

Les huiles végétales, les colophanes et les terpènes

Anne Blayo

Summary

Vegetable oils, rosin and terpenes

Vegetable oils, rosin and terpenes are well-known natural renewable resources which have been used for a long time in applications like paints, inks, adhesives etc. The possible chemical modifications of these structures, in order to obtain polymers, is still largely developed nowadays. The origin, the chemical structures and some typical examples of applications are described for each type of compound.

Mots-clés

Huile végétale, colophane, terpène, oxydo-polymérisation.

Key-words

Vegetable oils, rosin, terpen, oxido-polymerisation.

Huiles végétales

Hormis leur utilisation millénaire comme source de savons, les huiles végétales (ainsi que quelques huiles d'origine animale) constituent une matière première particulièrement appréciée dans les industries de l'enduction, des peintures et des encres. Certaines de ces huiles sont connues depuis fort longtemps pour leurs propriétés siccatives, c'est-à-dire leur aptitude à former un film solide, en présence d'oxygène, au bout d'un certain temps. Toutes les huiles végétales ne possèdent pas cette propriété, ce qui ne les exclut pas pour autant des applications industrielles. En effet, dans le contexte actuel où l'on cherche à réduire l'utilisation de produits d'origine pétrolière, les huiles issues de la biomasse suscitent un regain d'intérêt, renforcé par le fait que ces huiles sont biodégradables et non volatiles. Elles jouent donc encore un rôle prépondérant dans les compositions actuelles, purifiées, modifiées, ou éventuellement en combinaison avec d'autres produits, des résines par exemple [1-3].

Nature chimique des huiles végétales

Ce sont des mélanges d'esters triglycérides d'acides gras. Les acides gras sont constitués de chaînes aliphatiques (C_{18} à C_{22}) saturées, mono-insaturées, ou poly-insaturées. Quelques exemples de triglycérides d'acides gras qui entrent couramment dans la composition des huiles végétales sont représentés sur la *figure 1* (une seule chaîne aliphatique sur trois est détaillée sur cette figure), et quelques compositions typiques d'huiles végétales sont données dans le *tableau 1*. Ces compositions peuvent varier suivant la localisation géographique de la plante ainsi que des conditions de son développement [2, 4].

La siccativité des huiles végétales, c'est-à-dire leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène, est due aux insaturations $-C=C-$, conjuguées ou non, portées par les chaînes aliphatiques des acides gras qui les composent. En présence de l'oxygène de l'air, ces doubles liaisons induisent l'amorçage d'une polymérisation radicalaire qui conduit à une réticulation des structures moléculaires de l'huile, c'est-à-dire au séchage.

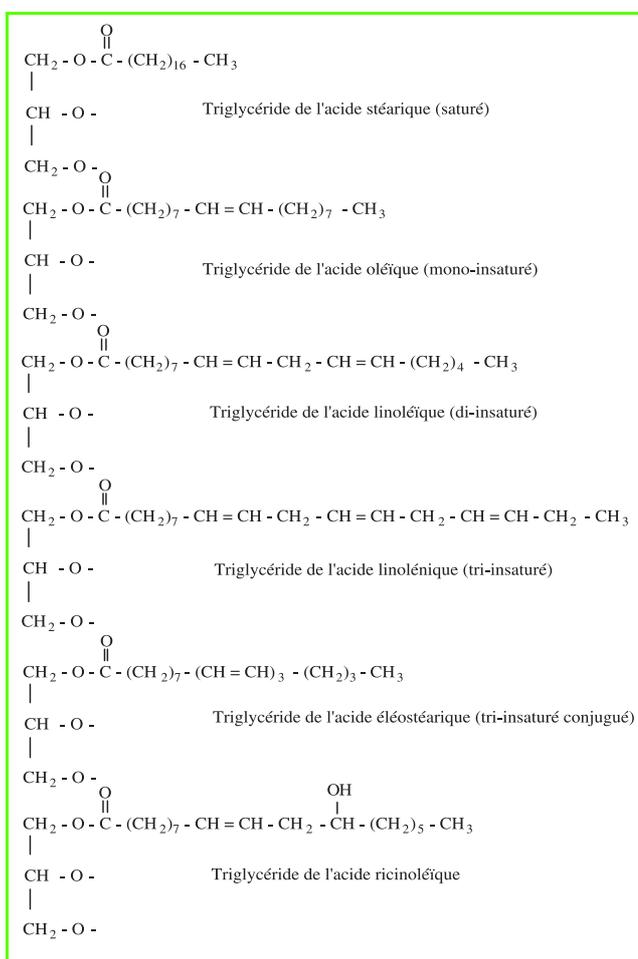


Figure 1 - Structures de triglycérides d'acides gras typiques.

