

MIRELA SIMONA VLAD-CRISTEA

**REVÊTEMENTS NANOCOMPOSITES ANTI-UV
POUR LE BOIS À USAGE EXTÉRIEUR**

Thèse présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de doctorat en sciences du bois
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DU BOIS ET DE LA FÔRET
FACULTÉ DE FORESTERIE, DE GÉOGRAPHIE ET DE GÉOMATIQUE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2011

Résumé

Les produits de la forêt dans les applications architecturales ou décoratives extérieurs sont souvent défavorisés par leur durabilité limitée et la préservation de leur apparence. La demande pour des revêtements extérieurs pour le bois à haute durabilité, la technologie verte et les nouvelles réglementations environnementales en matière d'émission des COV (composés organiques volatils) poussent l'industrie à développer des nouvelles formulations de peintures à base d'eau qui possèdent des performances équivalentes ou supérieures à celles des peintures à base de solvant organique. En effet, ce projet a comme but l'amélioration de la durabilité du bois en usage extérieur en utilisant des revêtements nanocomposites à base d'eau qui contiennent des absorbeurs UV inorganiques à taille nanométrique.

Des nanoparticules de ZnO et TiO₂ modifiées en surface contre la dégradation photocatalitique ont été choisies afin d'être dispersées sous forme de poudre et sous forme de dispersions aqueuses dans une formulation commerciale à base d'eau de teinture acrylique latex fournie par Sico Ltd. Montréal – Akzo Nobel, Canada. La durabilité des teintures nanocomposites appliquées sur de l'épinette noire a été étudiée par le vieillissement accéléré. La dégradation des revêtements nanocomposites due au vieillissement artificiel a été déterminée par le changement de l'apparence (couleur et brillance), la perte en épaisseur, le changement de la température de la transition vitreuse (T_g) et le changement de propriétés mécaniques (l'adhérence, l'abrasion, dureté, module d'élasticité). Le développement des produits de photo-oxydation à la surface des revêtements vieillis a été démontré par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La microscopie à force atomique a été employée pour visualiser la dégradation des surfaces de revêtements soumis au vieillissement artificiel afin d'établir leur mécanisme de dégradation. La qualité de la dispersion des nanoparticules dans les films nanocomposites ainsi que la tenue du film sur le substrat en bois ont été vérifiés par la microscopie électronique à balayage et à transmission. Les études thermiques effectuées par la calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermogravimétrique ainsi que la perméabilité aux vapeurs d'eau ont servi à mieux caractériser les nouveaux revêtements nanocomposites.

En conclusion, une protection efficace contre les UV est directement reliée à la dispersion homogène des nanoparticules dans le revêtement nanocomposite. La compatibilité avec la matrice acrylique de dispersant utilisée pour la prédispersion de nanoparticules et le type de modification à la surface de nanoparticules sont très importants pour prévenir l'agrégation des nanoparticules dans le revêtement sec. Finalement, une série de revêtements nanocomposites à haute performance a été sélectionnée. Les résultats obtenus confirment l'avantage de l'utilisation des absorbeurs inorganiques UV de taille nanométrique dans les revêtements extérieurs et par conséquent, de nombreuses possibilités de l'application de la nanotechnologie se sont ouvertes dans la reformulation des teintures à base d'eau destinées au bois.

Abstract

The forest products designated to architectural or exterior decorative applications are often disadvantaged by their limited durability and appearance preservation. High performance exterior wood coatings demand, green technologies and the VOCs environmental legislations push industry to develop waterborne formulations that pose equivalent or superior performance as the solventborne ones. Consequently, the main objective of this project is to improve the exterior wood durability by using waterborne nanocomposite coatings that contain nanosized inorganic UV absorbers.

Surface modified ZnO and TiO₂ nanoparticles against photocatalytic choose to disperse under powder and water-based dispersions into a commercial waterborne acrylic stain formulation for deck from Sico Ltd. Montreal – Akzo Nobel, Canada. The durability of nanocomposite coatings supported by black spruce wood was studied by artificial aging. Nanocomposites coatings degradation was followed by appearance (gloss and color measurements), thickness, glass transition temperature (T_g) and mechanical properties (adhesion, abrasion, hardness and elastic modulus) changes. Photo-oxidation products growth on the degraded surface of aged wood coatings was monitorized by Fourier Transform - Infrared Spectroscopy. Atomic force microscopy was used to visualise the aged coatings degraded surface in order to establish their mechanism of degradation under artificial exposure. The nanoparticles dispersion quality in the dry nanocomposites films and also films adherence on the wood substrate were verified by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The thermal analysis (DSC and TGA) and water vapour permeability were employed for a better characterization of the new nanocomposite coatings.

In conclusion, an efficient UV protection is directly connected with an homogeneous dispersion of the nanoparticles in nanocomposite coating. Dispersant compatibility that was used to predisperse the nanoparticles and modification type of nanoparticles are crucial in preventing nanoparticles agglomeration in the dry coating. Finally, a series of high performance nanocomposites coatings was selected. The obtained results confirm the advantage of using inorganic nanosized UV absorbers in exterior coatings and consequently

various possibilities of nanotechnologies applications are open into reformulating waterborne coating for wood.

Avant-Propos

Ce projet a été réalisé dans le cadre du programme de doctorat en sciences du bois par la collaboration entre le département des produits à valeur ajoutée de FPInnovations-Division des produits du bois et le Centre de recherche sur le bois (CRB) de l'Université Laval dans le cadre d'un financement industrie université de NanoQuébec. Les travaux de ce projet sont présentés sous forme d'une thèse de publication selon les critères de présentation adoptés par le comité de programme de deuxième et troisième cycles en sciences du bois de l'Université Laval. Dans cette thèse sont présentés trois articles scientifiques rédigés en anglais par la candidate, revus et corrigés par le directeur et le co-directeur de recherche avant d'être soumis aux journaux concernés.

« Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers » a été soumis pour fins de publication au journal Progress in Organic Coatings, a été accepté et publié en 2010.

« Effect of addition of nanosized UV absorbers on the physico-mechanical and thermal properties of an exterior waterborne stain for wood » a été soumis pour fins de publication au journal Progress in Organic Coatings, a été accepté et publié en 2011.

« Nanocharacterization techniques for investigating the durability of wood coatings » a été soumis pour fins de publication au journal European Polymer Journal.

Les résultats de ce projet ont été présentés dans le cadre des colloques, séminaires et congrès sous forme des communications orales et affiches techniques.

Communications orales:

- Journée du Centre de Recherche sur le Bois, 28 novembre 2008, Québec, Québec, CA;
- 77^e Congrès de l'association francophone sur le savoir (ACFAS), 11-15 mai, 2009, Ottawa, Ontario, CA;

- International Conference on Nanotechnology for Forest Products, 24-26 juin, 2009, Edmonton, Alberta, CA;
- 37th Annual Waterborne Symposium, 11-12 février, 2010, Nouvelle-Orléans, Louisiane, États-Unis;
- American Coatings Conference, 12-14 avril, 2010, Charlotte, North Carolina, États-Unis;
- European Coatings Conference, 28-30 mars, 2011, Nürnberg, Allemagne.

Affiches techniques :

- Colloque du centre de recherche en science et ingénierie des macromolécules (CERSIM), 2008 et 2010, Université Laval, Québec ;
- Forest Products Society – Eastern Canadian Section, Spring Conference. 1- 2 mai 2008, Montréal, Québec, CA;
- Journée du Centre de Recherche sur le Bois, 2009, Québec, Québec, CA;
- 2ème Colloque annuel du Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels, 22 octobre 2009, Montréal, Québec, CA.

Ce projet a été financé en partie par NanoQuébec et FPInnovations et en partie par le Fond québécois de recherche sur la nature et les technologies (FQRNT), Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et FPInnovations par le biais d'une bourse de doctorat à incidence industrielle - BMP Innovation.

Remerciements

Je remercie le Pr. Bernard Riedl, mon directeur de thèse, pour son constant support moral et matériel et son chaleureux accueil au sein du Département. Je lui suis reconnaissante de m'avoir faite confiance.

Je remercie le Dr. Pierre Blanchet, mon-codirecteur pour son constant soutien et pour ses précieux conseils qui m'a permis d'élargir mes connaissances dans le domaine industriel.

Mes remerciements vont également à la société Sico Ltd. Montréal qui m'a fourni les additifs pour la teinture latex.

