

tent d'effectuer, avec les mêmes ressources en personnel, et sans augmentation de frais notable, l'examen d'un plus grand nombre d'échantillons.

Conclusion

Les problèmes qui se posent pour la recherche laitière sont ceux que l'on rencontre dans l'étude de beaucoup de produits biologiques : si nous voulons utiliser ces derniers de la façon la plus avantageuse, — pour notre alimentation par exemple — nous devons bien connaître leur composition et leurs propriétés, savoir déterminer les limites entre lesquelles elles sont susceptibles de varier, de façon à pénétrer ensuite le mécanisme même de ces variations. Nous devons nous attacher également à l'étude et à l'amélioration de tous les procédés — dont beaucoup sont commandés par l'intervention de microorganismes — qui permettent d'utiliser de la façon la plus rationnelle le lait et les produits qui en dérivent.

Nous atteindrons ainsi le but que se propose la Recherche Agronomique dans les divers domaines auxquels elle consacre ses travaux.

SUPPLEMENT TECHNIQUE

INFLUENCE DES DISPERSIONS DE CASÉINE ET AUTRES PROTÉINES SUR LA STABILITÉ AU FROID DES ÉMULSIONS DE LATEX

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.

Le latex de caoutchouc, et peut-être plus encore les latex de caoutchouc synthétique, sont aujourd'hui utilisés sur une très grande échelle dans la préparation des peintures : émulsion après addition ou non de pigments colorés. Le principal inconvénient de ces peintures émulsion est leur susceptibilité aux basses températures et par exemple, par congélation, certains de ces latex subissent une coagulation irréversible.

La coagulation des émulsions de latex sous l'influence du froid dépend de différents facteurs, comme par exemple le choix du plastifiant, l'addition de colloïdes protecteurs qui le plus souvent sont constitués par des protéines, l'addition de certains solvants et enfin le choix et la nature des pigments.

Récemment, une étude de cette question a été faite et les résultats en ont été publiés à l'Assemblée générale annuelle de la Fédération of Paint and Varnish production Clubs qui s'est tenue à Chicago à la fin de 1952. Nous avons reproduit dans ce qui suit, l'essentiel des conclusions de cette étude, afin de montrer l'intérêt que présente l'emploi éventuel de caséine dans la préparation des peintures émulsion.

Afin de réduire le nombre des variables qui interviennent dans une recherche de ce genre, les auteurs de l'étude ont fait porter leurs travaux sur des latex dans lesquels il est inutile d'ajouter un plastifiant pour obtenir une pellicule convenable, afin de faire disparaître déjà un des facteurs. D'autre part, toutes les peintures essayées contenaient le même pigment. Enfin, il n'a pas été ajouté de solvants spéciaux aux latex, afin de ne pas influencer leur stabilité.

Tout d'abord, on a déterminé, en opérant sur un latex non pigmenté, la proportion de dispersion de protéine nécessaire pour que ce latex puisse subir des congélations et des réchauffements successifs, sans coagulation irréversible. Une fois cette proportion déterminée, on a alors préparé une peinture-émulsion, en utilisant comme liant le mélange de latex et de protéine mis au point au cours des essais précédents. La peinture était préparée en adoptant, comme proportion de pigment, une valeur correspondant aux habitudes de la pratique, et aucun essai n'était fait des modifications des propriétés de cette peinture, par addition d'agent émulsifiant, de stabilisant, d'agent anti-mousse, etc. On voulait déterminer en effet uniquement l'influence de la dispersion de protéine utilisée comme stabilisant du liant, sur les propriétés des peintures obtenues. Ces peintures ont été comparées à des peintures de commerce, au point de vue viscosité, odeur, facilité d'application, tenue au lavage, etc.

Les essais ont été effectués en opérant avec cinq émulsions de latex différentes et cinq protéines différentes. En comptant donc l'échantillon témoin ne contenant pas de protéine, cela faisait théoriquement trente échantillons à examiner. Toutefois, l'expérience a montré que l'emploi de certaines protéines avec certains des latex examinés, était incompatible, soit qu'il faille ajouter aux latex une trop forte proportion de protéine pour empêcher leur coagulation par le froid, soit pour d'autres raisons que nous examinerons ultérieurement. Au total, dix-neuf échantillons de peinture ont donc été examinés.

Préparation des solutions de protéines et détermination de la proportion à employer.

