

Il nous a paru suffisant, tout en distribuant des vérités premières, de dégager des horizons nouveaux sur des problèmes qui paraissent tellement évidents que c'est en quelque sorte enfantin de les avoir rappelés. Beaucoup de gens ont besoin de se rajeunir à cet égard !

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

L'EMPLOI DE LA CASÉINE MODIFIÉE POUR LA STABILISATION DES PEINTURES AU LATEX

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.

Parmi les plus importantes propriétés auxquelles il faut se référer dans la préparation d'une peinture au latex, il faut citer la stabilité de la viscosité, la résistance aux refroidissements et réchauffements successifs, la facilité d'application et le maintien en suspension de la dispersion des pigments.

Si, dans une peinture au latex, tous les constituants ont un rôle à jouer, certains d'entre eux, qui parfois sont employés en faible proportion, ont une action prépondérante sur les propriétés que nous venons d'énoncer. Pour constituer un bon agent stabilisant, une substance déterminée doit non seulement agir comme un colloïde protecteur, mais il faut également qu'elle soit compatible avec les différents constituants de la peinture.

D'après MELSHEIMER et HOBACK [1] ; ce n'est pas par pur hasard que la caséine et certaines protéines végétales extraites du soja sont presque toujours utilisées. On a également essayé d'employer des amidons et certaines gommes solubles, mais ces produits ne possèdent pas l'ensemble unique des propriétés que présente à ce point de vue la caséine. Tout récemment, une étude de cette question a fait l'objet d'une publication de K. S. RONAI et S. M. WEISBERG, des National Dairy Research Laboratories, qui ont également étudié l'emploi de certaines protéines modifiées [2].

La constance de la viscosité d'une peinture au latex est fonction d'un certain nombre de variables, parmi lesquelles il faut signaler la stabilité mécanique propre au latex, mais également les forces physiques et chimiques qui peuvent exister entre les différents constituants d'une peinture au latex. Or, une des principales réactions qui peut se produire entre ces constituants est celle qui prend naissance entre les cations polyvalents et la protéine.

Des ions polyvalents présents dans une peinture au latex peuvent provenir des charges utilisées dans la préparation de la peinture, ils peuvent exister également comme simple impureté. Quelle que soit la source de ces ions, ils peuvent entraîner la destruction de la stabilité de la peinture, si des précautions particulières ne sont pas prises. On a par exemple, constaté que la précipitation du pigment peut entraîner une diminution importante de la qualité du produit, le latex lui-même peut être complètement coagulé par les cations polyvalents [3]. Les protéines normales réagissent facilement avec les cations polyvalents, ce qui entraîne une augmentation importante de la viscosité de la peinture, et par la suite une précipitation de la protéine. Si ce phénomène se produit dans une peinture prête à l'emploi, on observera une élévation graduelle de la viscosité, jusqu'au moment où la peinture devient inutilisable. Parmi les ions polyvalents, ce sont les ions calcium qui sont les plus fréquents, et il n'est pas étonnant que les recherches se soient concentrées sur l'étude de l'influence de cette impureté.

On a donc été conduit à examiner si par une modification appropriée de la protéine, il serait possible de réduire sa sensibilité à l'action des cations. Dans l'étude que nous résumons ici, le calcium a été utilisé sous la forme de sulfate de calcium, car ce produit peut être fourni par les eaux dures, ainsi que par certains pigments, et du fait de sa plus grande stabilité que celle du carbonate, son action est beaucoup plus durable. On a donc préparé un certain nombre de dispersions alcalines, de protéines modifiées ou non, un échantillon de chacune de ces préparations a été conservé comme témoin, aux autres, on a ajouté 10% de sulfate de calcium semi-hydraté et on a enregistré la variation de la viscosité des échantillons en fonction du temps.

Il est probable que les ions calcium réagissent avec les groupes carboxyles de la protéine, en faisant apparaître des ponts entre particules de protéines voisines et en augmentant la viscosité de la dispersion.

Méthode de modification des protéines.

■ Pour étudier le comportement des protéines modifiées vis-à-vis des ions calcium, on a fait appel à diverses méthodes de modification, parmi lesquelles nous citerons : fragmentation contrôlée, blocage des groupes fonctionnels, traitement thermique et addition d'agent réducteur.

Fragmentation contrôlée.

■ La fragmentation des molécules de protéine peut se réaliser par hydrolyse enzymatique. Dans ces conditions, les dimensions

des particules que l'on obtient après fragmentation sont considérablement réduites et à ce moment, si la présence de calcium entraîne la formation de ponts entre les particules réduites, l'augmentation de la viscosité qui en résulte est relativement faible.

