Les revêtements plastiques des récipients vinaires

G. PEYDECASTAING (1)

Dans tous les domaines, les matières plastiques sont de plus en plus utilisées, et parmi les revêtements des récipients vinaires, elles occupent une place de choix. Le terme de « matières plastiques » englobe des produits divers. Dans ce travail, nous étudions les principaux revêtements de ce type et, d'après leurs qualités et défauts, nous précisons leur domaine d'application.

Si l'on admet que le verre fut la première matière plastique créée par l'homme, c'est grâce au verre que les premiers revêtements de cuve ont vu le jour. Le verre n'est-il pas un haut polymère constitué par une macromolécule minérale ?

L'ère des plastiques a dû attendre plusieurs siècles pour naître, c'est-à-dire l'industrialisation de la chimie organique. Les matières plastiques sont des hauts polymères constitués par des macromolécules naturelles ou de synthèse.

Plusieurs classements peuvent être proposés tels, entre autres, les thermoplastiques et les thermodurcissables, les résines de polymérisation et de polycondensation.

Pour notre part, compte tenu du but pratique de cette communication, nous retiendrons un classement plus empirique, à savoir les matières plastiques sous forme de film, de feuilles ou de complexes.

LE VERRE ET LES ÉMAUX

Le VERRE a été très tôt employé comme revêtement, sous la forme d'émaux ou de carreaux de verre.

Les ÉMAUX sont obtenus à partir de silice additionnée d'une certaine proportion de borates d'alumine et d'oxydes métalliques, ce qui explique qu'il n'y ait pas un émail mais des émaux aux caractéristiques bien distinctes suivant les dosages.

La vitrification de l'acier peut être considérée comme une des solutions les plus valables et ce, malgré sa fragilité aux chocs mécaniques ou thermiques, les difficultés de réparation, la quasi impossibilité de l'utiliser pour les réservoirs de grande capacité et l'obligation du fait des températures de cuisson d'un support métallique épais.

Il aurait fallu « inventer » une matière plastique qui ait les qualités manquant aux émaux ou qui pallie à leurs défauts, mais qui possède en outre une résistance à la corrosion absolue (excepté l'acide fluorhydrique) qui puisse résister à 450 °C et qui ait une dureté de l'ordre de 5 à 7 (échelle de Mohs).

Si illégalement bien des matières plastiques sont dénommées commercialement « émail », elles ne peuvent prétendre lui être comparé.

Pour les supports en béton, l'emploi des carreaux de verre jointés aux ciments spéciaux fut et est encore une solution valable, néanmoins sous certaines réserves dont une humidité naturelle du béton, critère inverse pour

(1) Membre de la Société des Experts Chimistes de France.

les matières plastiques, et la mise en œuvre par des spécialistes qui aient les tours de main d'autrefois et disposent de ciments convenables.

Ne cite-t-on pas des cuves verrées encore en service depuis plus de trente ans ?

En même temps que ces techniques, existaient dans l'industrie alimentaire d'autres procédés de revêtement, plus spécialement en brasserie et cidrerie tels que les paraffines ou produits noirs (Mamouth). Ces revêtements donnaient une satisfaction relative quant à leur durée dans le temps, mais étaient largement employés du fait de leur bas prix et de leur facilité d'entretien.

LES REVÊTEMENTS FILMOGÈNES

Les résines phénoliques

Dans le cadre des revêtements filmogènes dans lequel les émaux et les paraffines peuvent entrer, il faut noter que les premières résines plastiques à avoir créé une brèche dans l'emploi des émaux sont les PHÉNOL-FORMOL ou résines phénoliques. En effet, ces résines appliquées sur acier sablé à clair, offraient des qualités remarquables sur le plan alimentaire. Cuits à 180-190 °C, multicouches de revêtements tenaient à des températures de 100 °C environ, avaient une bonne inertie chimique et offraient un aspect de surface comparable à celui des émaux.

Si, à priori, les résines phénoliques étaient difficilement réparables, ces réparations devinrent plus tard possibles, grâce à la venue de nouvelles matières plastiques citées ci-après.

Par rapport aux émaux et toujours dans le cadre de l'industrie alimentaire, le principal avantage de ces résines est de se contenter d'épaisseurs de tôles nettement plus faibles, d'où un prix de revient plus bas découlant des faibles températures mises en œuvre (180 °C).