Je remercie NanoQuébec sans qui ce projet n'aurait jamais vu le jour et je tiens à remercier le Fond Québécois de Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) et NanoQuébec pour leur soutien financier. Je remercie le Centre de Recherche sur les Matériaux Avancés (CERMA), le Centre de Recherche sur le Bois (CRB), FPInnovations et l'Université Laval pour le soutien matériel et administratif.

J'exprime ma gratitude à professeur Emilio Jiménez Piqué de l'Université polytechnique de Catalogne (Barcelone, Espagne) qui m'a aider avec les essais de nanoindentation pendant mon stage international.

Je remercie tous les techniciens du CRB de l'Université Laval et du département de Valeur Ajoutée de FPInnovations, Luc Germain, Sylvain Auger, Daniel Bourgault, Yves Bédard, Tommy Martel et Martin O'Connor pour leur aide.

Je remercie également à ma famille, mon fils, Theo et mon mari, Calin, de leur affection et de leur soutien.

À mon fils, Theodor Vlad

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	iii
Avant-Propos.....	v
Remerciements.....	vii
Table des matières.....	ix
Liste des tableaux.....	xii
Liste des figures.....	xiii
Introduction.....	1
Chapitre 1. Revue de littérature.....	4
1.1. Contexte économique et social.....	4
1.2. Revêtements extérieurs pour le bois.....	6
1.2.1. Le bois à usage extérieur.....	6
1.2.2. Le vieillissement climatique du bois.....	8
1.2.3. La préparation de la surface du bois.....	10
1.2.4. L'adhérence du revêtement au substrat en bois.....	11
1.2.5. La performance d'un revêtement à usage extérieur.....	12
1.2.6. Le comportement des revêtements aqueuses au vieillissement climatique.....	13
1.3. Les revêtements à base d'eau.....	18
1.4. Les composants principaux d'une teinture latex opaque.....	20
1.4.1. La résine – matrice pour les nanoparticules.....	20
1.4.2. Le pigment.....	22
1.4.3. L'importance des agents de surfaces dans la formulation des teintures.....	23
1.4.4. Les équipements de préparation de peintures et teintures.....	25
1.5. L'application de la nanotechnologie dans la formulation des revêtements pour le bois.....	27
1.5.1. Les absorbeurs inorganiques à taille nanométrique.....	27
1.5.2. La problématique.....	29
1.5.3. La stabilisation de nanoparticules dans une matrice polymère.....	31
1.5.4. Le point isoélectrique et le potentiel zêta.....	33
1.5.5. La stabilisation des suspensions colloïdales de nanoparticules de ZnO.....	35
1.6. Revêtements nanocomposites.....	38
1.6.1. Revêtements nanocomposites anti-UV.....	39
1.6.2. Revêtements nanocomposites avec TiO ₂	41
1.6.3. Revêtements nanocomposites avec ZnO.....	41
Chapitre 2. Rétrospective méthodologique.....	46
2.1. Retour sur la revue de la littérature.....	46
2.2. Les essais préliminaires.....	47
2.3. Plan expérimental.....	53
2.4. Préparation des revêtements nanocomposites.....	54
2.4.1. Préparation de formulations de nanocomposites.....	54
2.4.2. Préparation des revêtements nanocomposites.....	57
2.4.3. Préparation et caractérisation des suspensions aqueuses de nano-ZnO.....	58
2.5. Caractérisation des revêtements nanocomposites.....	60
2.5.1. Le vieillissement accéléré.....	60

2.5.2. Le changement de la couleur	62
2.5.3. La brillance	63
2.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée avec la réflexion totale atténuée	64
2.5.5. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
2.5.6. La microscopie électronique à transmission (MET).....	67
2.5.7. Température de transition vitreuse	68
2.5.8. L'analyse thermogravimétrique.....	69
2.5.9. Les essais d'adhérence en traction.....	70
2.5.10. Résistance à l'abrasion.....	71
2.5.11. Microscopie à force atomique.....	72
2.5.12. La nanoindentation	73
Introduction aux articles situés dans les trois chapitres prochains	77
Chapitre 3. L'amélioration de la performance des revêtements extérieurs à base d'eau pour le bois par les absorbeurs inorganiques des rayons UV à taille nanométrique.....	78
3.1. Résumé.....	78
3.2. Abstract.....	79
3.3. Introduction.....	79
3.4. Materials and methods.....	81
3.4.1. Formulations of the nanocomposites coatings.....	81
3.4.2. Dispersibility measurements of water-based dispersions of hydrophilic nano- ZnO	84
3.4.3. Sample preparation	84
3.4.4. Microscopic observation of the coatings surface.....	84
3.4.5. Accelerated weathering.....	85
3.4.6. Chemical characterization of the coatings with FT-IR techniques	86
3.5. Results and discussion	86
3.5.1. Characterization of water-based dispersions of nano-ZnO.....	86
3.5.2. Nanoparticles dispersion in the dry film.....	87
3.5.3. Aging behavior	93
3.6. Conclusions.....	103
Chapitre 4. L'effet de l'ajout des absorbeurs inorganiques des rayons UV à taille nanométrique sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques d'une teinture extérieure à base d'eau pour le bois.....	105
4.1. Résumé.....	105
4.2. Abstract.....	106
4.3. Introduction.....	106
4.4. Experimental.....	108
4.4.1. Wood and coating materials	108
4.4.2. Accelerated weathering.....	109
4.4.3. Characterization of coatings	110
4.5. Results and discussion	113
4.5.1. Nanoparticles dispersion in the dry film.....	113
4.5.2. Glass transition temperature (T_g).....	115
4.5.3. Water vapor permeability	116
4.5.4. Hardness and Young's modulus	118
4.5.5. Adhesion strength	120

4.5.6. Abrasion resistance	121
4.5.7. Effect of artificial aging	123
4.6. Conclusions	128
Chapitre 5. Techniques de nanocaractérisation pour l'investigation de la durabilité des revêtements pour le bois	129
5.1. Résumé	129
5.2. Abstract	129
5.3. Introduction	130
5.4. Experimental	132
5.4.1. Wood and coating materials	132
5.4.2. Coatings preparation and characterization	133
5.4.3. Accelerated weathering	135
5.4.4. Atomic Force Microscopy images	136
5.4.5. Nanoindentation measurements	137
5.5. Results and discussion	138
5.5.1. Nanoparticles dispersion in the dry film	138
5.5.2. Characterization of coatings before and after accelerated weathering by conventional techniques	141
5.5.3. Nanocharacterization techniques	142
5.5.4. Mechanical characterization by nanoindentation	149
5.6. Conclusions	153
Conclusion générale	155
Bibliographie	158
Annexe 1. Affiches présentées dans le cadre de conférence	178
Annexe 2. Articles présentés dans le cadre de conférences	183
Annexe 3. Les courbes DSC	206
Annexe 4. Nanoindentation sur la coupe transversale	207
Annexe 5. Thermogrammes des revêtements nanocomposites.	210

Liste des tableaux

Tableau 1.1. L'impact du vieillissement climatique sur les revêtements (Goldschmidt et Streitberger, 2003).	15
Tableau 1.2. La prévision de performance d'agent de surface basé sur le HLB (Schwartz, 2004).	25
Tableau 1.3. Propriétés améliorées par des nanoparticules d'oxydes métalliques (Murray et Sawitowski, 2007).	27
Tableau 1.4. Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules les plus utilisés dans l'industrie (Murray et Sawitowski, 2007).	28
Tableau 1.5. Comparaison des nano-absorbeurs inorganiques avec les absorbeurs organiques (Murray et Sawitowski, 2007).	29
Tableau 2.1. Les types des nanoparticules utilisés dans les essais préliminaires.	47
Tableau 2.2. La sélection des dispersants	51
Tableau 2.3. Les additifs de la teinture acrylique latex	55
Table 3.1. Formulation of the acrylic-based waterborne solid-color stain.	81
Table 3.2. Formulation of the nanocomposite coatings prepared with nanoparticles in powder form.	82
Table 3.3. Formulation of nanocomposites coatings prepared with water-based dispersions of hydrophilic ZnO nanoparticles (20 nm).	83
Table 3.4. Elemental analysis in % wt. of the A, E and D coatings.	93
Table 3.5. The peaks of interest in FT-IR spectra	100
Table 4.1. Formulation of nanocomposites coatings prepared with water-based dispersions of hydrophilic ZnO	109
Table 4.2. Elemental analysis in % wt. of the A and E coatings.	115
Table 4.3. Glass transition temperature of un-aged and artificially aged coatings.....	116
Table 4.4. Hardness and elastic modulus of aged and un-aged coatings at room temperature by nanoindentation.....	119
Table 4.5. Physico-optical characterization of artificially aged coatings	125
Table 5.1. Formulation of the acrylic-based waterborne solid-color stain.	133
Table 5.2. Characterization of water-based dispersions contains 20% wt. hydrophilic ZnO nanoparticles	134
Table 5.3. Coatings formulation	135
Table 5.4. Appearance (gloss and color) and thermal changes of coatings after accelerated weathering.....	141
Table 5.5. Roughness parameters of the aged and un-aged coatings.	143
Table 5.6. Hardness and Young's modulus of the coating A over a defined range (1000-2500 nm) with standard deviations.	153