Ce mécanisme est illustré sur la *figure 2*. Cette réaction, l'oxydo-polymérisation, peut être accélérée par des catalyseurs de polymérisation radicalaire (sels de cobalt, de manganèse, par exemple) [1, 5-6]. Cette propriété est

Tableau I - Composition en triglycérides d'acides gras de quelques huiles végétales.

Huile	Acides gras saturés (%)	Acide oléique (%)	Acide linoléique (%)	Autres acides gras (%)	Indice d'iode (g)
Lin	< 10	12-34	17-24	linoléique 35-60	177-183
Tung	2-6	4-9	8-10	éléostéarique 77-86	160-180
Ricin	4-5	5-6	4-10	ricinoléique 77-90	79-86
Huile de ricin déshydratée	1-4	7	62	octadécadiénoïque 29	130-150
Soja	10-20	15-33	43-56	linoléique 5-11	126-130
Tournesol	7	38	55	0	123-135
Colza	3-12	61	22	linoléique 10	100-106
Tall Oil	2-10	35-50	23-35	acides de colophane 0-40	120-150

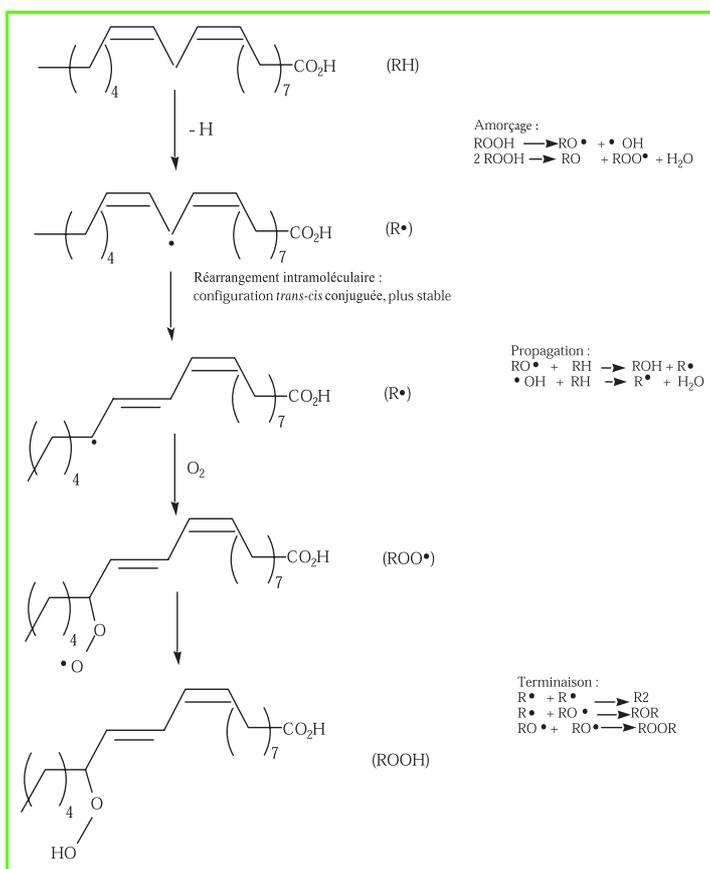


Figure 2 - Mécanisme de l'oxydo-polymérisation.

caractéristique des huiles de lin, de tung, et à des degrés divers, d'un nombre important d'autres huiles.

La quantité d'oxygène consommée par l'oxydo-polymérisation est indicative du degré de siccativité d'une huile. Elle peut en général être reliée à l'indice d'iode, qui est la masse d'iode (en g) fixée sur 100 g d'huile. En pratique, on fait réagir I_2Cl_3 avec l'huile. Chaque double liaison fixe deux atomes d'iode. Cependant, la proportionnalité n'est pas toujours respectée, notamment dans le cas de doubles

liaisons conjuguées (huile de tung, par exemple). Sur trois doubles liaisons conjuguées, seulement deux fixeront de l'iode [2].