Cette hydrolyse a également comme effet d'augmenter à l'intérieur de la particule le nombre de groupes carboxyles et celui des groupes aminés. Grâce à l'augmentation du nombre de groupes hydroxyles, les liaisons réalisées par le calcium peuvent se produire à l'intérieur des particules plutôt qu'entre les particules elles-mêmes et de cette façon, le produit devient en quelque sorte compatible avec le calcium. De même, en augmentant le nombre de groupes aminés, on élève le pouvoir séquestrant de la protéine, et on réduit la formation des ponts dus au calcium.

En opérant de cette façon, on diminue la viscosité de la protéine, mais ce qui est un résultat beaucoup plus important, on augmente sa compatibilité avec le calcium et par exemple, après 90 minutes de traitement par la trypsine, on constate que l'addition de sulfate de calcium à la solution de caséine, n'élève pas sa viscosité d'une façon sensible.

Bloquage des groupes fonctionnels.

Afin d'établir si les groupes aminés jouent un certain rôle dans la compatibilité d'une protéine vis-à-vis du calcium, les groupes aminés de la caséine ont été bloqués par addition de formaldéhyde qui, comme on le sait, réagit avec ces groupes.

Après ce traitement, on constate que la caséine présente une augmentation de la viscosité plus importante par addition d'ions calcium qu'un échantillon de caséine non traité. Cela indique donc que les groupes aminés jouent un rôle séquestrant dans la compatibilité pour le calcium d'une protéine.

On a alors pensé que si l'hypothèse d'après laquelle la sensibilité de la caséine par les ions calcium est due à la formation de ponts entre les groupes hydroxyles est exacte, il devrait être possible d'augmenter la compatibilité en bloquant ces groupes. Cette opération a été effectuée à la température ordinaire, en faisant réagir une dispersion à 20 % de caséine, avec de l'oxyde d'éthylène. On constate alors que par addition de sulfate de calcium, un échantillon de caséine ainsi traité ne subit pas de variation de sa viscosité, tandis que la viscosité d'un échantillon de caséine non traitée augmente de huit fois. On en a donc déduit que l'hypothèse d'après laquelle les groupes carboxyles de la caséine facilitent la formation de ponts entre des particules voisines est exacte et que par un blocage de ces groupes, on obtient une protéine compatible vis-à-vis du calcium.

Traitement thermique.

On sait que, par un traitement thermique, il est possible de réaliser une fragmentation de la caséine et on dispose pour régler cette opération, d'un certain nombre de variables qui sont le temps de chauffage, la température, le pH de la dispersion de protéine. On peut également faire intervenir une quatrième variable, qui est le choix du cation utilisé pour réaliser la dispersion de la protéine subissant le traitement thermique.

Les études de RONAI et de WEISBERG ont montré qu'en utilisant par exemple les composés d'ammonium pour disperser la caséine, en opérant au pH 9, et en chauffant pendant 60 minutes à 65 ou à 80°, on augmente sensiblement la compatibilité de la caséine, vis-à-vis des ions calcium. Les ions ammonium sont supérieurs à ce point de vue aux ions potassium, cependant l'augmentation de compatibilité que l'on obtient par un traitement thermique et emploi d'ions ammonium, est nettement inférieure à celle que l'on réalise par un traitement d'hydrolyse enzymatique ou par un traitement par l'oxyde de propylène.

Addition d'agents réducteurs.

L'addition d'un agent réducteur peut transformer les liaisons S-S en groupes SH. Nous disposons donc d'un moyen permettant de réduire les dimensions des particules de caséine et de les abaisser à une valeur suffisamment faible pour que par addition d'ions calcium, l'augmentation de viscosité soit peu importante. On peut penser également que les groupes SH, par suite de leur action séquestrante, jouent un rôle secondaire.

L'étude a été faite en utilisant deux agents réducteurs ayant une action spécifique sur les liaisons S-S : la cystéine et le thioglycolate de sodium. On a fait réagir ces substances avec une dispersion à 23 % de caséine, à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures, le mélange a été réglé au pH 8 avant l'addition des ions calcium.

On constate que l'addition de ces produits entraîne tout d'abord une chute importante de la viscosité de la caséine, et celle-ci possède en outre une compatibilité parfaite vis-à-vis des ions calcium.

Cependant ces réactifs présentent l'inconvénient d'avoir une odeur désagréable et on a envisagé l'emploi d'un agent réducteur plus commode, le bisulfate de sodium. Ce composé a été ajouté à une dispersion à 23 % de caséine, et le mélange a été chauffé pendant trente minutes à la température de 65°. Après refroidissement à 25°, le pH a été réglé à 8,2, et on a étudié la compatibilité du produit vis-à-vis des ions calcium.