Les protéines utilisées au cours de cette étude ont été constituées par cinq échantillons différents : protéines de soya ayant subi un raffinage mécanique, protéines de maïs, protéines de gluten de froment, protéines de froment ayant subi un traitement de modification et caséine. Toutes ces protéines ont été traitées suivant les indications remises par leur fournisseur, afin de préparer une dispersion de protéine qui avait dans tous les cas la composition suivante :

	%
Protéine	10
Agent de conservation (Dowicide)	1
Ammoniaque à 28%	5
Eau	84

Pour préparer la dispersion, on commençait par faire gonfler la protéine dans une certaine quantité d'eau additionnée d'agent de conservation. On chauffait le mélange par injection de vapeur à 65° environ pendant vingt à trente minutes et on ajoutait ensuite le reste de l'eau et l'ammoniaque. Dans la majeure partie des cas, la dispersion ainsi obtenue avait une viscosité convenable, seule la protéine de froment, après modification, avait une consistance sirupeuse, il a fallu l'étendre d'eau pour l'amener à une consistance convenable.

Les latex utilisés présentaient les caractéristiques suivantes :

Type de latex	Teneur en matières solides	pH
Styrène-butadiène	48 ± 1,5 %	10 ± 1
Styrène-butadiène	48 1,5 %	10 1
Butadiène-nitrile acrylique	48-53 %	8,4
Polystyrène plastifié	37-40 %	9-9,5
Acétate de polyvinyle	53-55 %	4,5-6,0

Les dispersions de protéine étaient ajoutées à ces latex pour donner des mélanges dans lesquels la teneur en protéine, par rapport aux matières solides du mélange, était de 1, de 3, de 5, de 10 ou de 15%. Après mélange, le latex additionné de protéine, était placé à la température de -18°, pendant seize heures. On le retirait ensuite de l'appareil réfrigérant, on l'abandonnait pendant sept heures à la température ordinaire et on procédait à son examen. En cas de non coagulation, l'essai était reproduit trois fois. Dans le cas au contraire, où une coagulation se produisait, l'essai était reproduit en ajoutant cette fois des proportions plus importantes de protéine au latex, par exemple 15, 20, 25 ou 30%.

Les résultats obtenus indiquent que la caséine et la protéine extraite du gluten de froment sont les seules protéines compatibles avec tous les latex examinés et qu'elles présentent une efficacité à peu près identique, sauf dans le cas du latex de polystyrène. Il faut en effet 15% de caséine pour stabiliser ce latex et 27,5% de protéine de gluten. On observe également que les différents latex de styrène et de butadiène, tout en présentant les mêmes caractéristiques générales, ne réagissent pas de la même façon à une addition de protéine. Certains de ces latex sont compatibles avec la presque totalité des protéines, d'autres ne le sont qu'incomplètement.

Ces essais ont alors permis de préparer dix-neuf échantillons de liant dont la composition est donnée ci-dessous et qui étaient constitués, comme indiqué ci-dessus, uniquement par un mélange de latex et de dispersion de protéine.

N° du liant	Latex	Ré- sine %	Protéine	Pro- téine %
1	Butadiène-nitrile acrylique	100		
2	Butadiène-nitrile acrylique	95	caséine	5
3	Butadiène-nitrile acrylique	95	soya	5
4	Butadiène-nitrile acrylique	95	zéine	5
5	Butadiène-nitrile acrylique	95	protéine de gluten mod.	5
6	Butadiène-nitrile acrylique	95	protéine de gluten	5
7	Styrène-butadiène	100		
8	Styrène-butadiène	95	soya	5
9	Styrène-butadiène	90	caséine	10
10	Styrène-butadiène	90	zéine	10
11	Styrène-butadiène	90	protéine de gluten mod.	10
12	Styrène-butadiène	100		
13	Styrène-butadiène	80	caséine	20
14	Styrène-butadiène	80	protéine de gluten mod.	20
15	Polystyrène	100		
16	Polystyrène	85	caséine	15
17	Polystyrène	72,5	protéine de gluten mod.	27,5
18	Acétate de polyvinyle	100		
19	Acétate de polyvinyle	95	caséine	5

Préparation des peintures pigmentées.

Toutes les peintures essayées contenaient 33,36% de pigment et 66,64% de liant. Le pigment était constitué par un mélange de 70% de bioxyde de titane, 20% de lithopone et 10% de mica. Le liant contenait 69,4% de matières volatiles (eau) et 30,6% de résidu sec.

On voit que le seul point sur lequel portait la différence entre

les diverses peintures examinées reposait sur la composition de la partie sèche du liant, composition que nous avons donnée dans le tableau précédent.