Liste des figures

Figure 1.1. La demande mondiale de revêtements pour le bois à usage extérieur en millions \$ (Freedonia Group, 2008)	4
Figure 1.2. Total estimatif des émissions de COV des revêtements architecturaux (de 2009 à 2034) (Gazette du Canada, 2009).	6
Figure 1.3. La dégradation climatique d'un revêtement (Goldschmidt et Streitberger, 2003).	15
Figure 1.4. La réticulation des résines polyacrylates induite par les UV (Goldschmidt et Streitberger, 2003).	16
Figure 1.5. La scission des chaînes principales de résines acycliques par les UV (Goldschmidt et Streitberger, 2003).	16
Figure 1.6. Le séchage physique d'un film de peinture (Goldschmidt et Streitberger, 2003)	19
Figure 1.7. Les composants de base de résines acryliques thermoplastiques (Goldschmidt et Streitberger, 2003).	21
Figure 1.8. Les coûts de matières premières pour différents type de peinture (Wildeson et al. 2008).	23
Figure 1.9. Agents de surface nonioniques (Schwartz, 2004).	24
Figure 1.10. Les équipements employés dans la formulation de peintures et teintures (Goldschmidt et Streitberger, 2003).	26
Figure 1.11. La modification de la surface de nanoparticules (adaptation après Murray et Sawitowski, 2007)	31
Figure 1.12. L'explication de la stabilisation de particule : a – bonne; b – moins bonne (couverture incomplète); c – mauvaise; d – très mauvaise (Goldschmidt et Streitberger, 2003)	32
Figure 1.13. Mesure du potentiel zêta d'une particule chargée négativement (Malvern, 2009b)	34
Figure 1.14. Mécanismes possibles de perte de la stabilité d'une suspension colloïdale.....	34
Figure 1.15. La stabilisation d'une suspension colloïdale: électrostatique (a) et électrostatique-stérique (b) (Goldschmidt et Streitberger, 2003)	35
Figure 1.16. La mobilité électrophorétique de particules de ZnO versus pH (Dange et al. 2007)	36
Figure 1.17. Les isothermes d'adsorption de PA 30, PSS et HEDP sur le nano-ZnO non lavé à pH=7 (Dange et al. 2007).....	37
Figure 1.18. Le mécanisme d'encapsulation de Am (a) TEOS (b) et Ms (c). (Wu et al. 2007).	38
Figure 1.19. Comparaison de l'efficacité d'absorption pour les nanoparticules de ZnO, TiO ₂ et CeO ₂ (Hegedus, 2007)	40
Figure 1.20. Le changement de couleur ΔE pendant l'exposition de 4000 h dans une chambre QUVA (320-400 nm) pour des revêtements polyuréthane/acrylique : 0 % (référence), 4 et 7 % nano-ZnO appliqués aux épaisseurs de 7 – 8 mil (175-200 μm) (Lowry et al. 2008).	44
Figure 1.21. La concentration requise en ZnO pour une protection totale contre les rayons UV versus l'épaisseur du film sec (Lowry et al. 2008).	44

Figure 1.22. Le changement de la couleur ΔE pour des revêtements transparents pour le plancher avec différents tailles de nano-ZnO (Hegedus, 2007).....	45
Figure 2.1. Le spectre d'absorption UV-Vis du nano-ZnO hydrophile (Degussa, 2008).....	48
Figure 2.2. Image MET de nanoparticules de ZnO hydrophile (VP Adnano ZnO 20) dans le méthanol.....	49
Figure 2.3. La comparaison de la performance entre l'absorbeur inorganique nano-TiO ₂ (Hombitec RM 400) et un absorbeur organique dans un revêtement transparent.	50
Figure 2.4. Le potentiel zêta de nanoparticules de ZnO hydrophiles vs. pH (travail effectué par Bruno Racine, Université de Sherbrooke, Québec).....	52
Figure 2.5. Les proportions des additifs dans la teinture acrylique latex opaque.....	56
Figure 2.6. Le broyeur à billes Dyno-Mill Type Multilab (CB Mills, IL, USA). Source : FPInnovations-Division des produits du bois.....	56
Figure 2.7. Le mélangeur à haute vitesse Ragogna Custom Machinery Ltd., Canada. Source : FPInnovations-Division des produits du bois.....	57
Figure 2.8. Planche de bois coupée sur dosse (le plan longitudinale-tangentielle LT au dessus).....	57
Figure 2.9. Le principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	59
Figure 2.10. Diamètre hydrodynamique : équivalent du diamètre de la particule + l'épaisseur de la double couche de solvation qui l'entoure.	59
Figure 2.11. Lumière solaire vs sources de lumière artificielles (Atlas Material Testing Technology LLC, 2006)	61
Figure 2.12. La chambre de vieillissement artificiel (WeatherOmeter) Atlas Ci3000+ (Atlas Electric Devices Company)	61
Figure 2.13. Spectro-colorimètre. a) Schéma de principe; b) Colorimètre Byk-Gardner. ...	62
Figure 2.14. L'espace CIELAB (Aloui, 2006)	62
Figure 2.15. Réflectomètre. a) Le schéma du dispositif de mesure; b) Micro-TRI-glossmetre Byk-Gardner.....	64
Figure 2.16. Microscope électronique à balayage: a) Le schéma et b) Le principe.	66
Figure 2.18. La mesure de la température de transition vitreuse T _g sur la courbe DSC de la teinture latex acrylique opaque pour patio.....	69
Figure 2.19. La balance thermogravimétrique TGA/SDTA 821 Mettler Toledo.....	70
Figure 2.20. Mesure de l'adhérence par la force d'arrachement du pion.	71
Figure 2.21. Abrasimètre Taber 5135.....	72
Figure 2.21. Le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.	73
Figure 2.22. Exemple d'une courbe charge (Load, P) vs déplacement (Displacement, h) d'un cycle chargement – déchargement (Oliver et Pharr, 1992a).	74
Figure 2.23. Le principe du nanoindenteur.....	74
Figure 2.24. L'indenteur Berkovich a) Image en 3D b) L'aire projetée.....	75
Figure 3.1. Particle size distribution of hydrophilic nano-ZnO in dispersion 1 (in AA/AM)	87
Figure 3.2. Cross-section SEM micrographs of a) coating A (acrylic stain); b) coating B (1% w/w doped nano-TiO ₂); c) coating C (1% w/w silica-coated nano-ZnO); d) coating F (5% w/w predispersed nano-ZnO with AA/AM) with EDS spectrum of the framed area; e) coating H (2% w/w predispersed nano-ZnO with AA/SPME/NI).	88
Figure 3.3. Cross-section TEM micrograph of coating A (acrylic stain). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area showed in Fig.	

