

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42147

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : DUBRULLE Laura

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire : UCCS UMR 8181, CISCO

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directrice de thèse : Pr. Véronique RATAJ (Univ. Lille1)
- Rapporteurs : Dr. Sylvain CAILLOL (CR HDR CNRS Univ. Montpellier 2), Dr. François JEROME (DR CNRS Univ. Poitiers)
- Examinatrice : Dr. Catherine PINEL (DR CNRS IRECELYON)
- Encadrant : Dr Raphaël LEBEUF (ENSCL)
- Invités : Laurent THOMAS (Société Mäder), Marion FRESSANCOURT-COLLINET (IFMAS)

SOUTENANCE : 14 Octobre 2016, 10h30, Amphithéâtre 1A06 IUT A Lille

TITRE DE LA THESE :

Siccatifs éco-conçus et siccatisation des agro-résines

RESUME :

Les peintures alkydes sont formulées à l'aide de résines de type polyester modifié par des acides gras insaturés à longues chaînes issus d'huiles végétales. La présence de ces chaînes grasses riches en doubles liaisons permet d'assurer un séchage chimique rapide à l'air par un processus d'oxydation catalysé par des additifs appelés agents siccatifs. Les siccatifs dits « primaires » catalysent à la fois l'oxydation des résines par la formation des hydroperoxydes (ROOH) et leur décomposition en espèces radicalaires actives (RO^{\bullet} , ROO^{\bullet}) conduisant *in fine* au film de peinture par réticulation. Les sels de cobalt, sont des catalyseurs très performants, mais sont aujourd'hui à leur tour suspectés d'être cancérigènes et ainsi rendus inutilisables par les nouvelles réglementations. Il devient donc indispensable de trouver de nouvelles alternatives à l'utilisation des siccatifs à base de cobalt aux performances de séchage optimales. Dans un premier temps, notre démarche a consisté en une approche mécanistique afin de mieux comprendre les processus mis en jeu. L'utilisation de systèmes modèles tels que les esters méthyliques d'acides gras issus de plusieurs sources végétales a été préconisée pour les évaluer lors de leur autoxydation et en présence des siccatifs commerciaux, primaires et secondaires. Pour ce faire, un réacteur en verre (baptisé le StirOxy) permettant de travailler sous pression d'oxygène, a été conçu afin d'établir des modèles cinétiques de la consommation en oxygène. Les techniques IRTF-ATR et HPLC ont également été mises en œuvre afin de suivre séparément, et respectivement, les cinétiques d'oxydation et de décomposition des hydroperoxydes. Les siccatifs primaires ont ainsi montré une activité catalytique sur ces deux étapes. Dans un second temps, diverses alternatives aux siccatifs à base de cobalt ont été développées. Celles-ci incluent le développement de nouveaux complexes à base de fer et de manganèse ou l'introduction de systèmes pro-oxydants, capables de générer des espèces radicalaires, et de molécules facilement oxydables tels que les thiols, les organoboranes, les terpènes et des huiles fortement insaturées comme l'huile de bois de Chine. Les thiols se sont distingués par leur capacité à amorcer l'oxydation en présence d'une faible quantité de fer. Un complexe synthétisé de fer a présenté d'excellentes performances sur l'oxydation et sur la décomposition des hydroperoxydes, mais aussi sur ses capacités de séchage des peintures sans générer des problèmes de jaunissement ou de brillance comme cela peut être le cas avec l'utilisation de siccatifs commerciaux à base de fer.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order : 42147

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : DUBRULLE Laura

Doctoral School : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratory : UCCS UMR 8181, CISCO

Discipline : Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor : Pr. Véronique RATAJ (Univ Lille1)
- Referees: Dr. Sylvain CAILLOL (CR HDR CNRS Univ Montpellier 2), Dr. François JEROME (DR CNRS Univ de Poitiers)
- Examiner: Dr. Catherine PINEL (DR CNRS IRECELYON)
- Supervisor: Dr Raphaël LEBEUF (ENSCL)
- Guests: Laurent THOMAS (Société Mäder), Marion FRESSANCOURT-COLLINET (IFMAS)

DEFENSE: October 14th 2016, 10h30, 1A06 IUT A Lille

TITLE OF THE THESIS :

Eco-designed driers for the chemical drying of bio-based alkyd resins

ABSTRACT :

Alkyd paints are formulated using polyester type resins modified with unsaturated fatty acids with long chains derived from vegetable oils. The presence of these fatty chains rich in double bonds ensures a fast chemical air drying of the paint by oxidation catalyzed by additives called drying agents. The "primary" driers catalyze both the oxidation of resins by the formation of hydroperoxide (ROOH) and their decomposition into active radical species (RO[•], ROO[•]) leading to paint film formation by crosslinking. Cobalt salts, which are very effective catalysts, are currently suspected to be carcinogenic compounds and thus rendered useless by new regulations. It is therefore essential to find new alternatives to the use of cobalt driers with optimum drying performance. Our first study consisted in a mechanistic approach to better understand the processes involved during the chemical drying. The use of model systems such as fatty acid methyl esters from various plant sources has been advocated to evaluate their autoxidation and their oxidation in the presence of commercial primary and secondary driers. To do this, a glass reactor (named the StirOxy) working under oxygen pressure, was designed to establish kinetic models of oxygen uptake. The ATR-FTIR and HPLC techniques were also implemented to monitor the global oxidation and the hydroperoxides decomposition kinetics. Primary driers have shown catalytic activity on both process. Secondly, various alternatives to cobalt driers have been developed. These latter include the development of new complexes based on iron and manganese, the introduction of pro-oxidant systems capable of generating radical species and molecules readily oxidizable such as thiols, organoboranes, terpenes and highly unsaturated oils such as tung oil. Thiols are distinguished by their ability to initiate oxidation in the presence of a small amount of iron. A synthesized iron complex presented excellent performance on the oxidation and on the hydroperoxides decomposition, but also by its paint drying capacity without generating yellowing or gloss problems as may be the case with the use of commercial iron-based driers.