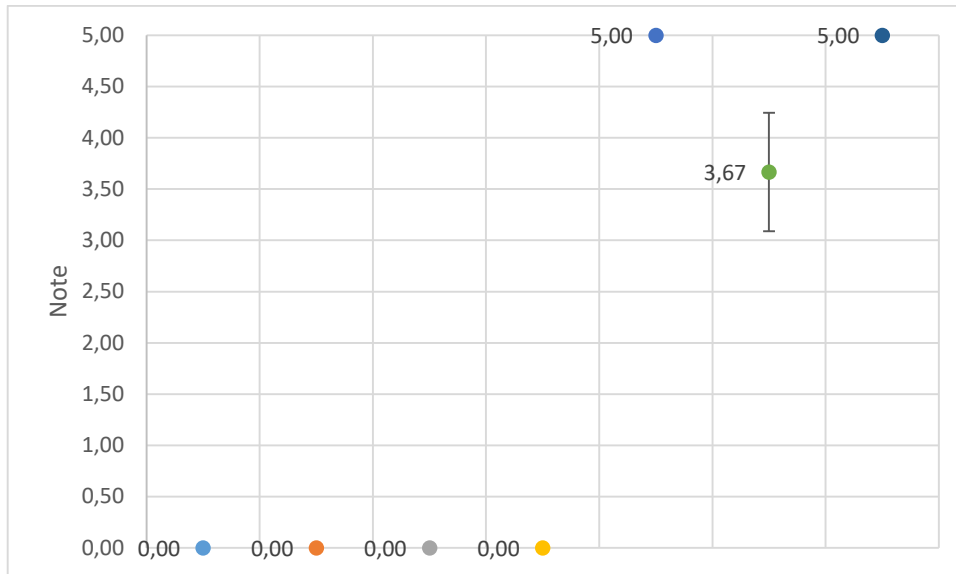


Figure 82 : Influence du manganèse sur l'adhérence du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout de manganèse altère largement les capacités d'adhérence au substrat du vernis lorsque la concentration dépasse [REDACTED]

La résistance à l'acétone des vernis est présentée en Figure 83. Pour rappel, l'évaluation se fait visuellement et est notée entre 0 et 5, 0 étant la meilleure note, signifiant que le film de vernis n'est pas attaqué par le solvant.

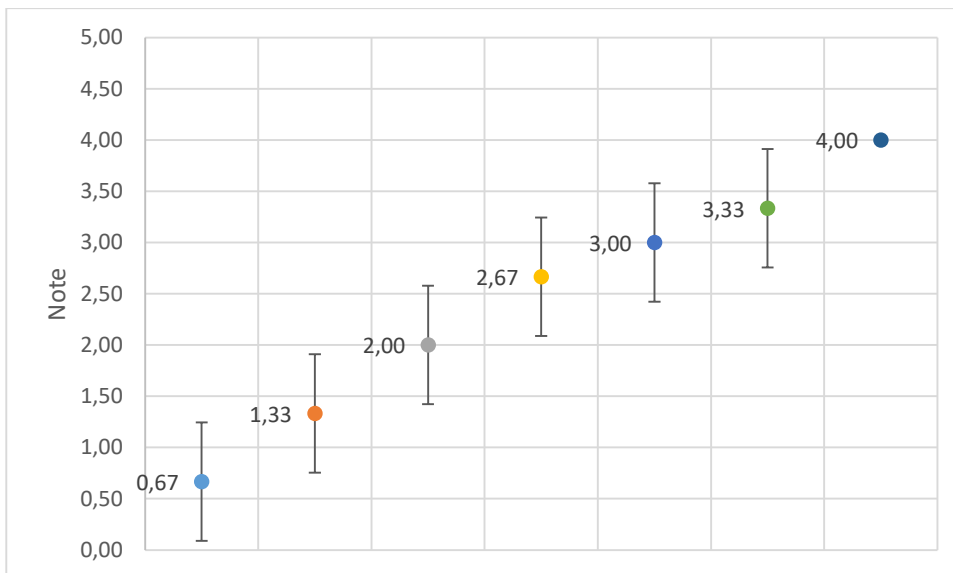


Figure 83 : Influence du manganèse sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur l'aluminium

La présence de manganèse rend le vernis plus sensible à l'acétone. Il est clairement observé que plus sa concentration augmente, plus le vernis est sensible à l'acétone.

I - 2 - 1 - 3 Conclusion

Le manganèse donne un film de vernis plus sec, le témoin étant toujours collant après 24h d'exposition aux UV. Cependant à des concentrations [REDACTED] le vernis présente des ridules, probablement dues à une diffusion d'air sous la surface (Mallégol et al., 2000; Stenberg et al., 2005). De plus l'ajout de manganèse provoque une altération des propriétés mécaniques : l'adhérence [REDACTED] et la résistance à l'acétone sont altérées. La concentration choisie est donc de [REDACTED], afin d'améliorer les capacités siccatives du vernis tout en évitant de détériorer ses propriétés mécaniques. Cette concentration a été testée ensuite sur un échantillon de bois.

I - 2 - 2 - Application sur le bois

Deux vernis ont été formulés comme précédemment, avec et sans manganèse. Deux couches ont été appliquées par échantillons de bois, et un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon. Les vernis ont ensuite été réticulés dans l'insoleuse V.1.1 qui nécessite 24h d'exposition par couche. Le vernis témoin ne contenant aucune charge, il est très peu filmogène. Les valeurs des propriétés esthétiques et mécaniques du témoin, sans manganèse, et du vernis contenant [REDACTED] de manganèse sont présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Influence sur les propriétés mécaniques et esthétiques du manganèse sur les vernis appliqués sur le bois

| Propriétés Formule | Couleur | | | Brillance (60 °) | Adhérence | Acétone |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|-------------|-------------|
| | L* | a* | b* | | | |
| Témoin | 64,73 ± 0,90 | 9,70 ± 0,20 | 44,14 ± 0,28 | 36,11 ± 1,48 | 0,00 ± 0,00 | 1,67 ± 0,58 |
| [REDACTED] Mn | 54,74 ± 0,21 | 13,88 ± 1,76 | 52,54 ± 3,64 | 3,17 ± 1,85 | 0,33 ± 0,58 | 5,00 ± 0,00 |

Les mêmes tendances que pour les vernis appliqués sur l'aluminium, sont observées : visuellement le vernis présente des ridules, il est également plus sombre, plus jaune et moins brillant, comme observé en Figure 84. Néanmoins les valeurs de la couleur sont délicates à comparer sur du bois, celui-ci pouvant influencer la couleur. Les propriétés mécaniques d'adhérence et de résistance à l'acétone sont aussi altérées. Cependant le film est, comme pour l'aluminium, plus sec après exposition aux UV que le témoin. Les altérations observées sur l'aluminium sont accrues sur le bois, probablement en raison d'une pénétration du vernis dans le substrat, qui laisse une concentration en manganèse plus élevée sur le film sec que sur l'aluminium. Le manganèse ne semble pas être adapté pour être utilisé seul en tant que siccatif dans ces vernis. Il a donc été, par la suite, mélangé avec de la terre d'ombre, afin d'observer si la combinaison du manganèse, du dioxyde de manganèse et de l'oxyde de fer conduit à de meilleures propriétés.



Figure 84 : Effet du manganèse sur le film de vernis appliqué sur le bois

I - 3 - Combinaison des siccatifs

Les vernis ont été formulés et réticulés comme dans la précédente étude. Les premiers tests de concentration ont été réalisés sur de l'aluminium, afin d'observer le film de vernis uniquement. Une couche a été appliquée par échantillon, et un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon.

I - 3 - 1 - Application sur l'aluminium

La concentration en manganèse a été fixée à [REDACTED] et la concentration en terre d'ombres a varié [REDACTED] de la masse totale de vernis. Le témoin sans siccatif a également été testé. Après exposition aux UV, les vernis contenant les siccatifs étaient plus secs, moins collants que le témoin.

I - 3 - 1 - 1 Couleur et brillance

Les valeurs numériques de la couleur, L* pour la clarté, a* pour l'axe vert-rouge et b* pour l'axe bleu-jaune, sont présentées en Figure 85. Les concentrations présentées sont celles de la terre d'ombre, celle du manganèse étant fixée à [REDACTED]

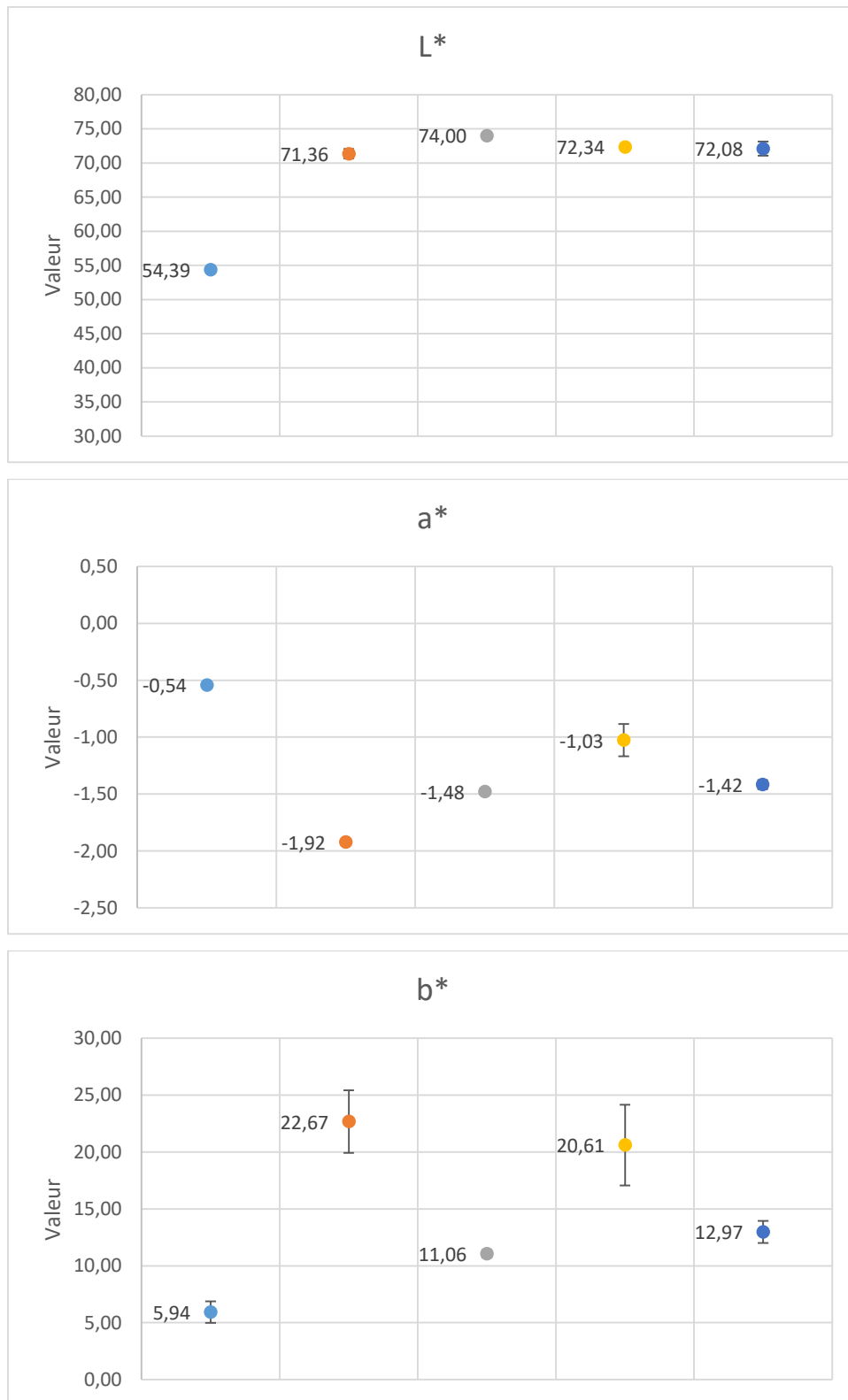


Figure 85 : Influence du mélange manganèse/terre d'ombre sur la couleur du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Globalement les vernis contenant les siccatifs sont plus clairs, plus verts et plus jaunes. La clarté observée est inattendue d'après les résultats obtenus précédemment. Ceci peut être dû au substrat, l'aluminium. Aucune différence notable n'est observée dans la couleur des vernis contenant des

siccatifs. Les résultats des vernis contenant des mélanges de siccatifs ne présentent pas de relation linéaire entre composition et valeurs de couleur, possiblement dû à une mauvaise dispersion des additifs.

Les valeurs de brillance, prises à 20°, des différents vernis sont présentées en Figure 86.

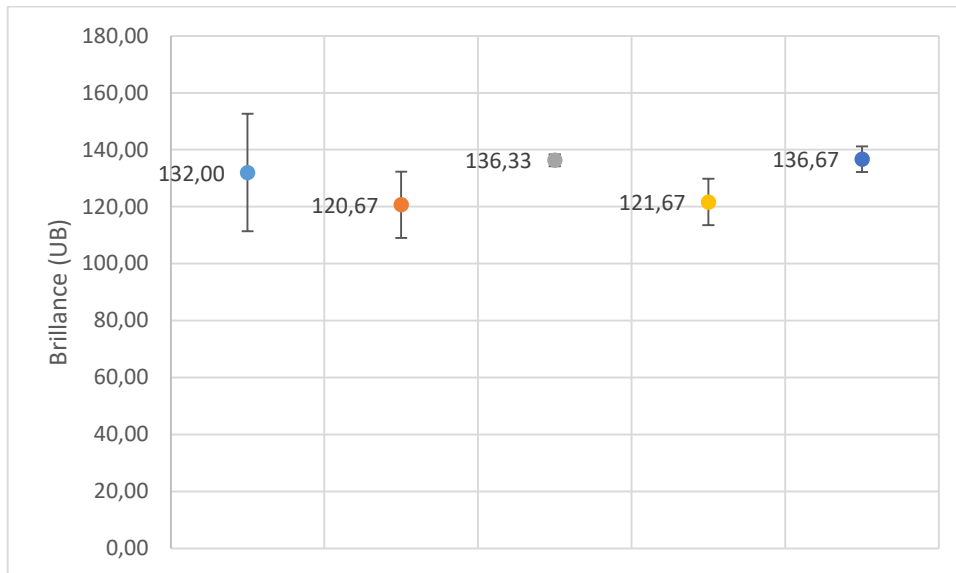


Figure 86 : Influence du mélange manganèse/terre d'ombre sur la brillance du film de vernis appliqué sur l'aluminium

La brillance du film n'est pas altérée par la présence du mélange des siccatifs. Le manganèse seul a plutôt tendance à abaisser la brillance. Il est ici ajouté à une concentration réduite [REDACTED]. L'ajout de terre d'ombre combiné au manganèse n'altère pas la brillance.

I - 3 - 1 - 2 Propriétés mécaniques

L'adhérence au substrat des vernis est présentée en Figure 87.

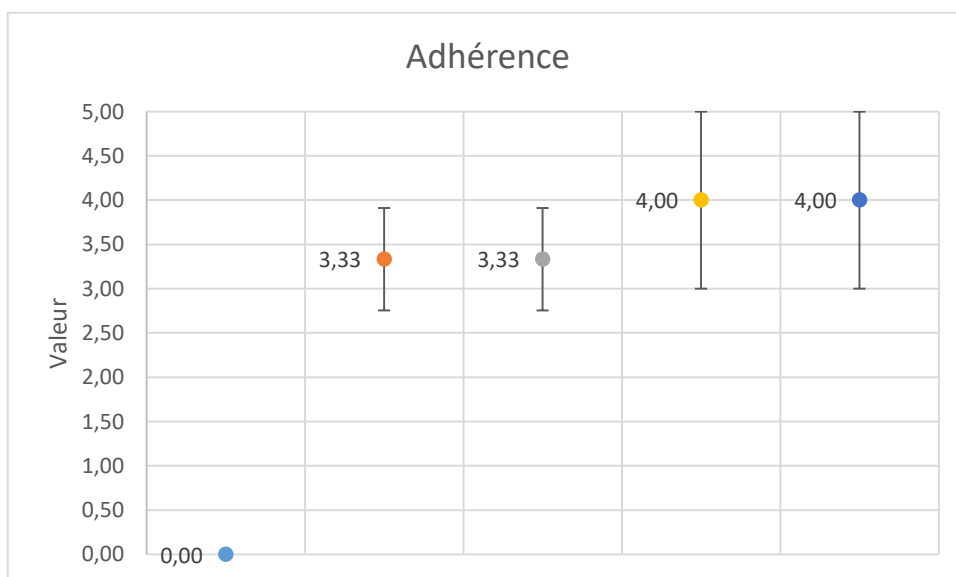


Figure 87 : Influence du mélange manganèse/terre d'ombre sur l'adhérence au substrat du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout de siccatifs altère l'adhérence au substrat, comme observé précédemment. Plus la portion en siccatifs augmente, moins le vernis adhère au substrat.

La résistance à l'acétone des vernis est présentée en Figure 88.

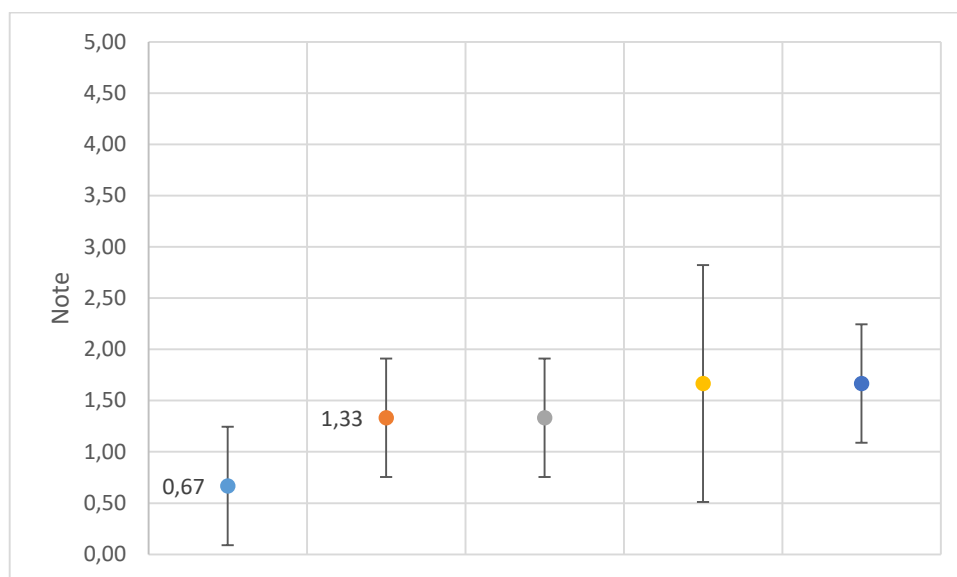


Figure 88 : Influence du mélange manganèse/terre d'ombre sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Comme observé précédemment, l'ajout de siccatifs altère légèrement la résistance à l'acétone au vu des écarts-types. Cependant cette altération est moins marquée que pour le manganèse seul.

I - 3 - 1 - 3 Conclusion

La combinaison de siccatifs permet un film plus sec et moins altéré que pour le manganèse seul. Cependant les résultats indiquent toujours une baisse de l'adhérence et de la résistance à l'acétone. La formulation avec ■■■ de chaque siccatif semble la plus adaptée, elle est donc testée sur un échantillon de bois.

I - 3 - 2 - Application sur le bois

Deux vernis ont été formulés comme précédemment, avec et sans siccatifs. Deux couches ont été appliquées par échantillons de bois, un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon. Les vernis ont ensuite été réticulés dans l'insoleuse V.1.1 qui nécessite 24h d'exposition par couche. Le vernis témoin ne contenant aucune charge, il est très peu filmogène. Les propriétés des film de vernis du témoin, sans siccatif, et du vernis contenant ■■■ de manganèse et ■■■ de terre d'ombre sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Influence du mélange manganèse/terre d'ombre sur les propriétés mécaniques et esthétiques du film de vernis appliqué sur le bois

| Propriétés Formule | Couleur | | | Brillance (60 °) | Adhérence | Acétone |
|-----------------------|--------------|-------------|--------------|---------------------|-------------|-------------|
| | L* | a* | b* | | | |
| Témoin | 64,73 ± 0,90 | 9,70 ± 0,20 | 44,14 ± 0,28 | 36,11 ± 1,48 | 0,00 ± 0,00 | 1,67 ± 0,58 |
| Avec siccatifs | 64,18 ± 3,32 | 8,47 ± 0,97 | 50,16 ± 2,72 | 11,53 ± 2,24 | 1,00 ± 0,82 | 0,00 ± 0,00 |

Le vernis contenant le mélange de siccatifs appliqués sur le bois présente une couleur similaire à celle du témoin. Cependant il présente une brillance plus faible, comme observé précédemment. L'adhérence est légèrement détériorée, et le vernis présente une meilleure résistance à l'acétone. Dans l'ensemble ce vernis présente de bonnes caractéristiques. Néanmoins le film de vernis n'est pas tout à fait sec après exposition aux UV, même s'il est plus sec que le témoin.

Pour la suite des tests, la terre d'ombre sera testée seule dans les vernis, afin d'observer si les propriétés obtenues sont meilleures que celles des vernis formulés avec les deux siccatifs.

I - 4 - Détermination de la concentration optimum en terre d'ombre

Les vernis ont été formulés et réticulés comme dans la précédente étude. Les premiers tests de concentration ont été réalisés sur de l'aluminium, afin d'observer le film de vernis uniquement. Une couche a été appliquée par échantillon, et un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon.

I - 4 - 1 - Application sur l'aluminium

Plusieurs concentrations ont été testées afin de déterminer la concentration optimale de terre d'ombre : 0 %, 0,2 %, 0,5 %, 1 %, 2,5 %, 5 % et 10 % de la masse totale de vernis. Visuellement, les films de vernis présentaient des piqûres, c'est-à-dire de petites porosités ressemblant à des trous d'épingles, au-delà de 1 % de concentration. Ceci peut être due à un emprisonnement de l'air durant la réticulation. Les films obtenus étaient sec après exposition aux UV.

I - 4 - 1 - 1 Couleur et brillance

Les valeurs numériques de la couleur L*a*b* sont présentées en Figure 89.

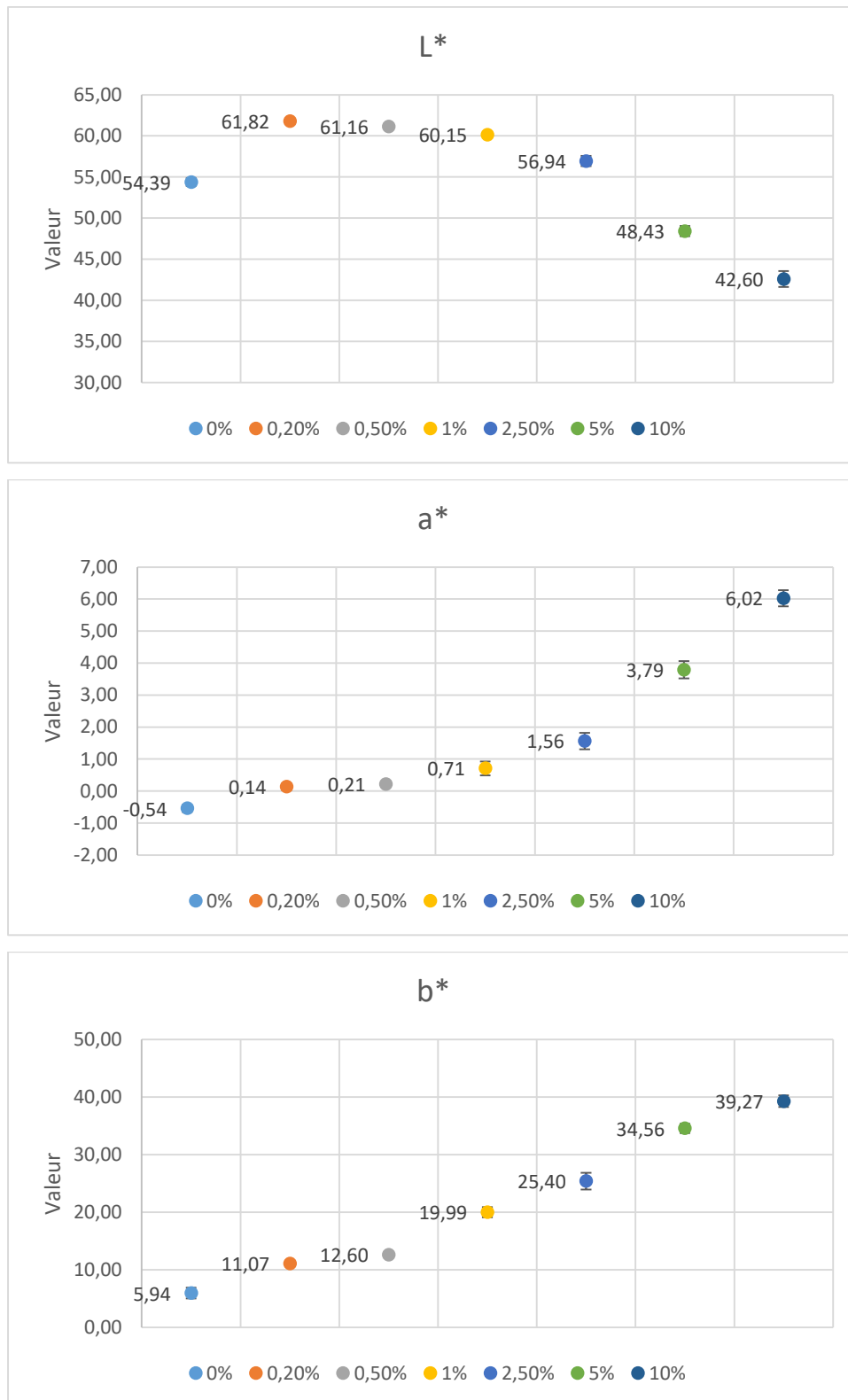


Figure 89 : Influence de la terre d'ombre sur la couleur du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Les résultats obtenus pour la couleur sont très homogènes, ce qui peut signifier une meilleure dispersion dans l'huile de la terre d'ombre. La terre d'ombre provoque un assombrissement, et une couleur plus jaune et plus rouge. La terre d'ombre contient des composés siccatifs mais est aussi utilisée

comme pigment naturel. C'est un pigment marron, expliquant donc la tendance du film à rougir et jaunir. Ceci avait déjà été observé sur le manganèse par Soucek et al., (2012).

Les valeurs de brillance, prises à 20°, des différents vernis sont présentées en Figure 90.

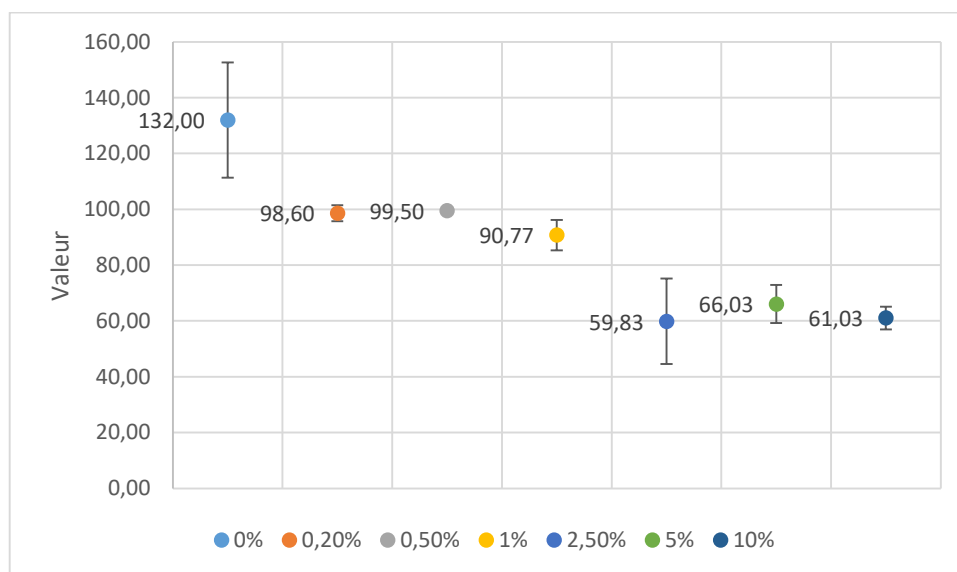


Figure 90 : Influence de la terre d'ombre sur la brillance du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Une baisse de la brillance est observée avec l'ajout de terre d'ombre, comme pour l'ajout de manganèse. Ceci peut permettre d'obtenir des vernis de brillance variable. Cette tendance n'était pas observée lors de la combinaison des deux siccatifs. Cependant, leur concentration combinée était de ■■■ maximum, des concentrations plus élevée auraient pu abaisser la brillance.

I - 4 - 1 - 2 Propriétés mécaniques

L'adhérence des vernis au substrat, notée entre 0 et 5, est présentée en Figure 91.

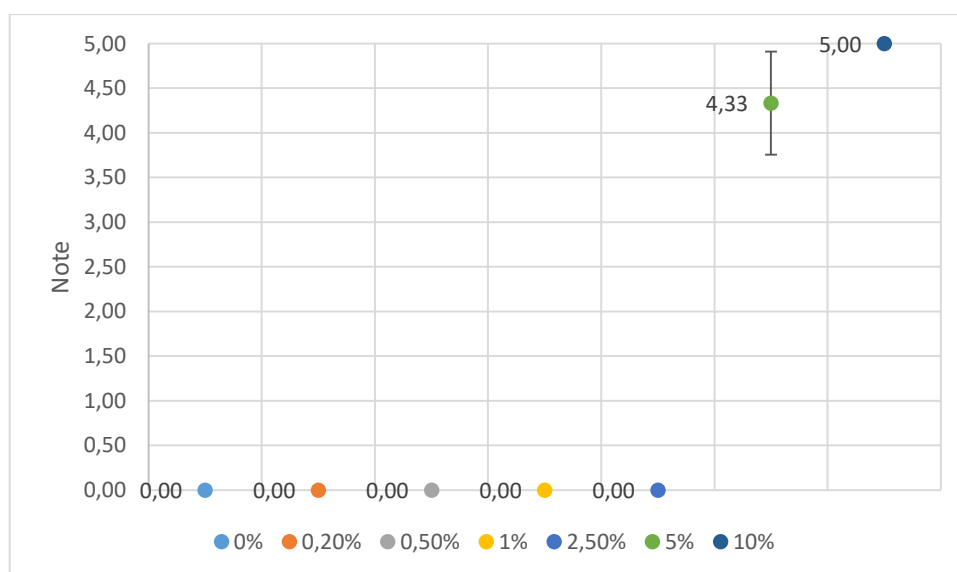


Figure 91 : Influence de la terre d'ombre sur l'adhérence au substrat du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'adhérence au substrat est excellente jusqu'à une concentration de terre d'ombre de 2,5 %. Les concentrations élevées, comme observé précédemment, altèrent fortement l'adhérence au substrat.

La résistance à l'acétone, notée de 0 à 5, est présentée en Figure 92.

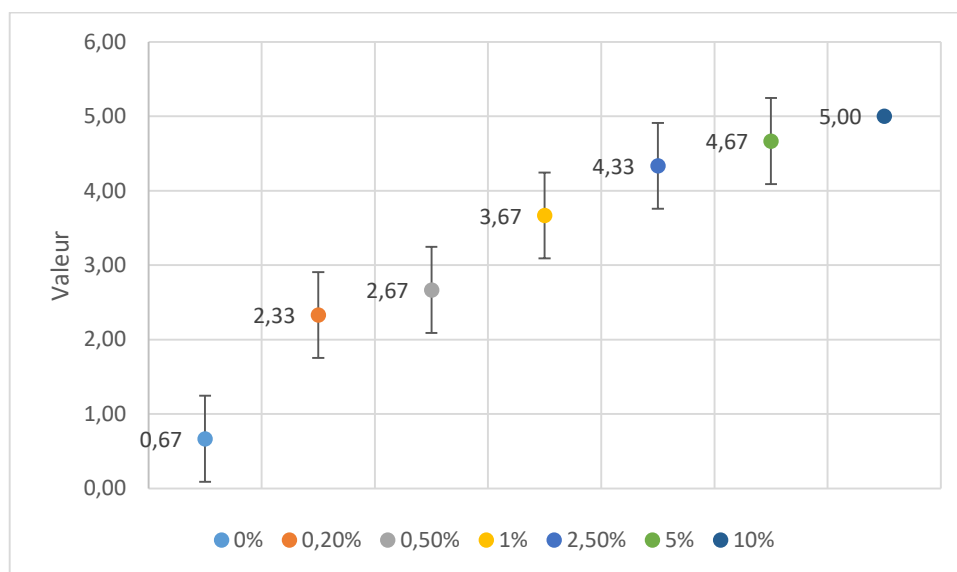


Figure 92 : Influence de la terre d'ombre sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Les résultats obtenus pour la résistance à l'acétone sont aussi homogènes. Comme observé précédemment, plus la concentration en siccatifs augmente, plus le film de vernis est sensible à l'acétone.

I - 4 - 1 - 3 Conclusion

La terre d'ombre donne un film de vernis plus sec, le témoin étant toujours collant après 24h d'exposition aux UV. Cependant à des concentrations supérieures à 1 % les films de vernis présentent des piqûres. Ceci peut être due à un emprisonnement de l'air durant la réticulation. L'ajout de terre d'ombre en plus grande quantité, soit à 5 et 10 %, provoque une altération de l'adhérence. Néanmoins en dessous de ces concentrations l'adhérence est excellente. La résistance à l'acétone est diminuée en présence de terre d'ombre, elle diminue avec l'augmentation de la concentration. La concentration choisie est donc 0,2 %, afin d'améliorer les capacités siccatives du vernis tout en évitant de détériorer ses propriétés mécaniques. Cette concentration est testée sur un échantillon de bois.