Les types d'huile peuvent être classés suivant leur indice d'iode ainsi :

- huile très siccative : indice d'iode = 150 à 170 ;
- huile semi-siccative : indice d'iode = 110 à 150 ;
- huile non siccative : indice d'iode = 0 à 110.

Toutefois, l'indice d'iode n'est pas le seul critère qui permet de caractériser la siccativité d'une huile. La position des doubles liaisons sur les chaînes moléculaires, ainsi que leur conjugaison, ont une grande influence sur la vitesse d'oxydo-polymérisation.

Certaines huiles végétales possèdent en outre d'autres fonctions potentiellement favorables aux modifications chimiques

envisagées pour développer des applications industrielles. Par exemple, l'huile de ricin est composée majoritairement du triglycéride de l'acide ricinoléique, qui est mono-insaturé, mais porte en plus un groupement hydroxyle. Un traitement de déshydratation permet de transformer cette structure en une chaîne di-insaturée, ce qui augmente la siccativité de cette huile. D'autres exemples très nombreux sont développés dans des ouvrages de référence sur ce sujet [2, 7-8].

Quelques exemples de modifications chimiques d'huiles végétales

Homopolymérisation : préparation de « standolies »

Les standolies sont des huiles siccatives modifiées, largement utilisées dans l'industrie des peintures, vernis et encres. On pourrait encore les désigner par le terme d'« huiles consistantes » (de l'anglais « bodied oils ») ou « huiles polymérisées à la chaleur ». En effet, il ne s'agit pas ici de l'oxydo-polymérisation décrite précédemment : les standolies sont des huiles chauffées vers 290 °C pendant un certain temps sous atmosphère inerte ou bien sous vide. La réaction est une oligomérisation entre macromonomères triglycérides. C'est en partie une réaction de type radicalaire favorisée par l'augmentation de température. Par ailleurs, une réaction de type Diels-Alder peut aussi conduire à des dimères, trimères et autres polymères, quand des doubles liaisons conjuguées sont présentes. Il en résulte des prépolymères de masse plus ou moins grande suivant la durée du traitement, et donc des produits plus visqueux que les huiles végétales « crues ». Ce processus de polymérisation, contrôlé par des déterminations régulières de viscosité, peut être conduit jusqu'à un niveau proche de la gélification. La température du milieu réactionnel doit être contrôlée car elle est souvent proche du point éclair de l'huile (295-315 °C).

Les sites réactifs étant la configuration *trans* et les séquences conjuguées, des catalyseurs d'isomérisation accéléreront cette réaction. Ces catalyseurs seront utiles pour l'huile de lin, indispensables pour les huiles semi-siccatives (soja, tournesol, carthame...), mais à exclure pour les huiles plus réactives portant des doubles liaisons conjuguées (huile de tung) [2].

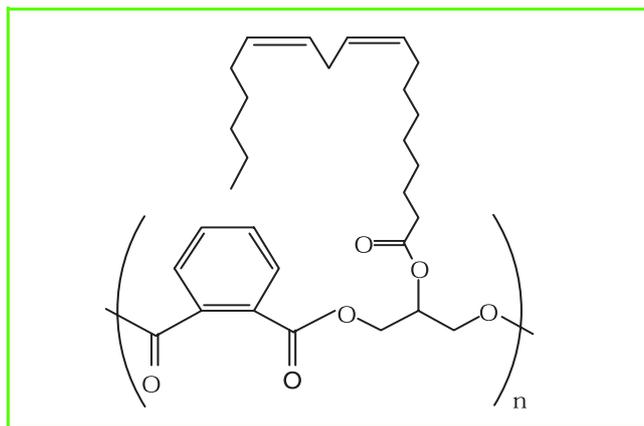


Figure 3 - Représentation schématique d'un motif d'alkyde modifié par un acide gras issu d'une huile végétale (1 mol d'anhydride phtalique, 1 mol de glycérol, 1 mol d'acide linoléïque).