3.3a with the framed areas 1, 2, 3 for which the elemental analysis is presented in the Table 3.4.	90
Figure 3.4. Cross-section TEM micrograph of coating D (2% w/w silica-coated nano-ZnO). a) Particles identification by elemental analysis of framed areas 1, 2, 3, 4 that is presented in Table 3.4. b) Visualization of silica-coated nano-ZnO by magnification of framed area 1.	91
Figure 3.5. Cross-section TEM micrograph of coating E (2% w/w predispersed nano-ZnO with AA/AM). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area showed in Fig. 3.5a with the framed areas 1, 2, 3 for which the elemental analysis is presented in the Table 3.4.	92
Figure 3.6. The changes in L* coordinate (ΔL^*) of the coatings during artificial aging	94
Figure 3.7. The changes in a* coordinate (Δa^*) of the coatings during artificial aging.....	95
Figure 3.8. The changes in b* coordinate (Δb^*) of the coatings during artificial aging	95
Figure 3.9. The overall color changes (ΔE^*) of the coatings during artificial aging.....	96
Figure 3.10. The changes of gloss retention of the coatings during artificial aging.....	97
Figure 3.11. The thickness loss of the coatings after artificial aging	98
Figure 3.12. FTIR spectra of unaged and aged coating C (1% w/w silica-coated nano-ZnO)	100
Figure 3.13. The growth and broadening of the carbonyl band after artificial aging.....	101
Figure 3.14. The growth of carbonyl band after accelerated weathering	101
Figure 3.15. The growth of hydroxyl band after accelerated weathering.....	102
Figure 4.1. Cross-sections SEM micrographs of un-aged coatings with marked places of spectra acquisition through EDS technique (see Table 4.2); a) coating A (acrylic stain without nanoparticles); b) coating E (2% w/w predispersed hydrophilic nano-ZnO) with magnification of spectrum 1 region.	114
Figure 4.2. Water vapor permeability of un-aged coatings	117
Figure 4.3. Nanoindentation load–displacement curve that shows a negative unloading slope (dashed line) at the very beginning of the unloading segment	118
Figure 4.4. Examples of changes in mechanical properties due to artificial aging. a) Hardness of b) Young’s modulus.	119
Figure 4.5. Adhesion strength with error bars through pull off tests of un-aged and artificially aged coatings.....	121
Figure 4.6. Abrasion resistance with standard deviation bars through Taber test of un-aged and artificially aged coatings.	122
Figure 4.7. SEM micrographs (250X magnification) of coating A (acrylic stain without nanoparticles): a) un-aged and b) artificially aged sample.	123
Figure 4.8. SEM micrographs (250X magnification) of coating D (2% w/w silica-coated nano-ZnO): a) un-aged and b) artificially aged sample.	124
Figure 4.9. The effect of T_g on the abrasion resistance (weight loss) and adhesion strength of the artificially aged coatings A (0%) (\blacktriangle), C (1% silica-coated ZnO nanoparticles) (\blacksquare) and D (2% silica-coated ZnO nanoparticles) (\bullet).	127
Figure 5.1. TEM image of acrylic stain (coating A) with identification of particles type .	139
Figure 5.2. TEM images of coating E (2% w/w hydrophilic nano-ZnO predispersed with PAANa). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area c) Visualisation of the hydrophilic nano-ZnO nanoparticles.	139

Figure 5.3. TEM images of coating C (2% w/w hydrophilic nano-ZnO predispersed with copolymer AA/AM). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area c) Visualisation of the hydrophilic nano-ZnO nanoparticles.	140
Figure 5.4a. 3D topographical images of scan areas 50 μm x 50 μm of the un-aged (left) and aged (right) A, B, C, D coatings.	145
Figure 5.4b. 3D topographical images of scan areas 50 μm x 50 μm of the un-aged (left) and aged (right) E, F, G, H coatings.	146
Figure 5.5. AFM scan areas 10 μm x 10 μm of the un-aged (amplitude images) and aged (amplitude and phase images) coatings.	148
Figure 5.6. Phase images at 90° of the scan areas 2 μm x 2 μm of the aged coatings A (left) and B (right).	148
Figure 5.7. Nanoindentation load–displacement curve where the CSM is accomplished by imposing a harmonic force, which is added to the nominally increasing load, P, on the indenter.	150
Figure 5.8. Illustrations of mechanical changes after artificial aging: a) Hardness and b) Young’s modulus, where the values stabilizing in the range 1000-2500 nm.	151
Figure 5.9. Changes in mechanical properties due to artificial weathering. a) Young’s modulus and b) Hardness vs. indentation depth.	152

Introduction

Le bois est un matériau remarquable pour la construction et la décoration. C'est un matériau solide, léger, facile à utiliser et facile à transformer qui possède également de grandes qualités environnementales. Par exemple, le bois est non seulement le seul matériau de construction important qui soit renouvelable, mais sa transformation exige aussi moins d'énergie que n'importe quel autre matériau de construction. La popularité du bois comme matériau de construction et décoration serait même augmentée si des améliorations importantes pouvaient être réalisées dans le sens de la durabilité et de la réduction des travaux d'entretien. Cette situation favorise l'émergence et l'utilisation de matériaux de substitution qui, de toute évidence, réduisent la part de marché disponible aux produits forestiers. Par conséquent, la haute performance et durabilité du revêtement sont obligatoires pour la durée de vie du produit forestier. L'amélioration de la durabilité du bois, utilisant des produits à base aqueuse (sans solvant organique), devient donc un objectif primordial pour les produits d'apparence en bois ou structuraux afin de résister à la concurrence, améliorer l'acceptation des produits forestiers et développer de nouveaux marchés.

L'inquiétude que représente la teneur en solvant des peintures ne cesse d'augmenter et a forcé les fabricants de peintures à mettre au point soit des formules aqueuses soit des formules contenant un faible pourcentage de composés organiques volatils. Dans ce contexte, l'emploi de revêtements pour le bois à base aqueuse commence à s'accroître dans l'industrie forestière. Les produits de revêtement dits «aqueux» représentent une alternative avantageuse malgré certains défis liés à la gestion des eaux de lavage. En outre, ils souffrent généralement d'un manque de performance (physique et mécanique).

Les revêtements de bois pour les applications extérieures sont soumis à plusieurs conditions atmosphériques : la lumière, l'oxygène, l'humidité, la moisissure et la pollution qui produisent une dégradation irréversible. Avec le temps, l'exposition extérieure mène à l'accumulation de la saleté, des polluants d'air, des particules de poussière, et des débris sur le film de peinture. Ceci a comme conséquence un aspect sale qui ne répond plus aux exigences du consommateur. Il est bien connu dans l'industrie dont un niveau élevé de résistance à la saleté peut être réalisée par l'utilisation des polymères durs. Toutefois, ces

polymères peuvent également compromettre la formation de film, qui peut alors également exiger niveaux élevés des dissolvants de fusion.

Évidemment, la mise en oeuvre de ces produits dans l'industrie du bois concernant spécialement les revêtements extérieurs à base aqueuse impose des efforts pour développer de nouvelles formulations de plus en plus performantes. Au cours des 15 dernières années plusieurs efforts ont été concentrés afin d'augmenter la performance des peintures à base d'eau. Les études récentes ont démontré que l'introduction de charges de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux nanocomposites avec propriétés améliorées ou nouvelles, comme les propriétés thermiques, mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion et à l'égratignure), électriques, optiques, de retardateur de feu ou barrière à l'humidité et aux UV.

De larges quantités de nanoparticules de TiO_2 et ZnO sont vendues comme ingrédients actifs composants les produits cosmétiques à haute protection contre les UV. Ce type de nanoparticules peut être utilisé avec succès dans la protection du bois en usage extérieur contre les UV. Les nanoparticules de ZnO , TiO_2 et CeO_2 possèdent une large gamme d'absorption des rayonnements UV comparativement à leurs homologues organiques comme le 2-hydroxy-benzophénone ou l'hydroxyphenyl-s-triazine (Aloui et al. 2007; Cui et al. 2008), concomitant avec la dispersion de la lumière. Ces nanoparticules ne se décomposent pas sous l'attaque photochimique et par la suite demeurent actives tout au long de la vie du revêtement (Zhou et al. 2004; Byk-Chemie, 2007).

Le développement des nanotechnologies aura un impact significatif sur le marché des peintures et de revêtements par l'amélioration des revêtements extérieurs existants et l'innovation des produits qui fournissent le bon mélange de performance et d'esthétique. L'utilisation d'absorbants inorganiques à taille nanométrique dans les formulations à base d'eau peuvent améliorer la durabilité des revêtements et par la suite la durabilité du bois exposé en conditions extérieures. L'introduction des charges nanométriques optimales qui fonctionnent comme barrière aux radiations UV va conduire à des revêtements performants qui vont protéger le substrat en bois et le revêtement du vieillissement climatique. L'objectif général de ce projet sera la formulation des revêtements aqueux nanocomposites par la dispersion des nanoparticules de ZnO , TiO_2 et CeO_2 dans une formulation

industrielle. Les objectifs spécifiques sont : l'amélioration de la performance des revêtements extérieurs par les absorbeurs inorganiques des rayons UV à taille nanométrique, l'effet de l'ajout de ces absorbeurs sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques de la teinture extérieure à base d'eau pour le bois et l'investigation de la durabilité des revêtements nanocomposites extérieurs par des techniques de nanocaractérisation.