Chose curieuse, on constate que ce traitement augmente la viscosité de la caséine non additionnée d'ions calcium, mais par addition de ces ions, cette viscosité ne se modifie pratiquement pas, tandis que celle d'un échantillon de caséine non traitée est multipliée sensiblement par 8. Voici d'ailleurs, les mesures de viscosité faites à l'appareil Brookfield, sur les échantillons sans addition d'ions calcium, et sur les échantillons additionnés de 10% de sulfate de calcium et maintenus pendant quarante-huit heures à 25°.

Réactif utilisé pour le traitement de la caséine	Viscosité à 25°	
	Caséine sans addition de calcium	Protéine additionnée de 10% sulfate de calcium
Thioglycolate de sodium . .	3,6	3,6
Bisulfite de sodium	20,3	24,3
Aucun	9,3	71,8

Ces essais permettent donc de constater que par certains traitements, il est possible d'augmenter considérablement la compatibilité de la caséine pour les ions calcium. En général, ces traitements diminuent la viscosité de la caséine. Certains, comme le traitement au bisulfite l'augmentent. Or, dans la préparation d'une peinture au latex, la caséine a un double rôle à jouer : celui d'agent stabilisant et celui d'agent épaississant. En utilisant une caséine traitée dont la viscosité est réduite, il devient nécessaire d'employer en même temps que la caséine un agent épaississant étranger. Si au contraire, on emploie de la caséine dont le traitement a augmenté la viscosité, il devient possible de demander à cette caséine de jouer le double rôle d'agent stabilisant et d'agent épaississant.

L'emploi des protéines modifiées dans les peintures au latex.

Les essais préalables ayant montré qu'il était possible d'améliorer la compatibilité de la caséine pour les ions calcium, RONAI et WEISBERG ont alors étudié l'utilisation de ces caséines dans la préparation de peintures au latex, contenant comme pigments des produits particulièrement riches en ions calcium. A cet effet, on a utilisé comme pigment le Titanox qui est un composé à base de dioxyde de titane renfermant une certaine proportion de sulfate de calcium. Les essais ont été effectués sur une peinture au latex un peu théorique et ne correspondant pas exactement à la composition des produits du commerce, mais les essais permettaient de mieux mettre en évidence l'influence des ions calcium.

Après préparation de la peinture, on a déterminé la viscosité initiale des produits obtenus, puis la viscosité après une période de vieillissement de quarante heures à la température de 60°. Dans

la pratique, les peintures ne sont jamais conservées à cette température, les essais ont été faits dans ces conditions afin de les accélérer.

Les résultats reproduits dans le tableau suivant montrent que l'on peut par ce mode opératoire obtenir d'intéressants renseignements sur la valeur d'une caséine modifiée dans la préparation d'une peinture au latex. En général, il y a une relation satisfaisante entre les résultats obtenus dans la première partie de cette étude et ceux obtenus sur des peintures. Cette dernière étude a également permis d'examiner l'influence de la caséine modifiée sur la dispersion des pigments, et on a par exemple, constaté que la caséine traitée au bisulfite, si elle assure une bonne constance de la viscosité de la peinture, ne constitue pas un bon agent de dispersion du pigment.

Caséine modifiée utilisée comme agent stabilisant	Viscosité à 25°		Dispersion du pigment après vieillessement de 40 heures à 60°
	Initiale	Après vieillisse- ment de 40 heures à 60°	
Caséine traitée par l'oxyde de propylène	9,0	3,7	bonne
Caséine traitée par le bi- sulfite de sodium	2,3	2,3	passable
Caséine traitée par la po- potasse	3,4	9,0	passable
Caséine traitée par hydro- lyse enzymatique	0,3	0,3	excellente
Caséine de soja traitée par hydrolyse enzymatique	0,3	0,3	excellente
Caséine non traitée	3,5	peinture complète- ment prise en gelée	

Afin d'examiner si la constance de la viscosité communiquée à une peinture au latex par l'emploi d'une protéine traitée pouvait dépendre également de la composition de la peinture, d'autres essais ont été effectués en particulier avec une peinture contenant des résines alkydes modifiées et comme pigment le même produit que précédemment, le Titanox. Là encore, on a constaté que les protéines modifiées par traitement enzymatique, qu'il s'agisse de caséine de lait ou de caséine de soja, communiquent aux peintures une excellente stabilité, soit après treize mois de magasinage à la température ordinaire, soit après quarante heures de chauffage à 60°. La facilité d'application de ces peintures est satisfaisante.