Les peintures étaient préparées en mélangeant le pigment et la dispersion de protéine pendant quinze à vingt minutes, puis en faisant passer le mélange dans un broyeur colloïdal. Après broyage, la pâte obtenue était ajoutée au latex et au reste de l'eau. Dans le cas des peintures ne comportant pas de protéine, on ajoutait au pigment 1% d'agent mouillant, afin de faciliter son mouillage et son broyage.

Après préparation, les peintures ont subi un vieillissement de vingt-quatre heures et on a déterminé leur viscosité. On sait que l'action habituelle de l'addition d'une dispersion de protéine à une émulsion de latex se manifeste par une augmentation de la viscosité. Cette addition communique également aux peintures au latex certaines caractéristiques thixotropiques. On a toutefois observé des cas où la présence de protéine entraîne un abaissement de la viscosité.

On a alors effectué sur les peintures ainsi préparées des essais de congélation et de réchauffement successifs et on a déterminé le nombre de cycles que peuvent supporter les différentes peintures sans coagulation.

Les résultats obtenus montrent que d'une part, c'est la caséine qui en général communique la viscosité la plus élevée aux peintures et que ce sont les échantillons 2, 5, 8 et 9, qui présentent la meilleure résistance aux congélations successives.

Appréciation des caractéristiques commerciales des peintures.

Après ces mesures de viscosité, on a ensuite apprécié les qualités commerciales générales des peintures préparées comme il a été dit précédemment. Dans ce but, elles ont été comparées à deux échantillons de peinture-émulsion du commerce réputées comme donnant satisfaction.

On a tout d'abord examiné les qualités de magasinage des peintures. A cet effet, elles ont été placées dans des boîtes de peinture ordinaire, puis examinées au bout de six semaines de magasinage. Les peintures n° 1, 7, 12 et 18 ne comportant pas d'addition de dispersion de protéine, présentent, au bout de cette durée de magasinage, un dépôt gommeux qu'il est difficile de remettre en suspension. La peinture n° 15 qui, elle également, ne renferme pas d'addition de protéine, ne présente pas ce défaut gommeux et est facile à remettre en suspension. Il en est de même de toutes les autres peintures contenant des additions de protéine, à l'except-

tion de l'échantillon n° 8, dont le véhicule renferme 95% de copolymère, de styrène et de butadiène et 5% de protéine de soya.

Les peintures n°s 2, 9, 13, 16 et 19, qui renferment comme liant un latex additionné d'une dispersion de caséine, présentent, au cours du vieillissement, une diminution de leur viscosité. Celle-ci apparaît en comparant les valeurs du tableau ci-dessous, dans lequel les viscosités ont été mesurées avec un viscosimètre Stormer, à la température de 25° et sont exprimées en unités Kreb.

N° de la peinture	Viscosité initiale	Viscosité après magasinage
1	54 KU	55
2	65	60
3	67	60
4	54	53
5	60	54
6	68	68
7	49	57
8	60	61
9	69	66
10	56	63
11	57	60
12	très épais	140
13	102	82
14	59	58
15	60	60
16	74	62
17	62	62
18	89	102
19	61	58

On a alors procédé à un examen des qualités pratiques d'emploi de ces différentes peintures, en particulier leur facilité d'application au pinceau, leur résistance au lavage, la facilité avec laquelle on peut enlever les saletés retenues par la peinture, la facilité avec laquelle il est possible de faire des raccords sur des surfaces déjà peintes et la facilité de nettoyage des pinceaux après usage.

Dans ce but, les peintures étaient appliquées sur un carton non imprimé, divisé en deux parties : une première partie était peinte, puis après intervalle de cinq minutes, on procédait à la peinture de la seconde partie, afin de voir la facilité avec laquelle il était possible de raccorder les deux parties peintes. Une seconde couche de peinture était appliquée après vingt-quatre heures de séchage à l'air. La facilité de nettoyage des pinceaux s'appréciait en nettoyant ceux-ci au moyen d'eau tiède, ou au moyen d'une solution d'eau savonneuse le cas échéant.

Pour apprécier la facilité de lavage de ces peintures, on procédait

après sept jours de séchage à l'air, à l'application sur la couche peinte d'un produit tachant constitué de substances telles que encre bleu noir, mine de crayon, rouge à lèvres, etc. Après avoir ainsi sali les surfaces peintes, celles-ci étaient nettoyées avec un chiffon imbibé d'une solution de savon de Marseille et on laissait sécher à nouveau la peinture pendant vingt-quatre heures. On examinait ensuite l'état des surfaces peintes.