Chapitre 1. Revue de littérature

1.1. Contexte économique et social

Le marché mondial des peintures et des revêtements a connu une augmentation de 3.1 % en 2008 pour atteindre 101,5 milliards \$. Les ventes de peintures architecturales et décoratives représentaient 47,3 % du total des ventes (U.S Census Bureau 2006). La région de l'Asie-Pacifique avec 44,1 % du marché des peintures et des revêtements domine sur la scène mondiale. En ce qui concerne les revêtements pour le bois à usage extérieur, une étude effectuée par Freedonia Group (2008) montre que la demande sur le marché mondial ira en augmentant dans les prochaines années. Une hausse significative sera enregistrée pour les peintures pour les portes, fenêtres, patio et lambris (figure 1.1).

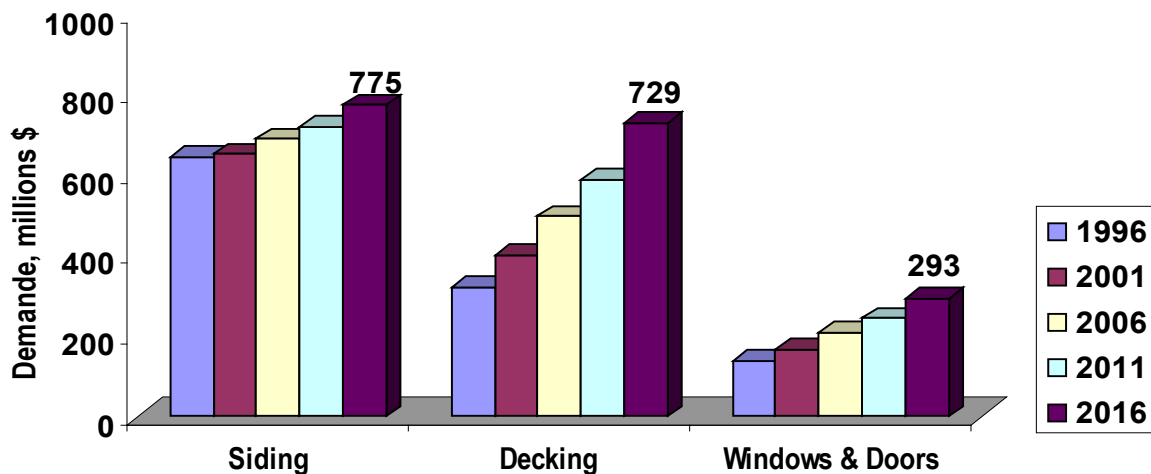


Figure 1.1. La demande mondiale de revêtements pour le bois à usage extérieur en millions \$ (Freedonia Group, 2008)

Au Canada, les peintures architecturales représentaient 43 % des ventes en dollars dans l'année 2008. Le marché des revêtements a été évalué à 2.8 milliard \$ y compris l'importation/vente et la fabrication canadienne/vente. Ce volume signifie une baisse de 5.8% par rapport à 2007. Les livraisons manufacturières de peintures produites et vendues en Canada totalisaient \$1.8 milliard contre 18.4 milliards \$ aux États-Unis (U.S Census Bureau 2009).

Depuis 2005, le secteur forestier traverse une des pires crises de son histoire. Les inventaires élevés de maisons neuves invendues et les incertitudes sur les marchés hypothécaires américains à haut risque ont entraîné une baisse de la demande pour l'ensemble des produits liés aux activités de construction. Pour sa part, l'industrie du bois de sciage résineux a été touchée par un contentieux avec les États-Unis et la baisse des possibilités forestières. De plus, la concurrence vive des pays émergents, entre autres la Chine et le Brésil, sur les marchés nord-américains des produits forestiers et manufacturiers a entraîné des pertes de parts de marché et des fermetures d'usines au Québec et dans les autres provinces canadiennes (CIFQ, 2010).

Par exemple, en 2009, la production québécoise de bois d'œuvre résineux a été de 8 922 000 m³, représentant 20% de la production canadienne (CIFQ, 2009). La stratégie actuelle du Ministère des Ressources naturelles et de la Faune vise à concrétiser l'orientation concernant l'augmentation de la consommation du bois au Québec, en particulier dans les édifices publics, dans les autres constructions non résidentielles et dans l'habitation multifamiliale. La stratégie vise ainsi à profiter de la position dominante du Québec dans les produits à forte valeur ajoutée (MRNF, 2008).

En outre, l'utilisation des revêtements architecturaux par les consommateurs et les entreprises produit des émissions de composés organiques volatils (COV), une pollution provenant des revêtements à base de solvants et, à moindre échelle, de ceux à base d'eau. En 2005, on estimait à 1 383 kilotonnes (kt) les émissions canadiennes de COV en milieux urbains (à l'exception du pétrole et du gaz en amont, du développement des sables bitumineux et des incendies de forêt). L'utilisation de solvants était responsable de 25 % de ces émissions tandis que les revêtements architecturaux causaient environ 51 kt d'émissions (Gazette du Canada, 2008). En 2009, Environnement Canada impose deux réglementations en matière de COV pour 13 catégories de revêtements pour automobiles, nettoyeurs des surfaces et 53 catégories de revêtements architecturaux. Les limites de concentration en COV proposées sont harmonisées avec les exigences des États américains membres de l'Ozone Transport Commission (OTC)² et tiennent compte des caractéristiques du marché et du climat canadien (Gazette du Canada, 2009). L'estimation des émissions des COV de 2009 à 2034 est montrée dans la figure 1.2.

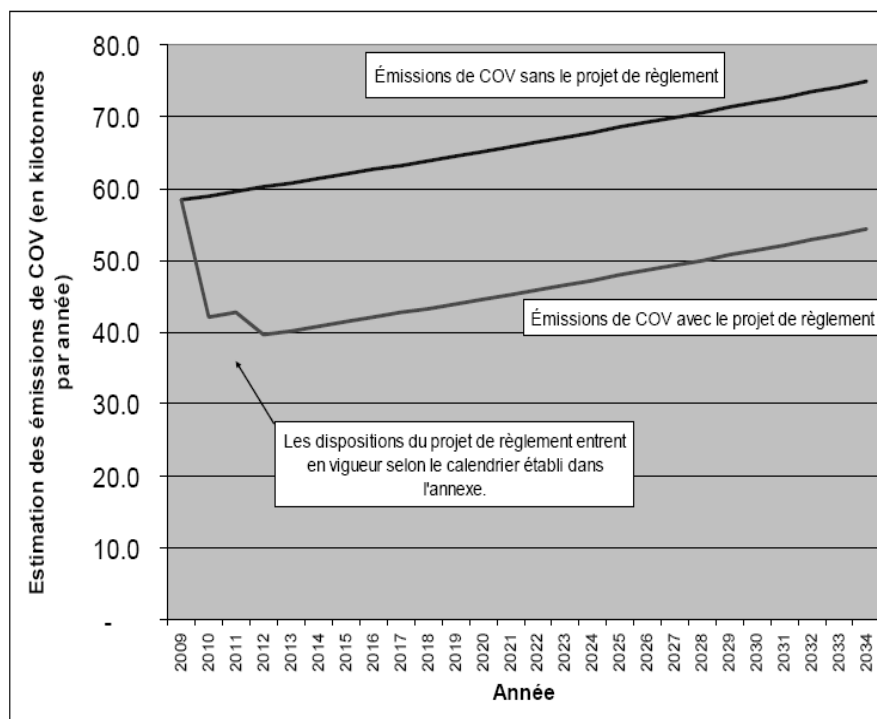


Figure 1.2. Total estimatif des émissions de COV des revêtements architecturaux (de 2009 à 2034) (Gazette du Canada, 2009).

En conséquence, ces réglementations obligent les fabricants de peintures à favoriser les formulations et technologies à faible émission de COV, c.a.d. les peintures à base d'eau ou à haute teneur en solide.

1.2. Revêtements extérieurs pour le bois

1.2.1. Le bois à usage extérieur

Le bois possède des qualités tout à fait particulières et irremplaçables tant du point de vue technique qu'esthétique. La masse sèche est composée principalement de 3 polymères qui sont: la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Les cendres (résidus minéraux) et les produits extractibles comme les terpènes, les tannins et les huiles ne représentent qu'une petite fraction de la composition chimique de l'ordre de 2 à 5%. La

lignine avec ses trois unités structurales phénylpropanol dans le bois présente 27 à 37% pour les résineux et 15 à 29% pour les feuillus. La cellulose et les hémicelluloses qui présentent le reste de la composition du bois, entrent dans la construction des cellules de bois alors que la lignine sert de liant entre les cellules. (Hon et al. 1991). La pénétration du revêtement se limite principalement aux cellules en surface et seuls quelques constituants de petite taille de la distribution de masses moléculaires peuvent atteindre les cellules voisines par l'intermédiaire des ponctuations (Bowyer et al. 2007). Parmi les constituants macromoléculaires principaux du bois, seule la lignine possède des chromophores susceptibles d'absorber dans le domaine UV-visible et donc de prendre part à la coloration du matériau.