I - 4 - 2 - Application sur le bois

Deux vernis ont été formulés comme précédemment, avec et sans terre d'ombre. Deux couches ont été appliquées par échantillons de bois de pin maritime, et un échantillon ont été testé par formulation avec trois essais par échantillon. Les vernis ont ensuite été réticulés dans l'insoleuse V.1.1, qui nécessite 24h d'exposition par couche. Le vernis témoin ne contenant aucune charge, il était très peu filmogène. Les propriétés des vernis du témoin, sans terre d'ombre, et du vernis contenant 0,2 % de terre d'ombre sont présentés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Influence de la terre d'ombre sur les propriétés mécaniques et esthétiques du film de vernis appliqué sur le bois

| Propriétés Formule | Couleur | | | Brillance (20 °) | Adhérence | Acétone |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|-------------|-------------|
| | L* | a* | b* | | | |
| Témoin | 64,73 ± 0,90 | 9,70 ± 0,20 | 44,14 ± 0,28 | 36,11 ± 1,48 | 0,00 ± 0,00 | 1,67 ± 0,58 |
| 0,2 % Terre d'ombre | 51,27 ± 2,82 | 15,36 ± 5,40 | 46,82 ± 3,26 | 14,43 ± 8,61 | 0,00 ± 0,00 | 2,00 ± 1,00 |

Après exposition aux UV, le vernis témoin n'est pas entièrement sec, il reste un peu collant, alors que celui contenant la terre d'ombre est complètement sec. L'ajout de terre d'ombre induit un léger rougissement et un assombrissement de la couleur du film, en raison de sa pigmentation marron. Néanmoins les valeurs de la couleur sont délicates à comparer sur du pin maritime, celui-ci pouvant influencer la couleur. La brillance, comme observé pour tout ajout de siccatifs testés, baisse en présence de terre d'ombre. L'adhérence reste excellente. Une légère altération de la résistance à l'acétone est observée.

Cette concentration de terre d'ombre semble la plus adaptée, elle permet d'obtenir un film sec, sans ridules ni piqûres, avec un maintien des propriétés mécaniques du film de vernis. Celle-ci est déjà utilisée comme siccatif par les luthier (Gilles, 2019). De plus, cette formulation naturelle correspond donc au caractère environnemental de ce vernis.

I - 5 - Analyse calorimétrique

Une DSC a été réalisée sur l'huile de lin contenant [] de manganèse et sur l'huile contenant 0,2 % de terre d'ombres, afin d'observer si la température d'amorçage de la polymérisation est abaissée. Trois mesures ont été réalisées, une seule courbe est présentée par soucis de clarté. Les courbes sont présentées en Figure 93.

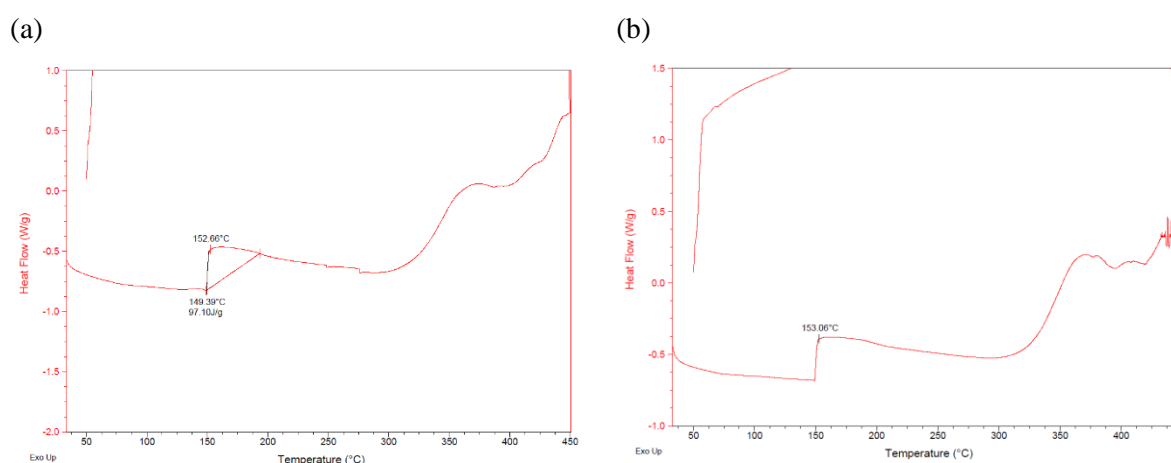


Figure 93 : Courbe obtenues par DSC pour l'huile de lin mélangée [] de manganèse (a) et 0,2 % de terre d'ombre (b)

Le résultat obtenu sur l'huile de lin crue est de 153,6 °C, la moyenne obtenue pour l'huile mélangée au manganèse est de 153,9 °C, celle mélangée à la terre d'ombre à une moyenne de 152,8 °C. La température d'amorçage n'est donc pas améliorée, comme observée par Soucek et al., (2012).

Cependant, ils permettent d'accélérer la cinétique en favorisant la décomposition des hydroperoxydes, en augmentant l'absorption d'oxygène et en réduisant le temps d'induction (de Viguerie et al., 2016).

I - 6 - Conclusion

Le manganèse donne un film de vernis plus sec que le témoin. Cependant à des concentrations supérieures à [REDACTED] le vernis génère des ridules, probablement due à une réticulation un peu trop rapide induisant un film qui a empêché la diffusion de l'air qui est restée piégée sous la surface (Mallécol et al., 2000; Stenberg et al., 2005). De plus, l'ajout de manganèse provoque une altération des propriétés mécaniques d'adhérence et de résistance à l'acétone. Utilisé en combinaison avec la terre d'ombre, il présente un film plus sec et moins altéré que seul. Cependant, les résultats indiquent toujours une baisse de l'adhérence et de la résistance à l'acétone. Appliqué sur le bois, le mélange de siccatifs présente de bonnes caractéristiques, néanmoins le film de vernis n'est pas tout à fait sec après exposition aux UV, même s'il est plus sec que le témoin.

La terre d'ombre donne donc un film de vernis plus sec que le témoin. Cependant à des concentrations élevées les propriétés mécaniques du vernis sont altérées : supérieures à 1 % les films de vernis présentent des piqûres. À 5 et 10 % de terre d'ombre, c'est l'adhérence qui est détériorée, et la résistance à l'acétone diminue avec l'augmentation de la concentration. Appliqué sur du bois à une concentration de 0,2 %, le film est complètement sec, induit un léger rougissement et un assombrissement de la couleur du film. La brillance baisse en présence de terre d'ombre, comme pour les autres siccatifs. Pour les propriétés mécaniques, l'adhérence reste excellente et une légère altération de la résistance à l'acétone est observée. Cette concentration de terre d'ombre semble la plus adaptée, elle permet d'obtenir un film sec, sans ridules ni piqûres, avec un maintien des propriétés mécaniques du film de vernis. Celle-ci est déjà utilisée comme siccatif par les luthiers (Gilles, 2019).

Dans l'ensemble, malgré l'échantillonnage assez bas par vernis, les mêmes tendances sont observées. L'ajout de siccatif permet d'obtenir un film plus sec, avec une brillance plus faible. Les siccatifs induisent un léger changement de couleur : un assombrissement et un jaunissement. Ils altèrent les propriétés mécaniques d'adhérence et de résistance à l'acétone. Les siccatifs ne permettent pas d'avoir une température d'amorçage plus basse pour l'huile de lin, ce qui confirme l'utilisation de lampes UV pour la réticulation.

II - Choix des additifs minéraux

II - 1 - Bibliographie

Les additifs minéraux sont généralement utilisés pour augmenter la charge sèche, et ainsi obtenir un vernis plus filmogène, avec des propriétés mécaniques renforcées. [REDACTED]

[REDACTED]

II - 2 - Détermination de la concentration optimum en additif minéral 1

Plusieurs concentrations ont été testées afin de déterminer la concentration optimale d'additif minéral 1 : [REDACTED] de la masse totale de vernis. Les films de vernis étaient moins collant que le témoin, ce qui peut être dû à l'activité photocatalytique de l'additif minéral 1 [REDACTED]. Visuellement, il présentait une couleur laiteuse qui s'accroît avec la quantité d'additif minéral 1, comme nous pouvons l'observer dans la Figure 94.

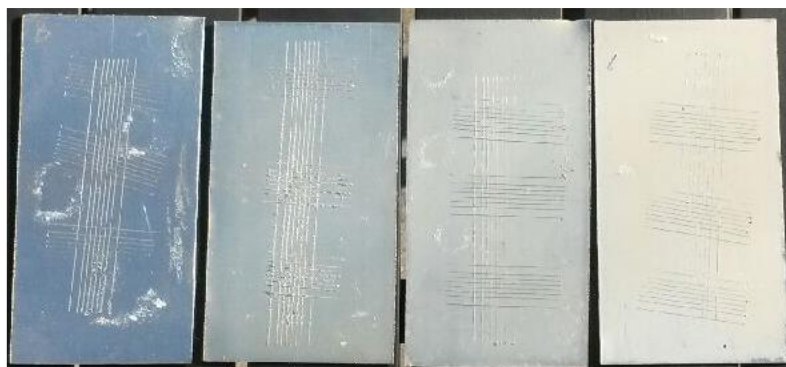


Figure 94 : Vernis contenant de l'additif minéral 1 appliqué sur l'aluminium

Les vernis ont été formulés et réticulés comme dans la précédente étude. Les tests de concentration ont été réalisés sur de l'aluminium, afin d'observer le film de vernis uniquement. Une couche a été appliquée par échantillon, et un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon.

II - 2 - 1 - Brillance et couleur

Les valeurs numériques de la couleur L*a*b* sont présentées en Figure 95.

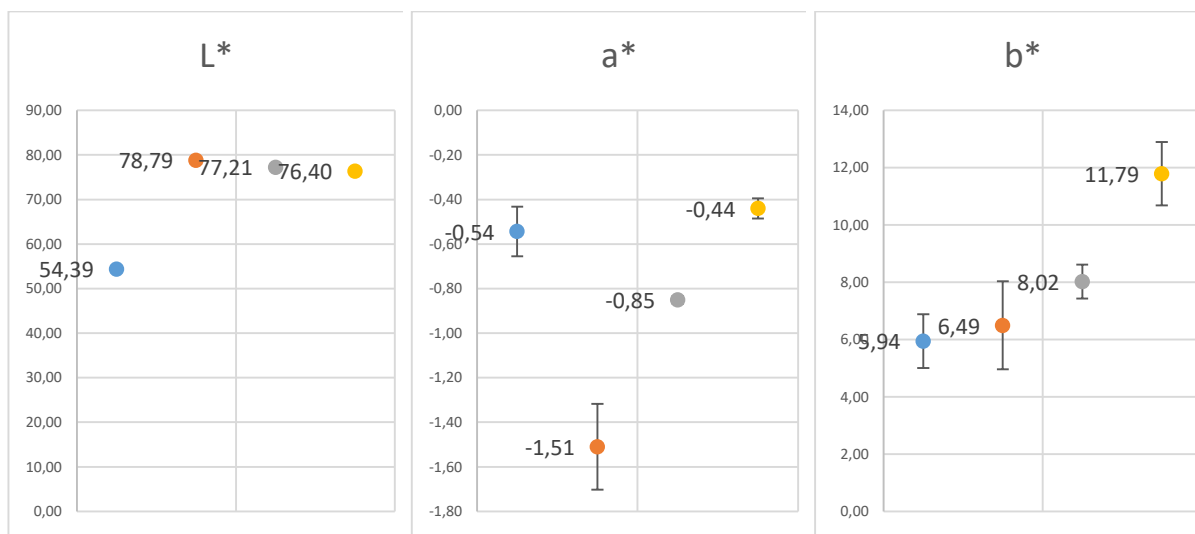


Figure 95 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 1 sur la couleur du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout d'additif minéral 1 éclairci et jaunit légèrement le film, ce qui confirme les observations visuelles. Il a également tendance à tirer vers le vert, mais seulement à la concentration de [REDACTED].

Les valeurs de brillance, mesurées à 20°, sont présentées en Figure 96.

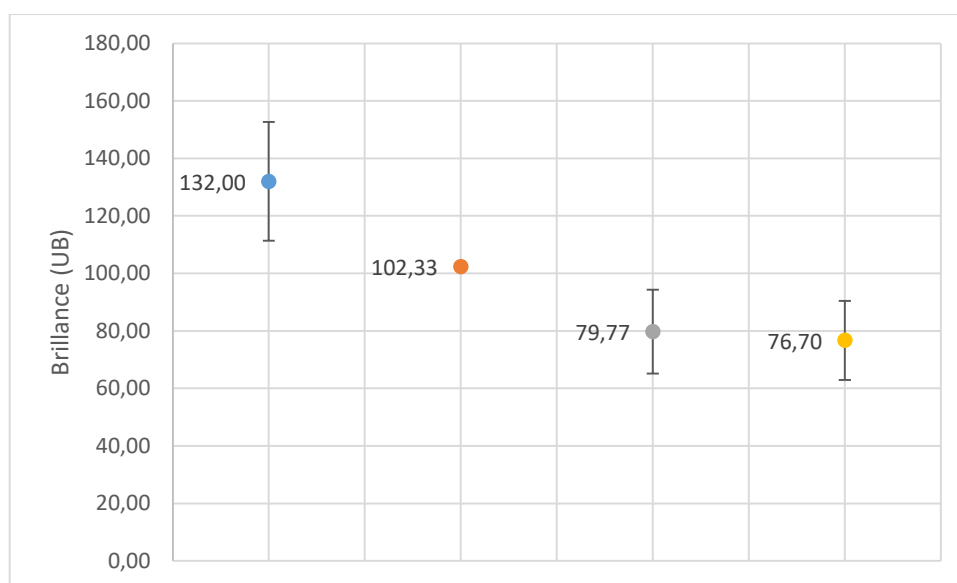


Figure 96 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 1 sur la brillance du film de vernis appliqué sur l'aluminium

La brillance diminue avec l'ajout d'additif minéral 1, ce qui rejoint également les observations visuelles. Le film est matifié par l'ajout de d'additif minéral 1, ce qui peut présenter un intérêt pour de futures applications.

II - 2 - 2 - Propriétés mécaniques

Tous les vernis testés ont une adhérence de 0, c'est-à-dire qu'ils adhèrent tous parfaitement au substrat. Cette propriété mécanique n'est donc pas altérée, et pourrait palier à la détérioration de celle-ci due au siccatif.

La résistance à l'acétone des films de vernis, notée entre 0 et 5, est présentée en Figure 97.

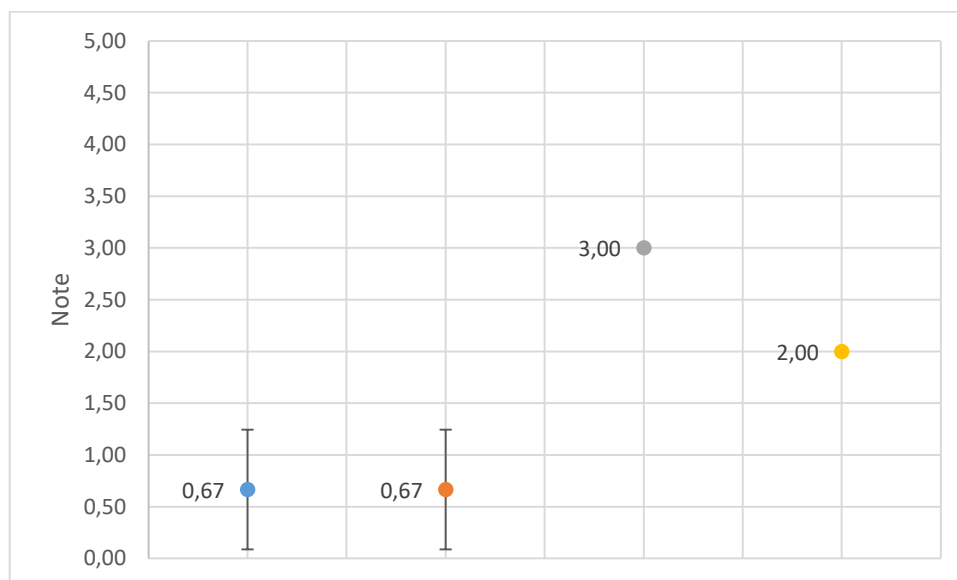


Figure 97 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 1 sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout d'additif minéral 1 sensibilise le film à l'acétone au-delà de [REDACTED]. L'ajout de [REDACTED] d'additif minéral 1 n'altère pas la résistance du vernis, mais ne l'améliore pas.

II - 2 - 3 - Conclusion

L'ajout d'additif minéral 1 ne semble pas être avantageux au-delà de [REDACTED]. En effet, la couleur est altérée et le vernis devient plus opaque et plus sensible à l'acétone. Cependant, il permet d'obtenir un film plus sec et moins collant. De plus l'activité anti-microbienne observée dans la bibliographie pourrait être intéressante pour la durabilité du vernis [REDACTED].

II - 3 - Détermination de la concentration optimum en additif minéral 2

Plusieurs concentrations, proches de celle utilisée par [REDACTED] ont été testées afin de déterminer la concentration optimale d'additif minéral 2 : [REDACTED] de la masse totale de vernis. Les vernis ont été formulés et réticulés comme dans la précédente étude.

II - 3 - 1 - Application sur l'aluminium

Les premiers tests de concentration ont été réalisés sur de l'aluminium, afin d'observer le film de vernis uniquement. Une couche a été appliquée par échantillon, et un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon.

II - 3 - 1 - 1 Couleur et brillance

Les valeurs numériques de la couleur L*a*b* sont présentées en Figure 98.

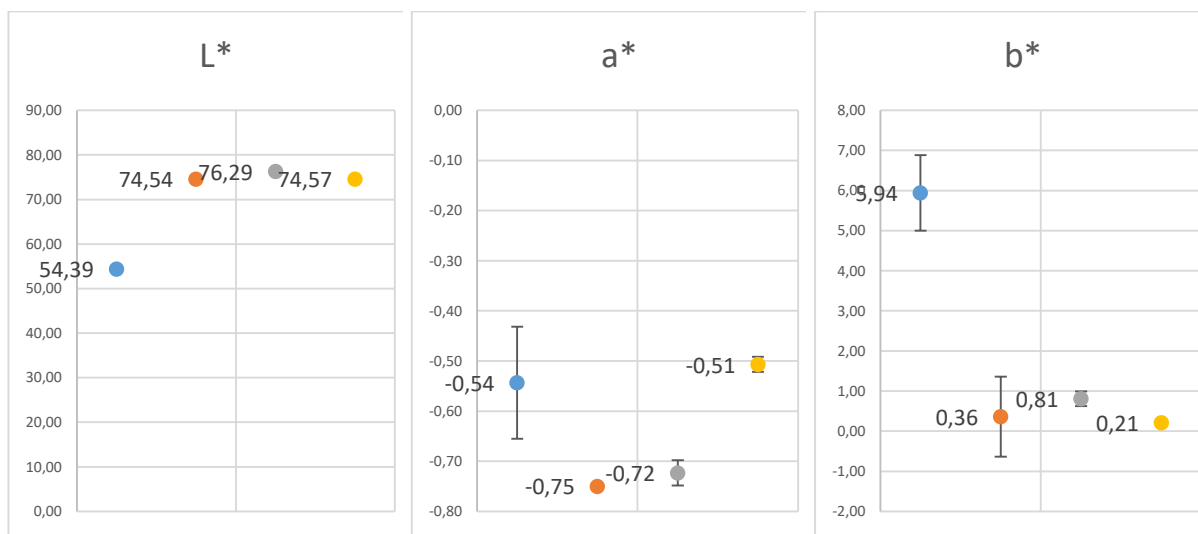


Figure 98 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 2 sur la couleur du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout d'additif minéral 2 a peu d'effet sur la couleur, excepté une baisse de jaunissement qui pourrait être très intéressante dans la fabrication de vernis. En effet les vernis sont souvent plus transparents, surtout pour le bois. Cette transparence observée grâce à l'ajout d'additif minéral 2 avait déjà été observée [REDACTED].

La brillance des films de vernis, mesurée à 20°, est présentée en Figure 99.

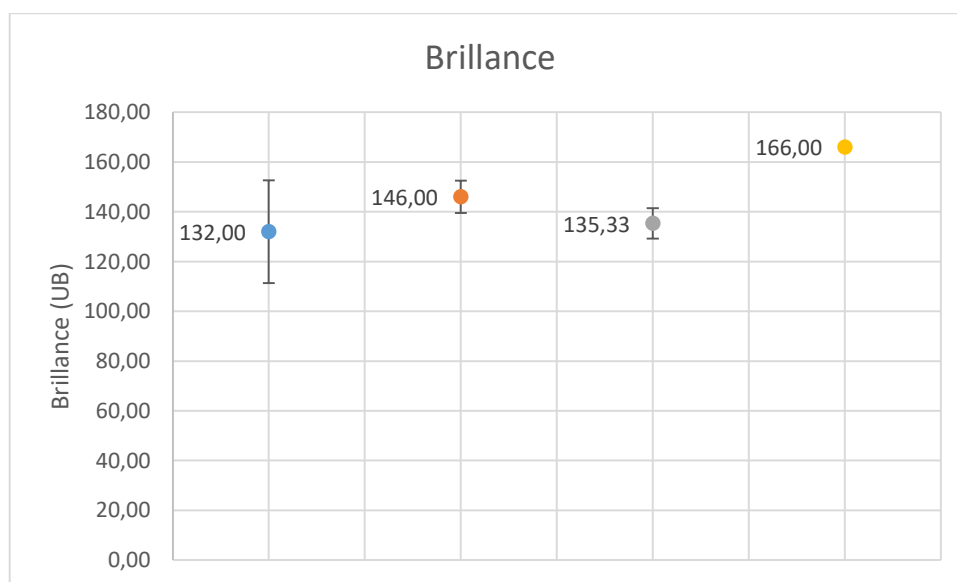


Figure 99 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 2 sur la brillance du film de vernis appliqué sur l'aluminium

Comme observé par [REDACTED], l'ajout d'additif minéral 2 n'a pas d'influence sur la brillance du film.

II - 3 - 1 - 2 Propriétés mécaniques

Tous les vernis testés ont une adhérence de 0, c'est-à-dire qu'ils adhèrent tous parfaitement au substrat. Cette propriété mécanique n'est donc pas altérée, et pourrait palier à la détérioration de celle-ci due au siccatif.

De plus lors de l'incision du film avec le peigne, les films de vernis contenant de l'additif minéral 2 sont beaucoup plus difficile à inciser, ce qui révèle une plus grande dureté du film, déjà observé par [REDACTED].

La résistance à l'acétone des films de vernis, notée entre 0 et 5, est présentée en Figure 100.

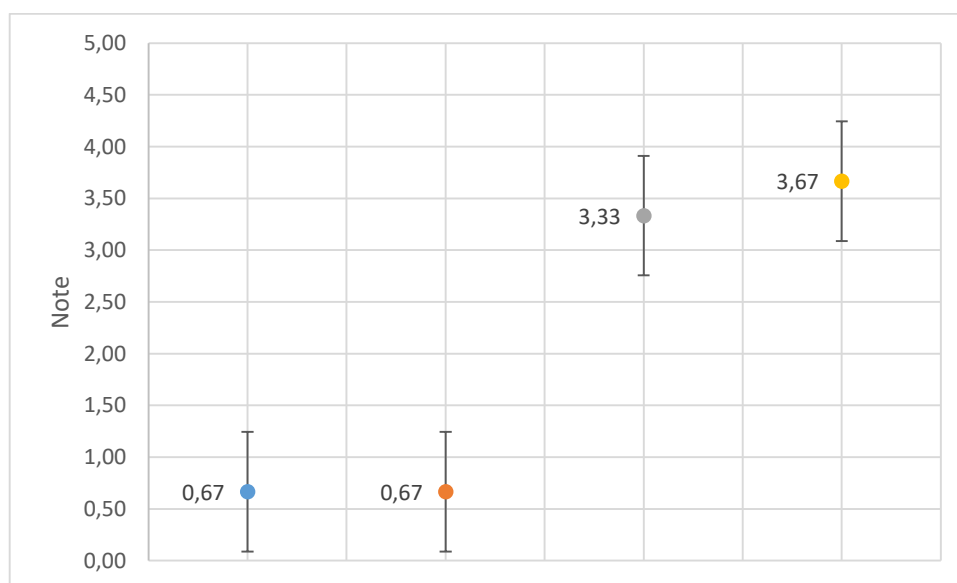


Figure 100 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 2 sur la résistance au solvant du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout d'additif minéral 2 sensibilise le film à l'acétone au-delà de [REDACTED]. L'ajout de [REDACTED] d'additif minéral 2 n'altère pas la résistance du vernis, mais ne l'améliore pas. Ceci diffère des résultats obtenus par [REDACTED], qui montraient une meilleure résistance aux solvants avec l'ajout d'additif minéral 2. Cependant le solvant utilisé lors de cette étude était la butanone qui est un solvant moins agressif que l'acétone.

II - 3 - 1 - 3 Conclusion

L'ajout d'additif minéral 2 permet d'obtenir un vernis plus filmogène, plus transparent et plus dur. Cependant au-delà de [REDACTED] il réduit la résistance à l'acétone. Néanmoins, le test à l'acétone n'est pas normé, et d'après l'étude d'[REDACTED] il permet une meilleure résistance à la butanone. Cependant une concentration supérieure à [REDACTED] ne semble pas nécessaire. Un essai sur le bois à [REDACTED] est réalisé.

II - 3 - 2 - Application sur le bois

Deux vernis ont été formulés comme précédemment, avec et sans additif minéral 2. Deux couches ont été appliquées par échantillons de bois. Un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon. Les vernis ont ensuite été réticulés dans l'insoleuse V.1.1, qui nécessite 24h d'exposition par couche. Le vernis témoin ne contenant aucune charge, il était très peu filmogène. Le vernis contenant l'additif minéral 2 ne contenant pas de siccatif n'était pas parfaitement sec après exposition aux UV. Les propriétés du témoin, sans additif minéral 2, et du vernis contenant [REDACTED] d'additif minéral 2 sont présentés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 2 sur les propriétés mécaniques et esthétiques du film de vernis appliqué sur le bois

| Propriétés | Couleur | | | Brillance (20 °) | Adhérence | Acétone | |
|------------|---------|--------------|--------------|---------------------|--------------|-------------|-------------|
| | Formule | L* | a* | | | | b* |
| Témoin | | 64,73 ± 0,90 | 9,70 ± 0,20 | 44,14 ± 0,28 | 36,11 ± 1,48 | 0,00 ± 0,00 | 1,67 ± 0,58 |
| Additif 2 | | 56,95 ± 3,61 | 16,34 ± 1,53 | 37,02 ± 3,51 | 16,60 ± 1,65 | 0,00 ± 0,00 | 3,33 ± 0,58 |

Les propriétés observées sur l'aluminium ne semblent pas s'appliquer sur le bois. Seulement, le manque de séchage influe sur les résultats. Le vernis est donc testé avec 0,2 % de terre d'ombre pour le séchage, et [REDACTED] d'additif minéral 1 pour rendre les vernis plus filmogène. Les résultats sont présentés dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 2, de terre d'ombre et de l'additif minéral 1 sur les propriétés mécaniques et esthétiques du film de vernis appliqué sur le bois

| Propriétés | Couleur | | | Brillance (20 °) | Adhérence | Acétone | |
|------------|---------|--------------|-------------|---------------------|--------------|-------------|-------------|
| | Formule | L* | a* | | | | b* |
| Témoin | | 64,73 ± 0,90 | 9,70 ± 0,20 | 44,14 ± 0,28 | 36,11 ± 1,48 | 0,00 ± 0,00 | 1,67 ± 0,58 |
| Additifs | | 65,24 ± 2,58 | 8,21 ± 0,73 | 45,21 ± 0,78 | 22,33 ± 5,49 | 0,00 ± 0,00 | 1,00 ± 0,00 |

Les propriétés esthétiques mesurées diffèrent très peu de celle du témoin, excepté visuellement : le film contenant les additifs est sec et filmogène. Le vernis avec les additifs présente également une meilleure résistance au solvant.

II - 3 - 3 - Conclusion

L'ajout d'additif minéral 2 permet d'augmenter la transparence, comme observé par [REDACTED] et la dureté. De plus, il permet d'obtenir un vernis plus filmogène, en augmentant la charge sèche. Il n'a pas d'influence particulière sur la brillance, comme observée par [REDACTED]. La résistance à l'acétone reste inchangée jusqu'à [REDACTED], avant d'être détériorée avec des concentrations plus élevées. Cependant l'additif minéral 2 augmente la résistance au butanone [REDACTED]

II - 4 - Détermination de la concentration optimum en additif minéral 3

Plusieurs concentrations proches de celle testée par [REDACTED] ont été testées afin de déterminer la concentration optimale d'additif minéral 3 : [REDACTED] de la masse totale de vernis. Les films de vernis étaient moins collant que le témoin et beaucoup plus filmogènes que tous les autres additifs testés.

II - 4 - 1 - Application sur l'aluminium

Les premiers tests de concentration ont été réalisés sur de l'aluminium, afin d'observer le film de vernis uniquement. Une couche a été appliquée par échantillon, et un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon.

II - 4 - 1 - 1 Couleur et brillance

Les valeurs numériques de la couleur L*a*b* sont présentées en Figure 101.

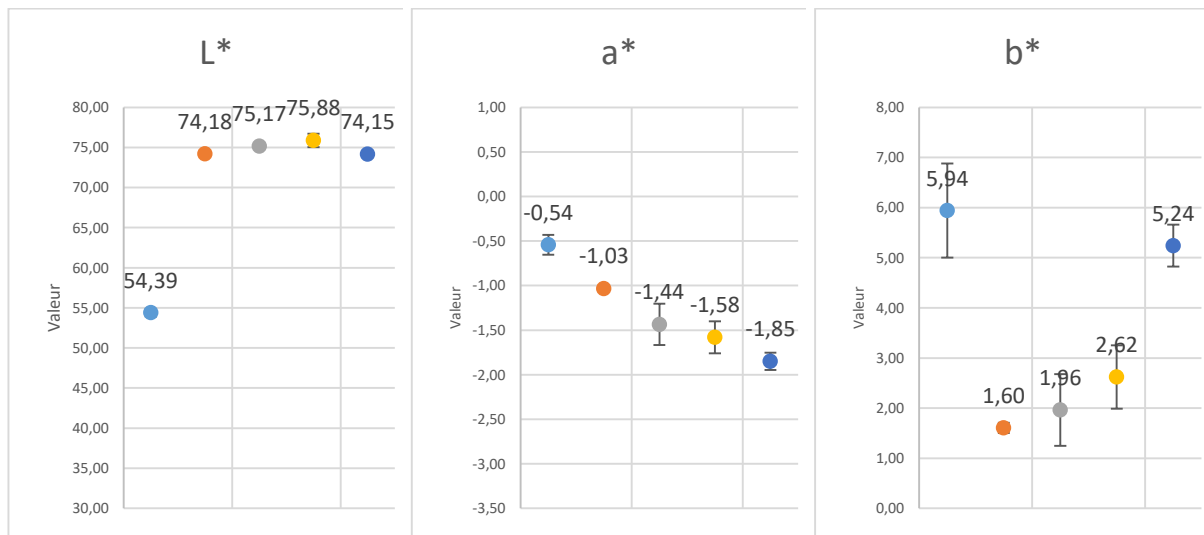


Figure 101 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 3 sur la couleur du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout d'additif minéral 3 permet d'obtenir un film plus clair et moins jaune jusqu'à [REDACTED] de concentration, soit un film plus transparent.

La brillance des films de vernis, mesurée à 20°, est présentée en Figure 102.

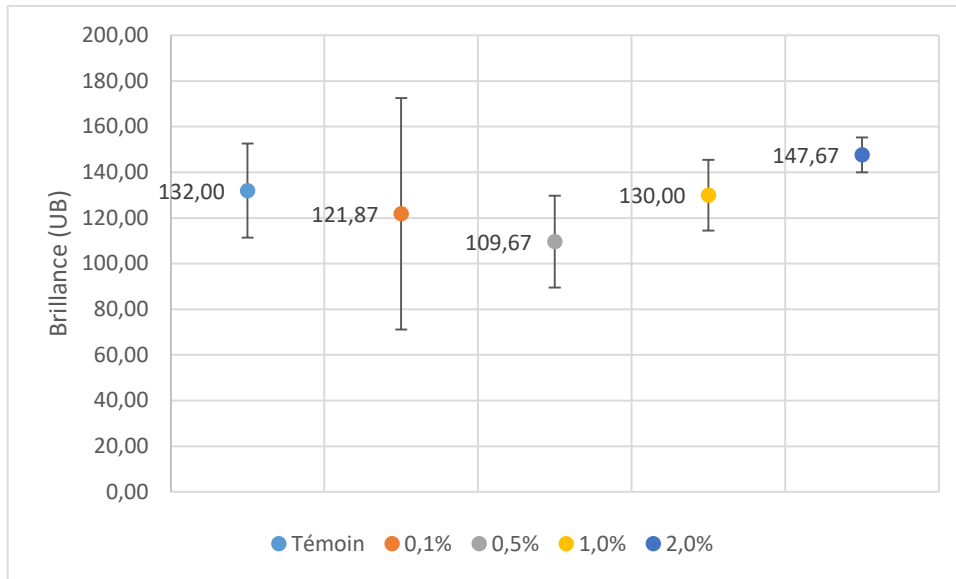


Figure 102 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 3 sur la brillance du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout d'additif minéral 3 ne semble pas influencer sur la brillance du film. Cependant, les écart-types montrent que les résultats sont trop dispersés pour conclure sur l'influence de l'additif minéral 3 sur la brillance des films.

II - 4 - 1 - 2 Propriétés mécaniques

Tous les vernis testés ont une adhérence de 0, c'est-à-dire qu'ils adhèrent tous parfaitement au substrat.

La résistance à l'acétone des films de vernis, notée entre 0 et 5, est présentée en Figure 103.

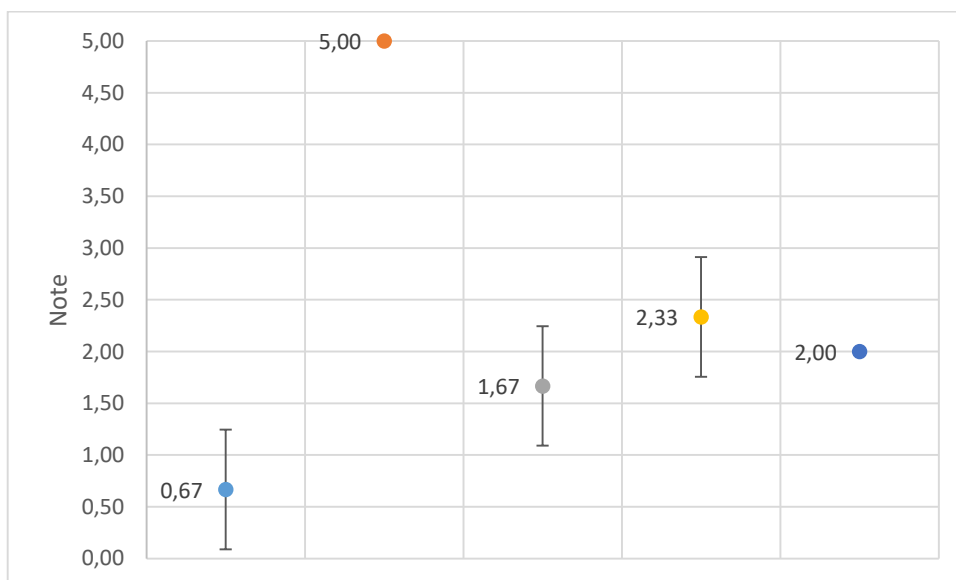


Figure 103 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 3 sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur l'aluminium

L'ajout d'additif minéral 3 altère la résistance à l'acétone du vernis. La valeur obtenue à [REDACTED] semble très élevée par rapport aux autres. Ceci peut être dû à un séchage incomplet du film, celui-ci, tout comme le témoin, ne contenant pas de siccatifs.