Le premier pas contre la vitrification était fait et le progrès à son tour devait arrêter sensiblement leur emploi. Il s'avérait en effet que les résines phénol-formol, pour être parfaitement valables, devaient comporter plus de cinq couches poncées et étuvées séparément.

Il a fallu attendre pratiquement la veille de la dernière guerre pour que cette brèche soit largement ouverte.

Les résines vinyliques :

Si avant cette dernière guerre les premières RÉSINES VINYLIQUES avaient vu jour sous la forme de plaques et de tubes, ce fut au lendemain de la guerre que furent lancées les premiers revêtements filmogènes de ce type. Il s'agissait de mélanges savamment dosés de chlorure et d'acétate de vinyle, l'un retenu pour son inertie chimique, l'autre pour ses qualités d'adhérence.

Ces résines forment en fait les premières des matières plastiques modernes et, par là, furent mises à dure épreuve tant on voyait en elles une panacée. Pourtant ces revêtements avaient le défaut principal de supporter difficilement les élévations de température et d'être cassants au froid.

Si la technique a fait évoluer très sensiblement ce thermoplastique dans le domaine des plaques et tubes destinés à la chaudronnerie, il faut avouer que sur le plan des revêtements filmogènes, peu de progrès ont été réalisés et sans doute parce que, dès 1947-1948, apparurent des résines plastiques plus évoluées.

La guerre avait été pour la chimie organique un catalyseur et même un accélérateur. Les laboratoires d'outre-Rhin n'avaient pas négligé, malgré le conflit, leurs recherches. Il en fut de même des autres grandes nations ;

mais celles-ci bénéficièrent après la guerre de l'apport non négligeable des « prises de guerre » et de l'implantation libre ou « forcée » des chercheurs allemands dans leurs industries.

C'est une des raisons pour lesquelles l'Allemagne, au lendemain de la guerre, se trouva au même point que les autres pays occidentaux sur le marché mondial. Ce fut sans doute le cas pour les résines du type isocyanate polyuréthanes mises au point et élaborées par BAYER en même temps que quelques grands de la chimie mondiale.

Les isocyanate-polyuréthanes

Les isocyanate-polyuréthanes apportèrent une résistance à la température nettement supérieure à celle des résines vinyliques, une rétention des solvants plus faible, une tenue acceptable aux alcools, mais par contre une inertie chimique moins bonne au regard des acides et des bases, bien que largement suffisante pour l'industrie alimentaire.

Ces résines s'appliquaient également à température ambiante ($\geqslant 15$ °C) et cet avantage leur permettait de concurrencer dangereusement les résines phénoliques qui elles-mêmes avaient battu en brèche la position que s'étaient établie les émaux.

On peut affirmer qu'actuellement, surtout pour la protection des réservoirs métalliques, les isocyanate-polyuréthanes, sous forme filmogène, sont encore les meilleures résines existantes, exception faite des systèmes « Araldité » dont nous traitons ci-après.

En ce qui concerne la protection du ciment, la difficulté de les appliquer en grande épaisseur et leur adhérence moyenne ne leur a pas permis de contrebalancer les avantages qu'une nouvelle résine, déjà connue dans l'industrie chimique pour ses qualités exceptionnelles, allait apporter.

Il semble néanmoins que les spécialistes des polyuréthanes continuent leurs recherches et que nous soyons à la veille d'une nouvelle formulation les rendant valables pour la protection des cuves en ciment (isocyanate-polyuréthane sans solvant).

Les résines époxy-éthoxylines

Dès le lendemain de la dernière guerre, en 1946, la société suisse CIBA lançait sur le marché ses fameuses « Araldite » qui connurent un développement considérable, surtout pour les adhésifs et l'électrotechnique. Ces résines éthoxylines auraient pu très rapidement être mises en œuvre en tant que revêtement alimentaire, mais le risque d'une polymérisation imparfaite libérant des amines empêchait leur autorisation d'emploi.

Dès 1956, d'autres sociétés que CIBA, par exemple SHELL, lançaient les époxides qui, sous forme de revêtements filmogènes, furent largement appliquées dans l'industrie chimique.

Enfin, depuis quelques années, ces résines devenaient alimentaires, cela sans doute grâce à l'utilisation de résines polyamines dépourvues de toxicité.