On peut tirer de ces essais les conclusions suivantes :

Toutes les peintures, à l'exception de deux, s'appliquent aussi facilement que les peintures du commerce. Certaines ont peut-être une viscosité légèrement un peu faible pour obtenir une application parfaite. Les deux peintures moins bonnes à ce point de vue sont les produits 12 et 18 qui, une fois appliqués, épaississent trop rapidement, ce qui rend plus difficile leur étalement sur la surface à peindre.

En ce qui concerne les raccords, ils se font aussi bien avec les produits examinés, qu'avec les échantillons. L'intervalle de cinq minutes est suffisant pour que la peinture soit prise et que par conséquent, en repassant un pinceau au voisinage des surfaces déjà peintes, on ne risque pas de détériorer la couche la plus ancienne.

L'application d'une seconde couche après vingt-quatre heures de séchage de la première s'effectue avec plus ou moins de facilité suivant les échantillons. Par exemple, les échantillons 1, 2, 11, 13, 14, 15, 16 et 17 s'appliquent mieux sur une surface fraîchement peinte que les produits du commerce. On remarquera que presque tous ces échantillons sont ceux qui renferment de la caséine. Les échantillons 3, 4, 5, 6, 8 et 10 sont à ce point de vue semblables aux produits du commerce. Les autres produits par contre s'appliquent plus difficilement sur une surface déjà peinte, que les produits que l'on trouve actuellement dans le commerce. Il s'agit des échantillons 12, 18 et 19.

En ce qui concerne enfin la facilité de nettoyage des peintures après séchage, quatre des produits examinés, les n^{os} 14, 15, 16 et 17, sont au moins aussi bons que les produits du commerce. Les autres sont plus ou moins inférieurs aux produits utilisés pratiquement, mais il apparaît que cette qualité dépend beaucoup plus de la nature du latex que de celle de la protéine ajoutée.

En résumé, il est établi par ces essais, que l'addition de dispersions de protéines à un latex artificiel permet de rendre celui-ci beaucoup plus stable vis-à-vis des variations de température, et en particulier des congélations et décongélations successives. L'addition de protéine favorise parfois l'application de la peinture et dans tous les cas, ralentit le dépôt de pigment dans les pots et

favorise la remise en suspension de ce pigment par agitation. La caséine est parmi les différentes protéines examinées, une des plus efficaces et presque toujours compatible avec les latex étudiés.

A une époque où l'utilisation de la caséine dans les détrempees et peintures à l'eau a perdu beaucoup de son importance du fait de l'apparition de qualités améliorées de peintures-émulsion, il nous a paru intéressant de souligner le débouché nouveau qui s'offre à la caséine dans l'amélioration des qualités de ces peintures-émulsions.

Bulletin analytique

1^o Revues

Peintures et colles. — Matières plastiques.

Schmidt (E.). — **Etude du renforcement des élastomères synthétiques. Emploi de la caséine.** *Ind. Eng. Chem.*, 1951, t. XLIII, p. 679.

Afin d'examiner la question de savoir si le noir de carbone renforce le caoutchouc par suite des dimensions, de la forme et du mode de distribution de ses particules, ou par suite de sa nature chimique ou de la structure de la surface, on a étudié l'influence de la présence de bioxyde d'étain colloïdal, de ferrocyanure ferrique, de polystyrène et de caséine, sur les propriétés du GR-S.

Tous ces produits ont donc été ajoutés sous la forme de solution colloïdale à du latex de GR-S et le mélange a été séché. Tous ces produits augmentent le module et la résistance à la traction du GR-S, mais dans des proportions variables. Il semble que l'importance du renforcement soit liée aux dimensions des particules du produit colloïdal ajouté. Les résultats les meilleurs sont obtenus lorsqu'on utilise des solutions colloïdales stables de substances qui portent des charges électriques du même signe que celui des charges portées par le latex et qui renferment de petites quantités d'électrolytes.

G. Génin.

Hadert (H.). — **Les colles à la caséine.** *Farbe u. Lack*, 1950, t. LVI, p. 67.

Etude des propriétés optima que l'on peut attendre des colles préparées en partant de caséine et examen des facteurs qui influent sur ces propriétés.

Il faut exiger de la caséine utilisée pour la fabrication des colles les qualités suivantes : le produit doit être frais, inodore, et ne doit pas contenir de matière grasse. Il doit se dissoudre facilement dans une solution alcaline en donnant une solution limpide, cette propriété dépend d'ailleurs beaucoup de la température de séchage atteinte par la caséine. La caséine peut avoir une certaine teneur en cendres, c'est de cette teneur dont dépend la viscosité de la colle et elle est souvent élevée pour les caséines préparées par précipitation au moyen d'un acide.