II - 4 - 1 - 3 Conclusion

Il est difficile de conclure sur l'influence de l'additif minéral 3, le film de vernis est plus transparent mais les autres caractéristiques semblent similaires, excepté pour la résistance à l'acétone qui diminue. Toutes ces concentrations sont donc testées sur le bois.

II - 4 - 2 - Application sur le bois

Les vernis ont été formulés comme précédemment, avec plusieurs concentrations d'additif minéral 3 : [REDACTED] de la masse totale de vernis. Deux couches ont été appliquées par échantillon de bois. Un échantillon a été testé par formulation avec trois essais par échantillon. Les vernis ont ensuite été réticulés dans l'insoleuse V.1.1, équipée de lampe UV à 365 nm, qui nécessite 24h d'exposition par couche. Le vernis témoin ne contenant aucune charge, il était très peu filmogène. Le vernis contenant l'additif minéral 3 n'était pas parfaitement sec après exposition aux UV, mais est beaucoup plus filmogène et homogène que les autres vernis testés.

II - 4 - 2 - 1 Couleur et brillance

Les valeurs numériques de la couleur L*a*b* sont présentées en Figure 104.

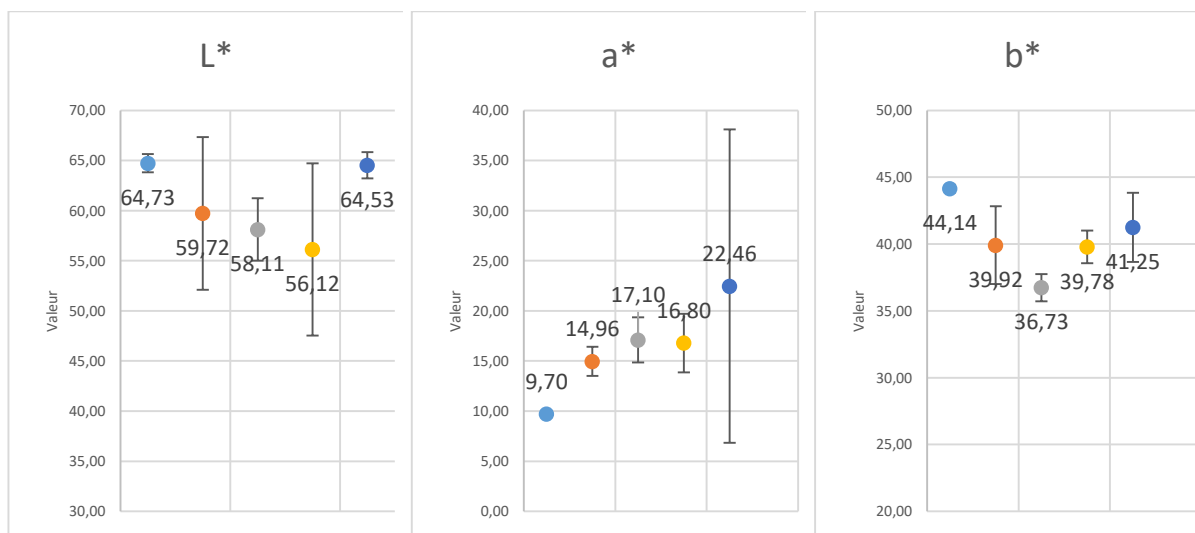


Figure 104 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 3 sur la couleur du film de vernis appliqué sur le bois

Les tendances observées sur l'aluminium ne sont pas toutes vérifiées ici, excepté pour le jaunissement, qui est diminué jusqu'à une concentration de [REDACTED]. Néanmoins les valeurs de la couleur sont délicates à comparer sur du bois, celui-ci pouvant influencer la couleur.

Les valeurs de brillance des films, mesurées à 60 °, l'angle recommandé pour les valeurs comprises entre 10 et 70 UB (Elcometer, 2019), sont présentées en Figure 105.

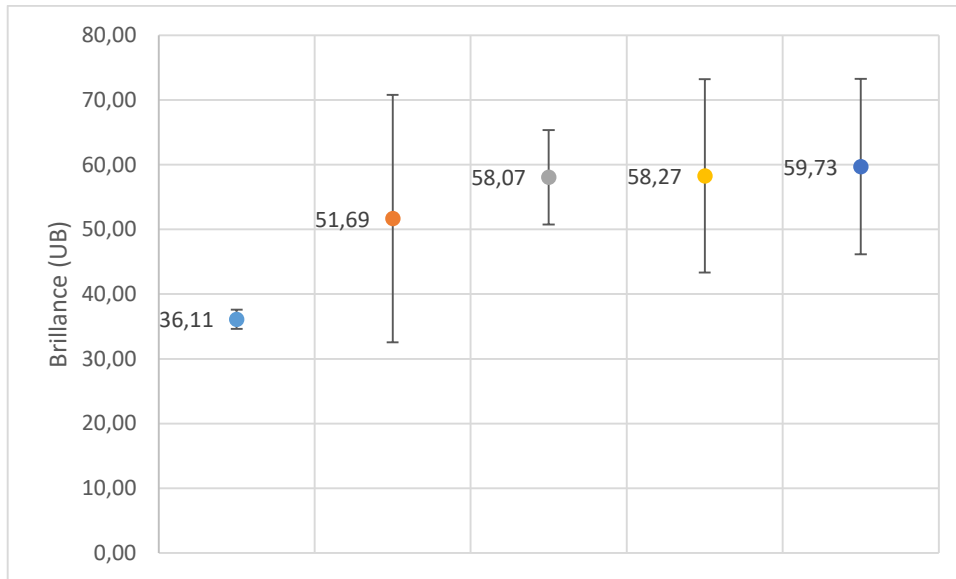


Figure 105 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 3 sur la brillance du film de vernis appliqué sur le bois

La brillance semble légèrement plus élevée en présence d'additif minéral 3. Cependant cet écart peut être dû au vernis beaucoup plus filmogène lorsqu'il est formulé avec de l'additif minéral 3.

II - 4 - 2 - 2 Propriétés mécaniques

Comme pour l'application sur l'aluminium, tous les vernis testés ont une adhérence de 0, c'est-à-dire qu'ils adhèrent tous parfaitement au substrat.

La résistance à l'acétone des films de vernis, notée entre 0 et 5, est présentée en Figure 106.

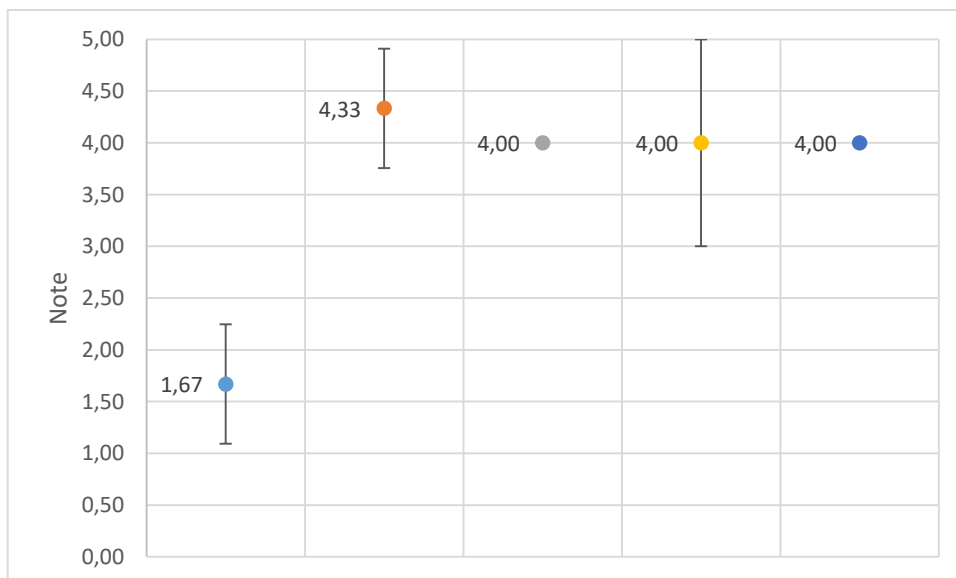


Figure 106 : Influence de l'ajout de l'additif minéral 3 sur la résistance à l'acétone du film de vernis appliqué sur le bois

Comme observé sur l'aluminium, l'ajout d'additif minéral 3 altère la résistance à l'acétone du vernis. Ceci peut être dû à un séchage incomplet du film, celui-ci ne contenant pas de siccatifs, couplé à une possible sensibilité de l'additif minéral 3 pour l'acétone.

II - 4 - 3 - Conclusion

L'ajout d'additif minéral 3 apporte une meilleure transparence au vernis. Visuellement, le vernis est beaucoup plus filmogène et homogène, comme observé en Figure 107. Néanmoins il n'apporte pas d'amélioration mécanique du film. Cependant, les travaux menés par [REDACTED] ont montré une meilleure résistance au vieillissement UV et aux attaques microbiennes, ainsi qu'une réduction de l'accumulation de poussières sur le film. La concentration choisie est de [REDACTED] du poids total.



Figure 107 : Influence de l'additif minéral 3 sur le film de vernis appliqué sur du pin maritime

II ~ 5 ~ Conclusion

L'ajout d'additifs minéraux permet l'amélioration de la transparence, grâce aux additifs minéraux 2 et 3. De plus ces additifs permettent d'obtenir un vernis plus filmogène avec l'augmentation de la charge sèche. L'additif minéral 1 permet également d'avoir un film moins collant. Cependant, à des concentrations trop élevées, les additifs minéraux 1 et 2 peuvent rendre le film plus sensible à l'acétone.

Plusieurs auteurs ont identifié quelques propriétés de ces additifs. Ainsi, [REDACTED], [REDACTED], ont montré qu'il existait une activité antimicrobienne pour l'additif minéral 1. [REDACTED] ont observé que l'additif minéral 2 permettait une meilleure résistance au butanone ainsi qu'au vieillissement UV. [REDACTED] ont identifié que l'additif minéral 3 apportait une meilleure résistance aux attaques microbiennes et une réduction de l'accumulation de poussières sur le film.

III ~ Combinaison des additifs

Les additifs testés ont été combinés aux concentrations choisies : 0,2 % de terre d'ombre, [REDACTED] d'additif minéral 2, [REDACTED] d'additif minéral 3 et [REDACTED] d'additif minéral 1. Les vernis ont été testés avec et sans additif minéral 1, celui-ci pouvant amener une couleur laiteuse prononcée. Les vernis ont été formulés selon la procédure de Gilles (2019). Deux couches ont été appliquées par vernis, avec un égrenage entre les couches avec un papier abrasif à 800 µm. Les vernis ont été appliqués sur du bois. Avant application, ces vernis contenant des additifs ont été [REDACTED], pour éviter les

agglomérats. En effet, les additifs étant des [REDACTED], ils peuvent créer des agglomérats [REDACTED]

Plusieurs lampes ont été testées. Les vernis sont en premier réticulés dans l'insoleuse V.1.2 avec des lampes dont la longueur d'onde majoritaire est de 365 nm et une puissance de 6 W. Ces lampes nécessitent 24h d'exposition par couche. Afin de réduire le temps de séchage, ils ont ensuite été réticulés dans le QUV contenant des lampes possédant une longueur d'onde de 340 nm et une puissance de 1,55W/m² qui nécessitent 6h d'exposition par couche. Enfin, la version 2 de l'insoleuse (V.2) a été testée, avec une lampe dont la longueur d'onde majoritaire est de [REDACTED], et une puissance de [REDACTED], qui nécessite 1h30 d'exposition par couche.

III - 1 - Insoleuse V.1.2

Deux couches de vernis ont été appliquées sur des échantillons de bois pour les vernis contenant des additifs, trois couches ont été appliquées pour le témoin. Un échantillon a été testé par vernis, avec trois mesures par échantillons. Après exposition aux UV, les vernis contenant les additifs étaient parfaitement secs tandis que le vernis témoin, contenant uniquement de la terre d'ombre, était toujours légèrement collant.

III - 1 - 1 - Épaisseur des films, couleur et brillance

L'épaisseur des films est présentée en Figure 108.



Figure 108 : Influence des additifs sur l'épaisseur du film de vernis

L'épaisseur des films est plus importante en présence d'additifs. En effet, la matière sèche est plus importante dans ces vernis.

Les valeurs numériques L*a*b* sont présentées en Figure 109.

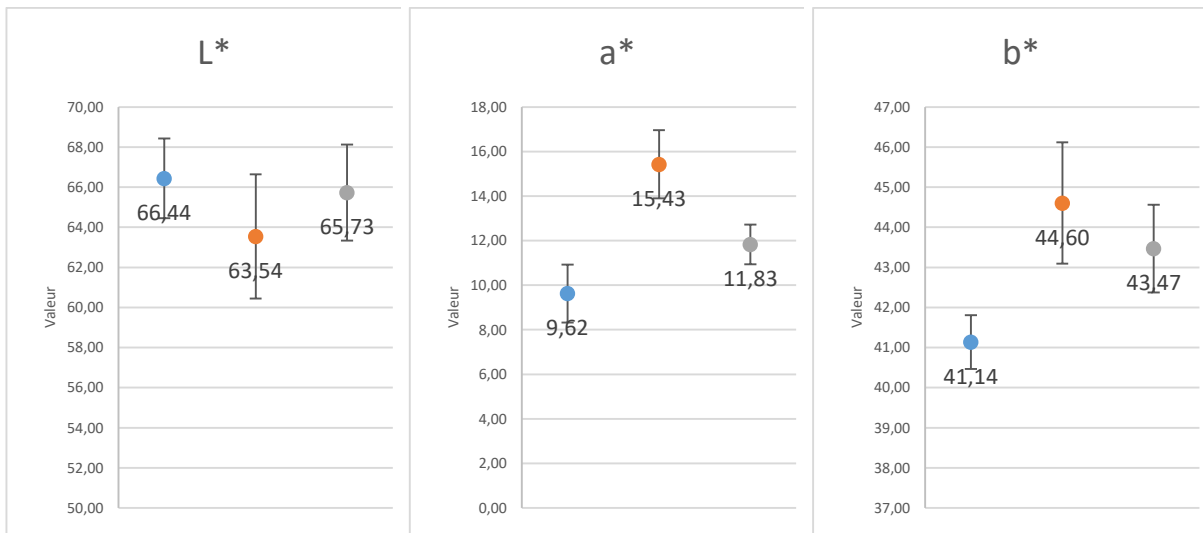


Figure 109 : Influence des additifs sur la couleur du film de vernis

Les additifs ne semblent pas avoir d'effets sur la couleur, les légères variations pouvant être dues au bois lui-même.

La brillance, mesurée à 60°, est présentée en Figure 110.

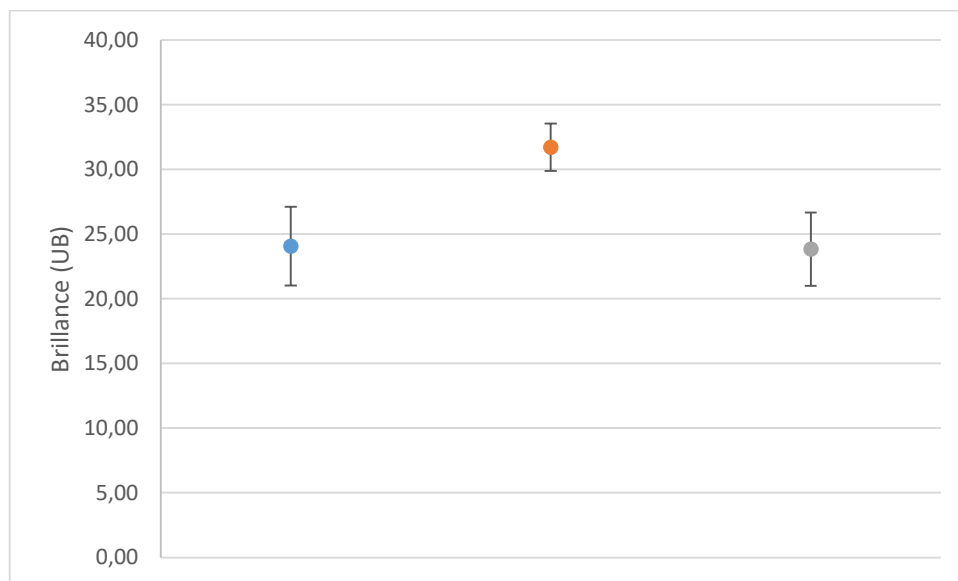


Figure 110 : Influence des additifs sur la brillance du film de vernis

L'ajout d'additifs sans additif minéral 1 provoque une augmentation de la brillance, ce qui, d'après les résultats précédents peut être due à la présence d'additif minéral 3. L'ajout d'additif minéral 1, comme observé précédemment, provoque une diminution de la brillance.

III - 1 - 2 - Propriétés mécaniques

L'adhérence au substrat est égale à 0 pour tous les vernis. La résistance à l'acétone est présentée en Figure 111.

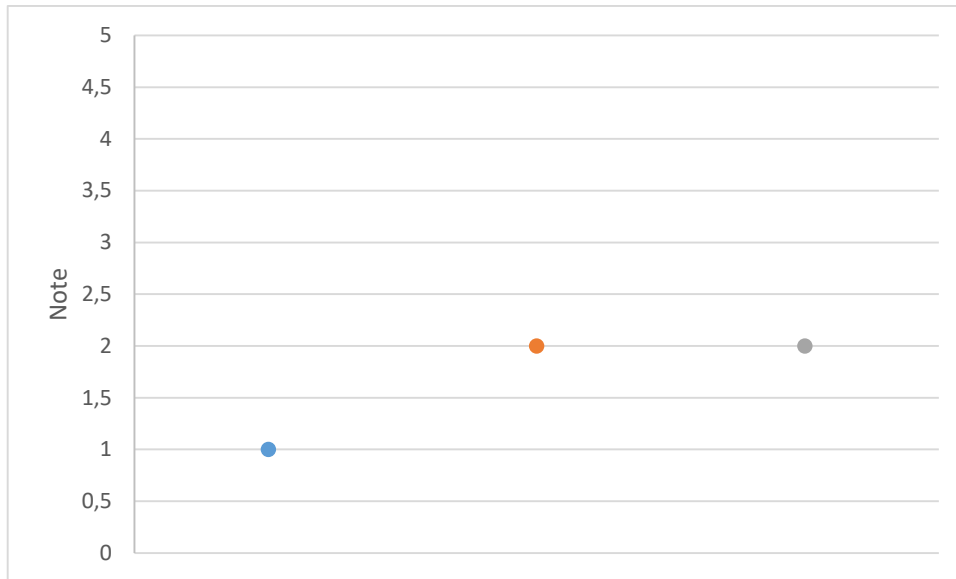


Figure 111 : Influence des additifs sur la résistance à l'acétone du film de vernis

Comme observé précédemment, l'ajout d'additifs semble sensibiliser le film de vernis à l'acétone.

III - 1 - 3 - Conclusion

Cette étude confirme l'augmentation de la brillance probablement due à la présence d'additif minéral 3 et à la perte de brillance influencée par l'additif minéral 1. La résistance à l'acétone peut être détériorée en présence d'additifs.

III - 2 - QUV

Deux couches de vernis ont été appliquées sur des échantillons de bois. Un échantillon a été testé par vernis, avec trois mesures par échantillons. Après exposition aux UV, les vernis contenant les additifs étaient parfaitement secs tandis que le vernis témoin, contenant de la terre d'ombre, était toujours légèrement collant. Le témoin était cependant plus filmogène qu'avec la lampe précédente, probablement grâce au séchage plus rapide qui permet une meilleure réticulation de l'huile de lin et de la colophane avant pénétration dans le bois. Nous avons observé que ces lampes ne nécessitaient que 6h de séchage par couche, soit quatre fois moins de temps que les lampes précédentes.

III - 2 - 1 - Épaisseur, couleur et brillance

L'épaisseur des films de vernis est présentée en Figure 112.

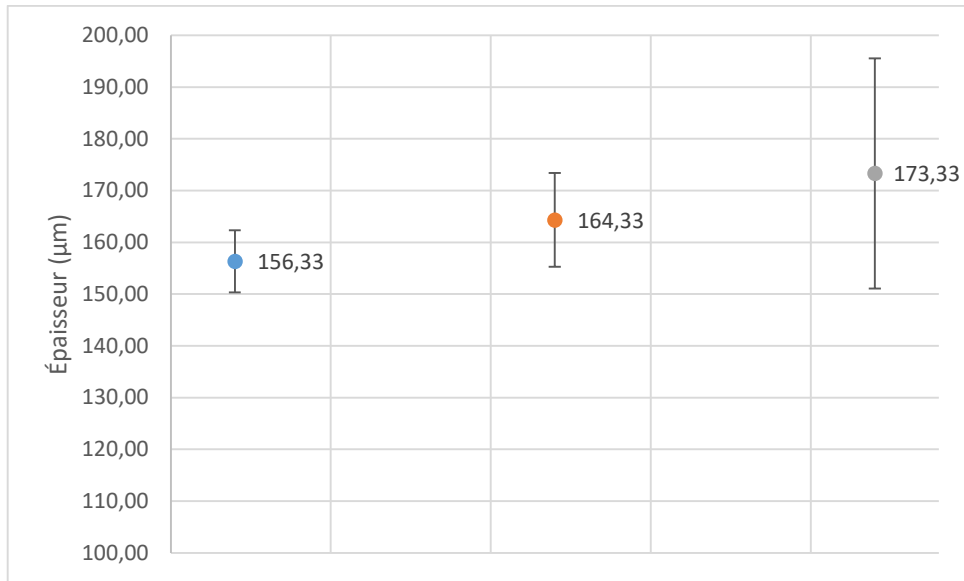


Figure 112 : Influence de l'ajout d'additifs sur l'épaisseur des films de vernis réticulés au QUV

Comme observé précédemment, L'épaisseur des films est plus importante en présence d'additifs.

La couleur des films est présentée en Figure 113.

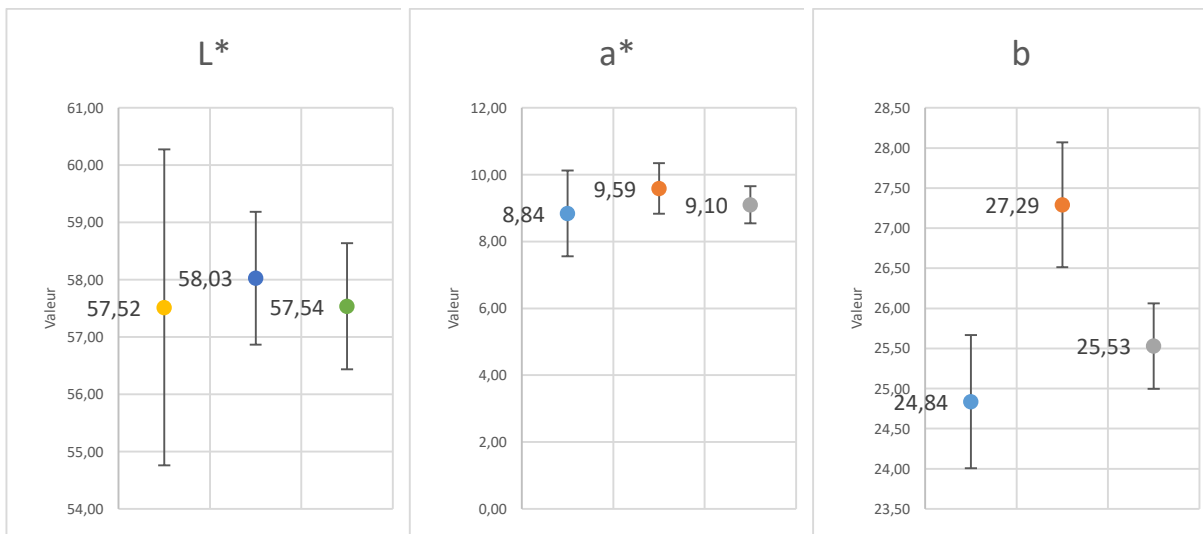


Figure 113 : Influence de l'ajout d'additifs sur la couleur du film de vernis réticulés au QUV

Comme observé précédemment, les additifs ne semblent pas avoir d'effet sur la couleur, les légères variations pouvant être dues au bois lui-même.

La brillance des films, mesurée à 60°, est présentée en Figure 114.

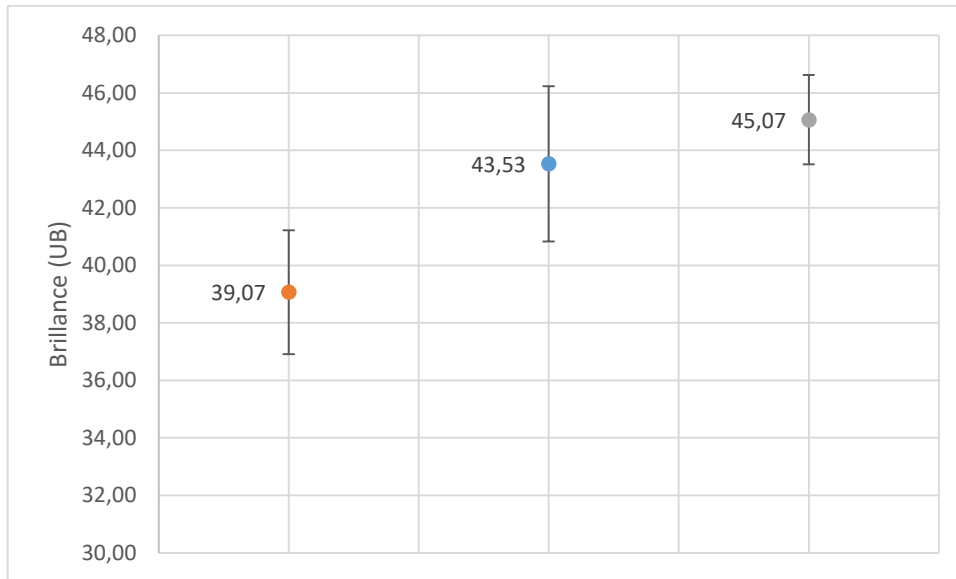


Figure 114 : Influence de l'ajout d'additifs sur la brillance du film de vernis réticulés au QUV

L'ajout d'additifs permet d'augmenter la brillance du film de vernis. La brillance du film de vernis contenant l'additif minéral 1 semble supérieure à celle des vernis n'en contenant pas, ce qui ne correspond pas aux résultats obtenus avec l'additif minéral 1 seul. Cependant, les écart-types sont importants et cette différence n'est peut-être pas significative. Un test de Student a été effectué pour vérifier cette hypothèse. Le résultat obtenu est 0,56, ce qui est supérieur au seuil de 0,05, les résultats ne sont donc pas significativement différents.

III - 2 - 2 - Propriétés mécaniques

L'adhérence au substrat des films de vernis, noté entre 0 et 5, est présentée en Figure 115.

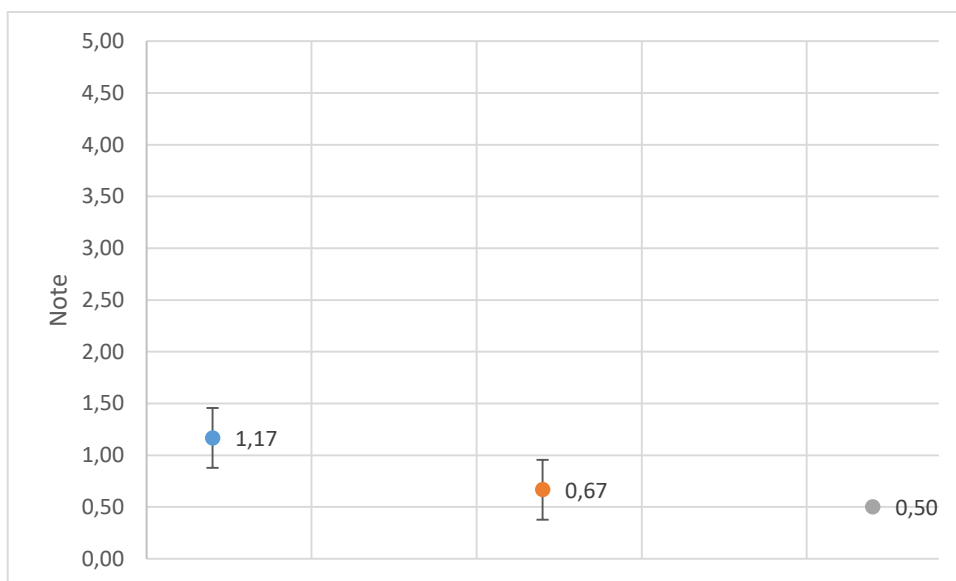


Figure 115 : Influence de l'ajout d'additifs sur l'adhérence au substrat du film de vernis réticulés au QUV

L'ajout d'additifs améliore l'adhérence du film. Les résultats obtenus avec l'insoleuse V.1.2 montraient une adhérence au bois de très bonne qualité, cependant il présentait un film extrêmement fin, influençant les résultats. Ici les films de vernis ont une épaisseur similaire, et sont donc plus comparables que dans les études précédentes.

Le test de résistance au solvant est réalisé avec une solution de soude. Selon la norme 2814-4, le cloquage est évalué à la fin du test. Aucun cloquage n'est observé à la loupe binoculaire, mais une dégradation de la couleur et de la brillance est notée. Les pertes de couleur et de brillance sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Influence de l'ajout d'additifs sur la résistance au solvant du film de vernis réticulés au QUV

| Valeur | Témoin | Sans additif 1 | Avec additif 1 |
|------------------|----------------|----------------|----------------|
| L* | -29,7 ± 2,8 % | -28,7 ± 1,2 % | -27,2 ± 1,4 % |
| a* | + 32,8 ± 9,4 % | +31,7 ± 6,0 % | +35,6 ± 5,5 % |
| b* | -25,5 ± 2,1 % | -28,5 ± 1,8 % | -25,7 ± 2,0 % |
| Brillance | -78,2 ± 3,7 % | -76,1 ± 3,7 % | -75,9 ± 2,9 % |

L'ajout d'additifs n'altère pas la résistance au solvant du vernis, cependant il n'en permet pas une amélioration. Globalement les vernis sont plus clairs, plus rouge, moins jaune et moins brillants.

III - 2 - 3 - Conclusion

L'ajout d'additifs permet d'avoir un film de vernis homogène et couvrant avec seulement deux couches. De plus il permet une meilleure adhérence du film. Cependant la résistance au solvant ne semble pas être améliorée.

III - 3 - Inssoleuse V.2

Deux couches de vernis ont été appliquées sur des échantillons de bois. Un échantillon a été testé par vernis, avec trois mesures par échantillons. Après exposition aux UV, les vernis contenant les additifs étaient parfaitement secs tandis que le vernis témoin, contenant uniquement de la terre d'ombre, était toujours légèrement collant. Le témoin était plus filmogène qu'avec le système de réticulation précédent, probablement grâce au séchage plus rapide qui permet une meilleure réticulation de l'huile de lin et de la colophane avant pénétration dans le bois. Il a été observé que cette lampe ne nécessitait que 1h30 de séchage par couche, soit quatre fois moins de temps que les lampes précédentes.

III - 3 - 1 - Épaisseur, couleur et brillance

L'épaisseur des films est présentée en Figure 116.

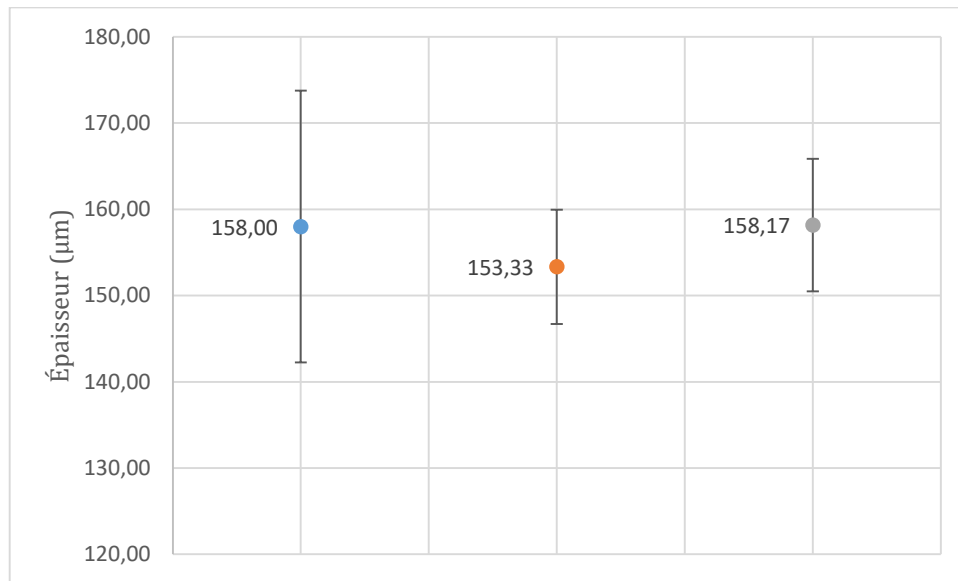


Figure 116 : Influence des additifs sur l'épaisseur des films de vernis réticulés sous des lampes

La p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance est égale à 0,68, elle est donc supérieure au seuil de signification 0,05, cela signifie qu'aucun résultat n'est significativement différent. Ce résultat montre qu'à l'issue d'une application au pinceau nous obtenons des épaisseurs homogènes de film de vernis (entre 140 et 175 µm).

Les valeurs numériques de la couleur L* a* b* sont présentées en Figure 117.