Les Services de la Répression des Fraudes exigent actuellement d'un revêtement devant être au contact des aliments de répondre à deux conditions :

— Ce revêtement doit être à la base d'un haut polymère insoluble et inactif vis-à-vis des denrées alimentaires. Les adjuvants utilisés pour la mise en œuvre de ce haut polymère doivent être autorisés. Il s'agit d'une *exigence de composition.*

— Les essais de laboratoire doivent démontrer qu'aucun produit ne peut s'extraire dans les conditions de service du revêtement. Il s'agit d'une *exigence d'inextractibilité.*

A notre connaissance, seul un revêtement Araldite sans solvant présente les deux propriétés fondamentales nécessaires, qui sont : l'absence de migration de durcisseur et la résistance exceptionnelle à l'eau, même la plus pure.

De toute façon, si un faible risque subsistait dans le cas d'une résine valable à priori, nous pensons qu'il est largement compensé par l'utilisation de groupes de pistolage automatique quant au dosage et par le préchauffage des composants qui accélère et parfait la réaction chimique de polymérisation.

En supposant que l'utilisateur ait choisi une résine convenable, il faut tout de même l'employer à bon escient, en particulier ne pas la mettre en contact avec des liquides ayant un titre alcoolique supérieur à 45° ou trop riches en anhydride sulfureux.

La grande qualité de ces revêtements est leur adhérence au support, qu'il s'agisse du métal ou du béton.

Néanmoins il faut aussi que le support soit bien préparé, sablage à clair pour le métal, enduits sains et propres pour le béton. Dans ce dernier cas, il faut aussi éviter d'appliquer ces revêtements si le gros œuvre est imprégné de bactéries qui à la longue dégraderont les enduits et décolleront le revêtement.

Il n'en reste pas moins que, dans le cas des produits alimentaires et surtout le vin, il s'agit d'un revêtement aux qualités plus que nécessaires et suffisantes.

Les élastomères de synthèse

Pour en terminer avec les revêtements dits filmogènes, il nous semble utile de citer les essais réalisés à ce jour sur les élastomères de synthèse dans la protection des récipients vinaires car nous pensons que cette formule devrait dans un proche avenir apporter une solution valable.

Des essais ont en effet été réalisés sur des cuves en béton avec des chlorobutadiènes, en émulsion dans l'eau. Grâce à un système de pistolage à haute pression, des épaisseurs importantes de ce revêtement ont pu, dans des temps très courts, être mises en œuvre (1 mm d'épaisseur - 50 m^2/heure minimum). Le revêtement final de 2 à 3 mm d'épaisseur formait à l'intérieur des cuves ciment préalablement sablées (mais en très mauvais état) une outre « sur mesure ».

Les résultats furent décevants du fait de l'imprégnation des bactéries dans le béton qui, assez rapidement, se développèrent et provoquèrent la formation de cloques. Il est possible que ces bactéries aient trouvé dans certaines charges classiques des élastomères, telle la magnésie, une nourriture assimilable. Néanmoins, par le choix des charges, par celui des molécules, on devrait améliorer sensiblement ce type de revêtement qui, au demeurant, par sa facilité de mise en œuvre (absence de solvants) et sa rapidité d'application, devrait être un revêtement bon marché se contentant de n'importe quel support.

Les paraffines

Enfin nous ne voudrions pas omettre d'ajouter quelques mots sur un revêtement déjà cité ci-dessus, mais qui semble par une nouvelle technique d'application apporter un nouvel intérêt. Il s'agit de PARAFFINES pistolées sous pression de quelques kilogrammes à 85 °C. L'enduit ciment se trouve profon-

dément imprégné et continue à être protégé, même si un accroc a entamé la surface apparente. Il s'agit néanmoins d'un revêtement de vie limitée dans le temps du fait de sa fragilité et d'un revêtement convenant surtout pour le stockage.

Il est fort possible que notre énumération des revêtements filmogènes ait été incomplète, mais nous pensons avoir cité les plus connus, par conséquent ceux le plus souvent proposés aux utilisateurs.

LES REVÊTEMENTS EN FEUILLES DE POLYCHROME DE VINYLE

Quant aux revêtements en feuilles, c'est-à-dire se présentant sous forme de feuilles rigides, plastiques, semi-rigides ou complètement souples, certains sont de la même famille chimique que ceux déjà indiqués ci-dessus.

C'est le cas des POLYCHLORURES DE VINYLE qui existent sous forme de feuilles d'épaisseurs différentes, ces feuilles étant plus ou moins plastifiées.