Étant donné que le bois se rétracte lorsque son humidité diminue et gonfle lorsqu'elle augmente, le risque de détérioration de la finition par craquelage est très élevé. Le taux d'humidité du bois au moment de l'application doit être aussi proche que possible du taux d'équilibre hygroscopique du bois en service normal. Un taux d'humidité élevé, supérieur à 20%, entraîne un relèvement des fibres et par conséquent un peluchage des surfaces qui conduira à une finition rugueuse malgré le ponçage. Le bois étant un matériau anisotrope, les variations dimensionnelles ne sont pas identiques dans toutes les directions de l'espace : elles sont importantes dans le plan transversal. L'orientation du fil du bois en surface des pièces joue un rôle important sur la durabilité des finitions. Un revêtement sera plus sollicité sur un élément débité sur dosse pour lequel le retrait et les déformations sont importantes que sur un élément débité sur quartier. En outre, les phénomènes de retrait qui ne manqueront pas de se produire créeront des gauchissements, des ouvertures d'assemblages et l'adhérence de la finition sera de mauvaise qualité. A l'opposé, une humidité trop faible peut entraîner un gonflement du bois lors des reprises d'humidité et ainsi provoquer des microfissures du feuillet (Aloui, 2006).

Dans ce projet, l'épinette noire (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.) a été employée comme substrat pour les nouveaux revêtements aqueux. Cette espèce occupe tout le Nord de l'Amérique, en s'accommodant d'une grande variété de sols et de climats. C'est un arbre résineux important au Canada pour la production du bois utilisé en structure (charpentes, revêtements, toitures, échafaudages, faux – planchers, lambris), de contre-plaqué et de

panneaux de particules et pour les travaux de menuiserie, palettes, emballages, coffrages, rénovation et dans la fabrication des instruments musicaux (Panshin et al. 1980). Usuellement, sur le marché, on trouve l'épinette noire dans le group SPF qui est un mélange de proportions indéterminées d'épinette, de pin gris et de sapin baumier.

Le bois d'épinette noire a une masse volumique basale moyenne de 406 kg/m^3 et une masse volumique anhydre de 445 kg/m^3 . Le retrait radial total est de 3.8 %, le retrait tangentiel total est de 7.5 % et le retrait volumétrique total est de 11.1 % (Jessome, 1977). Il sèche assez facilement et la qualité d'usinage est assez bonne. Ainsi, il présente une faible aptitude à l'imprégnation avec des produits de préservation et une faible durabilité naturelle dans des situations favorisant la pourriture (Mullins et Mc Knight, 1981).

Les sciages de haute valeur d'épinette noire se prêtent particulièrement bien à la fabrication de semelles et de poutrelles en I. Depuis quelques années au Québec, on aboute les sciages de faible valeur pour fabriquer des bois de charpente de 8 pieds à 16 pieds de longueur. L'aboutage, le collage sur rives et sur faces et le refendage ouvrent des perspectives intéressantes en permettant de fabriquer des composants de bois d'ingénierie utilisés dans les maisons usinées ainsi que dans la construction résidentielle et commerciale (Jobin et al. 2003).

1.2.2. Le vieillissement climatique du bois

Le vieillissement du bois implique des changements de la couleur, de la rugosité de la surface, la perte des fibres en surface, et des déformations. Plusieurs études sur le comportement de surface de bois au vieillissement (Evans et al. 1992; Hon et al. 1991) ont démontré que le changement de couleur fait parti de processus de dégradation de surface de bois par photoirradiation. La couleur du bois est rapidement affectée par l'exposition extérieure. Les bois généralement colorés foncés deviennent plus clairs et les bois de couleur claire deviennent un peu plus foncés. Pendant que la dégradation continue, tous les bois deviennent d'une couleur grise. Seulement le bois près de la surface est sensiblement affecté. Les changements de couleur dans le bois et la perte des fibres à la surface indiquent

des changements chimiques. Par le processus de photooxydation, des quantités significatives de CO₂, CO et de méthanol ont été trouvés comme produits de dégradation quand le bois a été exposé à l'air et la lumière.

L'absorption de l'énergie solaire dans le domaine UV-VIS à la surface du bois produit des unités phénoliques ou α -carbonyles excités dans la fraction de lignine comprise dans le bois ce qui provoque le clivage et la scission de chaîne dans la fraction cellulose et hemicellulose. Les radicaux formés induisent l'oxydation, la formation de chromophores et la dépolymérisation (Leary, 1968; Gierer et Lin, 1972). Les produits de dégradation deviennent solubles dans l'eau et provoquent l'érosion de la surface de bois par leur dissolution. Sans teinture ou traitement, le bois exposé à l'extérieur souffre des changements d'aspect en quelques mois ou années. La dégradation du bois dépend de la sévérité de l'exposition au soleil et à la pluie. L'attaque des surfaces en bois par des micro-organismes est identifiée également comme facteur contribuant au processus de dégradation. Comme la dégradation progresse et les cycles extrêmes du mouillage et de séchage continuent, la plupart des bois développent des marques plus grandes ou des fissures plus profondes. Donc, la dégradation photochimique peut provoquer le craquelage et clivage du bois à l'échelle macro (des fissures visibles) et microscopique (au niveau de paroi cellulaire) (Derbyshire et Miller, 1981). La lumière est l'initiateur du processus de décomposition mais d'autres facteurs contribuent à la dégradation comme : la quantité d'eau à la surface du bois, la concentration d'oxygène, l'humidité du bois, la température et les propriétés physico-chimiques du bois.

Dans l'application d'un revêtement, les propriétés de mouillage telles que l'angle de contact, l'énergie libre de surface et le travail d'adhérence interfaciale dépendent de beaucoup de facteurs comme : les espèces du bois, les différents traitements, l'aubier ou le duramen, l'exposition à l'eau et à la lumière, l'altération superficielle par des agents ou des attaques biologiques, la propreté, la méthode de séchage, l'orientation du grain et le vieillissement de la surface exposée (Nguyen et Johns, 1979). La fraîcheur de la surface du bois est l'un des facteurs les plus critiques pour la longévité prolongée du bois peint et une surface fraîche seulement ayant une énergie haute garantit une adhérence optimale (Nussbaum, 1999). La perte de capacité d'être enduit et de l'adhérence avec l'âge croissant

d'une surface de bois est un phénomène qui a attiré l'intérêt de plusieurs chercheurs (Nylund, 1998; Nussbaum, 1999). Les mécanismes responsables des changements de surface du bois peuvent influencer les propriétés de liaison au bois sont : 1) la migration des extractibles hydrophobes pendant le séchage, 2) l'oxydation, 3) la fermeture des micropores dans la substance en bois qui diminue la pénétration de l'adhésif ou de la teinture, 4) l'acidité ou la réactivité des extractibles et 5) la réorientation moléculaire des groupes fonctionnels à la surface (Christiansen, 1994).

Gindl et al. (2004) ont étudié les effets de vieillissement sur différentes surfaces de bois en utilisant les mesures d'angle de contact combiné avec la spectroscopie de photoélectron des rayons X (XPS). L'effet du vieillissement sur l'adhérence du revêtement sur la surface de bois dépend non seulement des propriétés de surface du bois, mais également de la nature chimique du revêtement.

1.2.3. La préparation de la surface du bois

Avant l'application d'une teinture ou d'un vernis, le bois doit être usiné afin de favoriser une bonne adhérence du film au substrat. La qualité de surface peut être facilement jugée à l'aide d'une analyse visuelle des défauts provoqués par l'usinage (Hoadley, 2000). Dans les travaux sur le ponçage du bois, la rugosité est souvent le paramètre principal d'évaluation de la qualité de surface qui affecte la surface disponible pour l'adhérence (Couvrat, 1990; Pizzi et Mittal, 1994). En effet, avant la mise en teinte, il faut procéder par ponçages progressifs et successifs, le plus souvent possible dans le sens du fil du bois.