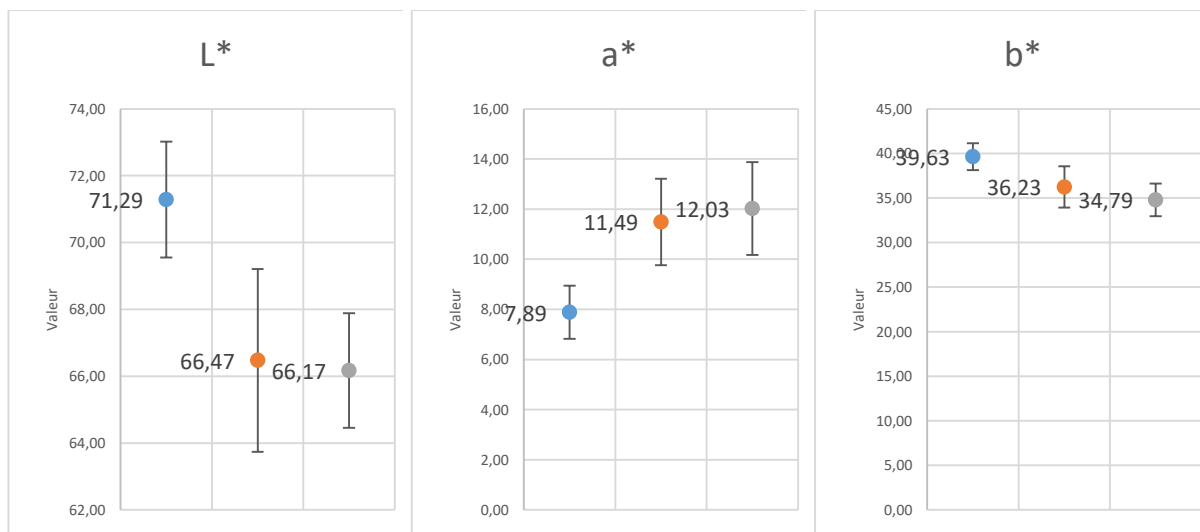


Figure 117 : Influence des additifs sur la couleur des films de vernis réticulés sous des lampes

Le vernis témoin semble avoir une couleur différente des vernis avec additifs. Il semble plus clair, moins rouge et plus jaune. Ceci est confirmé par l'analyse de la variance : les p-valeur obtenues pour l'analyse de la variance de L*, a* et b* sont toutes égales à 0,01, elles sont donc inférieures au

seuil de signification 0,05. Cela signifie qu'au moins deux résultats sont significativement différents. Il s'agit bien du vernis témoin.

La brillance des films de vernis, mesurée à 60 °, est présentée en Figure 118.

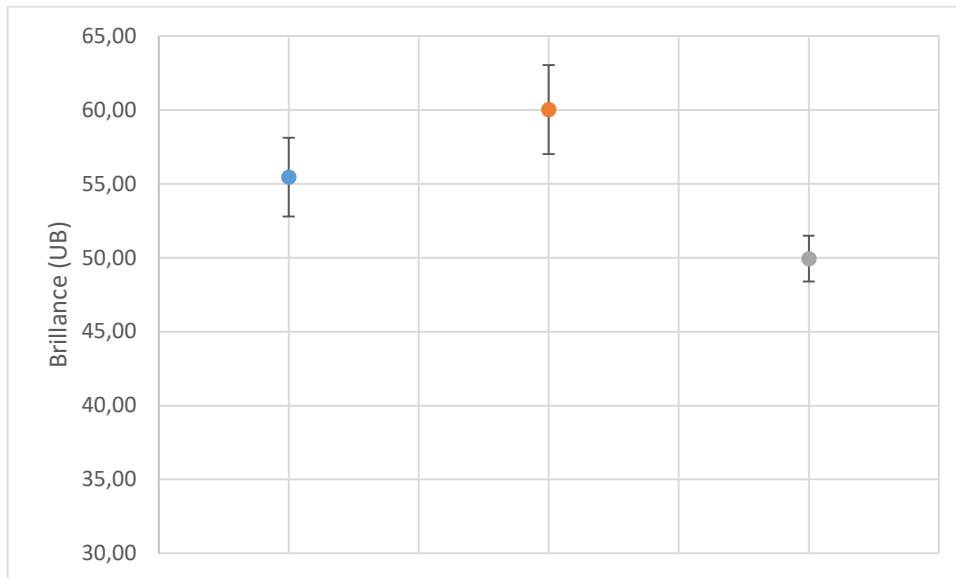


Figure 118 : Influence des additifs sur la brillance des films de vernis réticulés sous des lampes

Les résultats semblent différents : le vernis contenant l'additif minéral 1 semble moins brillant. La p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance est égale à $1,79.10^{-5}$, elle est donc inférieure au seuil de signification 0,05. D'après le test de Student, tous les résultats sont différents. Les additifs sans l'additif minéral 1 augmentent la brillance. D'après les résultats précédents ceci est dû à la présence d'additif minéral 3, ce qui confirme l'influence de l'additif minéral 3 sur la brillance du film de vernis. Ces résultats confirment également l'influence de l'additif minéral 1 sur la brillance du film, qui diminue en sa présence. Ces données sont intéressantes pour répondre à la demande de la clientèle.

III - 3 - 2 - Propriétés mécaniques

L'adhérence au substrat des films de vernis est présentée en Figure 119.

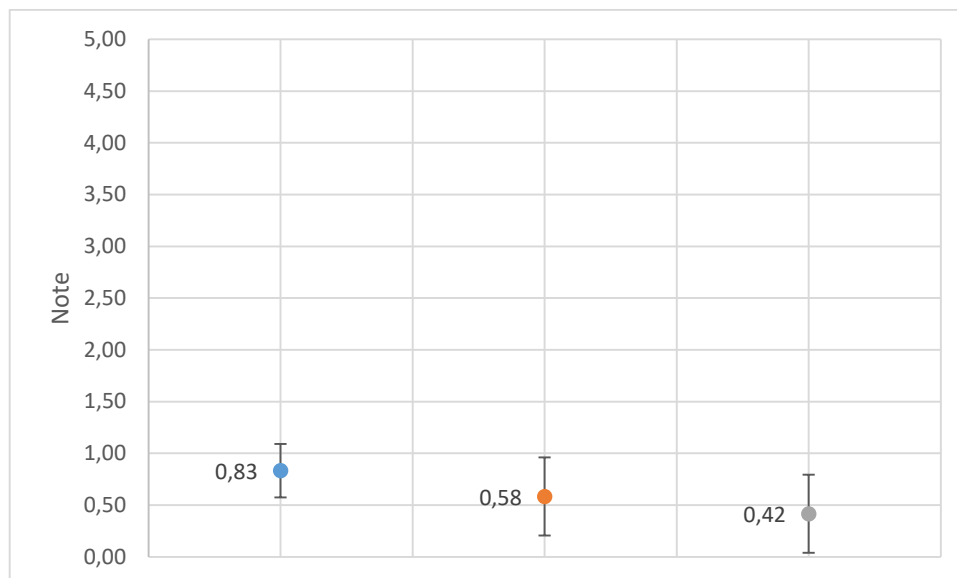


Figure 119 : Influence des additifs sur l'adhérence au substrat des films de vernis réticulés sous des lampes

Il est graphiquement observable que l'ajout d'additifs améliore l'adhérence au substrat, ce qui correspond aux résultats obtenus avec les autres lampes. La p-valeur obtenue pour l'analyse de la variance est égale à 0,14, elle est donc supérieure au seuil de signification 0,05, cela signifie qu'aucun résultat n'est significativement différent, malgré les observations graphiques.

Le test de résistance au solvant est réalisé avec une solution de soude. Selon la norme 2814-4, le cloquage est évalué à la fin du test. Aucun cloquage n'est observé à la loupe binoculaire, mais une dégradation de la couleur et de la brillance est notée. Les pertes de couleur et de brillance sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Influence des additifs sur la résistance au solvant des films de vernis réticulés sous des lampes

| Valeur | Témoin | Sans additif 1 | Avec additif 1 |
|------------------|-----------------|----------------|----------------|
| L* | -24,5 ± 3,7 % | -9,5 ± 2,9 % | -21,2 ± 1,8 % |
| a* | + 84,2 ± 16,0 % | +19,3 ± 9,4 % | +20,8 ± 11,0 % |
| b* | +3,3 ± 5,5 % | +32,5 ± 5,5 % | +12,4 ± 6,3 % |
| Brillance | -72,5 ± 4,4 % | -70,0 ± 3,5 % | -39,6 ± 4,1 % |

Les pertes de couleur des films de vernis ne permettent pas de conclure sur l'effet de l'ajout des additifs sur la résistance au solvant. En effet l'assombrissement des films est limité en présence d'additifs sans l'additif minéral 1, alors que le jaunissement semble accentuer sur ce même vernis. Le rougissement est plus important sur le témoin. Toutefois il convient de rappeler que la couleur dépend beaucoup de la couleur du bois sur lequel le vernis est appliqué. La perte de brillance est limitée en

présence d'additif minéral 1. Dans l'ensemble, le vernis le moins sensible à la solution de soude est celui contenant tous les additifs.

III - 3 - 3 - Conclusion

La lampe utilisée dans cette étude permet une réticulation beaucoup plus rapide des vernis, et de ce fait permet au témoin ne contenant que de la terre d'ombre d'être plus filmogène. Ceci permet de mieux l'étudier et le comparer aux vernis contenant des additifs. Les additifs permettent d'obtenir un film moins jaune, ainsi qu'une brillance contrôlée. En effet les additifs sans l'additif minéral 1 permettent d'obtenir un vernis plus brillant tout en améliorant l'adhérence. L'ajout d'additif minéral 1 avec les autres additifs minéraux 2 et 3 et la terre d'ombre, permet d'obtenir un film moins brillant, plus adhérent et plus résistant au solvant.

Néanmoins, tous les films obtenus présentent quelques défauts de surface (grains), ce qui n'était pas le cas avec les lampes précédentes. Ceci peut être dû à la configuration de l'insoleuse. La prochaine étude se consacrera donc à l'amélioration du procédé pour éviter ces grains.

III - 4 - Conclusion

L'étude du vernis contenant les additifs, réticulés avec différentes lampes, confirme plusieurs hypothèses. Tout d'abord, cela confirme l'augmentation de la brillance due à la présence d'additif minéral 3 et la perte de brillance influencée par l'additif minéral 1. En effet, l'additif minéral 2 ne semble pas avoir d'influence sur la brillance [REDACTED]. Les additifs permettent également d'obtenir un film moins jaune.

L'ajout d'additifs permet d'avoir un film de vernis homogène et couvrant avec seulement deux couches. De plus les additifs permettent une meilleure adhérence au film. Cependant, la résistance à l'acétone ne semble pas être améliorée. La résistance à une solution de soude est en revanche améliorée en présence d'additifs.

La dernière version de l'insoleuse utilisée, contenant une lampe [REDACTED], permet une réticulation seize fois plus rapide que les premières, néanmoins, tous les films obtenus ont des grains, ce qui n'était pas le cas avec les lampes précédentes. La prochaine étude se consacrera donc à l'amélioration du procédé pour éviter ces grains.

IV - Amélioration du procédé de réticulation

IV - 1 - Ventilateur

La lampe utilisée possède un ventilateur placé au niveau de la lampe. Nous avons observé que celui-ci avait un flux d'air de l'extérieur vers l'intérieur de l'insoleuse, ramenant des poussières directement sur les films de vernis. Nous avons donc décidé [REDACTED]. Pour cela nous avons également [REDACTED].

ajouté [REDACTED], pour faire circuler l'air, avec [REDACTED]. Nous l'avons également [REDACTED]. Une amélioration de l'aspect de la surface est constatée.

IV - 2 - Temps d'exposition [REDACTED]

Le procédé de fabrication des vernis [REDACTED]. En effet, les additifs étant des [REDACTED], ils peuvent créer des agglomérats [REDACTED]. Le [REDACTED] initial utilisé était de [REDACTED]. Les [REDACTED] testés dans cette étude étaient de [REDACTED]. Les vernis testés étaient les vernis avec les additifs, avec et sans additif minéral 1.

IV - 2 - 1 - Propriétés esthétiques et mécaniques des films de vernis

IV - 2 - 1 - 1 Vernis formulés sans l'additif minéral 1

Deux couches de vernis ont été appliquées sur des échantillons de bois. Un échantillon a été testé par vernis, avec trois mesures par échantillon. Les propriétés esthétiques et mécaniques des films de vernis sont présentées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Influence du [REDACTED] sur les propriétés des films de vernis formulés sans additif minéral 1

| Propriétés/Vernis | | Sans additif 1 | | | p-valeur |
|--|----|----------------|---------------|---------------|------------|
| | | [REDACTED] | [REDACTED] | [REDACTED] | test Anova |
| Épaisseur (µm) | | 181,00 ± 3,00 | 182,67 ± 2,08 | 182,67 ± 1,15 | 0,57 |
| Couleur | L* | 63,69 ± 1,92 | 63,45 ± 2,19 | 67,93 ± 0,73 | 0,03 |
| | a* | 11,92 ± 1,15 | 13,14 ± 1,40 | 11,43 ± 0,12 | 0,20 |
| | b* | 36,75 ± 0,89 | 32,51 ± 0,57 | 34,20 ± 2,94 | 0,07 |
| Brillance (UB) | | 39,40 ± 2,35 | 44,97 ± 1,93 | 45,33 ± 3,00 | 0,04 |
| Adhérence | | 0,33 ± 0,29 | 0,50 ± 0,00 | 0,50 ± 0,00 | 0,42 |
| Perte liées à la résistance au solvant en % | L* | -21,47 ± 3,42 | -6,28 ± 2,89 | -19,28 ± 1,29 | N/A |
| | a* | -7,89 ± 7,53 | -29,21 ± 7,81 | -10,62 ± 6,20 | N/A |
| | b* | -6,63 ± 5,20 | 21,74 ± 1,84 | 4,73 ± 6,06 | N/A |
| Brillance | | -82,91 ± 3,75 | -83,10 ± 2,83 | -81,76 ± 4,23 | N/A |

Les propriétés significativement différentes sont la valeur numérique de la couleur L* et la brillance. Les vernis ayant été exposés [REDACTED] avant chaque couche sont plus brillants. Ceci peut être dû à une diminution des grains, qui a pour effet de rendre la surface plus lisse et donc plus brillante. Le vernis ayant été [REDACTED] semble plus clair, toutefois il convient de rappeler que la couleur finale du vernis dépend beaucoup de la couleur du bois sur lequel le vernis est appliqué.

Le test Anova ne peut pas être appliqué sur les pertes de couleur liées au solvant, puisque les moyennes et les écarts-types sont effectués sur l'ensemble des échantillons, il n'y a donc qu'une valeur

finale par échantillon. Les valeurs de pertes de couleur liées au solvant sont assez dispersées et ne permettent pas de conclure sur l'influence [REDACTED] sur cette propriété. Cependant celle-ci dépend aussi du support, pas uniquement du vernis. La perte de brillance en revanche est assez similaire pour tous les films.

La différence entre [REDACTED] n'est pas significative.

IV - 2 - 1 - 2 Vernis formulés avec l'additif minéral 1

Deux couches de vernis ont été appliquées sur des échantillons de bois (pin maritime). Un échantillon a été testé par vernis, avec trois mesures par échantillon. Les propriétés esthétiques et mécaniques des films de vernis sont présentées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Influence du [REDACTED] sur les propriétés des films de vernis formulés avec l'additif minéral 1

| Propriétés/Vernis | | Avec additif 1 | | | p-valeur |
|--|-----------|----------------|---------------|---------------|------------|
| | | [REDACTED] | [REDACTED] | [REDACTED] | test Anova |
| Épaisseur (µm) | | 184,33 ± 2,52 | 178,67 ± 5,51 | 184,33 ± 4,51 | 0,26 |
| Couleur | L* | 65,82 ± 2,52 | 67,32 ± 1,42 | 66,66 ± 1,18 | 0,62 |
| | a* | 11,88 ± 1,19 | 11,92 ± 1,23 | 10,92 ± 0,95 | 0,51 |
| | b* | 32,72 ± 0,87 | 34,82 ± 1,42 | 35,31 ± 2,40 | 0,22 |
| Brillance (UB) | | 34,30 ± 2,02 | 39,00 ± 1,25 | 40,33 ± 2,35 | 0,02 |
| Adhérence | | 0,67 ± 0,29 | 0,67 ± 0,29 | 0,50 ± 0,00 | 0,63 |
| Perte liées à la résistance au solvant en % | L* | -19,08 ± 2,75 | -19,82 ± 2,86 | -16,88 ± 1,37 | N/A |
| | a* | 7,89 ± 19,64 | -4,81 ± 7,85 | 6,69 ± 7,28 | N/A |
| | b* | 11,27 ± 6,24 | 1,07 ± 4,81 | 7,19 ± 5,54 | N/A |
| | Brillance | -72,21 ± 6,82 | -79,40 ± 4,54 | -73,97 ± 3,62 | N/A |

La seule propriété significativement différente est la brillance, comme observé auparavant. Les vernis ayant été [REDACTED] avant chaque couche sont plus brillants. Ceci peut être dû à une surface plus lisse, donc plus brillante et avec moins de grains.

Comme observé pour le vernis formulé sans l'additif minéral 1, les valeurs de pertes de couleur liées au solvant sont assez dispersées et ne permettent pas de conclure sur l'influence [REDACTED] sur cette propriété.

La différence entre [REDACTED] n'est pas significative.

IV - 2 - 2 - Aspects visuels des films de vernis

Les films de vernis formulés avec tous les additifs, dont le l'additif minéral 1, ont été observés à la loupe binoculaire grossi 20 fois afin de vérifier les grains présents sur les films selon le [REDACTED]. Le film de vernis n'ayant pas été [REDACTED] est présenté en Figure 120.

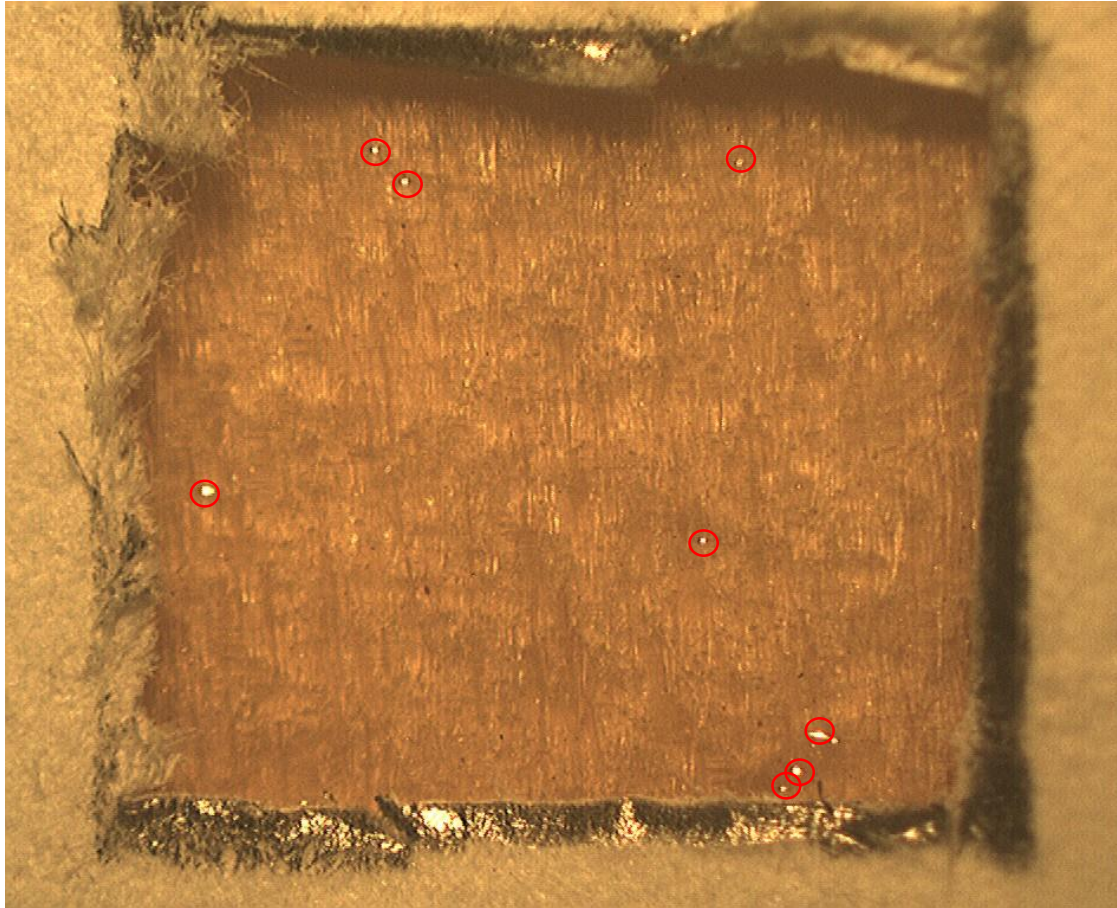


Figure 120 : Film de vernis n'ayant pas [REDACTED] et observé à la loupe binoculaire (X 20). Les grains sont entourés en rouge

Plusieurs grains sont observés, d'environ 100 μm . Les tailles varient par rapport au grains observés ensuite. Le film de vernis ayant [REDACTED] est présenté en Figure 121.

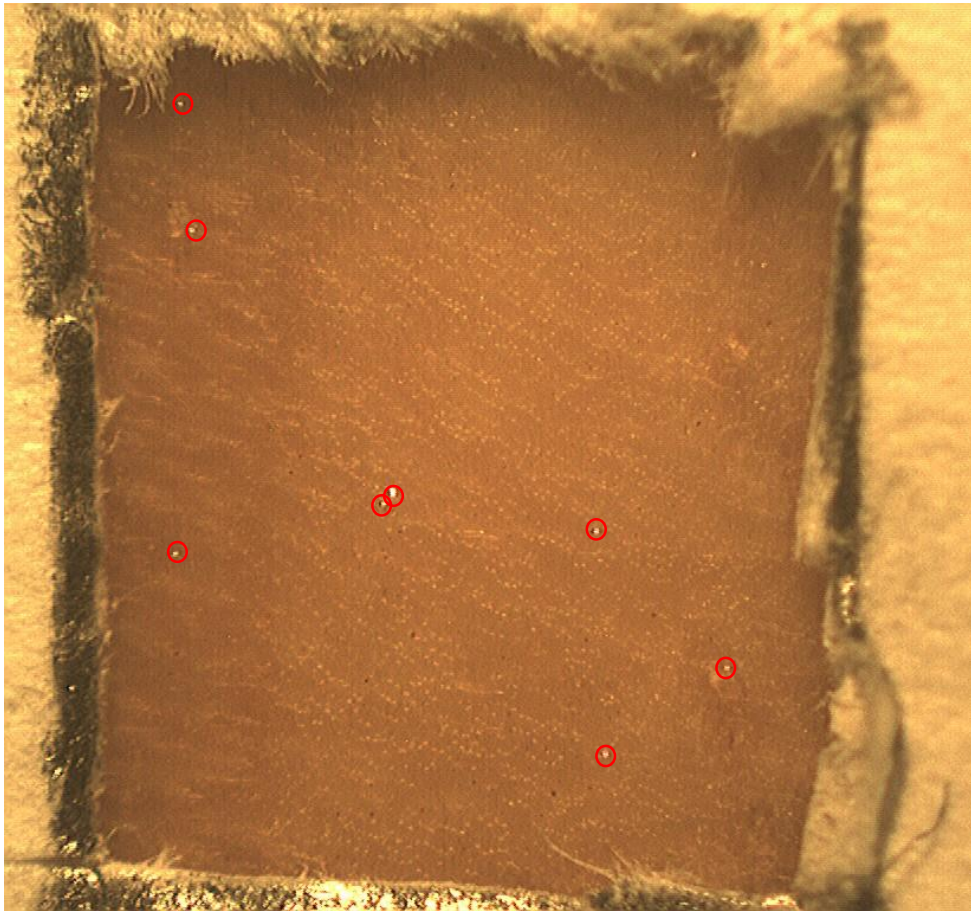


Figure 121 : Film de vernis ayant passé [REDACTED] et observé à la loupe binoculaire (x 20). Les grains sont entourés en rouge

Plusieurs grains sont observés, de taille plus petite que les grains observés précédemment, environ 90 μm . Le film de vernis ayant [REDACTED] est présenté en Figure 122.

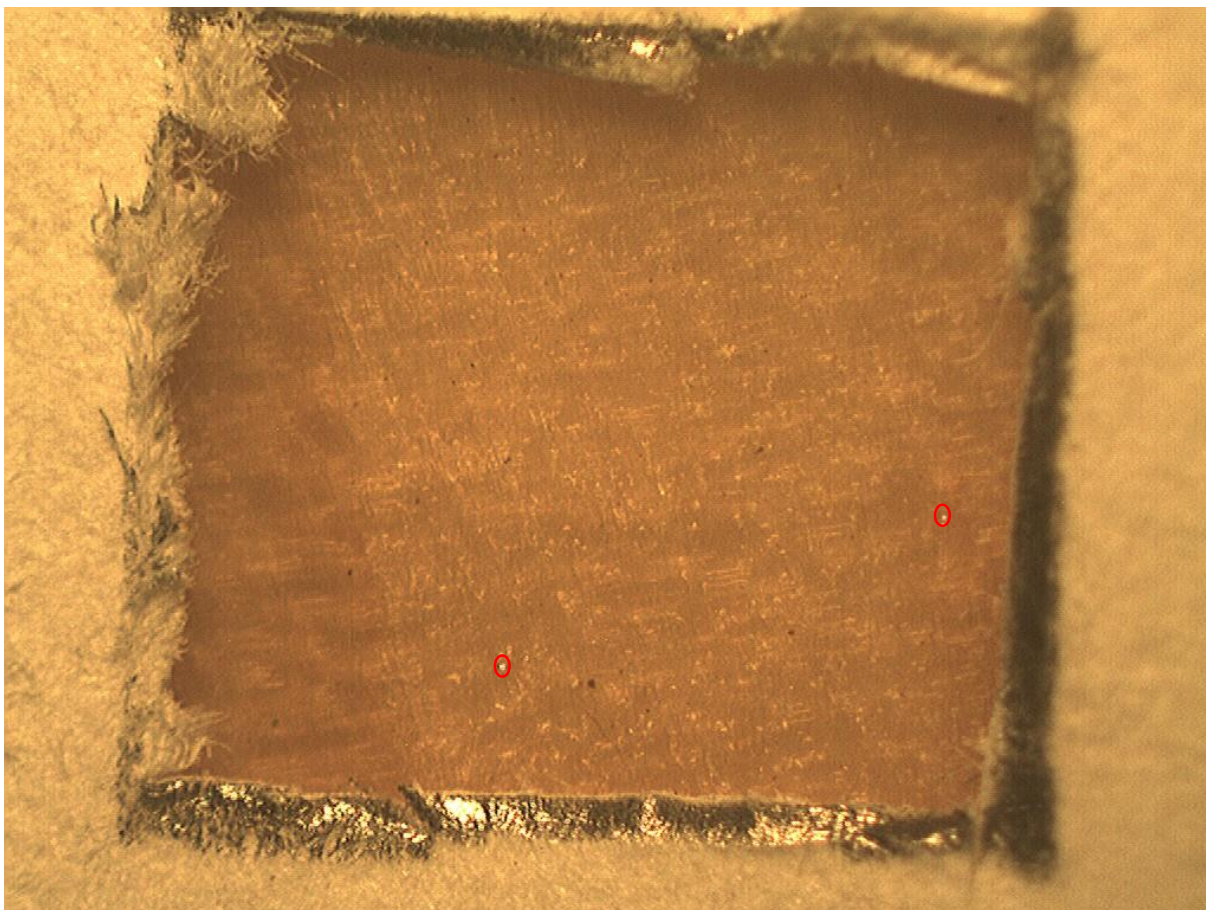


Figure 122 : Film de vernis ayant [REDACTED] observée à la loupe binoculaire (X 20). Les grains sont entourés en rouge

Peu de grains sont observés, ils sont de petite taille, environ 90 μm .

Les observations à la loupe binoculaire nous permettent de confirmer la réduction des grains lorsque [REDACTED] est augmenté avant l'application de chaque couche.

IV - 2 - 3 - Conclusion

Le [REDACTED] du vernis [REDACTED] avant l'application de chaque couche a un impact sur la présence de grains sur les films de vernis. En effet, les films de vernis [REDACTED] présentent une brillance plus importante, probablement liée à une surface plus lisse des vernis. Ceci est confirmé par l'observation à la loupe binoculaire, qui montre des films avec des grains plus petits et moins nombreux avec l'augmentation [REDACTED].

IV - 3 - Amélioration du temps de réticulation

La photopolymérisation radicalaire de l'huile de lin nécessite l'intervention de radicaux, et repose sur le clivage d'une liaison C-H d'un monomère par un activateur lors de l'amorçage (Chaumont, 2012). L'utilisation de photoinitiateur permet l'accélération de la photopolymérisation, notamment le type I. Le photoinitiateur Darocur 1173[®], composé de 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, est souvent utilisé, sa décomposition est présentée en Figure 123 (Zovi, 2009).

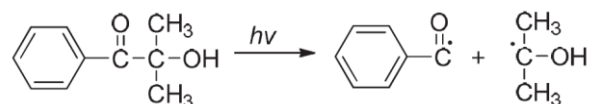


Figure 123 : Photolyse de la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone

D'après l'étude de Zovi (2009), une concentration de 1,5 % de ce photoinitiateur permet une amélioration de la cinétique de photopolymérisation. Des concentrations supérieures ne permettent pas une cinétique plus rapide.

IV - 3 - 1 - Influence du Darocur 1173[®] sur les propriétés du vernis

Les premiers tests ont été réalisés dans l'insoleuse V.1.2. Deux couches de vernis ont été appliquées sur des échantillons de bois de pin maritime. Un échantillon a été testé par vernis, avec trois mesures par échantillon. Le temps de séchage a été observé par le manipulateur, au touché. Le temps de réticulation n'a pas été amélioré avec ces lampes, mais les films ont pu être testés afin de vérifier l'influence du Darocur 1173[®] sur le vernis formulé sans additif minéral 1. Les résultats sont présentés dans le Tableau 38. Dans cette étude, le test de résistance au solvant a été réalisé avec l'acétone.

Tableau 38 : Influence du Darocur 1173[®] sur les propriétés du vernis appliqué sur du bois et réticulé sous des lampes à [REDACTED]

| Propriétés/Vernis | | Sans photoinitiateur | Avec photoinitiateur | p-valeur |
|-------------------------------|----|----------------------|----------------------|----------|
| Couleur | L* | 58,39 ± 2,95 | 59,15 ± 2,52 | 0,81 |
| | a* | 17,83 ± 2,54 | 17,35 ± 3,22 | 0,87 |
| | b* | 46,04 ± 2,14 | 48,26 ± 0,82 | 0,22 |
| Brillance (UB) | | 78,73 ± 6,28 | 84,60 ± 2,08 | 0,34 |
| Adhérence | | 0,33 ± 0,58 | 0,33 ± 0,58 | N/A |
| Résistance à l'acétone | | 3,67 ± 0,58 | 4,67 ± 0,58 | 0,23 |

Le Darocur 1173[®] ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés du film de vernis, ce que confirme la p-valeur obtenue par le test de Student.

IV - 3 - 2 - Influence du Darocur 1173[®] sur le temps de réticulation

Les seconds tests ont été réalisés dans l'insoleuse V.2 contenant la lampe [REDACTED], avec une puissance [REDACTED]. Deux couches de vernis ont été appliquées par échantillon de bois. Les vernis testés étaient le vernis contenant tous les additifs, y compris le additif minéral 1 et le vernis ne contenant que la terre d'ombre. Le temps de séchage est observé par le manipulateur, au touché. Le vernis contenant les additifs est sec au touché au bout d'une heure, au lieu d'une heure et demi sans photoinitiateur. Le vernis témoin nécessitera une heure et demi.

Le Darocur 1173[®] permet donc d'améliorer le temps de réticulation. Cependant le temps de photopolymérisation usuel, de l'ordre de quelques secondes (Zovi, 2009), n'est pas encore atteint.

IV - 4 - Conclusion

Cette étude a permis d'améliorer les grains sur les films de vernis ainsi que leur temps de séchage. En effet la lampe utilisée génère de la poussière, augmentant ainsi les grains sur les films. Nous avons résolu le problème en [REDACTED]

Le [REDACTED] a également été étudié. Il a ainsi été testé pour [REDACTED] avant l'application de chaque couche. Les films de vernis [REDACTED] présentent une brillance plus importante, probablement due à une surface plus lisse des vernis. Ceci est confirmé par l'observation à la loupe binoculaire, qui montre des films avec des grains plus petits et moins nombreux avec l'augmentation [REDACTED].

L'utilisation de photoinitiateur de type I, le Darocur 1173[®], améliore le temps de réticulation pour la dernière lampe, qui passe de 1h30 à 1h, sans altérer les propriétés du vernis. Cependant cette vitesse de photopolymérisation reste encore éloignée de la vitesse de polymérisation des vernis UV utilisant des résines pétro-sourcées (vernis acrylique et polyesters par exemple), qui peuvent polymériser en quelques minutes.

V - Vieillissement aux UV

Le vernis témoin, contenant 0,2 % de terre d'ombre, le vernis avec les additifs, contenant 0,2 % de terre d'ombre, [REDACTED] d'additif minéral 2, [REDACTED] d'additif minéral 3 et [REDACTED] d'additif minéral 1 et le vernis contenant tous ces additifs plus 1,5 % de Darocur 1173[®] ont été appliqués sur du bois. Deux couches ont été appliquées par vernis avec trois échantillons par vernis. Ceux-ci ont été placés cinq semaines au QUV afin d'évaluer leur vieillissement via la mesure de la couleur.

Les vernis ont été appliqués sur des échantillons de panneaux composés de plusieurs essences assemblées par collage. La décision initiale était de comparer les variations de couleur, quelle que soit la couleur initiale. Cependant comme les couleurs des bois étaient très différentes et pouvaient varier du brun rouge foncé (acajou) au jaune/marron très clair (peuplier), nous avons comparé les variations de couleur selon les essences.

V - 1 - Application sur le chêne

Seuls le témoin et le vernis sans Darocur 1173[®] ont été appliqués sur du chêne. Trois mesures ont pu être comparées. Les couleurs observées le premier jour de test sont présentées en Figure 124.