Leur qualité principale est d'avoir une résistance à la corrosion supérieure et une plus grande imperméabilité venant non seulement du choix des résines de base mais aussi de leur fabrication et de leur forme.

Ces matériaux ont servi et servent en principal à la chaudronnerie plastique.

Toutefois, divers procédés d'application sur cuves en acier ou béton ont été utilisés depuis vingt ans. Tout d'abord le scellement par point des plaques grâce à des lattes ou tampons ancrés dans le béton et ensuite la soudure à chaud des feuilles entre elles. Autre procédé, le collage préalable de ces feuilles sur un support liège servant d'agent de liaison et le collage de ce complexe polychlorure de vinyle-liège par des colles à base de produit noir ou de caoutchouc directement sur le support. Puis la fabrication de plaques de polychlorure de vinyle comprenant une mince pellicule de polychlorure de vinyle non plastifié (7/10e de mm) intimement liée à une couche de polychlorure de vinyle plastifié (2 à 3 mm), l'ensemble étant collé au support par des colles vinyliques, et les soudures entre feuilles réalisées classiquement.

Actuellement existent sur le marché des feuilles semi-rigides dont la mise en œuvre est similaire.

LE POLYISOBUTYLÈNE

Un matériau plus récent, d'origine allemande, mérite également d'être retenu comme une solution valable. Il s'agit du POLYISOBUTYLÈNE, produit de synthèse obtenu par polymérisation de l'isobutylène et mis par calandrage sous forme de feuilles. Ce revêtement a une apparence caoutchouteuse mais n'a pas la résilience ou l'élasticité des caoutchoucs.

Il se colle sur tous supports et les feuilles sont soudées à chaud les unes aux autres, non pas comme les polychlorures de vinyle à l'aide d'une baguette de soudure, mais par ramollissement du produit et un malaxage à la roulette.

Sa tenue aux acides et aux bases est aussi remarquable que celle des polychlorures de vinyle, et sa limite thermique est légèrement supérieure (80 °C). Son seul inconvénient tient au procédé de soudage et au fait que les soudures, comme d'ailleurs le matériau, ne sont pas contrôlables au peigne électrique. La garantie de bonne tenue des soudures est laissée par conséquent à la conscience et à l'« art » de l'applicateur.

Ce revêtement, peu connu dans le vin, est par contre largement utilisé en vinaigrerie et surtout dans l'industrie chimique.

LES POLYÉTHYLÈNES

Egalement obtenus par polymérisation, les POLYÉTHYLÈNES peuvent être cités comme matériaux susceptibles de protéger les cuveries. Alors que les matériaux cités ci-dessus ont soit une certaine tenue mécanique, soit une aptitude à épouser les formes du support, il n'en est de même des polyéthylènes qui, malheureusement, ne sont pas collables.

On réalise alors des outres accrochées mécaniquement par point au support.

Ce procédé pourrait être valable et intéressant puisque n'importe quel support convient, si les soudures ne devaient pas être accompagnées de précautions difficiles à surmonter *in situ* et si des épaisseurs de film plus importantes étaient mises en œuvre. Enfin le problème du raccordement aux appendices et piquages du fait des difficultés de collage du matériau est un handicap difficilement surmontable.

Il est à noter qu'une des plus importantes sociétés de produits chimiques française avait réalisé il y a quelques années un complexe formé par une feuille de polyéthylène calandrée sur une trame tissu. La trame tissu devait permettre l'accrochage et le collage sur tous supports. Cette solution valable offrait néanmoins les mêmes risques au point de vue soudure.

LES POLYAMIDES

Nous trouvons enfin les POLYAMIDES, tels le Rilsan, qui sont mis en œuvre de la même manière que les polyéthylènes, c'est-à-dire sous forme d'outres, mais en général à partir d'épaisseurs plus importantes. Nous n'avons pas cité leur emploi sous forme filmogène car, à notre connaissance, les applications au pistolet ne concernent que de petites pièces.

LES REVÊTEMENTS COMPLEXES

Restent à traiter les COMPLEXES VERRE-RÉSINE qui, eux aussi, peuvent mettre en œuvre des résines déjà citées ci-dessus dans les revêtements filmogènes.

Il s'agit de l'imprégnation de tissus ou mats de verre par des résines thermodurcissables, l'ensemble des tissus et mats imprégnés formant un « stratifié ».