Le niveau d'endommagement cellulaire produit par l'usinage d'un bois est également un facteur relié à la qualité de sa surface (Hernández et Rojas, 2002). Les extractibles qui migrent à la surface du bois après l'usinage affectent aussi la qualité de surface (Christiansen, 1994). Plusieurs auteurs suggèrent l'analyse de mouillabilité comme moyen de contrôler la qualité de surface pour l'adhérence de colles et de revêtements de finition pour le bois (Zivanovic-Trbojevic, 1999; Podgorski, 2000). Le mouillage désigne

l'ensemble des phénomènes d'adhérence, de pénétration et de dispersion survenant lorsqu'un liquide fait contact avec une surface solide. Un liquide tendra à mouiller la surface d'un substrat solide si sa tension superficielle est inférieure ou égale à l'énergie de la surface du substrat. Une surface sera de plus en plus difficile à mouiller à mesure que le liquide devient visqueux (Nussbaum, 1999 ; Collet, 1972). Les teintures aqueuses ont une tension de surface relativement élevée, donc elles mouillent difficilement le bois. Kudela et Liptakova (2006) ont démontré que le mouillage par un liquide polaire est meilleur lorsque la composante polaire de l'énergie de surface du bois est élevée. La pénétration est directement liée à la mouillabilité. La pénétration de la teinture dans le bois augmente quand il y a une mouillabilité du bois élevée. Par conséquent, la pénétration des teintures en phase aqueuse dans le bois est moins importante que celle des teintures en phase solvant. De Meijer et Militz (2000) ont démontré qu'il est possible d'améliorer le pouvoir de pénétration des teintures aqueuses en modifiant la concentration pigmentaire volumique (CPV), le type et la concentration de résine, la proportion d'huile, la teneur en solides ou la viscosité.

1.2.4. L'adhérence du revêtement au substrat en bois

L'adhérence du revêtement sur le bois est obligatoire quelles que soient les conditions (humidité, chaleur, etc.). Le décollement, même partiel, affectera la performance du revêtement. Dans les systèmes bois/teinture la théorie de l'adhérence (ancrage) mécanique qui tient compte de la géométrie de surface du bois est la plus véhiculée. La théorie d'adhérence par ancrage mécanique explique en grande partie le mécanisme d'adhérence d'une teinture à des substrats poreux et/ou rugueux ayant des cavités ou fissures, mais ne peut à elle seule être responsable de la bonne adhérence des films de teintures (Pizzi et Mittal, 1994). L'ancrage mécanique du revêtement est dû aussi aux attachements des molécules d'agent filmogène par des phénomènes de diffusion ou capillarité dans les pores et/ou entre les aspérités des surfaces en contact et d'autre part de la solidification ultérieure de la peinture ou teinture (Laout, 2005). Après la théorie d'adhérence par diffusion, l'adhérence teinture/bois est due à l'enchevêtrement des chaînes

de polymères de la teinture avec les polymères amorphes du bois (lignine, hémicellulose et cellulose) (Pizzi et Mittal, 1994). Une bonne pénétration du revêtement confère donc un meilleur ancrage mécanique de son film et améliore également d'autres mécanismes d'adhérence au moyen de l'augmentation de la surface effective de contact entre le revêtement et les parois cellulaires (Liptáková, 1994 ; de Meyer, 1998). Dans ses recherches, Collett (1972) affirme que les liaisons covalentes pourraient être très importantes pour l'adhérence, car elles seraient établies entre les composantes du bois et plusieurs résines synthétiques.

Une autre théorie d'adhérence, moins importante, affirme que la force d'adhérence est due à un transfert d'électrons à l'interface entre le substrat et la teinture. Par conséquent, des charges positives et négatives s'attirent mutuellement sont présentes au long de l'interface (Laout, 2005).

1.2.5. La performance d'un revêtement à usage extérieur

Pour une protection à long terme, le bois à usage extérieur doit être protégé par un revêtement. Le revêtement exposé à l'extérieur est également dégradé par les radiations UV. Les teintures sont des revêtements opaques pigmentés qui agissent comme un écran très efficace pour la lumière UV-VIS qui empêche la dégradation photochimique (Böttcher, 1984; Turkulin et al. 1998). Les systèmes transparents et semi-transparentes qui conservent la couleur naturelle, le fil et la texture du bois sont les plus recherchés mais ne fournissent pas une performance adéquate à long terme pour les applications extérieures. La principale raison est la transparence à la lumière UV-VIS de la couche de finition et la sensibilité de composants sous-jacents du bois responsables de la photo-oxydation de lignine. La photolyse directe des liaisons chimiques est causée par les radiations plus grandes que 340 nm mais le mécanisme de dégradation secondaire peut être influencé par les radiations plus grandes que 400 nm (Derbyshire et Miller, 1989). Actuellement, les travaux de recherche visent à créer les revêtements transparents (teintures et vernis) pour le bois moins sensible à la dégradation photochimique en utilisant des adsorbants UV et des radicaux désactivateurs (Hon et al. 1985; Valet, 1997).

La performance d'un revêtement pour le bois pendant l'exposition extérieure est contrôlée par divers facteurs : la photoirradiation, le rayonnement thermique, l'impact mécanique, la présence de l'humidité et la présence de micro-organismes. Tous ces facteurs causent la dégradation photochimique, la perte d'intégrité extérieure (craquelage, l'écaillage ou l'érosion) et la décoloration du revêtement. La dégradation est fortement influencée par la durée et les conditions de l'exposition extérieure, par le substrat en bois, ainsi que les propriétés physiques et chimiques du revêtement (Feist et Hon, 1984).

1.2.6. Le comportement des revêtements aqueuses au vieillissement climatique

Les revêtements aqueux possèdent une grande perméabilité à l'humidité en comparaison avec les revêtements à base de solvant organique (Ahola et al. 1999; de Meijer, 2001a). Ceux-ci peuvent influencer l'humidité de bois qui peut varier entre 8-40 % (en masse) et dans le cas des applications extérieures peuvent causer des changements dimensionnels entre 2-10 % tout dépendant de l'espèce de bois (Rypstra, 1995).

Les résultats de plusieurs essais comparatifs de vieillissement à l'extérieur ont été rapportés dans la littérature (Roux et al. 1988; Kropf et al. 1994). Les variables d'essais ont inclus des climats, types de revêtements, espèces de bois et conceptions variées de substrat. Les peintures latex opaques basées sur les acryliques en milieu aqueux se comportent mieux au vieillissement à long terme en prévenant le craquelage, tandis que les peintures semi-transparentes ou transparentes échouent plus rapidement pour des raisons de fendillement, d'écaillage, d'érosion, de tachage et de dégradation photochimique à ou dans la surface en bois (de Meijer et al. 1998; de Meijer et Militz, 2000). Actuellement, il n'y a aucune théorie bien établie au sujet des rapports entre le mode de défaillance des revêtements de bois extérieurs et de la formulation de revêtement ou les propriétés de liant polymère. En général, un revêtement devrait bien adhérer au bois dans des conditions sèches et humides et pouvoir suivre les mouvements dimensionnels du bois tout en maintenant son intégrité pour éviter le craquelage et le farinage à la surface (de Meijer et al. 2001b; Ashton, 1979). D'autres études ont prouvé que la température de transition vitreuse

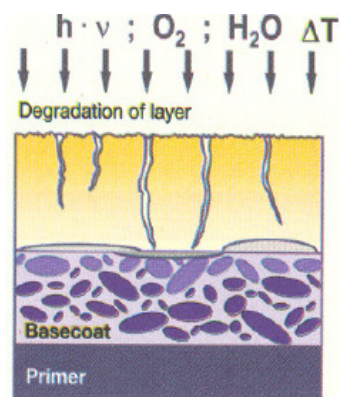
augmente de manière significative durant le vieillissement et suggèrent que le bois doit idéalement rester à une température entre 0 et 10°C pendant une période de 10-20 ans pour maintenir le revêtement flexible (Podgorski et al. 1996; Schmidt, 1998a).

Le revêtement doit être conforme aux propriétés visuelles telles que la brillance et la couleur mais également doit répondre à des exigences physiques et technologiques. Celles-ci incluent la bonne adhérence, élasticité et dureté. Pour simuler les conditions réelles auxquelles un revêtement est soumis pendant le vieillissement, des tests de performance comme les essais de vieillissement accélérés avec une lampe UV en combinaison parfois avec l'eau sont souvent utilisés.