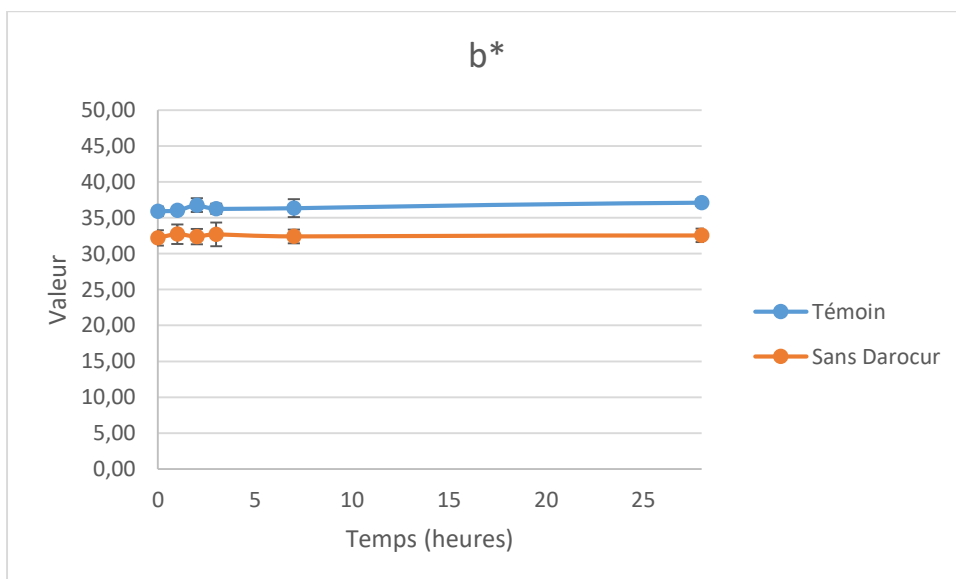
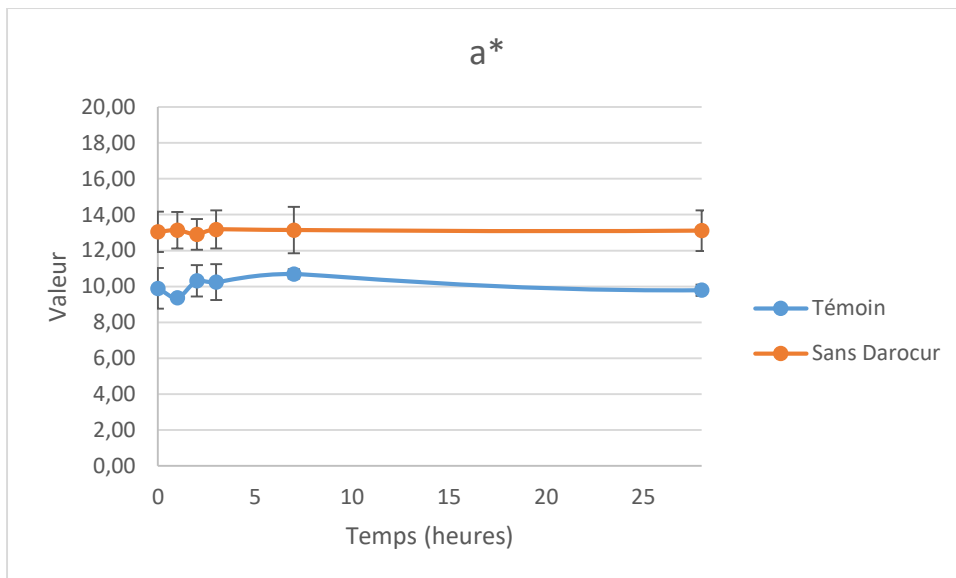
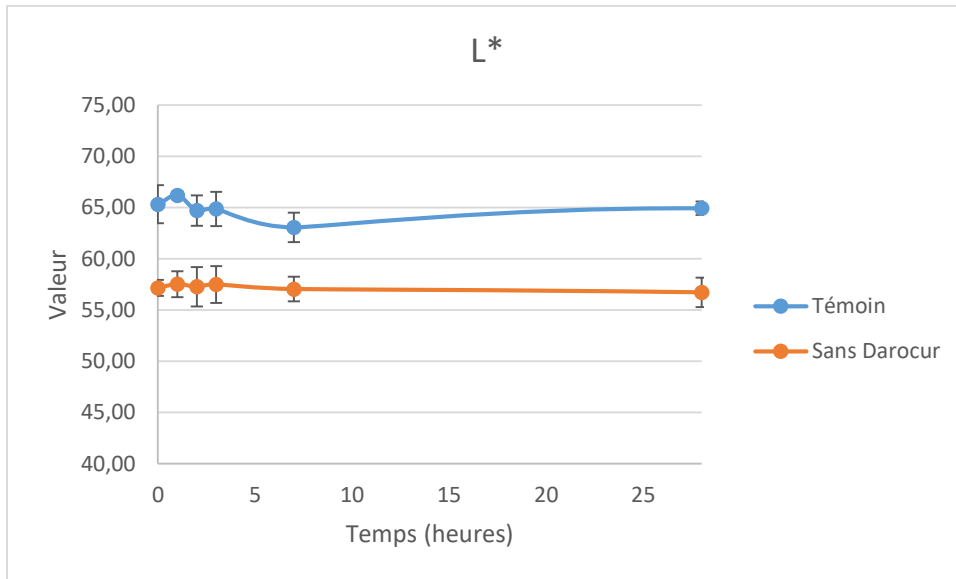
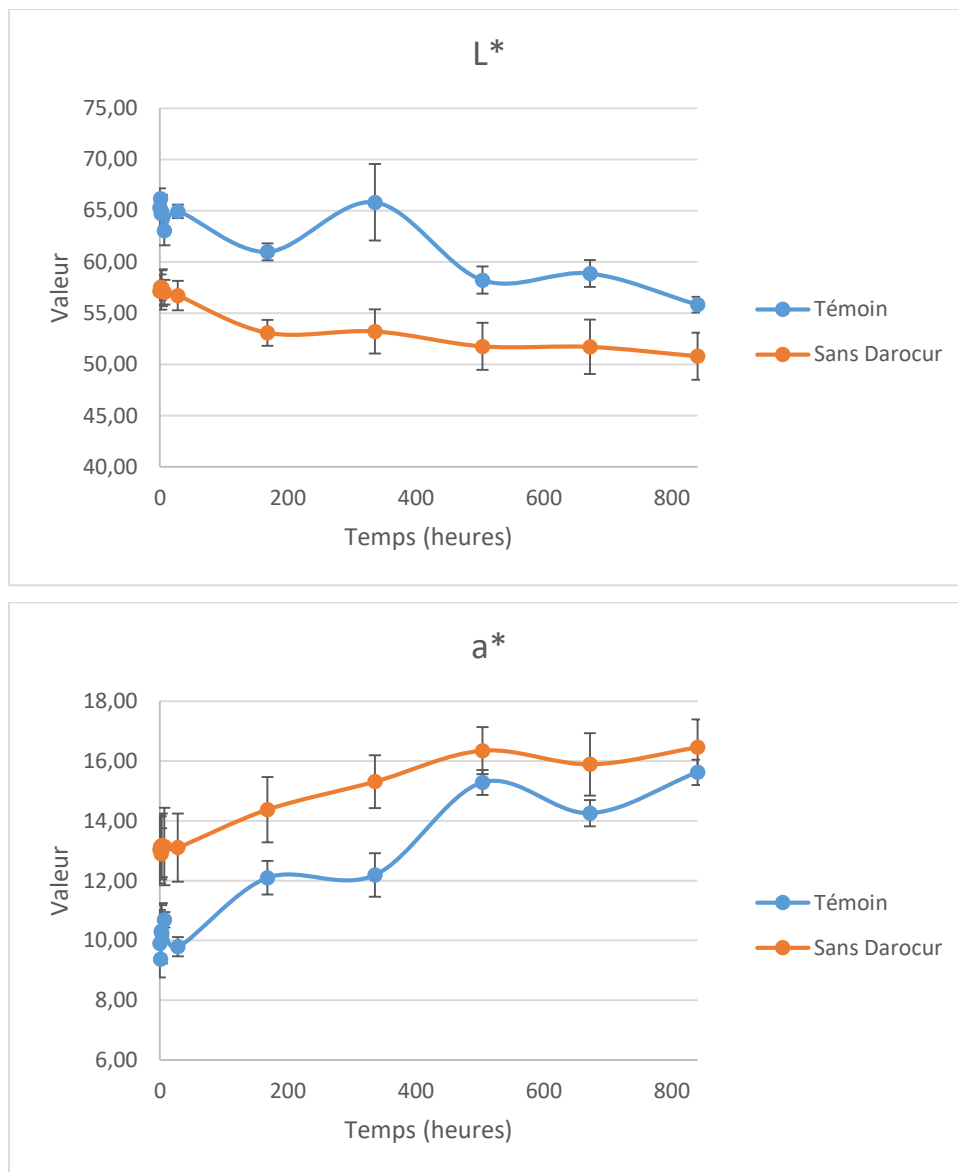


Figure 124 : Evolution de la couleur observée en 24h sur les films de vernis témoin et sans Darocur appliqués sur du chêne

Ces mesures permettent d'observer les évolutions de couleur durant les premières 24h de test avec un assombrissement sensible (diminution du L^*) et une tendance à l'intensification du rouge. L'évolution de la couleur sur cinq semaines est présentée en Figure 125.



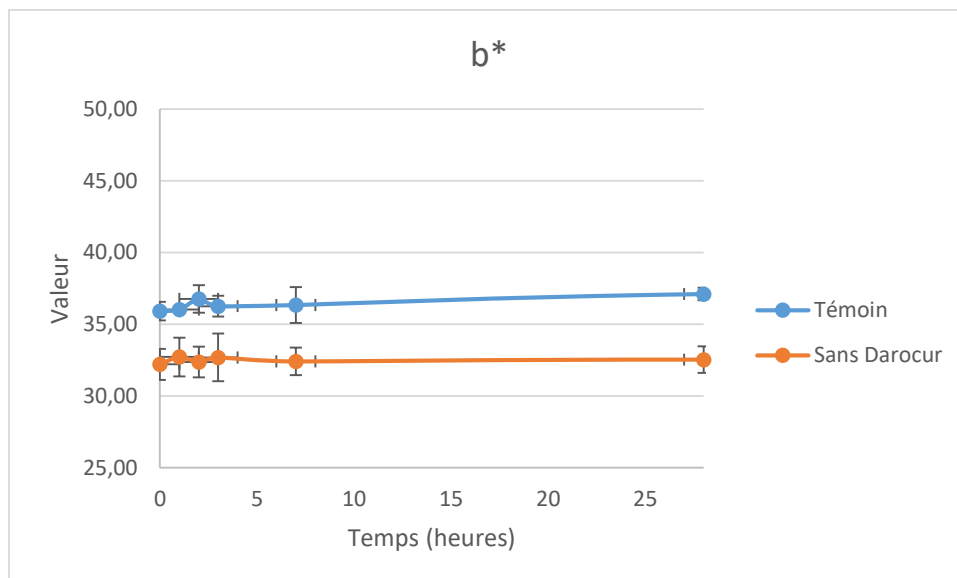


Figure 125 : Evolution de la couleur observée en cinq semaines sur les films de vernis témoin et sans Darocur appliqués sur du chêne

Les films présentent un assombrissement, un rougissement ainsi qu'un léger jaunissement.

Une augmentation des valeurs $L^*a^*b^*$, suivie d'une nouvelle perte est observée sur les deux vernis. Pour la valeur L^* , ceci est remarqué à 2 et 4 semaines, tout comme le b^* . Cette variation est plus prononcée pour le témoin. Pour la valeur a^* ceci est remarqué à 1 et 3 semaines, là aussi plus prononcée pour le témoin. Ceci n'est pas dû à un retour aux valeurs initiales de la couleur, mais à l'évolution globale de la couleur. Les variations liées au vieillissement artificiel semblent globalement similaires pour les deux vernis. Les différences entre les valeurs initiales et finales des couleurs des films sont présentées dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Variation de la couleur en pourcentage des films de vernis témoin et sans Darocur appliqués sur du chêne

| Vernis | L^* | a^* | b^* |
|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| Témoin | $-14,52 \pm 1,78 \%$ | $+57,92 \pm 7,06 \%$ | $+9,68 \pm 2,07 \%$ |
| Sans Darocur | $-11,11 \pm 2,46 \%$ | $+26,20 \pm 6,49 \%$ | $+0,99 \pm 6,48 \%$ |

Les pourcentages de variations indiquent que le vernis formulé avec tous les additifs sans photoinitiateur semble moins sensible aux UV que le témoin, ses évolutions de la couleur au cours du vieillissement artificiel sont moins prononcées.

V - 2 - Application sur l'acajou

Seuls le témoin et le vernis avec Darocur 1173® ont été appliqués sur l'acajou. Trois mesures ont pu être réalisées pour le témoin, une pour le vernis avec Darocur 1173®. L'évolution de la couleur observée le premier jour de test est présentée en Figure 126.

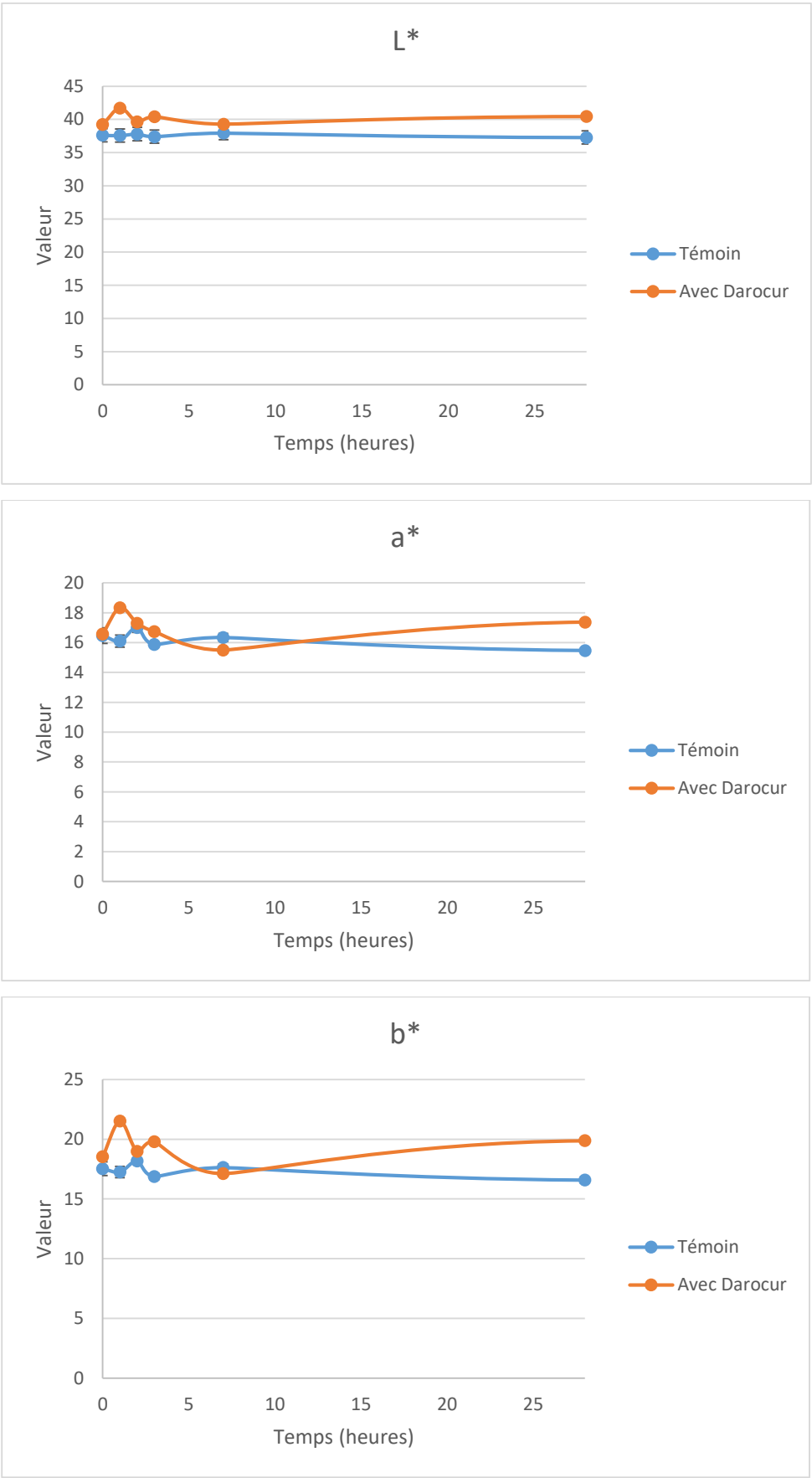
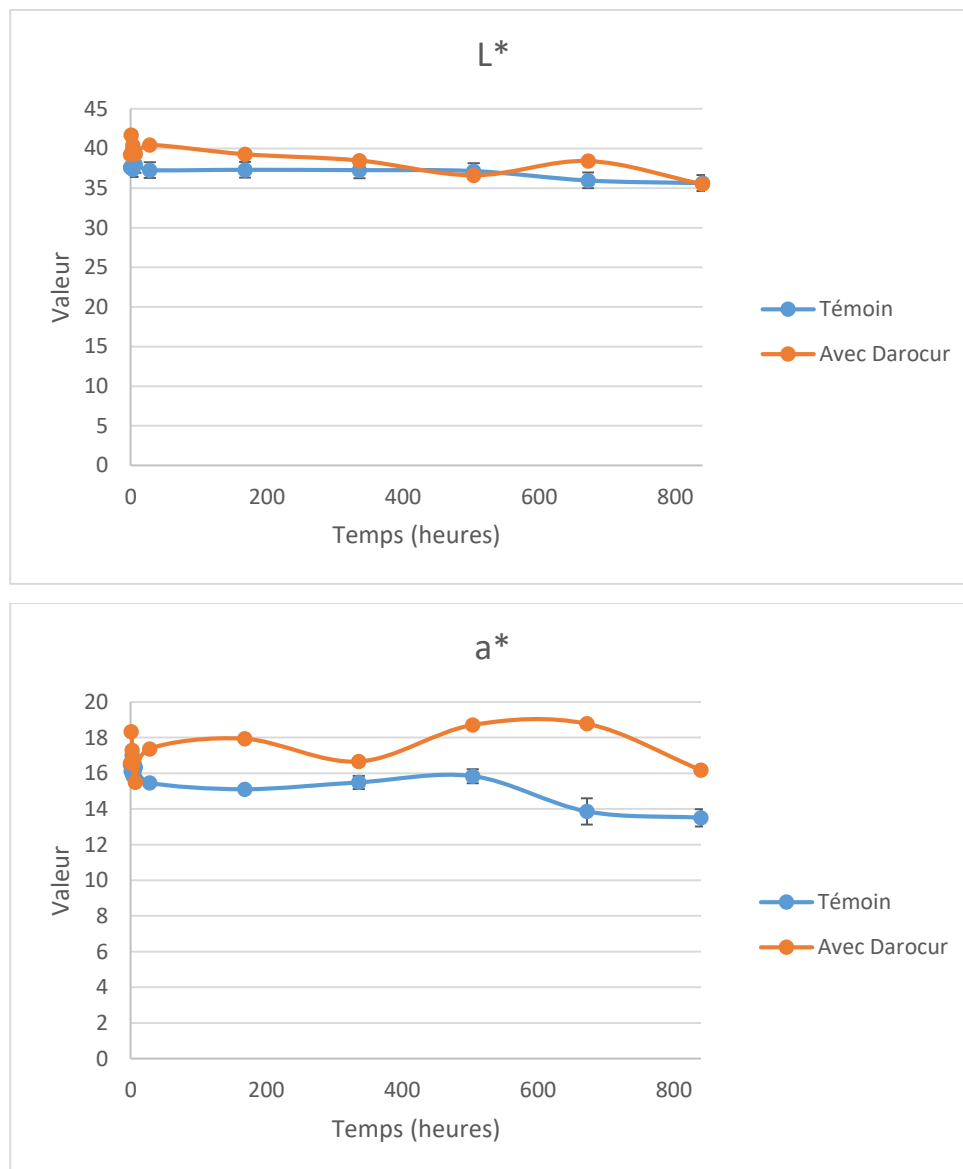


Figure 126 : Evolution de la couleur observée en une journée sur les films de vernis témoin et avec Darocur appliqués sur de l'acajou

Les variations de couleur observées le premier jour d'exposition sont très faibles. Au bout de 7h, une légère variation de la couleur est observée pour les trois valeurs numériques. Celle-ci est de même intensité pour les deux vernis.

Les variations observées au début du cycle sont dues à une mesure directement après exposition aux UV, alors que les autres mesures sont réalisées après un cycle de nuit, laissant alors le temps au changement dû aux UV de s'estomper, phénomène déjà observé par des étudiants en projet tuteuré (Crochet and Martin, 2018).

L'évolution de la couleur sur cinq semaines est présentée en Figure 127.



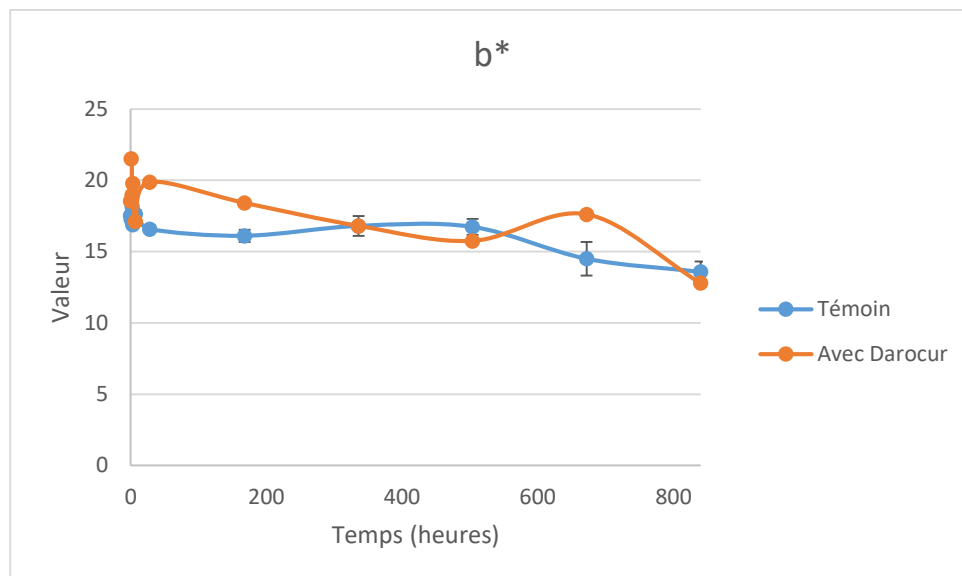


Figure 127 : Evolution de la couleur observée en cinq semaines sur les films de vernis témoin et avec Darocur appliqués sur de l'acajou

Les films présentent un assombrissement, et une perte de rouge et de jaune.

Une augmentation des valeurs L*a*b* suivie d'une nouvelle perte est observée sur les deux vernis. Pour le vernis témoin, des légères variations sont observées en a* et b* au bout de 3 semaines. Pour le vernis avec Darocur une variation plus importante est observée sur les trois valeurs numériques au bout de 4 semaines. Le vernis contenant le photoinitiateur est plus sensible à ces variations que le témoin.

Les pertes liées au vieillissement artificiel semblent globalement similaires pour les deux vernis. Les différences entre les valeurs initiales et finales de la couleur des films sont présentées dans le Tableau 40.

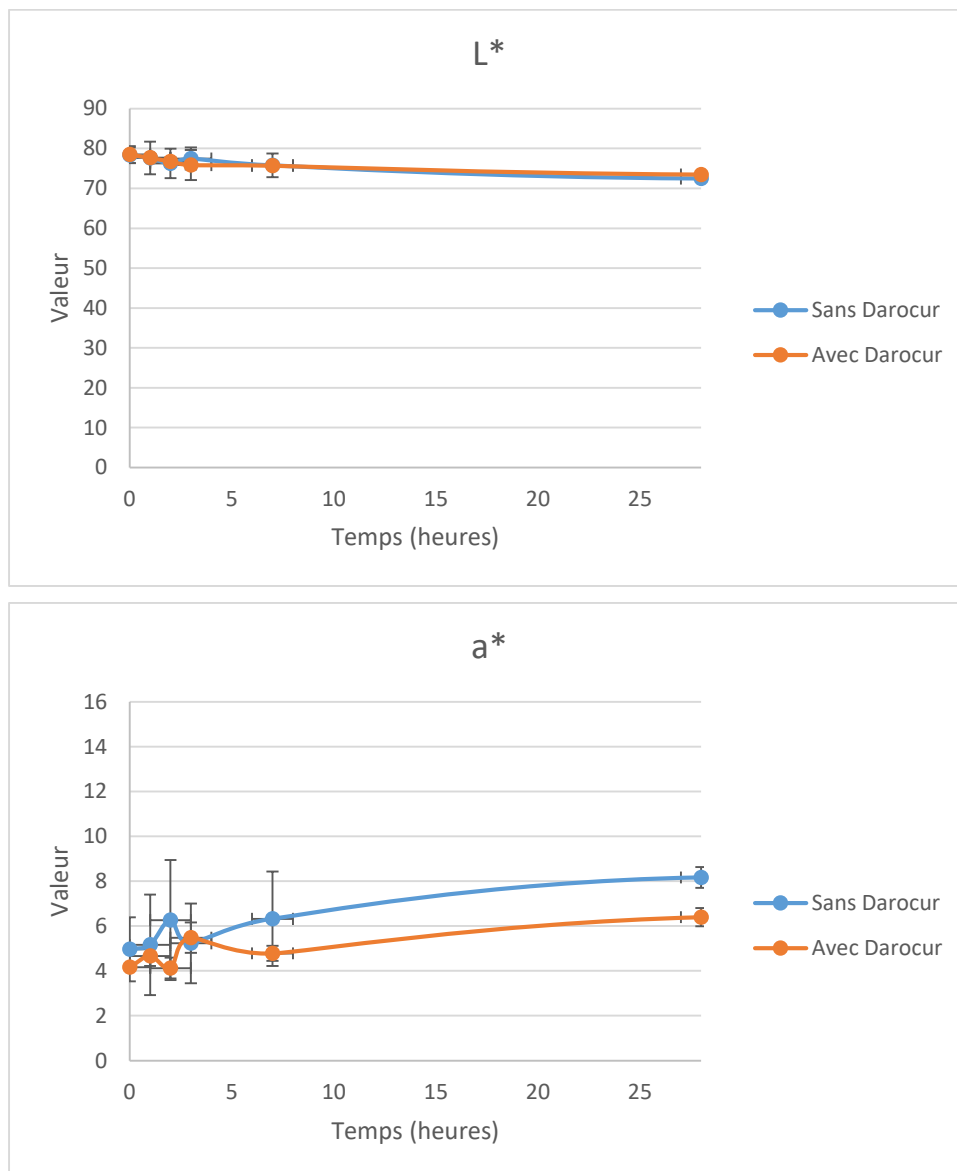
Tableau 40 : Variations de couleur en pourcentage des films de vernis témoin et avec Darocur appliqués sur de l'acajou

| Vernis | L* | a* | b* |
|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Témoin | -5,25 ± 0,63 % | -18,01 ± 3,06 % | -22,54 ± 3,75 % |
| Avec Darocur | -9,50 % | -2,35 % | -31,02 % |

La perte de couleur due aux UV est plus importante pour le vernis avec photoinitiateur pour les valeurs L* et b*, et plus importante pour le témoin pour la valeur a*. Cependant le manque de valeur pour le vernis avec photoinitiateur ne permet pas de conclure sur celles-ci. Néanmoins, nous pouvons émettre l'hypothèse que le Darocur 1173® étant sensible aux UV, il peut rendre le film de vernis plus réactif aux UV.

V - 3 - Application sur le peuplier

Seuls les vernis avec et sans Darocur 1173[®] ont été appliqués sur le peuplier. Deux mesures ont pu être réalisées pour chaque vernis. L'évolution de la couleur observée le premier jour de test est présentée en Figure 128.



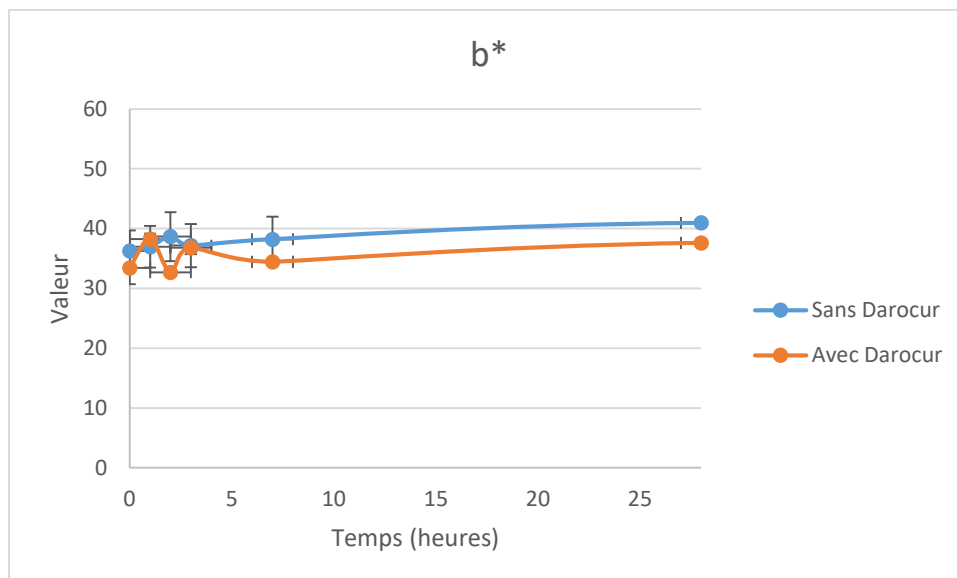
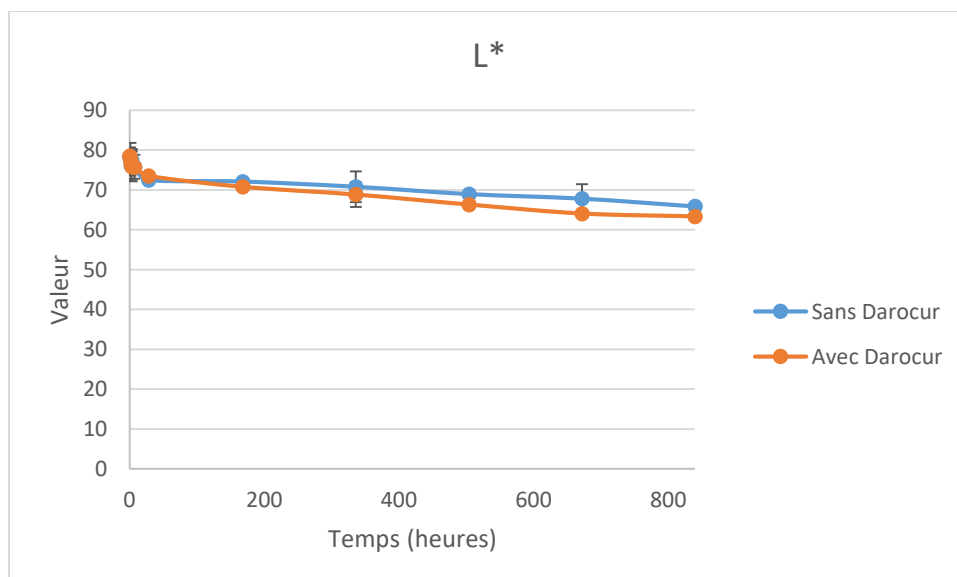


Figure 128 : Evolution de la couleur observée en une journée sur les films de vernis sans et avec Darocur appliqués sur du peuplier

La première journée d'exposition montre déjà un léger assombrissement, un rougissement et un léger jaunissement. Les variations observées au début du cycle sont dues à une mesure directement après exposition aux UV, alors que les autres mesures sont réalisées après un cycle de nuit, laissant alors le temps au changement dû aux UV de s'estomper.

Les variations de couleur sur cinq semaines sont présentées en Figure 129.



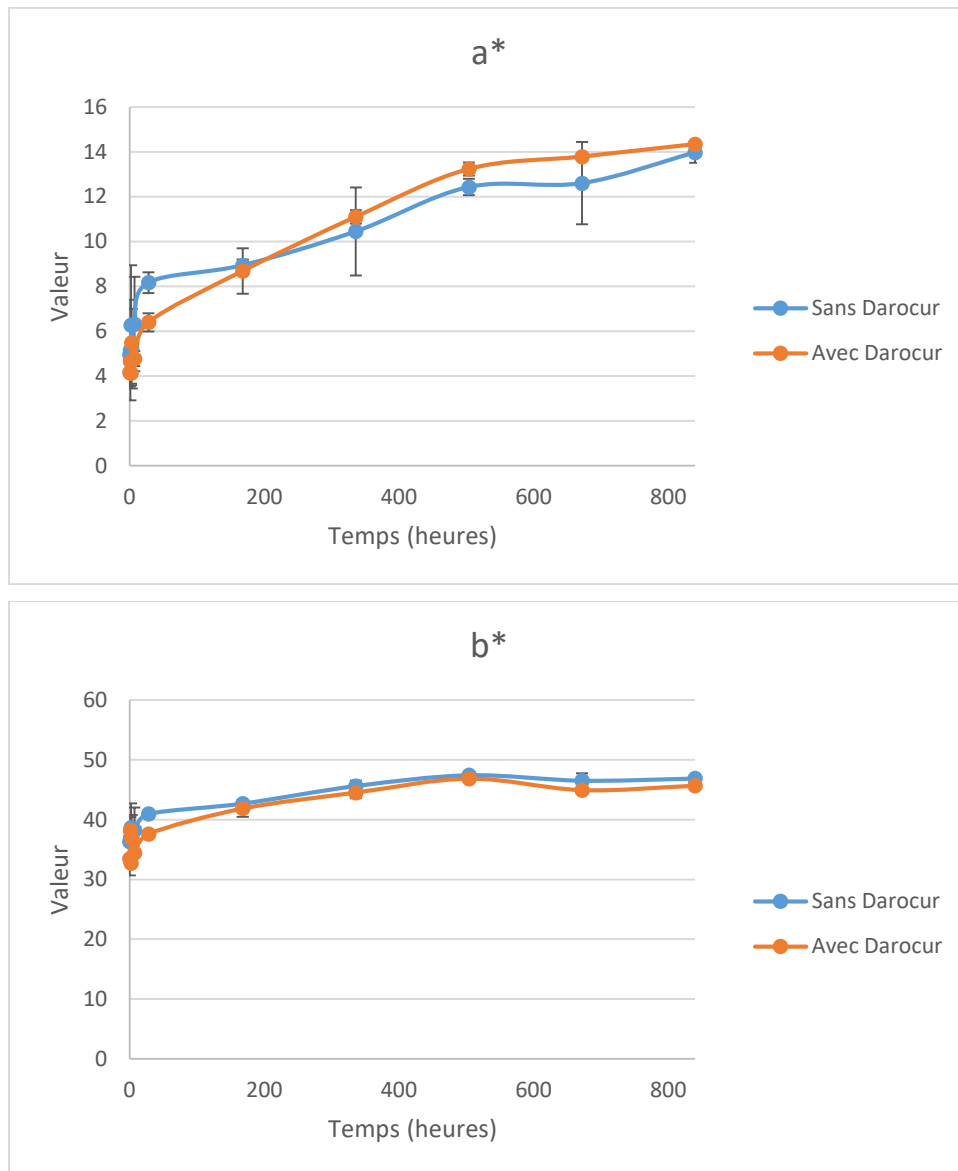


Figure 129 : Evolution de la couleur observée en cinq semaines sur les films de vernis sans et avec Darocur appliqués sur du peuplier

Les films présentent un assombrissement, un rougissement et un jaunissement.