Combinaison d'huiles végétales et de résines. Exemple : les résines alkydes modifiées

Les résines alkydes occupent une place prépondérante dans le domaine des encres grasses (c'est-à-dire des encres à forte viscosité utilisées surtout dans l'impression offset), et sont également utilisées dans d'autres types d'encres. Le terme « alkyde » provient des racines des termes **alcoo**l et **acide**. Il désigne en fait un polyester non-linéaire, préparé avec un diacide (l'acide isophtalique par exemple) et un polyol (glycérol ou pentaérythritol). Dans le cas des encres grasses, ces polyesters sont modifiés avec des acides gras provenant d'huiles végétales (lin, tung, soja...). Ceci permet d'obtenir des alkydes siccatifs ou non, c'est-à-dire des propriétés plus ou moins filmogènes, suivant le degré de siccativité de l'huile végétale utilisée [9-10] (voir figure 3). La réaction de synthèse des résines alkydes est une polyesterification, menée jusqu'à l'obtention d'oligomères de masse moléculaire moyenne de l'ordre de quelques milliers.

Les alkydes sont classés suivant leur « longueur » en huile, c'est-à-dire suivant la teneur en acides gras issus d'huiles végétales. En principe, plus l'alkyde est « long en huile », meilleure est sa solubilité en des solvants hydrocarbonés.

Les colophanes

Les colophanes sont des résines naturelles, connues et exploitées depuis très longtemps dans des applications comme les adhésifs, les vernis, les lubrifiants, et qui sont obtenues à partir des conifères. Elles se présentent sous forme solide à température ambiante, translucides, avec des teintes qui varient du jaune clair au brun. Leur acidité naturelle est assez élevée.

Quelle que soit leur origine (gomme, bois ou « tall-oil¹ »), les colophanes sont constituées de 90 à 95 % d'acides résiniques, et de 5 à 10 % d'insaponifiables. Leur principal composant est l'acide abiétique représenté sur la figure 4. L'emploi des colophanes telles quelles est relativement limité, en raison des défauts qu'elles présentent pour un certain nombre d'applications : point de ramollissement bas, sensibilité à l'oxydation, acidité élevée, tendance à la cristallisation et rétention de solvant élevée [11]. Par contre, les dérivés de colophanes sont très largement exploités. En effet, l'acide abiétique peut être isomérisé en acide

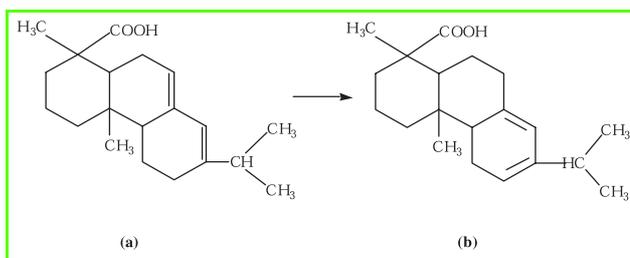


Figure 4 - Acide abiétique (a) et son isomère, l'acide lévopimarique (b).

lévopimarique (voir figure 4), plus réactif, qui permet de nombreuses réactions grâce à la position de ses doubles liaisons : estérification, polymérisation, réaction d'addition. Parmi les exemples couramment rencontrés dans l'industrie des encres, peintures et vernis, on peut citer :

- Les esters de colophane (« gomme-ester »)

Ce sont des esters formés à partir des colophanes (éventuellement dimérisées ou oligomérisées) et un polyol, le glycérol ou le pentaérythritol. C'est la fonction carboxylique de l'acide abiétique qui est mise à profit dans ces réactions. Les esters de colophane ainsi obtenus sont des résines solubles dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans les huiles siccatives, avec une grande variété de points de ramollissement et de niveaux d'acidité résiduelle.

- Les résines maléiques et les résines maléiques estérifiées
- Ces résines sont synthétisées de diverses manières, ce qui permet d'accéder à un domaine assez étendu de caractéristiques. Il s'agit d'une cyclo-addition de Diels-Alder entre des colophanes et des diénophiles comme l'anhydride maléique (voir figure 5). L'estérification de l'adduit colophane/anhydride maléique permet de former des polymères de haute masse, convenant à de nombreuses applications. On peut en outre diminuer l'acidité et modifier la solubilité de ces résines par estérification des groupements carboxyliques avec un polyol (glycérol ou pentaérythritol) pendant la préparation.

