

Étude de la mise au point d'un vernis industriel à base de colophane et d'huile végétale Study of the development of an industrial varnish with rosin and vegetal oil

Résumé en français :

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 des savoir-faire anciens (Tirat 2016). Nous nous sommes intéressés aux vernis employés à la fin du XVIIIème et au début du XIXème 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 2010). La thèse consiste à s'inspirer de ces techniques anciennes pour fabriquer un vernis biosourcé industrialisable et de performances élevées, tout en utilisant la ressource locale, la résine de pin maritime des Landes. La thèse se déroule dans le cadre du projet collaboratif Stradivernis labellisé Xylofutur 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).

Les matières premières utilisées sont l'huile de lin crue (Onyx) et la colophane issue de la résine de pin maritime de Biscarosse (Société Holiste, Landes). Après distillation de la résine à basse pression et basse température, les mesures du taux de térébenthine résiduel dans la gomme sont réalisées avec un analyseur thermogravimétrique. Les huiles et les colophanes sont traitées thermiquement avec une plaque chauffante et la température réelle de l'huile est mesurée avec un thermocouple.

Les vernis sont ensuite formulés avec de l'huile de lin, de la colophane et des additifs et mélangés grâce à un agitateur magnétique chauffant. Les formulations sont appliquées au pinceau et polymérisées avec des lampes UVA. Les couleurs des films sont mesurées avec un spectromètre (Ci62, X-rite). La brillance est mesurée avec un brillancemètre (micro-gloss, BYK Gardner). La résistance à l'arrachement est mesurée avec un testeur d'adhérence à l'arrachement de la marque (TA, Positest).

Les analyses sont réalisées avec les appareils suivants : analyse calorimétrique différentielle par balayage (DSC Q20, TA instruments), analyseur thermogravimétrique (Q500, TA instruments), HPLC (DAD Ultimate 3000 Thermo Scientific) et un spectromètre de masse Orbitrap (Thermo-Fisher, LTQ Orbitrap Velos).

Les expériences menées se sont portées sur trois axes :

- Les traitements thermiques de l'huile de lin et leurs influences sur le film de vernis. Cinq traitements ont été testés : l'huile crue, deux traitements thermiques inférieurs à 200°C, un rinçage de l'huile à l'eau avant un traitement thermique inférieur à 200°C, et une standolisation à 400°C sous azote.
- Les traitements thermiques de la colophane et leurs influences sur le film de vernis. Quatre traitements ont été testés : la colophane crue et trois traitements thermiques 180°C, 200°C et 250°C pendant 30 minutes.
- L'ajout d'additifs minéraux et leurs influences sur la polymérisation et la qualité du film de vernis.

Les traitements thermiques sur l'huile et la colophane semblent influencer la qualité du film de vernis, notamment sur sa brillance et sa résistance aux solvants. L'ajout d'additifs améliore considérablement le temps de séchage du film et ses caractéristiques techniques. Un dépôt de savoir-faire est en cours sur ces formulations avec additifs.

Résumé en anglais :

The aim of this project is to study the development of an industrial varnish with rosin and vegetal oil. The objective is to develop the uses of maritime pine rosin in order to make a varnish based on antique knowledge (Tirat 2016). The varnish used at the end of the XVIIIth and at the beginning of the XIXth century by the violinmaker Antonio Stradivari get our attention. It has an exceptional quality and was made with a mixture of rosin and linseed oil (Echard 2010). On this knowledge basis, we would like to produce an industrialized biobased varnish with high performance. This work is part of the collaborative project Stradivarius, labelled Xylofutur, which associate the University of Pau and Adour region, the "Cité de la musique" (Paris), the FCBA (Bordeaux), Créteil university, Concept Aquitaine (Bordeaux), Finsa (Morcenx), Biogemme-Holiste (Biscarosse), Meubles Goisnard (Belin-Beliet) and the association Api'Up (Capbreton).

The raw materials are linseed oil (Onyx) and maritime pine rosin colophony from Biscarosse (Holiste). After resin drying between 120°C and 180°C, the residual turpentine in the rosin were analyzed with a thermogravimetric analyzer (TGA). The oils and rosins are heat treated with a stirring hot plate and the real temperature was obtained with a thermocouple.

Then, various varnishes were formulated with linseed oil, colophony and additives thanks to a stirring hot plate. They were applied with a brush and polymerized with UVA lamps. The film colors were measured with a spectrophotometer (Ci62, X-rite). The brightness was measured using a gloss meters (micro-gloss, BYK Gardner). Adhesion test was performed using a pull-off adhesion tester (TA, Positest).

The analysis were realised using the following devices : thermomechanical analysis (, Mettler Toledo), thermogravimetric Analysis (TGA Q500, TA instruments), high-performance liquid chromatography (Ultimate 3000, Thermo Scientific), differential scanning calorimetry (DSC Q20, TA instruments) and an electrospray hybrid linear ion Orbitrap mass analyzer (LTQ Orbitrap Velos, Thermo-Fisher).

The experiments have been carried on three axes :

- Heat treatment on linseed oil and the influences on the varnish. Five treatments have been tested : raw oil, two heat treatments lower than 200°C, a flushing with water before a heat treatment lower than 200°C, and a standolization at 400°C under nitrogen.
- Heat treatment on rosin and the influences on the varnish. Four treatments have been tested : raw rosin, and three heat treatments, 180°C, 200°C and 250°C during 30 minutes.
- Addition of minerals additives and their influences on the curing and the quality of the varnish.

The heat treatments on both linseed oil and rosin seems to have an influence on the varnish quality, especially on its brightness and its solvent resistance. The addition of additives considerably improve the curing time and the varnish quality. A know-how deposit is in progress for this formulation with additives.