Une augmentation des valeurs L*a*b* suivie d'une nouvelle perte est observée sur les deux vernis à 3 semaines d'exposition. Les variations sont d'intensités similaires.

Les variations liées au vieillissement artificiel semblent globalement similaires pour les deux vernis. La différence entre la valeur initiale et finale de la couleur des films est présentée dans le Tableau 41.

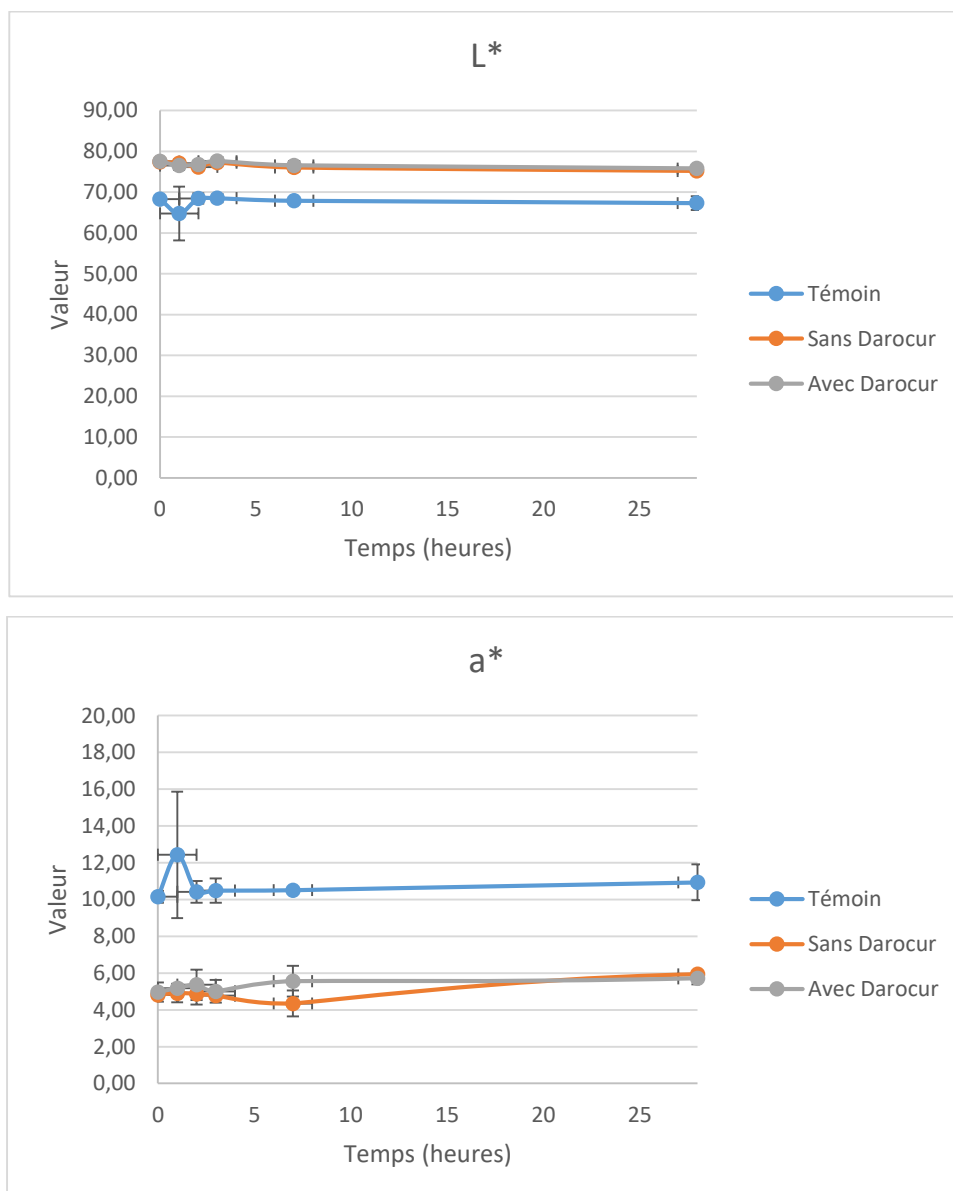
Tableau 41 : Variations de couleur en pourcentage des films de vernis sans et avec Darocur appliqués sur du peuplier

| Vernis | L* | a* | b* |
|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| Sans Darocur | -15,93 ± 1,49 % | +181,65 ± 17,49 % | +29,22 ± 5,41 % |
| Avec Darocur | -19,31 ± 1,60 % | +244,71 ± 2,24 % | +36,51 ± 4,87 % |

Le vernis avec Darocur est plus sensible aux UV que le vernis qui n'en contient pas. Ceci est sûrement dû à la photosensibilité du Darocur, ce qui confirme l'hypothèse émise précédemment. Les variations sont beaucoup plus importantes que pour les autres essences, ce qui peut être dû à la sensibilité du bois lui-même aux UV.

V - 4 - Application sur l'épicéa

Tous les vernis ont été appliqués sur l'épicéa. Deux mesures ont pu être réalisées pour le témoin et le vernis sans Darocur, six mesures pour le vernis avec Darocur. Les variations de couleur observées le premier jour de test sont présentées en Figure 130.



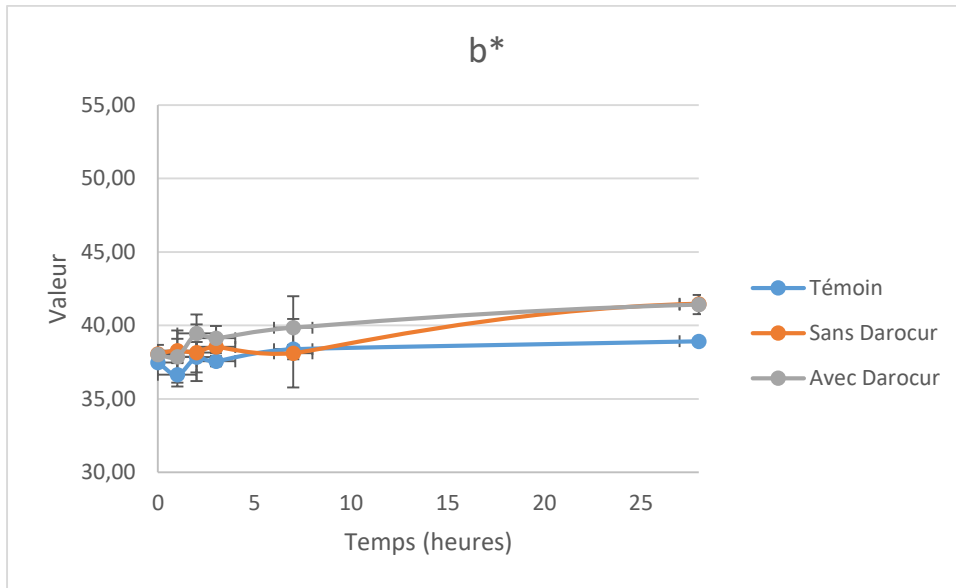
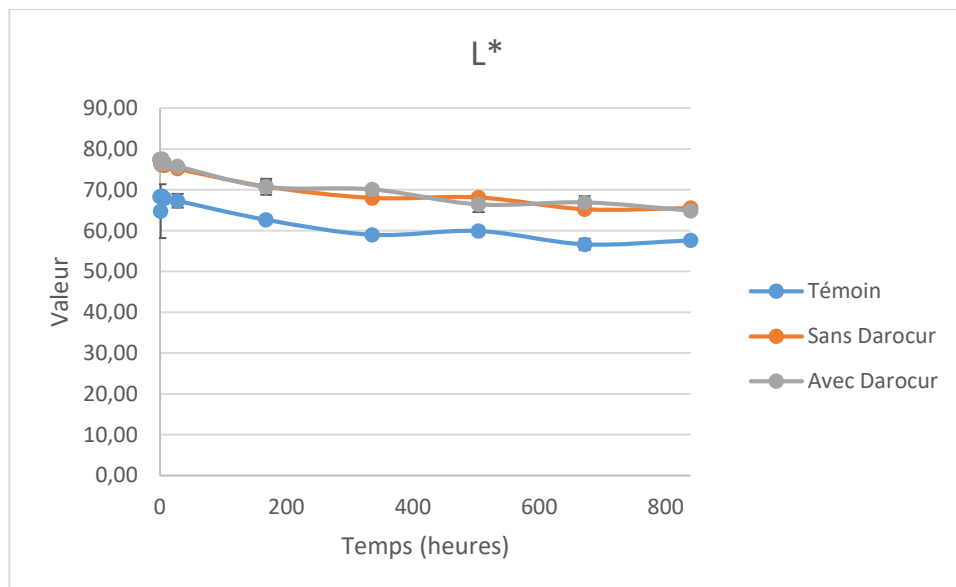


Figure 130 : Evolution de la couleur (L^* , a^* et b^*) observée en une journée sur les films de vernis appliqués sur de l'épicéa

Les variations observées sur une journée sont assez faibles. La première journée d'exposition montre déjà un léger assombrissement, un rougissement et un léger jaunissement. Les variations observées au début du cycle sont dues à une mesure directement en sortie d'UV.

Les variations de couleur sur cinq semaines sont présentées en Figure 131.



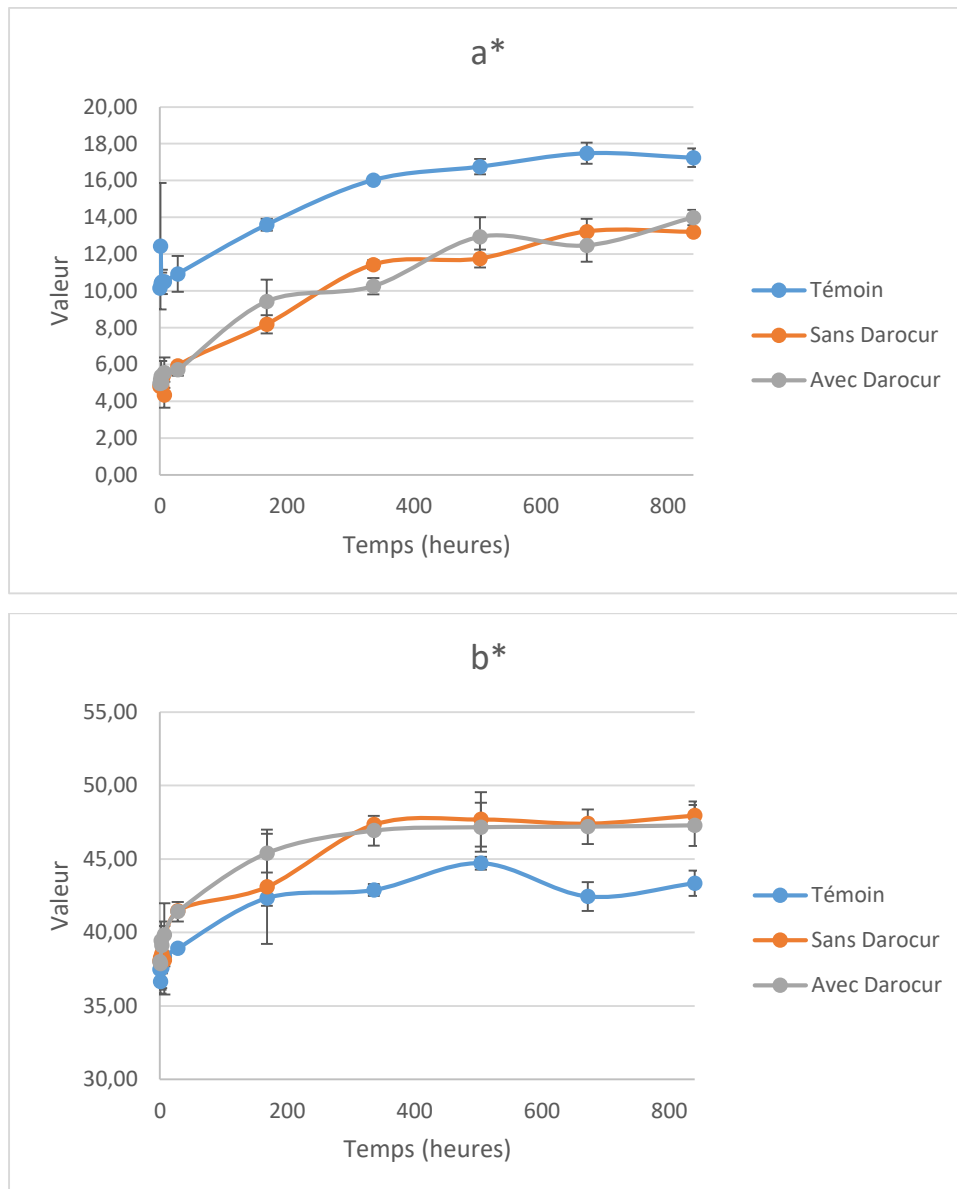


Figure 131 : Evolution de la couleur observée en cinq semaines sur les films de vernis appliqués sur de l'épicéa

Les films présentent un assombrissement, un rougissement et un jaunissement.

Le vernis témoin subit une diminution des valeurs de L^* et une augmentation des valeurs de a^* et de b^* avec un changement sensible d'évolution à 3 semaines d'exposition. Le vernis sans photoinitiateur subit également une variation de L^* à 3 semaines, et une légère oscillation des valeurs a^* et b^* . Le vernis avec photoinitiateur subit une légère augmentation du L^* (aux alentours de 500 heures d'exposition) suivit d'une diminution à 4 semaines, ainsi qu'une légère oscillation de a^* et b^* .

Les vernis avec additifs semblent plus sensibles que le témoin à ces variations, ce qui diffère des résultats obtenus sur le chêne, montrant encore une fois la sensibilité de l'essence seule aux UV.

Les variations liées au vieillissement artificiel semblent globalement similaires pour les deux vernis. La différence entre la valeur initiale et finale de la couleur des films est présentée dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Variations de couleur en pourcentage des films de vernis appliqués sur de l'épicéa

| Vernis | L* | a* | b* |
|---------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Témoin | -15,69 ± 0,89 % | +69,85 ± 4,21 % | +15,61 ± 1,61 |
| Sans Darocur | -15,32 ± 0,66 % | +174,25 ± 3,10 % | +25,98 ± 1,77 % |
| Avec Darocur | -16,29 ± 0,58 % | +181,46 ± 5,48 % | +24,41 ± 1,66 % |

Les vernis contenant des additifs sont plus sensibles que le témoin aux UV. Ils sont également assez similaires entre eux. Ceci diffère des résultats obtenus sur le chêne, où le vernis avec additifs sans Darocur était moins sensible que le témoin. Ceci confirme la différence de sensibilité aux UV entre les essences.

V - 5 - Conclusion

Les tests de vieillissement accéléré au QUV permettent de conclure que les vernis huile de lin colophane se modifient sensiblement aux UV. Dans tous les tests, le vernis contenant du Darocur est plus sensible, probablement à cause des propriétés photolytique de ce dernier. Les vernis avec additifs sans Darocur sont en revanche moins sensibles que le témoin lorsqu'ils sont appliqués sur du chêne, et plus sensibles que le témoin lorsqu'ils sont appliqués sur de l'épicéa. Cette étude montre indirectement la différence de sensibilité des essences de bois aux UV et les différences de réactions que l'on pourra observer en fonction du support.

VI ~ Viscosité

La viscosité du vernis témoin, contenant 0,2 % de terre d'ombre, et du vernis avec les additifs, contenant 0,2 % de terre d'ombre, ■■■ d'additif minéral 2, ■■■ d'additif minéral 3 et ■■■ d'additif minéral 1 a été mesurée en cP tous les 5 °C au refroidissement entre 150 °C et 30 °C. Les résultats sont donnés en Figure 132.

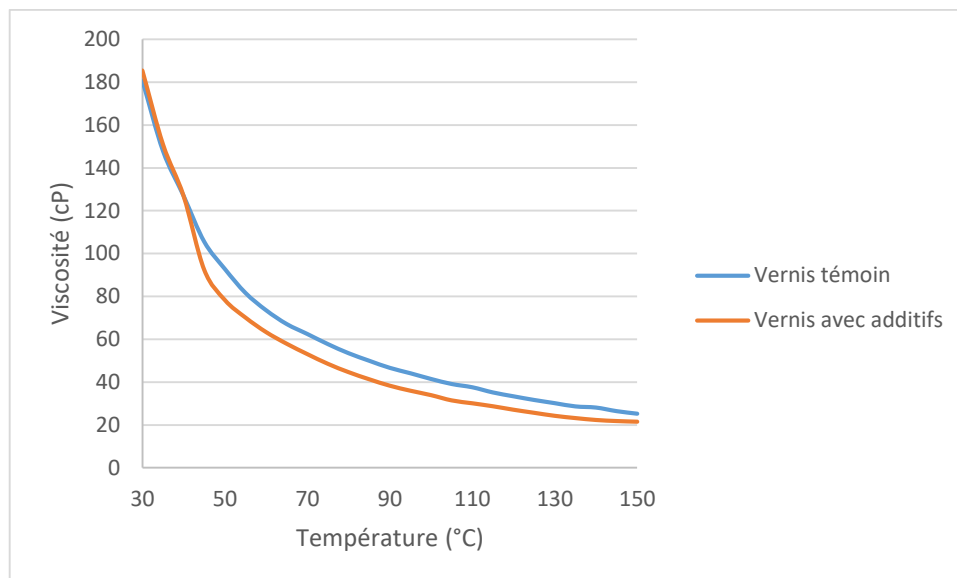


Figure 132 : Viscosité du vernis témoin et du vernis avec additifs entre 150 °C et 30 °C

Les deux vernis semblent avoir un comportement similaire, avec une baisse de la viscosité légèrement plus rapide pour le vernis avec additifs. Néanmoins la viscosité d'application à 30 °C est similaire : 180,8 cP pour le témoin et 185,4 cP pour le vernis avec additifs. La conversion en coupe Afnor 4 donne 58 secondes pour le témoin et 59 secondes pour le vernis avec additifs. D'après Laout, (2009), ils peuvent être appliqués par pulvérisation pneumatique sous pression (viscosité requise entre 30 et 70 s) et par pulvérisation Airmix (entre 40 et 80 s requise). Ils peuvent également être appliqués au rouleau et en rideau, ces procédés couvrant des gammes de viscosité extrêmement large (McKeen, 2016).

VII - Évaluation du coût du vernis

L'évaluation du coût d'un kilo de vernis a été réalisée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Estimation de prix au kilogramme du vernis contenant tous les additifs

| Produits | Prix moyen/kg (€) | % réel en solution | Prix vernis (€) |
|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| Huile de lin | 5,1 | ■ | ■ |
| Colophane | 10 | ■ | ■ |
| Terre d'ombre | 13,5 | ■ | ■ |
| Additif minéral 3 | 27,37 | ■ | ■ |
| Additif minéral 2 | 36,49 | ■ | ■ |
| Additif minéral 1 | 17,33 | ■ | ■ |
| Darocur 1173 | 18,25 | ■ | ■ |
| Total | | | 6,64 |

Le prix d'un kilogramme de vernis est d'environ 7 €. La lampe utilisée a une puissance de 250 W, le prix actuel du kW/h est de 0,15 €, 1 heure d'utilisation nécessaire à la réticulation de 0,03 m² du vernis revient donc à 0,04 €. Le grammage du vernis est d'environ 270g/m², soit 1,79 € de vernis et 1,32

€ d'électricité. Ces chiffres ont été obtenus pour de petites quantités. Ils pourront varier à la baisse de façon importante en fonction des quantités d'achat.

VIII - Conclusion

L'étude des additifs dans le vernis à base d'huile de lin et de colophane a permis d'évaluer l'effet de ceux-ci sur le vernis. Les additifs ont été choisis au travers des études bibliographiques et de la performance identifiée de chaque additif. Leurs concentrations optimales ont été testées en fonction des données expérimentales de la littérature et des études complémentaires menées durant la thèse.

L'échantillonnage aurait également pu être plus important. Nous avons été limités par la taille de l'insoleuse couplée au temps de réticulation des vernis ce qui ne permettait pas de faire beaucoup d'échantillons à la fois. Cependant les mêmes tendances ont été observées pour les vernis avec additifs.

Pour les siccatifs, le manganèse ne semblait pas être adapté, celui-ci présentant des ridules sur le film probablement due à une réticulation un peu trop rapide générant un film pas assez dense pour inhiber la diffusion d'air sous la surface (Mallégo et al., 2000; Stenberg et al., 2005). Les propriétés mécaniques du vernis formulé avec le manganèse sont médiocres. La terre d'ombre en revanche, à une concentration de 0,2 %, permet d'obtenir un film sec avec une excellente adhérence. La résistance à l'acétone est légèrement diminuée en présence de terre d'ombre. Celle-ci est déjà utilisée comme siccatif par les luthiers (Gilles, 2019). De plus elle est naturelle, et permet de renforcer le caractère environnemental de ce vernis.

L'étude du vernis contenant les additifs minéraux, réticulés avec différentes lampes, confirme plusieurs propriétés de ces derniers. La brillance augmente avec la présence d'additif minéral 3 et la perte de brillance est influencée par l'additif minéral 1. L'additif minéral 2 ne semble pas avoir d'influence sur la brillance [REDACTED], il agit cependant sur l'amélioration de la transparence et de la dureté. Les additifs permettent également d'obtenir un film moins jaune. L'ajout d'additifs permet d'avoir un film de vernis homogène et couvrant avec seulement deux couches. De plus il permet une meilleure adhérence au film. Néanmoins la résistance à l'acétone ne semble pas être améliorée. La résistance à une solution de soude est en revanche améliorée en présence d'additifs.

La dernière lampe utilisée, [REDACTED], permet une réticulation seize fois plus rapide que les premières, néanmoins, elle génère de la poussière. Une amélioration du procédé a donc été réalisée. Nous avons [REDACTED]
[REDACTED] La [REDACTED] d'exposition [REDACTED] a également été étudiée. Les films dont les vernis ont été préalablement traités [REDACTED] présentent une brillance plus importante, probablement due à une surface plus lisse des vernis. Ceci est confirmé par l'observation à la loupe binoculaire, qui montre des films avec des grains plus petits et moins nombreux avec l'augmentation du [REDACTED]. L'utilisation de photoinitiateur de type I, le

Darocur 1173[®], améliore le temps de réticulation pour la dernière lampe testée, qui passe de 1h30 à 1h, sans altérer les propriétés du vernis. Cependant la durée de la photopolymérisation des vernis huile de lin colophane reste éloignée des vernis avec des résines pétro sourcées (par exemple acrylique et polyester) dont les durées de traitement aux UV peuvent durer moins d'une minute.

Les tests réalisés sur le vieillissement accéléré au QUV permettent difficilement de conclure sur la sensibilité des additifs aux UV. Dans tous les tests, le vernis contenant du Darocur 1173[®] est plus sensible, probablement à cause des propriétés photolcatalytique de ce dernier. Les vernis avec additifs sans Darocur 1173[®] sont en revanche moins sensibles que le témoin lorsqu'ils sont appliqués sur du chêne, et plus sensible que le témoin lorsqu'ils sont appliqués sur de l'épicéa. Cette étude montre la différence de sensibilité aux UV des vernis en fonction des essences sur lesquelles ils sont appliqués.

Les viscosités d'application à 30 °C des vernis sont similaires : 180,8 cP pour le témoin et 185,4 cP pour le vernis avec additifs. La conversion en coupe Afnor 4 donne 58 secondes pour le témoin et 59 secondes pour le vernis avec additifs. D'après (Laout, 2009), ils peuvent être appliqués par pulvérisation pneumatique sous pression (viscosité requise entre 30 et 70 s) et par pulvérisation Airmix (entre 40 et 80 s requise). Ils peuvent également être appliqués au rouleau et en rideau, ces procédés couvrant des gammes de viscosité extrêmement large (McKeen, 2016).

Ces travaux menés sur les vernis huile de lin – colophane nous auront permis de développer de nouvelles formulations qui présentent de multiples intérêts et serviront de base aux travaux de transfert de technologie. Cette étude est confidentielle car elle fait l'objet d'un dépôt de savoir-faire sur les vernis biosourcés à base de colophane et d'huile de lin.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse a permis l'obtention d'informations esthétiques, mécaniques et chimiques sur les vernis à base d'huile de lin, de colophane et d'additifs, ainsi que sur l'huile de lin et la colophane lorsqu'elles sont traitées thermiquement.

I - Influence du traitement thermique de l'huile de lin

Grâce à l'analyse du traitement thermique de l'huile de lin, nous avons observé que le traitement thermique inférieur à 200 °C de l'huile de lin n'avait pas d'influence sur la température d'amorçage de la polymérisation, ni sur le procédé de décomposition de l'huile, malgré une efficacité connue du traitement sur la cinétique de polymérisation (Karak, 2012; Zovi, 2009). Concernant la composition chimique, nous avons montré que le traitement thermique a une influence sur la proportion de triglycérides. À des températures modérées (inférieures à 200 °C) et en présence d'air, il provoque l'addition de radicaux et/ou la réaction d'hydroperoxydes sur les doubles liaisons, diminuant ainsi la proportion des triglycérides contenant des acides gras insaturés. Par contre, à 400 °C sous azote, la standolisation, la composition chimique change de façon importante : il n'y a plus de triglycérides visibles en LC-MS. Ce traitement particulier a aussi un effet sur la dégradation oxydative de l'huile : l'amorçage comprend une plage de température plus réduite, et la dégradation et la décomposition surviennent à des températures plus basses que l'huile crue et les huiles traitées à moins de 200 °C en présence d'oxygène.

Concernant les films de vernis, peu de différences ont été notées entre les formulations contenant des huiles traitées à basse température. Tous ces films adhèrent remarquablement bien au substrat et résistent moyennement à l'acétone. Leurs couleurs et leurs brillances sont similaires. La standolisation en revanche conduit à une grande viscosité de l'huile, qui, lorsqu'elle est utilisée en mélange, entraîne des films de vernis plus clairs, plus verts et plus brillants. La brillance des films de vernis contenant des standolies est une caractéristique connue des artisans, que nous avons pu confirmer dans notre travail.

Cette étude pourrait être complétée sur plusieurs axes :

- L'étude de la cinétique de polymérisation de l'huile afin de mieux comprendre les mécanismes chimiques qui interviennent durant le durcissement du film;
- L'optimisation de la séparation par HPLC des différentes molécules présentes dans l'huile.
- L'augmentation de l'échantillonnage de vernis, de façon à finaliser la validation des résultats obtenus ;
- La poursuite de l'étude de l'influence du traitement thermique sur le vieillissement des films de vernis, qui serait potentiellement influencé par ces traitements (Bonaduce et al., 2012; Carlesi et al., 2018; Scalarone et al., 2002).

II - Influence du traitement thermique de la colophane

Cette étude aura permis de montrer l'effet du traitement thermique de la colophane sur sa composition, ainsi que son intérêt dans la formulation de vernis.

Le traitement à la chaleur induit un changement des propriétés thermiques : une augmentation du point de ramollissement et de la température de transition vitreuse a été observée avec la chaleur. Ce traitement induit aussi un changement de composition chimique : le taux de térébenthine diminue avec l'augmentation de la chaleur. Cela provoque également l'apparition de formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane. La vitesse de dissolution de la colophane dans l'huile de lin est également influencée. Elle diminue avec la température. Ceci peut être dû à un point de ramollissement plus élevé qui peut être influencé par la proportion d'acide abiétique, et/ou à la plus forte proportion des formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane.

L'étude de l'influence du taux résiduel de térébenthine sur la solubilité de la colophane dans l'huile de lin a montré que plus ce taux était important, moins la colophane était soluble dans l'huile de lin à basse température. Cependant, cette différence de solubilité pourrait également provenir de la présence de formes déshydrogénées et oxydées des acides à base abiétane, comme observé pour des colophanes possédant le même taux de térébenthine résiduel.

Les propriétés des vernis sont également influencées par le traitement thermique de la colophane. Le film de vernis est moins brillant lorsqu'il est formulé avec de la colophane traitée à la chaleur. Ces propriétés sont intéressantes pour envisager la mise au point de gammes de vernis qui pourraient, en fonction de leur variation de brillance, s'adapter à la demande du marché. La résistance aux solvants semble diminuer avec le traitement thermique, probablement en raison de l'augmentation de la proportion de composés déshydrogénés et oxydés, potentiellement sensibles au solvant.

Grâce à l'ACP, l'impact du traitement thermique, par la modification de la composition chimique, sur les propriétés thermiques et sur les caractéristiques des vernis est confirmé.

Cette étude pourrait être complétée en comparant les spectres et les chromatogrammes HPLC des acides palustrique, abiétique et néoabiétique purs aux spectres de l'acide lévopimarique pur chauffé à différentes températures afin d'observer les voies d'isomérisation et d'oxydation.

L'influence de la provenance géographique pourrait également être étudiée en distillant les résines avec le même procédé.

Cette étude pourrait également être complétée par une analyse HPLC des colophanes avec des taux de térébenthine différents afin de vérifier précisément les proportions en acides résiniques, et donc leur réelle influence sur la solubilité de la colophane dans l'huile de lin.

III - Amélioration des vernis et du procédé de réticulation

L'étude des additifs dans le vernis à base d'huile de lin et de colophane a permis d'améliorer les performances du vernis.

Pour les siccatifs, le manganèse pur ne semblait pas être adapté, celui-ci occasionnant des ridules sur le film. La terre d'ombre en revanche, à une concentration de 0,2 %, conduit à un film sec et une adhérence excellente. À l'inverse, la résistance à l'acétone est légèrement altérée en présence de terre d'ombre. Celle-ci est déjà utilisée comme siccatif par les luthiers (Gilles, 2019). D'autre part, son caractère naturel, renforce l'aspect environnemental de ce vernis.

L'étude des vernis contenant des additifs minéraux, réticulés avec différentes lampes, confirme plusieurs propriétés de ces derniers. Les travaux ont pu montrer une augmentation de la brillance due à la présence d'additif minéral 3 et une diminution de la brillance induite par l'additif minéral 1. L'additif minéral 2 conduit à une amélioration de la transparence et de la dureté. Les additifs permettent d'obtenir un film moins jaune, plus homogène et couvrant avec seulement deux couches. De plus il permet une meilleure adhérence du film et une meilleure résistance à une solution de soude.

L'introduction de photoinitiateur de type I, le Darocur 1173[®], améliore le temps de réticulation via l'utilisation de l'insoleuse V2 [REDACTED], qui passe de 1h30 à 1h, sans altérer les propriétés du vernis. Si cette durée de réticulation a été considérablement réduite par rapport aux résultats initiaux, des travaux restent à poursuivre pour diminuer davantage cette durée.

La dernière insoleuse utilisée (V2), contenant une lampe [REDACTED], permet une réticulation seize fois plus rapide que les premières versions. Néanmoins, elle génère l'apparition de grains sur le film, malgré une amélioration du procédé via [REDACTED]. Finalement, [REDACTED] a permis l'obtention de films avec des grains plus petits et moins nombreux.

Les essais de vieillissement accéléré au QUV permettent difficilement de conclure sur la sensibilité des vernis aux UV selon les additifs, les résultats variant d'une essence à l'autre. Cette étude montre donc indirectement la différence de sensibilité des essences aux UV.

Les viscosités d'application à 30 °C des vernis sont similaires : 58 secondes pour le témoin et 59 secondes pour le vernis avec additifs par coupe Afnor 4. D'après Laout (2009), ils peuvent être appliqués par pulvérisation pneumatique sous pression et par pulvérisation Airmix. Ils peuvent également être appliqués au rouleau et en rideau, ces procédés couvrant des gammes de viscosité extrêmement large (McKeen, 2016).

Pour conclure, toute cette étude sur les additifs et l'amélioration du procédé de réticulation de vernis huile de lin –colophane nous a permis d'obtenir une formulation fonctionnelle qui pourrait faire

l'objet d'un développement industriel. Ce travail nous aura permis de déposer un « savoir-faire » sur la formulation originale à base de colophane et d'huile de lin que nous avons pu développer durant la thèse.

BIBLIOGRAPHIE

Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F., Ahmad, S., 2014. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry* 7, 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>

Amiralian, N., Annamalai, P.K., Fitzgerald, C., Memmott, P., Martin, D.J., 2014. Optimisation of resin extraction from an Australian arid grass ‘*Triodia pungens*’ and its preliminary evaluation as an anti-termite timber coating. *Industrial Crops and Products* 59, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.045>

Arango-Velez, A., Chakraborty, S., Blascyk, K., T.Phan, M., Barsky, J., El Kayal, W., 2018. Forests | Free Full-Text | Anatomical and Chemical Responses of Eastern White Pine (*Pinus strobus* L.) to Blue-Stain (*Ophiostoma minus*) Inoculation. *Forest* 9, 690.

Aro, T., Fatehi, P., 2017. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology* 175, 469–480. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.027>

Arrieta, M.P., Samper, M.D., Jiménez-López, M., Aldas, M., López, J., 2017. Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. *Industrial Crops and Products* 99, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.009>

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.

Azémard, C., Vieillescazes, C., Ménager, M., 2014. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal* 112, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.09.020>

Baldwin, D., Loeblich, V., Lawrence, R., 1958. Acidic Composition of Oleoresins and Rosins. *Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Series* 3, 342–346. <https://doi.org/10.1021/i460004a036>

Barabde, U.V., Fulzele, S.V., Satturwar, P.M., Dorle, A.K., Joshi, S.B., 2005. Film coating and biodegradation studies of new rosin derivative. *Reactive and Functional Polymers* 62, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.12.001>

Baradat, Ph., BERNARD-DAGAN, C., FILLON, C., MARPEAU, A., PAULY, G., 1972. Les terpènes du Pin maritime : aspects biologiques et génétiques. II —hérédité de la teneur en monoterpènes. *Annales des sciences forestières* 29, 307–334. <https://doi.org/10.1051/forest/19720301>

Belt, T., Keplinger, T., Hänninen, T., Rautkari, L., 2017. Cellular level distributions of Scots pine heartwood and knot heartwood extractives revealed by Raman spectroscopy imaging. *Industrial Crops and Products* 108, 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.056>

Berg, J.D.J. van den, 2002. Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints, MolArt. FOM-Institute AMOLF.