Un autre essai a été également effectué avec une peinture au latex contenant comme charge un produit dénommé Lorite qui renferme 80 % de carbonate de calcium. La solubilité de ce produit est négligeable par rapport à celle du sulfate de calcium, là encore,

on a constaté que l'emploi de caséine modifiée permet d'obtenir des peintures remarquables de stabilité. Alors qu'avec des peintures qui renferment des caséines non modifiées, il faut ajouter un agent séquestrant, tel que le polyphosphate de potassium pour fixer les ions calcium sous la forme d'un sel complexe, cette addition n'est pas nécessaire avec les peintures contenant des caséines modifiées.

Stabilité aux refroidissements et réchauffements successifs.

La stabilité d'une peinture au latex vis-à-vis de refroidissements et de réchauffements successifs est une qualité qui intéresse au premier chef les fabricants de latex, les fabricants de peintures et les usagers de ces dernières. De nombreuses recherches ont déjà été entreprises, afin de préparer des latex et des peintures au latex capables de pouvoir supporter au cours de leur magasinage ou de leur transport des refroidissements, puis des réchauffements. Cette propriété dépend d'ailleurs de nombreux facteurs, mais elle est liée très étroitement aux propriétés de l'agent stabilisant employé, et par exemple, si l'on veut réaliser une peinture au latex stable aux basses températures, la proportion de protéine non modifiée qu'il faut ajouter dépend des caractéristiques du latex et de la nature de la protéine.

Etant donné que cette stabilité résulte pour une grande part des qualités de l'agent stabilisant en tant que colloïde protecteur, on a immédiatement pensé à utiliser des protéines modifiées, afin d'obtenir des peintures plus stables. On a alors observé que les protéines varient considérablement avec la modification subie.

On a, par exemple, préparé un certain nombre d'échantillons de peinture contenant comme charge des pigments Lorite. Ces peintures ont subi des cycles de refroidissement et de réchauffement successifs comportant vingt-quatre heures de maintien dans une enceinte à 0°, puis vingt-quatre heures de séjour dans une enceinte à la température ambiante. Le tableau ci-après montre l'évolution de la viscosité des peintures après un certain nombre de cycles de refroidissement et de réchauffement, les résultats indiqués dans ce tableau se rapportent toujours à la viscosité Brookfield mesurée à la température de 25°.

On voit que seule la peinture préparée avec la caséine modifiée par les enzymes est capable de supporter quatre cycles de refroidissement et de réchauffement, sans modification appréciable de sa viscosité. La caséine traitée au bisulfite de sodium ne peut supporter qu'un cycle et les autres peintures subissent d'importantes modifications, soit par augmentation de leur viscosité, soit par dépôt du pigment, soit par coagulation.

En résumé, les fabricants de peinture au latex ont donc la possi-

Stabilisant	Viscosité après un nombre de cycles égal à				
	0	1	2	3	4
Témoin, pas de stabilisant	0,5	0,5	0,5 (a)	1,4 (a)	4,6 (a)
Caséine non modifiée ...	6,5	14,6	23,5	—	—
Caséine traitée par un enzyme	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Caséinate d'ammonium desséché par atomisation de	2,5	50,0	peinture non utilisable		
Caséinate de potassium desséché par atomisation	5,1	peinture complètement coagulée			
Caséine traitée par le bisulfite de sodium	20,5	20,0	< 100		

(a) Dépôt du pigment.

bilité, par l'emploi de caséine modifiée par un traitement enzymatique, de préparer des produits aux propriétés de conservation et de stabilité nettement améliorées, même lorsqu'on utilise dans la préparation de ces peintures des pigments à forte teneur en sels de calcium.

Etant donné l'importance prise depuis quelques années par les peintures au latex dans la décoration moderne, les producteurs de caséine peuvent donc trouver dans ce domaine une application nouvelle, intéressante, malgré la faible proportion de caséine utilisée dans la préparation d'une peinture. En effet, on peut admettre que sur un poids de peinture de 300 kilogrammes par exemple, la caséine ne représente qu'environ 15 à 16 kilogrammes.

RÉFÉRENCES

- [1] MELSHEIMER et HOBACK. *Ind. Eng. Chem.*, 1953, t. XLV, 717.
 [2] K. S. RONAI et S. M. WEISBERG. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, t. LXVI, 774.
 [3] N. R. PETERSON et W. A. HENSON. *Office Dig. Feder. Paint Varn. Prod. Clubs*, 1952, t. CCCXXXI, 543.

Bulletin analytique

1^o Revues

Textiles

Cheetham (R. C.). — La teinture d'un mélange de laine et de fibrolane dans le cas des articles tricotés. *Journal Soc. Dyers Colourists*, 1953, t. LXIX, p. 76.