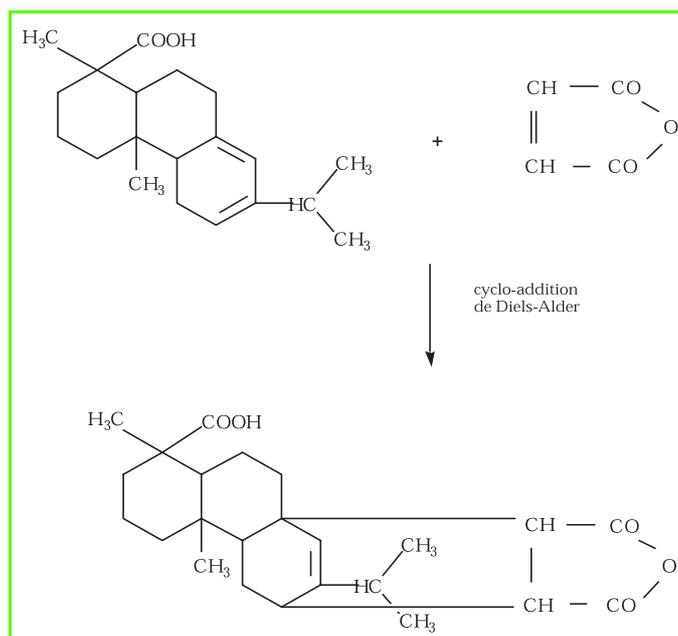


Figure 5 - Préparation d'une résine maléique.

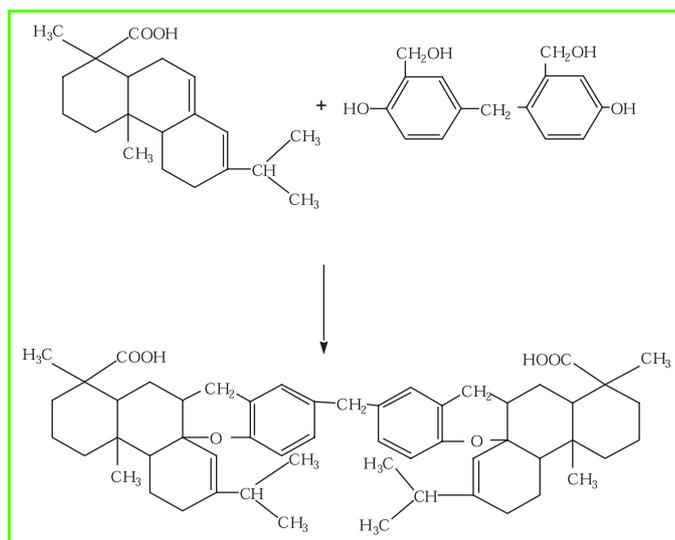


Figure 6 - Préparation d'une résine phénolique modifiée par la colophane.

• Les résines phénoliques modifiées avec la colophane

Les colophanes peuvent aussi réagir avec des résines phénoliques, ce qui conduit à des résines modifiées, solubles dans les huiles végétales. Les résines à base de phénol sont synthétisées par la réaction du phénol (ou de phénols substitués) avec le formaldéhyde. Les produits obtenus dépendent de la nature des phénols utilisés, de la stœchiométrie et du pH. Les résines phénoliques modifiées avec la colophane sont des résines à base de phénol/formaldéhyde, préparées en présence d'esters de colophane. Le schéma réactionnel probable est présenté sur la figure 6 [9]. Les produits de ces réactions constituent un mélange assez complexe, qui n'est pas facilement caractérisé.

Les terpènes

Les terpènes sont présents dans la plupart des végétaux. L'huile de térébenthine provenant des bois résineux constitue la source naturelle de terpènes la plus abondante. Elle est extraite directement de ces bois, puis est séparée de la colophane par distillation fractionnée. La térébenthine de tall-oil est un sous-produit de la fabrication de la pâte à papier par le procédé Kraft (au sulfate). Certains terpènes sont aussi obtenus lors de la production de jus d'agrumes [12].

La composition de l'huile de térébenthine dépend très largement de son origine. Ses constituants majoritaires sont l' α -pinène, le β -pinène et le dipentène (limonène) (figure 7). Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés correspondant à la formule brute $C_{10}H_{16}$. Les terpènes peuvent être considérés comme des oligomères de l'isoprène. Le dipentène peut en effet être synthétisé par la dimérisation de Diels-Alder de l'isoprène.