Bernard-Dagan, C., 1988. Les substances de réserve du Pin maritime: Rôle éventuel des métabolites secondaires. Bulletin de la Société Botanique de France. Actualités Botaniques 135, 25–40. <https://doi.org/10.1080/01811789.1988.10826883>

Bertrand, L., Robinet, L., Cohen, S.X., Sandt, C., Le Hô, A.-S., Soulier, B., Lattuati-Derieux, A., Echard, J.-P., 2011. Identification of the finishing technique of an early eighteenth century musical instrument using FTIR spectromicroscopy. Analytical and Bioanalytical Chemistry 399, 3025–3032. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4288-1>

Bhat, S.I., Ahmad, S., 2018. Castor oil-TiO₂ hyperbranched poly (ester amide) nanocomposite: a sustainable, green precursor-based anticorrosive nanocomposite coatings. Progress in Organic Coatings 123, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.010>

Bieleman, J.H., 2002. Progress in the development of cobalt-free drier systems. Macromolecular Symposia 187, 811–822. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200209\)187:1<811::AID-MASY811>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200209)187:1<811::AID-MASY811>3.0.CO;2-L)

Blanche, C.A., Lorio, P.L., Sommers, R.A., Hodges, J.D., Nebeker, T.E., 1992. Seasonal cambial growth and development of loblolly pine: Xylem formation, inner bark chemistry, resin ducts, and resin flow. Forest Ecology and Management 49, 151–165. [https://doi.org/10.1016/0378-1127\(92\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0378-1127(92)90167-8)

Bonaduce, I., Carlyle, L., Colombini, M.P., Duce, C., Ferrari, C., Ribechini, E., Selleri, P., Tiné, M.R., 2012. New Insights into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Qualitative and Quantitative Analytical Study. PLoS One 7. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049333>

Bulian, F., Graystone, J.A., 2009. Chapter 9 - Operational Aspects of Wood Coatings: Application and Surface Preparation, in: Wood Coatings. Elsevier, Amsterdam, pp. 259–288.

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>

Cannac, M., Barboni, T., Ferrat, L., Bighelli, A., Castola, V., Costa, J., Trecul, D., Morandini, F., Pasqualini, V., 2009. Oleoresin flow and chemical composition of Corsican pine (*Pinus nigra* subsp.

laricio) in response to prescribed burnings. *Forest Ecology and Management* 257, 1247–1254. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2008.11.017>

Carlesi, S., Picollo, M., Ricci, M., Becucci, M., 2018. The ageing of model pigment/linseed oil systems studied by means of vibrational spectroscopies and chemometrics. *Vibrational Spectroscopy* 99, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.09.001>

Caruso, F., Chillura Martino, D.F., Saverwyns, S., Van Bos, M., Burgio, L., Di Stefano, C., Peschke, G., Caponetti, E., 2014. Micro-analytical identification of the components of varnishes from South Italian historical musical instruments by PLM, ESEM–EDX, microFTIR, GC–MS, and Py–GC–MS. *Microchemical Journal* 116, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.04.002>

Caruso, F., Orecchio, S., Cicero, M.G., Di Stefano, C., 2007. Gas chromatography–mass spectrometry characterization of the varnish and glue of an ancient 18th century double bass. *Journal of Chromatography A* 1147, 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.02.048>

Chaumont, P.-E., 2012. DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE 119.

Chen, G.-F., 1992. Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings. *Progress in Organic Coatings* 20, 139–167. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(92\)80002-E](https://doi.org/10.1016/0033-0655(92)80002-E)

Chen, W., Liu, Y., Li, M., Mao, J., Zhang, L., Huang, R., Jin, X., Ye, L., 2015. Anti-tumor effect of α -pinene on human hepatoma cell lines through inducing G2/M cell cycle arrest. *J. Pharmacol. Sci.* 127, 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.jphs.2015.01.008>

Coppen, J.J.W., Hone, G.A., 1995. Gum naval stores, turpentine and rosin from pine resin. *Food and Agriculture Organization of the United Nations* 1–62.

Courau, C., 1999. La relance du gemmage en forêt de Gascogne, éd. des Régionalismes. ed, RADICS. PyrÉmonde.

Crochet, T., Martin, L., 2018. Projet tuteuré - Vieillissement artificiel. Licence Professionnelle Métiers du bois, Mont de Marsan.

Croteau, R., Gurkewitz, S., Johnson, M.A., Fisk, H.J., 1987. Biochemistry of Oleoresinosis: Monoterpene and Diterpene Biosynthesis in Lodgepole Pine Saplings Infected with *Ceratocystis clavigera* or Treated with Carbohydrate Elicitors. *Plant Physiology* 85, 1123–1128. <https://doi.org/10.1104/pp.85.4.1123>

da Silva Rodrigues-Corrêa, K.C., de Lima, J.C., Fett-Neto, A.G., 2013. Oleoresins from Pine: Production and Industrial Uses, in: Ramawat, K.G., Mérillon, J.-M. (Eds.), *Natural Products*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 4037–4060. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6_175

de Viguerie, L., Payard, P.A., Portero, E., Walter, Ph., Cotte, M., 2016. The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds. *Progress in Organic Coatings* 93, 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.010>

Degano, I., La Nasa, J., Ghelardi, E., Modugno, F., Colombini, M.P., 2016. Model study of modern oil-based paint media by triacylglycerol profiling in positive and negative ionization modes. *Talanta* 161, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.017>

Díez-Pascual, A.M., 2018. 19 - Antimicrobial Coatings Based on Linseed Oil/TiO₂ Nanocomposites, in: Tiwari, A. (Ed.), *Handbook of Antimicrobial Coatings*. Elsevier, pp. 411–434. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811982-2.00019-6>

Dondi, P., Lombardi, L., Malagodi, M., Licchelli, M., 2016. Automatic identification of varnish wear on historical instruments: The case of Antonio Stradivari violins. *Journal of Cultural Heritage* 22, 968–973. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.05.010>

Dubey, P., Gupta, R., 2018. Influences of dual bio-fuel (Jatropha biodiesel and turpentine oil) on single cylinder variable compression ratio diesel engine. *Renewable Energy* 115, 1294–1302. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.055>

Dubrulle, L., Lebeuf, R., Thomas, L., Fressancourt-Collinet, M., Nardello-Rataj, V., 2017. Catalytic activity of primary and secondary driers towards the oxidation and hydroperoxide decomposition steps for the chemical drying of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings* 104, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.018>

Dymińska, L., Calik, M., Albegar, A.M.M., Zajac, A., Kostyń, K., Lorenc, J., Hanuza, J., 2017. Quantitative determination of the iodine values of unsaturated plant oils using infrared and Raman spectroscopy methods. *International Journal of Food Properties* 20, 2003–2015. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1230744>

Echard, J.P., Benoit, C., Peris-Vicente, J., Malecki, V., Gimeno-Adelantado, J.V., Vaiedelich, S., 2007. Gas chromatography/mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin. *Analytica Chimica Acta* 584, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.048>

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>

Echard, J.P., Malecki, V., 2014. Oil-Pinaceae resin varnish recipes in 15th-18th-century written sources. pp. 131–132.

Ehrin, E., Karlberg, A.T., 1990. Detection of rosin (colophony) components in technical products using an HPLC technique. *Contact Derm.* 23, 359–366. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1990.tb05172.x>

Elcometer, 2019. *Mesure de brillance* [WWW Document]. URL <https://www.elcometer.com/fr/mesure-de-brillance.html> (accessed 10.7.19).

El-Feky, O.M., Hassan, E.A., Fadel, S.M., Hassan, M.L., 2014. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. *Journal of Cultural Heritage* 15, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.01.012>

Eshete, A., Sterck, F.J., Bongers, F., 2012. Frankincense production is determined by tree size and tapping frequency and intensity. *Forest Ecology and Management* 274, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2012.02.024>

Farjon, A., 2001. *World Checklist and Bibliography of Conifers*, Second ed. Royal Botanical Gardens, Kew.

Ferreira, A., Filho, M., 2012. Anatomical aspects of resin canals and oleoresin production in pine trees. p. 16.

Fine, F., Vian, M.A., Tixier, A.-S.F., Carre, P., Pages, X., Chemat, F., 2013. Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses. *OCL* 20, A502. <https://doi.org/10.1051/ocl/2013020>

Fjällström, P., Andersson, B., Nilsson, C., Andersson, K., 2002. Drying of linseed oil paints: a laboratory study of aldehyde emissions. *Industrial Crops and Products* 16, 173–184. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(02\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(02)00035-3)

Flores-Ramírez, N., Guzmán-Mejía, E., Vásquez-García, S.R., Domratcheva-Lvova, L., Garcia-Gonzalez, L., Hernández-Torres, J., 2018. Development of an ecological varnish from the resin of pine. *MRS Advances* 3, 3827–3832. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.599>

Franceschi, V.R., Krokene, P., Christiansen, E., Krekling, T., 2005. Anatomical and chemical defenses of conifer bark against bark beetles and other pests - Franceschi - 2005 - *New Phytologist* - Wiley Online Library. *New Phytol* 367, 353–376.

Fulzele, S.V., Satturwar, P.M., Dorle, A.K., 2002. Polymerized rosin: novel film forming polymer for drug delivery. *Int J Pharm* 249, 175–184. [https://doi.org/10.1016/s0378-5173\(02\)00529-x](https://doi.org/10.1016/s0378-5173(02)00529-x)

Gaikwad, M.S., Gite, V.V., Mahulikar, P.P., Hundiware, D.G., Yemul, O.S., 2015. Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil. *Progress in Organic Coatings* 86, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.014>

Gaillard, Y., Mija, A., Burr, A., Darque-Ceretti, E., Felder, E., Sbirrazzuoli, N., 2011. Green material composites from renewable resources: Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin. *Thermochimica Acta* 521, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.010>

Ghanmi, M., Satrani, B., Aafi, A., Ismail, M.R., Farah, A., Chaouch, A., 2009. Évaluation de la qualité de la colophane du pin maritime (*Pinus pinaster*) et du pin d'Alep (*Pinus halepensis*) du Maroc. *Acta Botanica Gallica* 156, 427–435. <https://doi.org/10.1080/12538078.2009.10516168>

Ghanmi, M., Satrani, B., Chaouch, A., Aafi, A., Abid, A.E., Ismaili, M.R., Farah, A., 2007. Composition chimique et activité antimicrobienne de l'essence de térébenthine du pin maritime (*Pinus pinaster*) et du pin d'Alep (*Pinus halepensis*) du Maroc. *Acta Botanica Gallica* 154, 293–300. <https://doi.org/10.1080/12538078.2007.10516058>

Gilles, N., 2019. A method for cooking oil varnish. *The Strad* 130, 72–75.

Gómez-Cortés, P., Brenna, J.T., Lawrence, P., de la Fuente, M.A., 2016. Novel characterisation of minor α -linolenic acid isomers in linseed oil by gas chromatography and covalent adduct chemical ionisation tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* 200, 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.023>

Gülçin, I., Büyükokuroglu, M.E., Oktay, M., Küfreviöglu, O.I., 2003. Antioxidant and analgesic activities of turpentine of *Pinus nigra* Arn. subsp. *pallsiana* (Lamb.) Holmboe. *J Ethnopharmacol* 86, 51–58. [https://doi.org/10.1016/s0378-8741\(03\)00036-9](https://doi.org/10.1016/s0378-8741(03)00036-9)

Hawkins, J.E., Armstrong, G.T., 1954. Physical and Thermodynamic Properties of Terpenes.1 III. The Vapor Pressures of α -Pinene and β -Pinene2. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3756–3758. <https://doi.org/10.1021/ja01643a051>

Haynes, W.M., 2015. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition. CRC Press.

Hillis, W.E., 1998. Deposits in heartshakes in wood. *Wood Sci.Technol.* 32, 129–137. <https://doi.org/10.1007/BF00702593>

Hintze-Brüning, H., 1992. Utilization of vegetable oils in coatings. *Industrial Crops and Products*, Proceedings of the European Symposium on Industrial Crops and Products 1, 89–99. [https://doi.org/10.1016/0926-6690\(92\)90005-G](https://doi.org/10.1016/0926-6690(92)90005-G)

Holiste, 2017. Biogemme is innovating the way pine resin is collected. *Holiste Laboratoire et Développement*.

Hon, D.N.S., Shiraishi, N., 1990. *Wood and Cellulosic Chemistry*, Revised, and Expanded. Marcel Dekker Incorporated, New York.

Invernizzi, C., Daveri, A., Rovetta, T., Vagnini, M., Licchelli, M., Cacciatori, F., Malagodi, M., 2016. A multi-analytical non-invasive approach to violin materials: The case of Antonio Stradivari “Hellier” (1679). *Microchemical Journal* 124, 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.016>

Invernizzi, C., Fichera, G.V., Licchelli, M., Malagodi, M., 2018. A non-invasive stratigraphic study by reflection FT-IR spectroscopy and UV-induced fluorescence technique: The case of historical violins. *Microchemical Journal* 138, 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.021>

İşeri-Çağlar, D., Baştürk, E., Oktay, B., Kahraman, M.V., 2014. Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints. *Progress in Organic Coatings* 77, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.005>

Joye, N. M., Lawrence, R.V., 1967. Resin Acid Composition of Pine Oleoresins. *Journal of Chemical and Engineering Data* 12, 279–281.

Joye, N. Mason, Lawrence, R.V., 1967. Resin acid composition of pine oleoresins. *J. Chem. Eng. Data* 12, 279–282. <https://doi.org/10.1021/je60033a034>

Kanerva, M., Puolakka, A., Takala, T.M., Elert, A.M., Mylläri, V., Jönkkäri, I., Sarlin, E., Seitsonen, J., Ruokolainen, J., Saris, P., Vuorinen, J., 2019. Antibacterial polymer fibres by rosin compounding and melt-spinning. *Materials Today Communications* 100527. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.05.003>

Karak, N., 2012. 3 - Vegetable oils and their derivatives, in: *Vegetable Oil-Based Polymers*. Woodhead Publishing, pp. 54–95. <https://doi.org/10.1533/9780857097149.54>

Karthikeyan, R., Mahalakshmi, N.V., 2007. Performance and emission characteristics of a turpentine–diesel dual fuel engine. *Energy* 32, 1202–1209. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.021>

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>

Kim, K.H., Daugaard, T.J., Smith, R., Mba-Wright, M., Brown, R.C., 2019. Recovery of resin acids from fast pyrolysis of pine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 138, 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.016>

Krasnodębski, M., 2016. *L’Institut du Pin et la chimie des résines en Aquitaine (1900-1970)*.

Krokene, P., 2015. Conifer Defense and Resistance to Bark Beetles, in: *Bark Beetles: Biology and Ecology of Native and Invasive Species*. Hofstetter RW, Vega FE, pp. 177–207.

Krokene, P., Nagy, N.E., Krekling, T., 2008. Traumatic Resin Ducts and Polyphenolic Parenchyma Cells in Conifers, in: Schaller, A. (Ed.), *Induced Plant Resistance to Herbivory*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 147–169. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8182-8_7

Laout, J.-C., 2009. Protection et décoration par peinture - Matériels d'application des peintures 10.

Laurent, S., 2014. Développement et études de l'influence des procédés d'application et de réticulation de vernis acrylates photo-polymérisables (à 100% d'extrait sec).

Lazzari, M., Chiantore, O., 1999. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* 65, 303–313. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00020-8)

Lerat, S., 1960. Le gemmage et l'industrie de la gemme dans les Landes. *Rev. Géographique Pyrén. Sud-Ouest* 441–446. <https://doi.org/10.3406/rgpso.1960.1589>

Lewinska, A., Zebrowski, J., Duda, M., Gorka, A., Wnuk, M., 2015. Fatty Acid Profile and Biological Activities of Linseed and Rapeseed Oils. *Molecules* 20, 22872–22880. <https://doi.org/10.3390/molecules201219887>

Lloyd, J.A., Zeal, N., Service, F., 1978. Distribution of extractives in *Pinus radiata* earlywood and latewood. *New Zealand Journal of Forestry Science* 288–294.

Lloyd, W.D., Hedrick, G.W., 1965. LEVOPIMARIC ACID. *Organic Syntheses* 45, 64. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.045.0064>

Loeblich, V.M., Baldwin, D.E., O'Connor, R.T., Lawrence, R.V., 1955. Thermal Isomerization of Levopimaric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6311–6313. <https://doi.org/10.1021/ja01628a071>

Lorio, P.L., 1986. Growth-differentiation balance: A basis for understanding southern pine beetle-tree interactions. *Forest Ecology and Management* 14, 259–273. [https://doi.org/10.1016/0378-1127\(86\)90172-6](https://doi.org/10.1016/0378-1127(86)90172-6)

Maiti, S., Ray, S.S., Kundu, A.K., 1989. Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals. *Progress in Polymer Science* 14, 297–338. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90005-1)

Mallécol, J., Gardette, J.-L., Lemaire, J., 1999. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils. *J Amer Oil Chem Soc* 76, 967–976. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0114-3>

Mallécol, J., Lemaire, J., Gardette, J.-L., 2000. Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* 39, 107–113. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00126-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00126-0)

Masten, S., Haneke, K.E., Box, P.O., 2002. Turpentine (Turpentine Oil, Wood Turpentine, Sulfate Turpentine, Sulfite Turpentine) [8006-64-2] Review of Toxicological Literature 88.

Matthäus, B., Özcan, M.M., 2017. Fatty Acid Composition, Tocopherol and Sterol Contents in Linseed (*Linum usitatissimum* L.) Varieties. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* 36, 147–152.

McKeen, L.W., 2016. 10 - Application of Liquid Coatings, in: McKeen, L.W. (Ed.), *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition)*, *Plastics Design Library*. William Andrew Publishing, Oxford, pp. 171–183. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37126-1.00010-2>

Mirov, N.T., 1961. Composition of gum turpentine of pines U.S. Dep. Agric.-Forest Service. *Pacific Southwest Forest and Range Exp. Stn. Tech. Bull.*

Mirov, N.T., Zavarin, E., Snajberk, K., 1966. Chemical composition of the turpentines of some Eastern Mediterranean pines in relation to their classification. *Phytochemistry* 5, 97–102. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)85086-4](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)85086-4)

Monteiro, S., Dias, A., Mendes, A.M., Mendes, J.P., Serra, A.C., Rocha, N., Coelho, J.F.J., Magalhães, F.D., 2014. Stabilization of nano-TiO₂ aqueous dispersions with poly(ethylene glycol)-*b*-poly(4-vinyl pyridine) block copolymer and their incorporation in photocatalytic acrylic varnishes. *Progress in Organic Coatings* 77, 1741–1749. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.030>

Moreira, X., Sampedro, L., Zas, R., 2009. Defensive responses of *Pinus pinaster* seedlings to exogenous application of methyl jasmonate: Concentration effect and systemic response. *Environmental and Experimental Botany* 67, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.05.015>

Morin, O., 2015. Caractéristiques des huiles de lin et de chanvre. *OCL* 22, D608. <https://doi.org/10.1051/ocl/2015053>

Morin, O., Pagès-Xatart-Parès, X., 2012. Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *Oléagineux, Corps gras, Lipides* 19, 63–75. <https://doi.org/10.1051/ocl.2012.0446>

Narayanan, M., Loganathan, S., Valapa, R.B., Thomas, S., Varghese, T.O., 2017. UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging. *International Journal of Biological Macromolecules* 99, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.152>

Neis, F.A., de Costa, F., de Almeida, M.R., Colling, L.C., de Oliveira Junkes, C.F., Fett, J.P., Fett-Neto, A.G., 2019a. Resin exudation profile, chemical composition, and secretory canal characterization in contrasting yield phenotypes of *Pinus elliottii* Engelm. *Industrial Crops and Products* 132, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.013>

Neis, F.A., de Costa, F., de Araújo, A.T., Fett, J.P., Fett-Neto, A.G., 2019b. Multiple industrial uses of non-wood pine products. *Industrial Crops and Products* 130, 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.088>

Nykter, M., Kymäläinen, H.-R., Gates, F., 2008. Quality characteristics of edible linseed oil. *Agricultural and Food Science* 15, 402. <https://doi.org/10.2137/145960606780061443>

Oyman, Z.O., Ming, W., Linde, R. van der, 2005. Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst. *Progress in Organic Coatings* 54, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.004>

Pallardy, S.G., 2008. CHAPTER 8 - Lipids, Terpenes, and Related Substances, in: Pallardy, S.G. (Ed.), *Physiology of Woody Plants (Third Edition)*. Academic Press, San Diego, pp. 217–232. <https://doi.org/10.1016/B978-012088765-1.50009-9>

Panda, D.H., 2013. *Handbook on Tall Oil Rosin Production, Processing and Utilization*. ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc.

Pascual, A., Diez-Vicente, A., 2015. Development of Linseed Oil/TiO₂ Green Nanocomposites as Antimicrobial Coatings. *J. Mater. Chem. B* 3. <https://doi.org/10.1039/C5TB00209E>

Pastorova, I., van der Berg, K.J., Boon, J.J., Verhoeven, J.W., 1997. Analysis of oxidised diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43, 41–57. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00058-2)

Phillips, null, Croteau, null, 1999. Resin-based defenses in conifers. *Trends Plant Sci.* 4, 184–190.

Popa, V.-M., Gruia, A., Moldovan, C., Bordean, D., Mateescu, C., 2012. Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* 6.

Pradhan, R.C., Meda, V., Rout, P.K., Naik, S., Dalai, A.K., 2010. Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes. *Journal of Food Engineering* 98, 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.11.021>

Prinz, S., Müllner, U., Heilmann, J., Winkelmann, K., Sticher, O., Haslinger, E., Hüfner, A., 2002. Oxidation Products of Abietic Acid and Its Methyl Ester. *J. Nat. Prod.* 65, 1530–1534. <https://doi.org/10.1021/np010656l>

Qiao, J., Ding, Z., Zaho, P., 2017. Analyzing Species Characteristics of Vegetable Oil by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) - Evaporative Light-Scattering. *Forensic Science and Technology* 42, 40–43. <https://doi.org/10.16467/j.1008-3650.2017.01.009>

Ren, F., Zheng, Y.-F., Liu, X.-M., Yang, Q.-Q., Zhang, Q., Shen, F., 2015. Thermal oxidation reaction process and oxidation kinetics of abietic acid. *RSC Adv.* 5, 17123–17130. <https://doi.org/10.1039/C4RA16791K>

Řezanka, T., Sigler, K., 2007. The Use of Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry with High Performance Liquid Chromatography and Other Separation Techniques for Identification of Triacylglycerols. *Current Analytical Chemistry* 3, 252–271. <https://doi.org/10.2174/157341107782109644>

Rezzi, S., Bighelli, A., Castola, V., Casanova, J., 2005. Composition and chemical variability of the oleoresin of *Pinus nigra* ssp. *laricio* from Corsica. *Industrial Crops and Products* 21, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.12.008>

Rissanen, K., Hölttä, T., Vanhatalo, A., Aalto, J., Nikinmaa, E., Rita, H., Bäck, J., 2016. Diurnal patterns in Scots pine stem oleoresin pressure in a boreal forest. *Plant Cell Environ.* 39, 527–538. <https://doi.org/10.1111/pce.12637>

Rodrigues, K.C.S., Fett-Neto, A.G., 2009. Oleoresin yield of *Pinus elliottii* in a subtropical climate: Seasonal variation and effect of auxin and salicylic acid-based stimulant paste. *Industrial Crops and Products* 30, 316–320. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.06.004>

Rodríguez-García, A., López, R., Martín, J.A., Pinillos, F., Gil, L., 2014. Resin yield in *Pinus pinaster* is related to tree dendrometry, stand density and tapping-induced systemic changes in xylem anatomy. *Forest Ecology and Management* 313, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2013.10.038>

Rodríguez-García, A., Martín, J.A., López, R., Sanz, A., Gil, L., 2016. Effect of four tapping methods on anatomical traits and resin yield in Maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.). *Industrial Crops and Products* 86, 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.033>

Rovetta, T., Invernizzi, C., Fiocco, G., Albano, M., Licchelli, M., Gulmini, M., Alf, G., Fabbri, D., Rombolà, A.G., Malagodi, M., 2019. The case of Antonio Stradivari 1718 ex-San Lorenzo violin: History, restorations and conservation perspectives. *Journal of Archaeological Science: Reports* 23, 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.11.010>

Sadhra, S., Gray, C.N., Foulds, I.S., 1997. High-performance liquid chromatography of unmodified rosin and its applications in contact dermatology. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 700, 101–110. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(97\)00293-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(97)00293-4)

Sainte-Claire Deville, H. (1818-1881) A. du texte, 1841. *Études sur l'essence de térébenthine* : thèse de chimie, présentée à la Faculté des sciences de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques, le [] mars 1841 / par M. H. Deville.

Sander, C., Beckers, E.P.J., Militz, H., van Veenendaal, W., 2003. Analysis of acetylated wood by electron microscopy. *Wood Science and Technology* 37, 39–46. <https://doi.org/10.1007/s00226-002-0160-6>

Sargos, J., 1997. *Histoire de la Forêt Landaise : Du désert à l'âge d'or, L'horizon chimérique.*

Satturwar, P.M., Mandaogade, P.M., Darwhekar, G.N., Fulzele, S.V., Joshi, S.B., Dorle, A.K., 2003. Biodegradation Studies of Rosin-Based Polymers. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 29, 669–677. <https://doi.org/10.1081/DDC-120021316>

Savoire, R., 2008. Etude multi-échelles de la séparation solide-liquide dans la trituration du lin oléagineux (thesis). Compiègne.

Scalarone, D., Lazzari, M., Chiantore, O., 2002. Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64, 345–361. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00046-3)

Shim, Y.Y., Gui, B., Wang, Y., Reaney, M.J.T., 2015. Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) oil processing and selected products. *Trends in Food Science & Technology* 43, 162–177. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.03.001>

Shukla, V., Bajpai, M., Singh, D.K., Singh, M., Shukla, R., 2004. Review of basic chemistry of UV-curing technology. *Pigment & Resin Technology* 33, 272–279. <https://doi.org/10.1108/03699420410560461>

Soliño, M., Yu, T., Alía, R., Auñón, F., Bravo-Oviedo, A., Chambel, M.R., de Miguel, J., del Río, M., Justes, A., Martínez-Jauregui, M., Montero, G., Mutke, S., Ruiz-Peinado, R., García del Barrio, J.M., 2018. Resin-tapped pine forests in Spain: Ecological diversity and economic valuation. *Science of The Total Environment* 625, 1146–1155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.027>

Soucek, M.D., Khattab, T., Wu, J., 2012. Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings, Alkyds for the 21st Century* 73, 435–454. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.021>

Stenberg, C., Svensson, M., Johansson, M., 2005. A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL). *Industrial Crops and Products* 21, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.002>

Susilowati, A., Rachmat, H.H., 2018. Growth and Resin Production Structure of *Pinus merkusii* Under Different Environment Condition (Case study in Perum Perhutani Seedling Seed Orchard). *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 209, 012028. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/209/1/012028>

Tehfe, M.A., 2011. Etude de nouveaux systèmes amorceurs pour des polymérisations radicalaires ou cationiques.

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>

Tirat, S., Echard, J.-P., Lattuati-Derieux, A., Le Huerou, J.-Y., Serfaty, S., 2017. Reconstructing historical recipes of linseed oil/colophony varnishes: Influence of preparation processes on application properties. *Journal of Cultural Heritage* 27, S34–S43. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.08.001>

Tiryaki, S., OKAN, O., malkoçoğlu, A., Deniz, I., 2013. The Use of Some Vegetable Oils as Wood Finishing Substances in Furniture Industry.

Tumen, I., Reunanen, M., 2010. A Comparative Study on Turpentine Oils of Oleoresins of *Pinus sylvestris* L. from Three Districts of Denizli. *Records of Natural Products* 4.

Ulukanli, Z., Karabörklü, S., Bozok, F., Ates, B., Erdogan, S., Cenet, M., Karaaslan, M.G., 2014. Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean *Pinus brutia* and *Pinus pinea* resin essential oils. *Chin J Nat Med* 12, 901–910. [https://doi.org/10.1016/S1875-5364\(14\)60133-3](https://doi.org/10.1016/S1875-5364(14)60133-3)

Uprichard, J., Lloyd, J.A., 1980. Influence of tree age on the chemical composition of radiata pine.

Vallinayagam, R., Vedharaj, S., Naser, N., Roberts, W.L., Dibble, R.W., Sarathy, S.M., 2017. Terpeneol as a novel octane booster for extending the knock limit of gasoline. *Fuel* 187, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.034>

van der Maaten, E., Mehl, A., Wilmking, M., van der Maaten-Theunissen, M., 2017. Tapping the tree-ring archive for studying effects of resin extraction on the growth and climate sensitivity of Scots pine. *Forest Ecosystems* 4, 7. <https://doi.org/10.1186/s40663-017-0096-9>

Vandenabeele, P., Wehling, B., Moens, L., Edwards, H., De Reu, M., Van Hooydonk, G., 2000. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. *Analytica Chimica Acta* 407, 261–274. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00827-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00827-2)

Verma, V.P.S., Pant, S.P., 1978. Performance of slash pine (*Pinus elliottii* Engelm.) vis-a-vis chirpine (*Pinus roxburghii* Sargent) in respect of oleoresin yield at Dehra Dun. *Indian forester*.

von Bohlen, A., Meyer, F., 1997. Microanalysis of old violin varnishes by total-reflection X-ray fluorescence1. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52, 1053–1056. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(96\)01596-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(96)01596-0)

Wang, J., Lu, C., Liu, Y., Wang, C., Chu, F., 2018. Preparation and characterization of natural rosin stabilized nanoparticles via miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications. *Industrial Crops and Products* 124, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.079>

White, R.E., Thomas, P.S., Phillips, M.R., Wuhler, R., 2005. A DSC study of the effect of lead pigments on the drying of cold pressed linseed oil. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 80, 237–239.

Wiyono, B., Tachibana, S., Tinambunan, D., 2006. Chemical Compositions of Pine Resin, Rosin and Turpentine Oil from West Java. *Indonesian Journal of Forestry Research* 3, 7–17. <https://doi.org/10.20886/ijfr.2006.3.1.7-17>

Wright, J.R., Shen, Z., Rizkalla, S.H., 1991. EVALUATION OF LINSEED OIL AS A CONCRETE SEALANT 18.

Wu, H., Hu, Z., 1997. Comparative anatomy of resin ducts of the Pinaceae. *Trees* 11 132–143.

Xia, Y., He, Y., Chen, C., Wu, Y., Chen, J., 2019. MoS₂ nanosheets modified SiO₂ to enhance the anticorrosive and mechanical performance of epoxy coating. *Progress in Organic Coatings* 132, 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.002>

Yadav, B.K., Gidwani, B., Vyas, A., 2016. Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 31, 111–126. <https://doi.org/10.1177/0883911515601867>

Yoshihara, A., Maeda, T., Imai, Y., 2009. Spectroscopic characterization of ambers and amber-like materials. *Vibrational Spectroscopy* 50, 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.01.003>

Zhao, Y.H., 2015. Elaboration de revêtements à base d'huile végétale par chimie thiol-X photoamorcée.

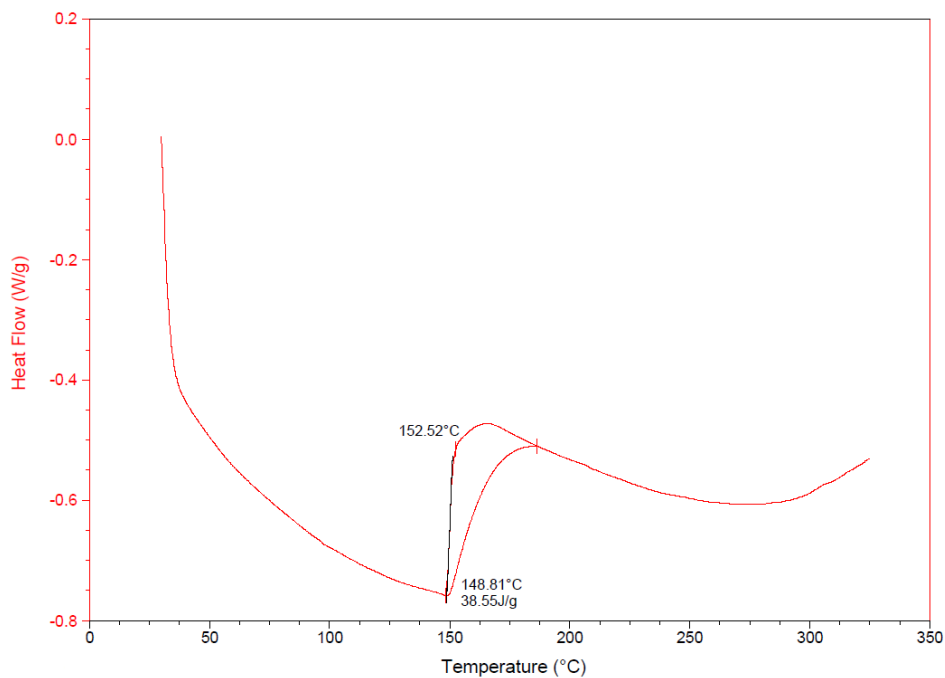
Zovi, O., 2009. Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV).