Il est certain que le choix des supports en fibre de verre et leur nombre sont des garanties de bonne résistante mécanique et d'imperméabilité. Car il faut admettre que les complexes ainsi réalisés par contact sont hétérogènes.

Pour l'instant, les seuls complexes réellement utilisés sont ceux à base de résines polyester, éthoxylines ou époxy.

Leur avantage est de créer, même si l'accrochage sur le support est médiocre, à l'intérieur de la cuve, une autre cuve étanche résistante aux pressions dirigées vers l'intérieur. On peut retenir cette solution, à priori onéreuse, pour la protection des cuvons ou des citernes enterrés, donc susceptibles de subir des contre-pressions.

Il semble que cette solution devrait être généralisée pour toutes les anciennes cuves en béton ayant plus ou moins contenu des mûtés. Car, même avec des revêtements aussi adhérents que l'araldite, on est à la merci d'un décollement provoqué par les bactéries imprégnées dans le béton.

On pourrait, et cela a été réalisé, se contenter d'un stratifié léger, par exemple 1 mat - 1 roving - 1mat, sur lequel avant polymérisation seront appliqués 200 à 300 microns d'araldite.

Le but de cette communication étant de traiter les revêtements, nous ne ferons que citer des réalisations de cuves indépendantes en complexe verre-résine qui doivent trouver un large développement dans l'avenir. Des procédés d'enrobage sous tension sont suffisamment mis au point aujourd'hui pour offrir toute sécurité.

CONCLUSIONS

A la suite de cette énumération, nous voudrions, à titre personnel, les avis pouvant être différents, indiquer d'une manière succincte les revêtements pouvant être conseillés en fonction des supports et des produits à stocker.

Pour les vins rouges, si revêtement il doit y avoir, pour les vins blancs et rosés, les solutions à retenir pour les cuves en acier sont, par ordre de préférences, les polyuréthanes à égalité avec certaines époxy-éthoxylines, en tenant compte des réserves formulées ci-dessus.

Pour l'élaboration des solutions d'anhydride sulfureux, nous conseillerons l'emploi de petites cuves en complexe verre-résine ou des cuves chaudronnées en polychlorure de vinyle de préférence au revêtement de cuves existantes.

Pour les alcools au-delà de 45°, les seules solutions à retenir sont la vitrification par les résines phénoliques et, sous certaines réserves, par les polyuréthanes.

Enfin, pour les mutés, nous serons nettement plus circonspects, bien que faisant un distingo entre les cuves de moyenne capacité à l'intérieur de bâtiments et les cuves de grande capacité à l'extérieur, les premières étant plus faciles à tenir pleines que les dernières.

Dans le cas de cuves de moyenne capacité, en béton ou en acier, situées dans des bâtiments, les revêtements polyuréthane et époxy-éthoxyline peuvent convenir. L'idéal restant pourtant le chemisage en complexe verre-résine.

Par contre, pour les cuves de grande capacité situées à l'extérieur, le choix sera plus limité car on observe dans la partie haute des cuves, non immergée, une saturation en SO_2 et la formation de condensation dues aux élévations de température. Les formations de H_2SO_3 et peut-être même d'acide sulfurique sont alors possibles. Si les films de protection ne sont pas parfaitement étanches à la vapeur d'eau, ce qui est le cas bien souvent pour les revêtements à solvants, le SO_2 pénètre entre le revêtement et le support métallique, forme alors des oxydes ferriques qui rapidement, en se développant, soulèvent le revêtement, le cassent et conduisent alors à l'attaque de toute la surface du support.

Ces constatations sur les revêtements filmogènes sont d'autant plus gênantes que ces derniers se conduisent remarquablement en immersion.

On pourrait revêtir ces cuves de feuilles de polyisobutylène ou de polychlorure de vinyle, mais l'idéal semble bien d'adopter des cuves soit chaudronnées en polychlorure de vinyle pour les petites capacités, soit en complexe verre-résine, ou alors plus simplement d'acquérir des cuves en acier inoxydable. Il est à signaler qu'actuellement sont fabriquées en complexe verre-résine sous tension des cuves de grandes capacités.

La conclusion de tout ceci est que le choix d'un revêtement en fonction du support du ou des produits à stocker, des conditions d'utilisation, est du ressort des spécialistes sérieux, c'est-à-dire de ceux qui ont une grande expérience des problèmes et qui disposent de plusieurs formules ; un applicateur ne disposant que d'une solution aura toujours tendance à la considérer comme la clé de tous les problèmes.