L' α -pinène et le β -pinène sont les terpènes les plus utilisés comme monomères, en particulier dans la polymérisation cationique [1, 12].

En milieu acide, le phénol peut se combiner avec les terpènes et les alcools terpéniques (substitution en para du phénol par un radical terpénique). Plus généralement, le phénol peut se combiner avec trois molécules d'hydrocarbure ou d'alcool terpénique pour former un produit résineux, dont le poids peut être accru en oxydant les composés

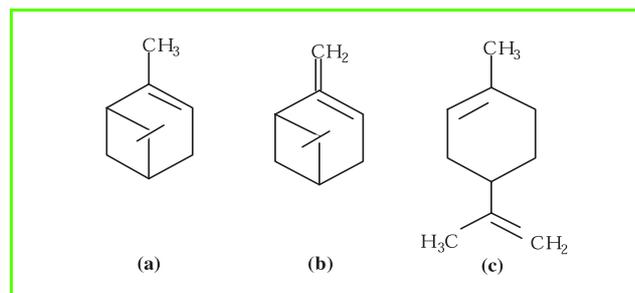


Figure 7 - Terpènes : α -pinène (a), β -pinène (b) et dipentène ou limonène (c).

terpéniques non saturés avant de les combiner au phénol. Les résines terpène-phénoliques ainsi formées peuvent être combinées à la colophane. Il existe une grande variété de résines terpène-phénoliques : produits d'addition ou de condensation phénol-terpéniques, polycondensats terpène-phénol-formol, ou encore résines terpène-phénoliques modifiées par la colophane, les esters de colophane ou les esters maléiques [11].

Les résines terpène-phénoliques sont des oligomères thermoplastiques solubles à chaud dans les huiles siccatives. Leur point de ramollissement est situé entre 120 et 200 °C et leur acidité varie suivant le type de colophane utilisée pour leur modification. Lorsque leur teneur en terpènes augmente, leur solubilité dans l'alcool diminue tandis que leur solubilité dans les hydrocarbures augmente. Ces résines sont utilisées dans certains types d'encres (offset), des vernis, mais aussi comme constituants d'adhésifs (en combinaison avec les polyisocyanates).

Références

- [1] Gandini A., *Polymers from renewable resources*, *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, **1992**, p. 527.
- [2] Parmentier J., *Manuel des corps gras*, vol. 1-2, Lavoisier, **1992**.
- [3] Nayak P.L., *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, C40 (1), p. 1.
- [4] Swern D., *Bailey's industrial oil and fat products*, John Wiley, New York, **1979**.
- [5] Lazzari M., Chiantore O., *Polym. Degradation Stability*, **1999**, 65, p. 303.
- [6] Muizebelt W.I., Nielen M.W.F., *J. Mass Spectrom.*, **1996**, 31, p. 545.
- [7] Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, 9 (3), p. 199.
- [8] Hintze-Brüning H., *Ind. Crops Prod.*, **1993**, 1, p. 89.
- [9] Solomon D.H., *The chemistry of organic film formers*, 2nd ed., E. Robert, Krieger Pub. Comp., Malabar, Florida, **1982**.
- [10] Kaska J., Leseck F., *Progress in Organic Coatings*, **1991**, 19, p. 283.
- [11] Grandou P., Pastour P., *Peintures et vernis*, Hermann, Paris, **1966**.
- [12] Mildenberg R., Zander M., Collin G., *Hydrocarbon Resins*, Wiley-VCH, New York, **1997**.

¹ tall oil : sous-produit de la délignification des résineux. Lors de la fabrication de la pâte Kraft ou de la pâte au sulfite, les résines et les corps gras contenus dans le bois forment, par saponification, des acides gras et des sels résiniques. Après traitement de la liqueur noire (résidu de cuisson), une « huile » crue (le tall oil « cru ») est obtenue, le rendement par rapport aux copeaux de bois étant de 1 à 4 %.



Anne Blayo

est enseignant-chercheur à l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques*.

* 461 rue de la Papeterie, BP 65, 38402 Saint-Martin-d'Hères.
Tél. : 04 76 82 69 75. Fax : 04 76 82 69 33.
E-mail : Anne.Blayo@efpg.inpg.fr