ANNEXES

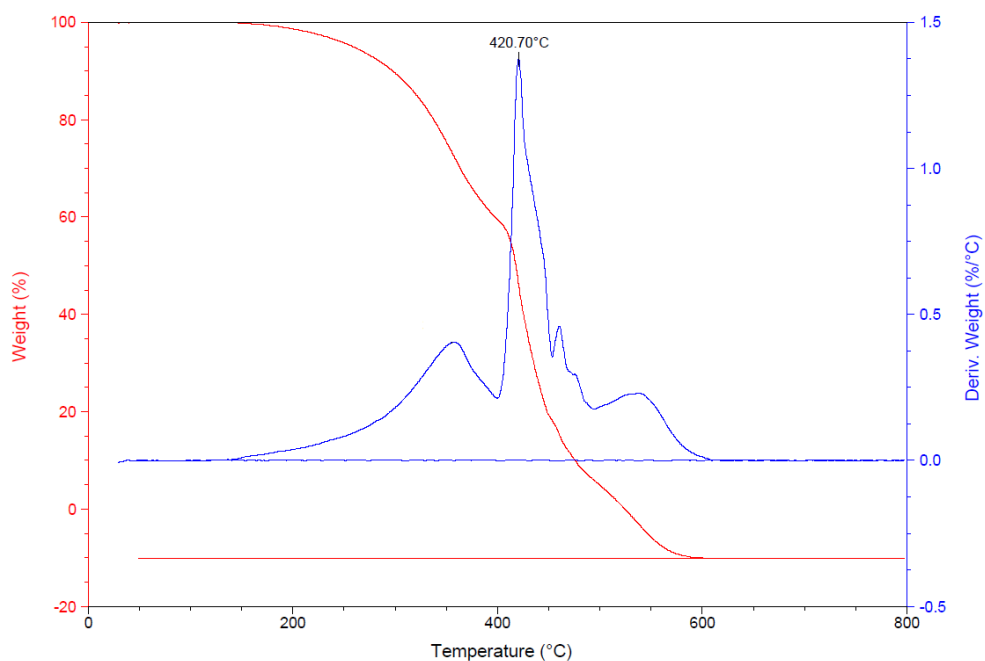
Annexe 1 – Courbes DSC et ATG des huiles traitées thermiquement

I – Huile de lin cuite à 180 °C

DSC

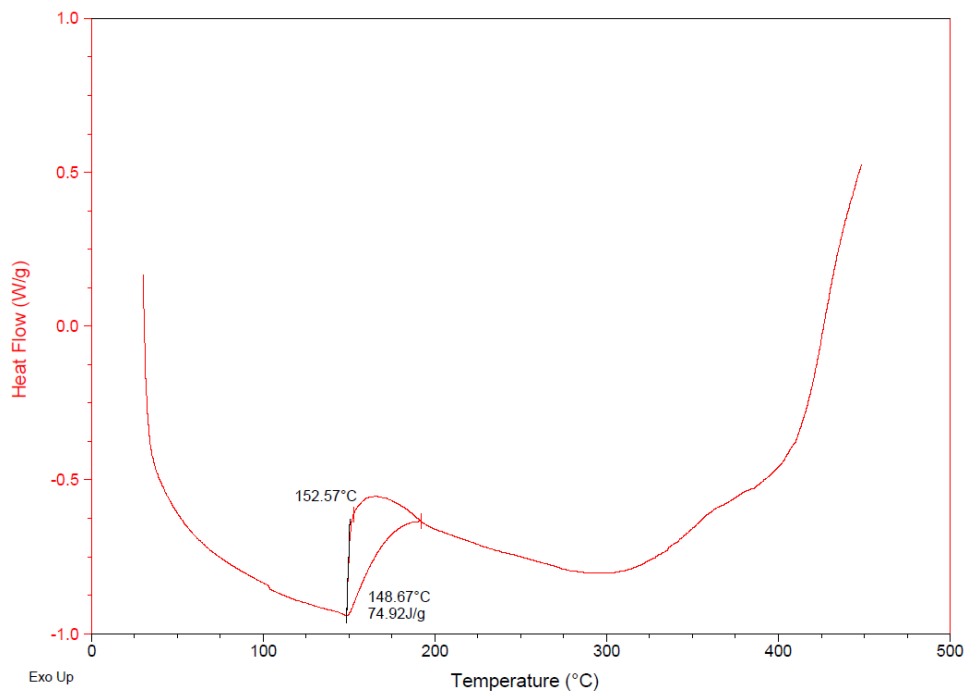


ATG

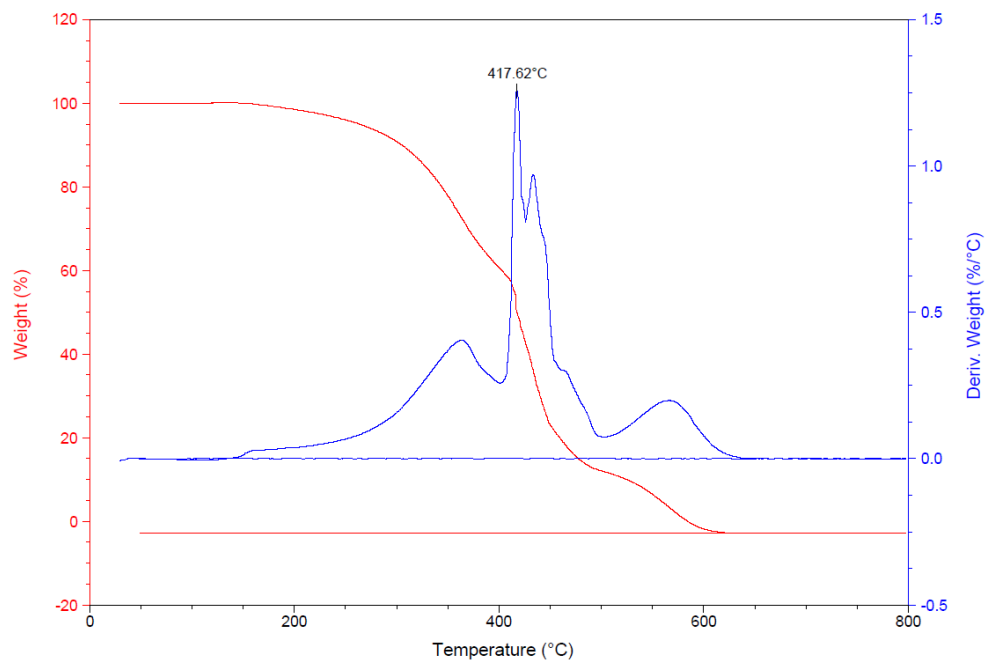


II – Huile de lin décantée

DSC

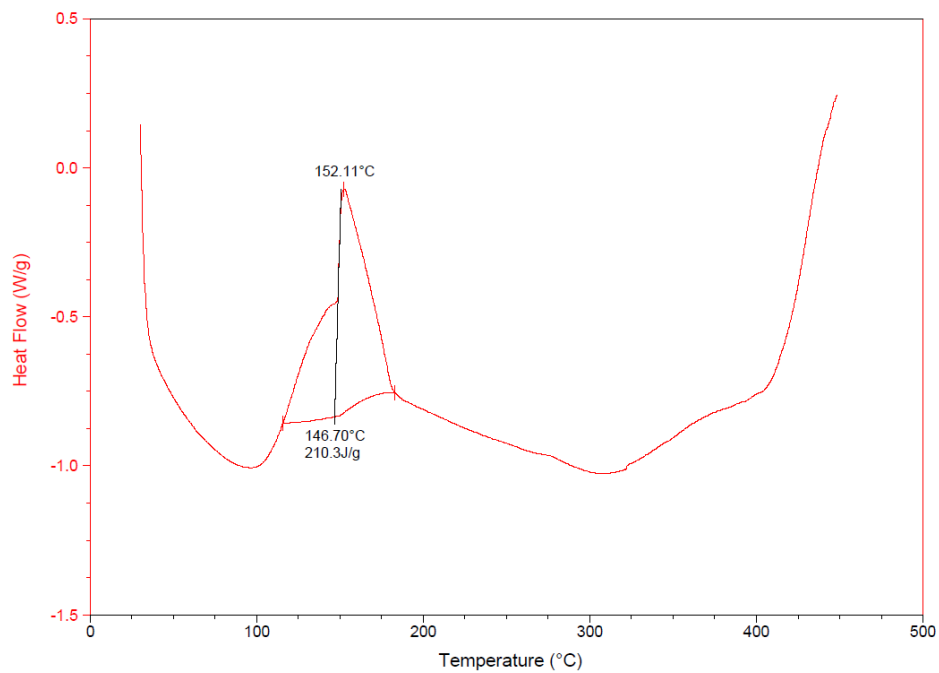


ATG

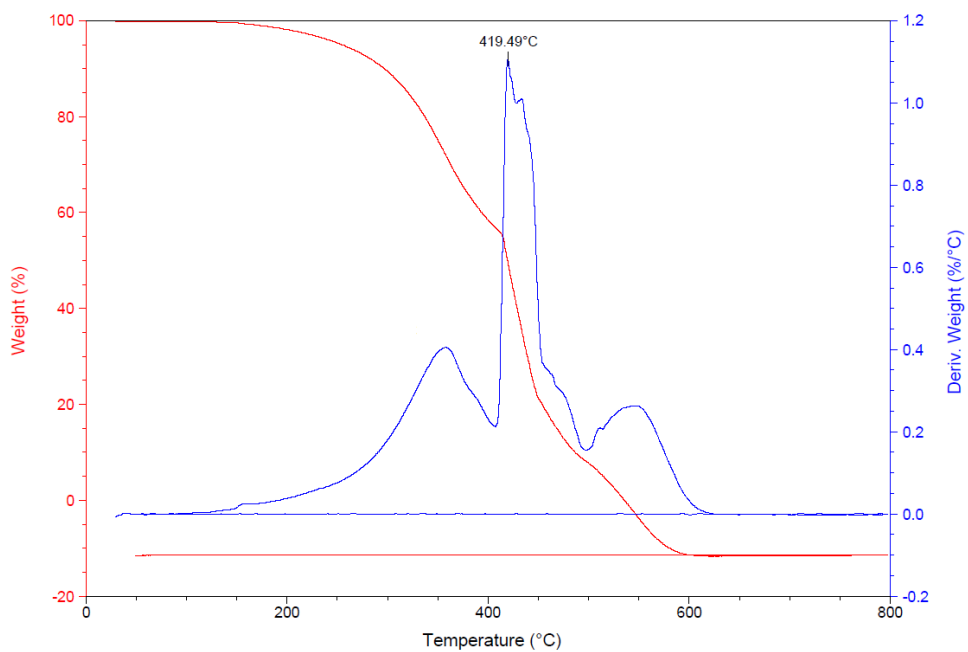


III – Huile de lin cuite à 150 °C

DSC

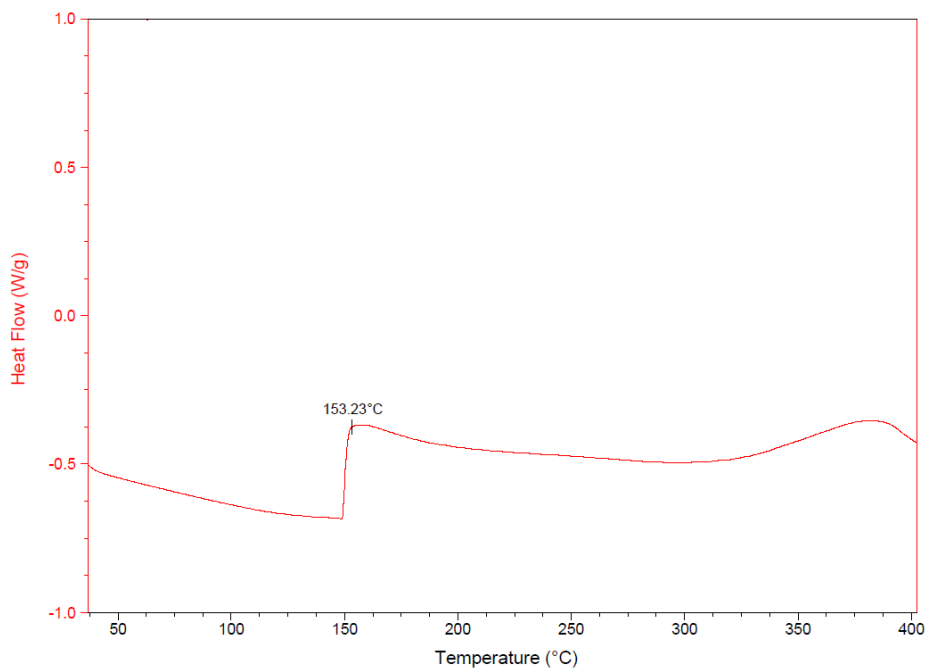


ATG

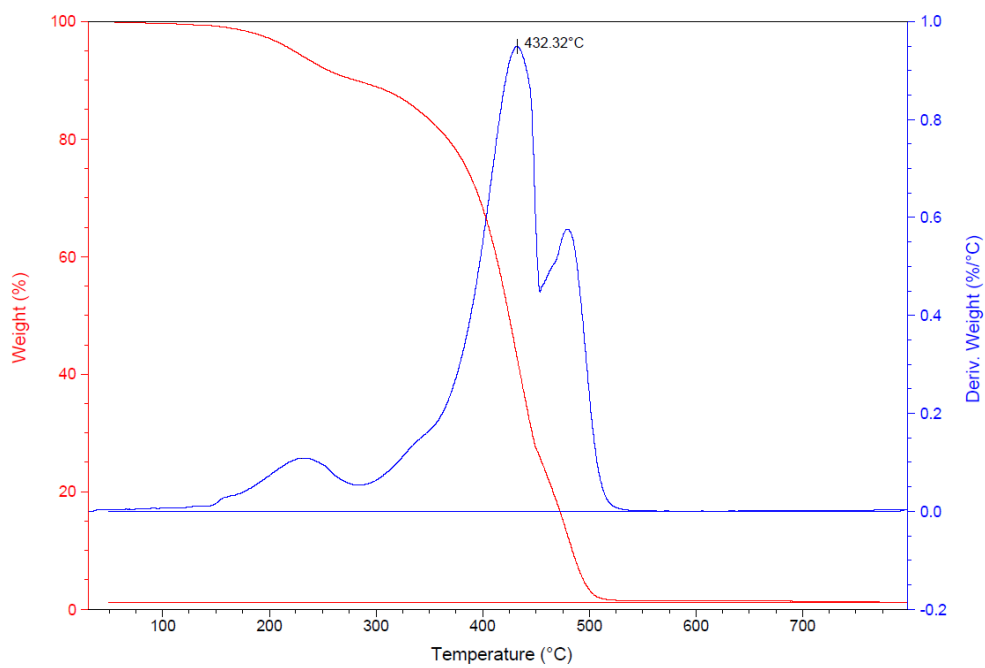


IV – Huile de lin standolisée

DSC



ATG



Annexe 2 – LC/MS

Identification des pics d'HPLC de l'huile de lin cuite à 180 °C identifié par spectrométrie de masse

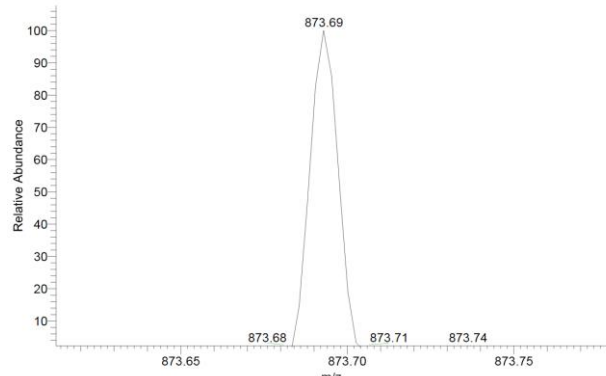
| Pics | Masse | Triglycérides | Spectre |
|------|--------|---------------|---------|
| 1 | 895,68 | LnLnLn | |
| 2 | 897,69 | LnLnL | |
| 3 | 899,71 | LnLL/LnLnO | |

4

873,69

LnLnP

180-2_181016113617 #179 RT: 2.76 AV: 1 NL: 1.18E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

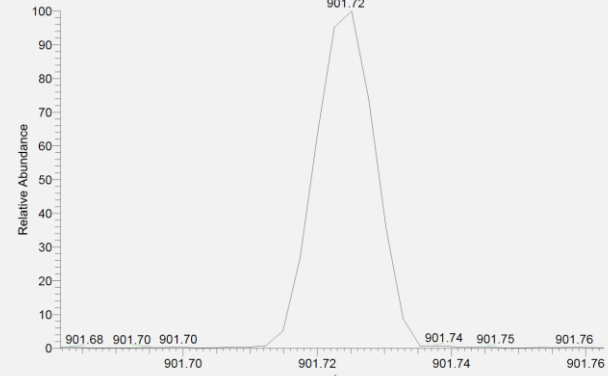


5

901,72

LnLO/LLL/LnLnS

180-1_181016112415 #202 RT: 3.09 AV: 1 NL: 1.40E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

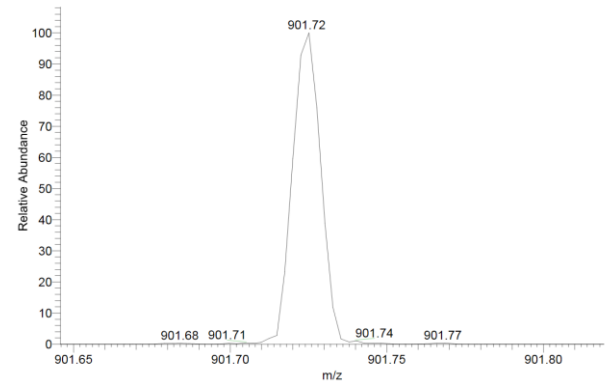


6

901,72

LnLO/LLL/LnLnS

180-1_181016112415 #213 RT: 3.26 AV: 1 NL: 9.54E4
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

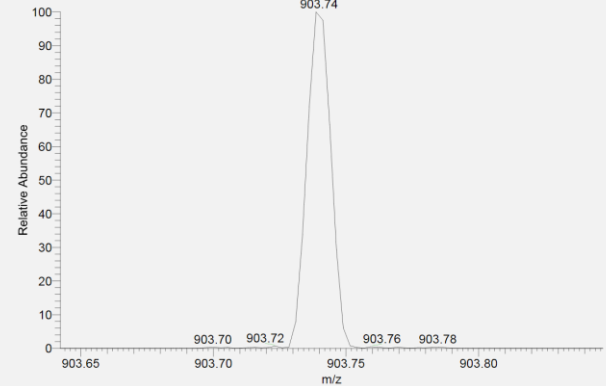


7

903,74

LnOO/LLO

180-1_181016112415 #245 RT: 3.74 AV: 1 NL: 1.70E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]



8

877,72

LnOP/LLP

Identification des pics d'HPLC de l'huile de lin décantée puis cuite à 180 °C identifié par spectrométrie de masse

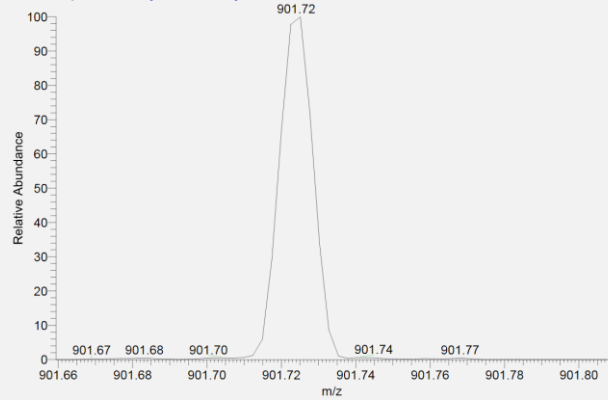
| Pics | Masse | Triglycérides | Spectre |
|------|--------|---------------|---|
| 1 | 895,68 | LnLnLn | <p>dec1_181016114823 #131 RT: 2.00 AV: 1 NL: 1.05E5 T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]</p> |
| 2 | 897,69 | LnLnL | <p>dec1_181016114823 #147 RT: 2.25 AV: 1 NL: 9.02E4 T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]</p> |
| 3 | 899,71 | LnLL/LnLnO | <p>dec1_181016114823 #175 RT: 2.67 AV: 1 NL: 1.20E5 T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]</p> |
| 4 | 873,69 | LnLnP | <p>dec1_181016114823 #179 RT: 2.73 AV: 1 NL: 6.44E4 T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]</p> |

5

901,72

LnLO/LLL/LnLnS

dec1_181016114823 #199 RT: 3.03 AV: 1 NL: 1.49E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

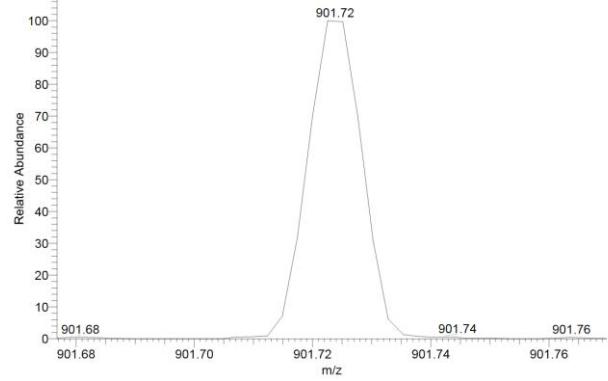


6

901,72

LnLO/LLL/LnLnS

dec1_181016114823 #211 RT: 3.21 AV: 1 NL: 7.96E4
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

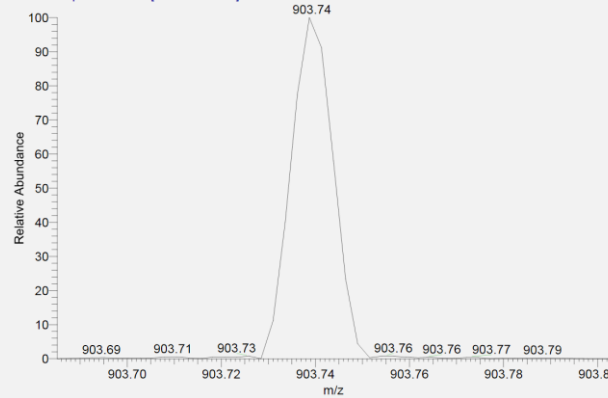


7

903,74

LnOO/LLO

dec1_181016114823 #241 RT: 3.67 AV: 1 NL: 1.16E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

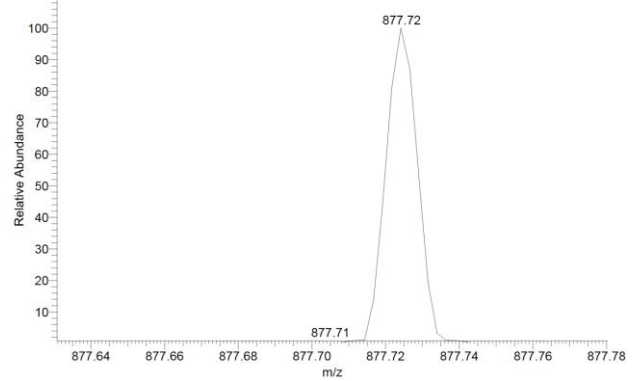


8

877,72/
903,74

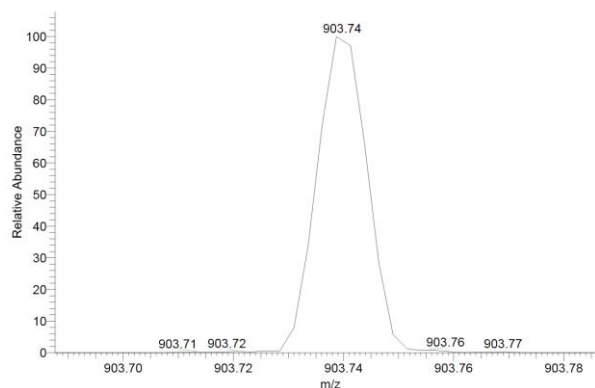
LnOO/LLO

dec1_181016114823 #249 RT: 3.79 AV: 1 NL: 7.09E4
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]



LnOP/LLP

dec1_181016114823 #249 RT: 3.79 AV: 1 NL: 7.78E4
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]



Identification des pics d'HPLC de l'huile de lin cuite à 150 °C identifié par spectrométrie de masse

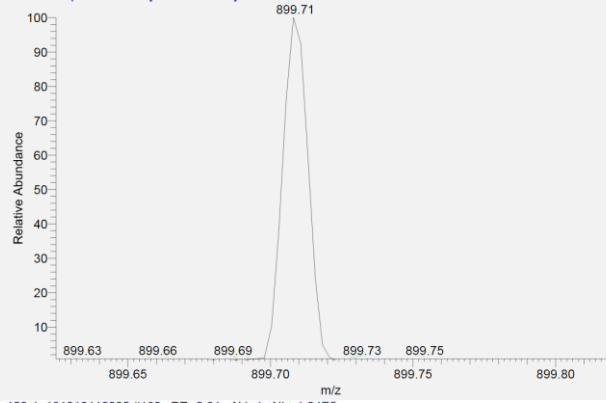
| Pics | Masse | Triglycérides | Spectre |
|------|--------|---------------|---|
| 1 | 895,68 | LnLnLn | <p>150-1_181016110005 #132 RT: 2.04 AV: 1 NL: 1.03E5 T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]</p> <p>Mass spectrum showing Relative Abundance versus m/z. The x-axis ranges from 895.60 to 895.75. The y-axis ranges from 0 to 100. A single sharp peak is observed at m/z 895.68, reaching a relative abundance of approximately 100. Other labeled peaks include 895.63, 895.66, 895.70, 895.73, and 895.74.</p> |
| 2 | 897,69 | LnLnL | <p>150-1_181016110005 #147 RT: 2.28 AV: 1 NL: 1.12E5 T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]</p> <p>Mass spectrum showing Relative Abundance versus m/z. The x-axis ranges from 897.60 to 897.90. The y-axis ranges from 0 to 100. A single sharp peak is observed at m/z 897.69, reaching a relative abundance of approximately 100. Other labeled peaks include 897.58, 897.61, 897.67, 897.71, and 897.78.</p> |

3

899,71

LnLL/LnLnO

150-1_181016110005 #174 RT: 2.69 AV: 1 NL: 1.12E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

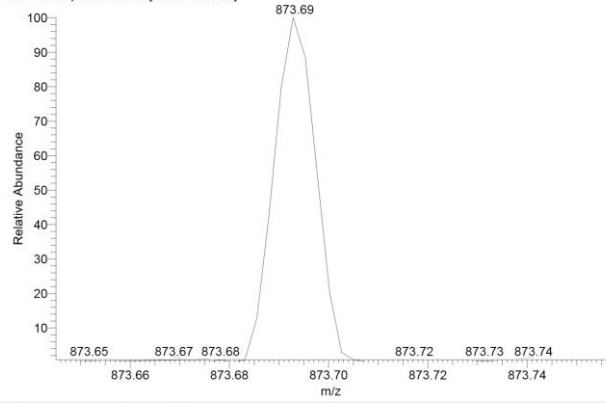


4

873,69

LnLnP

150-1_181016110005 #182 RT: 2.81 AV: 1 NL: 1.04E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

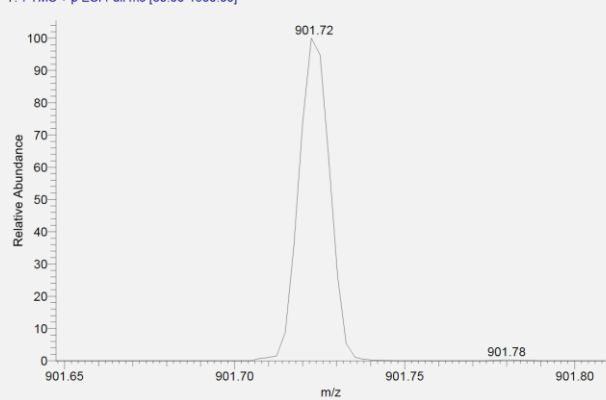


5

901,72

LnLO/LLL/LnLnS

150-1_181016110005 #206 RT: 3.18 AV: 1 NL: 1.01E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

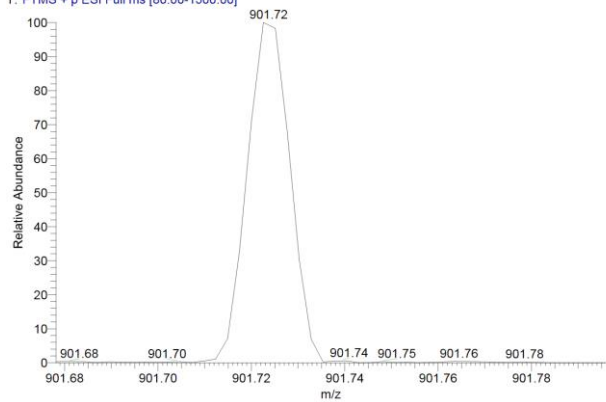


6

901,72

LnLO/LLL/LnLnS

150-1_181016110005 #218 RT: 3.36 AV: 1 NL: 1.39E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

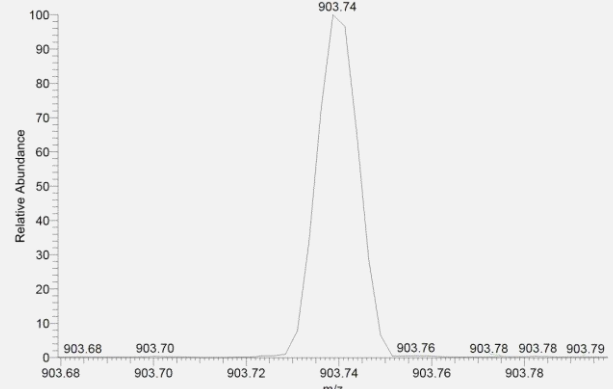


7

903,74

LnOO/LLO

150-1_181016110005 #248 RT: 3.82 AV: 1 NL: 1.23E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]

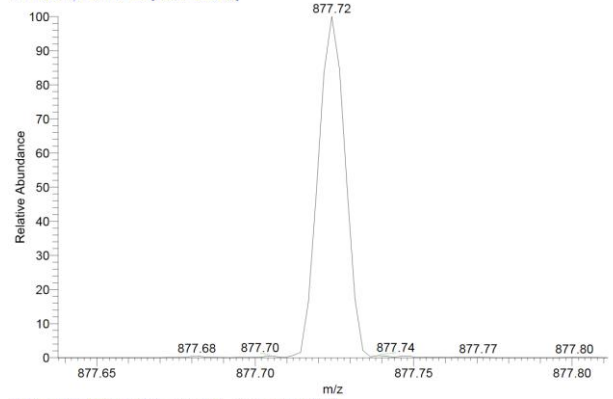


8

877,72>903,74

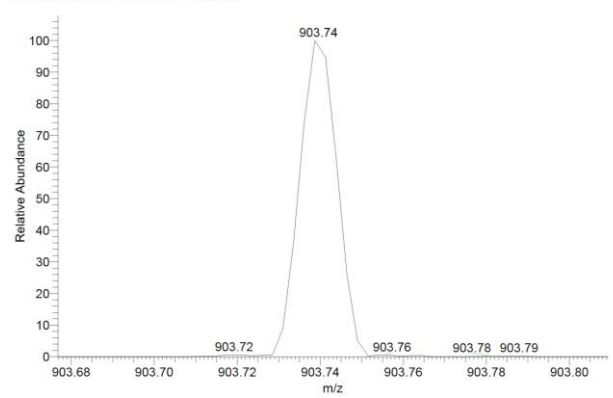
LnOP/LLP

150-1_181016110005 #256 RT: 3.94 AV: 1 NL: 1.25E5
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]



>LnOO/LLO

150-1_181016110005 #256 RT: 3.94 AV: 1 NL: 9.04E4
T: FTMS + p ESI Full ms [80.00-1500.00]



Annexe 3 – Publications

Premier auteur :

Frances, M., Gardere, Y., Duret, E., Leroyer, L., Cabaret, T., Rubini, M., Bikoro Bi Athomo, A., Charrier, B., Effect of heat treatment on Pinus pinaster rosin: a study of physico chemical changes and influence on the quality of rosin linseed oil varnish, *soumise à Industrial Crops and Products*, **2020**.

Co-auteur :

Cabaret, T., Gardere, Y., Frances, M., Leroyer, L., Charrier, B., 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, **2019**.

Annexe 4 – Participation aux congrès

Congrès internationaux

- Participation Journées Thèses des Bois, 30 septembre 2019, Québec, Canada (Prix Xylofutur Jean-Claude Pommier Chimie)
- GDR3544 science du bois, 20 – 22 novembre 2018, Cluny (Prix du meilleur poster)
- ICOME MATERIALS & ENERGY, 30 avril-4 mai 2018, Saint Sebastien, Espagne
- GDR3544 sciences du bois, 21-23 novembre 2017, Nantes (Prix du meilleur poster)

Participation à un comité d'organisation

- École thématique Pluribois, 12-16 juin 2017, Mont de Marsan (Membre actif de l'organisation)

Annexe 5 – Formations doctorales

- 1^{ère} année :
 - Logiciel R (10h)
 - Anglais certification Cambridge (10h)
 - Formation à la recherche documentaire et à la publication scientifique (12h)
 - Enseigner mode d'emploi (14h)

- 2^{ème} année :
 - Fête de la science (10h)
 - Doctoriales transfrontalières (40h)
 - La thèse de mon parrain (40h) : 2^{ème} prix
 - Implication dans la vie de l'ED (20h)
 - Enseignement TP polymères (64h) : Rédaction des énoncés et des comptes rendus, encadrement

- 3^{ème} année :
 - Fête de la science (10h)
 - Formation à l'éthique de la recherche et à l'intégrité scientifique (4h)
 - Ma thèse en 180 secondes (40h) : 1^{er} prix du jury et prix du public à l'UPPA
 - Insertion professionnelle – Séminaire Bac + 8 (12h)
 - Enseignement TP polymères (36h) : Encadrement

Annexe 6 – Encadrement de stage

- Projet tuteurés :
 - Nahima Wared, Robin Charrier, Damien Bouic, Josselin Deneux. Vernis biosourcés à base de colophane. IUT des Pays de l'Adour, Mont de Marsan, UPPA, Licence Pro Métiers du bois (2017).
 - Mathieu Ambroziak. Réalisation d'un vernis biosourcé (IUT des Pays de l'Adour, Mont de Marsan, UPPA), Licence Pro Métiers du bois (2018).

- Stages :
 - Yanis Gardère. Optimisation des formulations de vernis biosourcés à base de colophane. Université Bretagne Sud), Master 1 Eco-conception polymères et composites (mars – mai 2019).
 - Elsa Duret. Élaboration et caractérisation d'un vernis biosourcé. Université de Pau et des Pays de l'Adour), Master 1 Sciences et génie des matériaux : Chimie et physico-chimie des matériaux (mai – juillet 2019).

Annexe 7 – Vulgarisation Scientifique

- Accompagnement d'une classe de seconde pour la préparation de la fête de la science, Lycée Charles Despiau, Mont de Marsan (septembre – octobre 2018).
- Organisation d'un café des sciences sur le thème « La recherche montoise sur le bois (Xylomat), une opportunité pour la filière bois landaise », Librairie Caractères, Mont de Marsan (13 février 2019)
- Week-end « Chimie & Terroir », Carhaix (24, 25 et 26 mai 2019)
- Présentation café des sciences « La recherche montoise au sein du réseau xylomat, une opportunité pour la filière bois landaise », Café l'Entropie, Pau (16 octobre 2019)
- Participation à deux fêtes de la science (présence la journée sur le stand place de la Mairie à Mont de Marsan et présentation d'expériences pédagogiques destinées au grand public) :
 - o Samedi 7 octobre 2017
 - o Samedi 6 octobre 2018