La qualité des revêtements est principalement déterminée par les agents filmogènes. Les colorants, les matières de charge, les additifs, leur distribution fine par la dispersion et l'application sont des facteurs cruciaux qui déterminent la qualité. Il faut s'assurer également que le degré de protection et l'attraction visuelle du revêtement demeurent intacts pour les périodes convenues. Les facteurs qui agissent sur le revêtement à contrôler peuvent varier énormément: lumière du soleil avec le rayonnement ultraviolet agressif en même temps que l'oxygène atmosphérique, la chaleur, le froid (important au Québec), l'humidité sous forme de vapeur d'eau, la pluie, le gel ou la neige avec et sans des impuretés salées, les produits chimiques tels que le SO₂, les acides organiques ou les alcalins volatils, les bactéries et les mycètes d'arbre, toutes dans pratiquement toutes combinaisons, alternant ou sous forme d'effort continu. Tous ces facteurs se combinent aux contraintes mécaniques tels que les vibrations, les déformations dues à la traction, la pression, la compression et le cisaillement et mènent ainsi à une large variété des sollicitations pour le revêtement. L'influence des facteurs physiques, chimiques et biologiques couvrent toutes les conditions atmosphériques qui se produisent à un endroit, incluant les changements journaliers et saisonniers (Goldschmidt et Streitberger, 2003). Le climat peut, selon sa nature, apporter des changements aux revêtements (tableau 1.1). La dégradation du revêtement a lieu selon l'intensité des facteurs et du type de polymères (figure 1.3). Les chaînes plus courtes et la réticulation mènent à un affaiblissement de l'élasticité (Osterhold et Glöckner, 2001) tandis que la résistance interne diminue en même temps.

Tableau 1.1. L'impact du vieillissement climatique sur les revêtements (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

L'impact du climat	Résultats
Les réactions photochimiques (initiées par UV)	La dégradation moléculaire
La dégradation hydrolytique	La réticulation
La dégradation thermique	L'évaporation de produits de scission
Le changement du volume dû à gonflement	L'extraction de produits de scission
Le changement du volume dû à la température	



La perte de la brillance
Fragilisation, craquelage
Le jaunissement de la résine
Décollement
Décoloration du pigment
organique

Figure 1.3. La dégradation climatique d'un revêtement (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

La dégradation thermique des polymères est plus simple. Les prochaines figures montrent les réactions de vieillissement les plus importantes des résines acryliques thermoplastiques avec la participation de la lumière UV (figure 1.4).

Des chaînes latérales sont scindées par des réactions homolytiques déclenchées par la lumière UV du soleil (figure 1.5). Divers radicaux sont générés par l'ouverture des liaisons C-C et C-O lesquels se stabilisent par l'abstraction ou combinaison d'hydrogène avec d'autres radicaux. Des nouveaux liens sont formés suite à la réaction de réticulation. Le résultat est la fragilisation du revêtement. Les rayons ultraviolets sont également capables de scinder les chaînes de base.

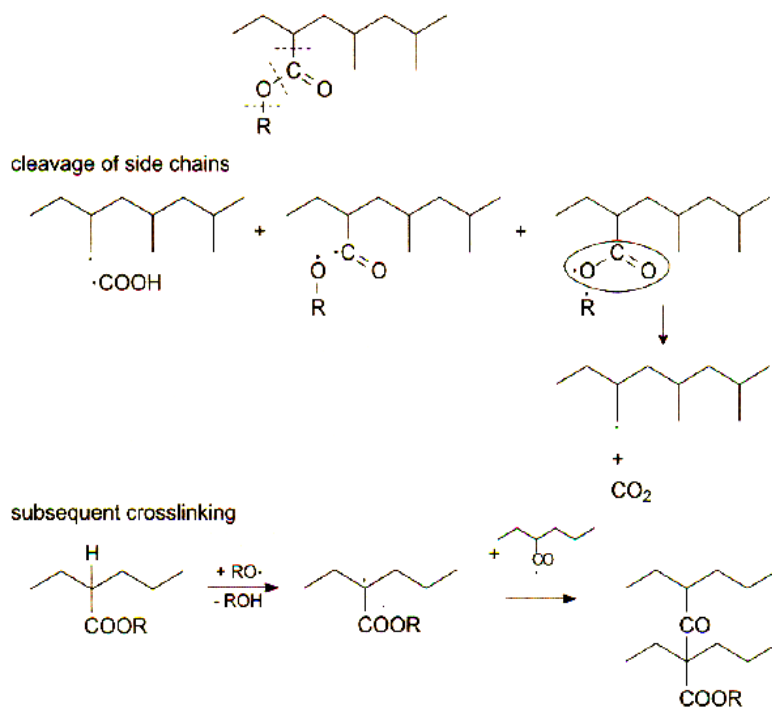


Figure 1.4. La réticulation des résines polyacrylates induite par les UV (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

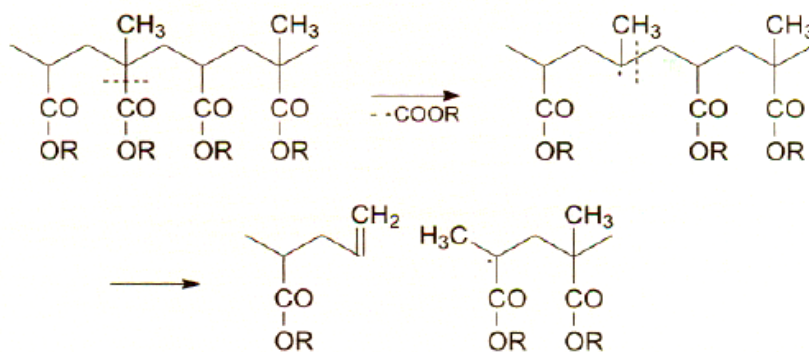


Figure 1.5. La scission des chaînes principales de résines acycliques par les UV (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

Les dommages au revêtement ne sont pas limités à la dégradation et à la fragilisation des agents filmogènes polymères. Les colorants, les matières de charge et les additifs sont également impliqués dans le processus de vieillissement. À cause de la lumière UV ou de l'influence chimique, des changements de couleur peuvent se produire, et

même une dégradation de la matrice polymère induite par le pigment (Kämpf et al. 1974; Braun, 1987).

En conclusion, le processus de vieillissement climatique d'un revêtement implique plusieurs facteurs : la perméabilité à l'humidité, l'absorption de l'humidité dans le revêtement, le gonflement et la contraction du bois et du revêtement, l'élasticité et la résistance du revêtement, la transmission de lumière et la capacité de supporter la moisissure. Les processus de vieillissement des revêtements mènent à deux types différents de dommages. Le premier type comporte des changements de couleur, brillance, les changements de surface qui portent préjudice à l'aspect visuelle. Le deuxième type comporte la réduction de la protection due au cloquage, à la fissuration ou au décollement complet du revêtement avec des dommages suivants au substrat. La fonction protectrice d'un revêtement peut être compromise par la dégradation ou perte d'adhérence. Dans le cas de la dégradation, le rayonnement UV, la température et l'humidité sont les paramètres primaires. La perte d'adhérence est provoquée par la pénétration d'humidité et son interaction avec le substrat. La perte d'adhérence peut également être influencée par des polluants (Schmidt, 1988b). Un changement de la brillance est fréquemment mesuré mais en raison du haut niveau de l'incertitude elle n'est pas fréquemment employée pour l'évaluation finale. La durabilité peut être surveillée avec précision en déterminant la perte de masse calculant alors la perte d'épaisseur du revêtement (Wypych, 2003). Les revêtements pour le bois durent habituellement entre 3 à 5 années. Les revêtements anti-UV exigent un entretien chaque 8 ans (Friebel, 2001). En conclusion, les additifs (particulièrement les colorants et les stabilisateurs) peuvent affecter la vie des revêtements. Par exemple, l'huile de lin augmente l'espérance de vie jusqu'à 25 ans (Schmidt, 1988b). Les matériaux polymères pigmentés, y compris les revêtements et les peintures, subissent l'érosion extérieure. Les mécanismes impliqués sont complexes en raison de la présence du polymère qui est dégradé et les pigments et les additifs de remplissage qui sont non dégradables. Le mécanisme impliquant des particules inorganiques à effet photocatalitique est encore plus compliqué. Au lieu d'empêcher la dégradation du polymère, ces particules inorganiques provoquent, par contre, une accélération de la dégradation du polymère (Biggs et al. 2001).

Les facteurs d'influence climatique sont différents selon l'endroit géographique. L'atmosphère industrielle est pratiquement incomparable avec celles des montagnes ou des tropiques. Il ne peut y avoir aucun essai standard pour simuler toutes les variables sous l'influence des paramètres ambiants normaux en tant que désagrégation normale. Les essais doivent être réalisés dans différentes zones climatiques ou dans des conditions artificielles dans lesquelles toutes les variables peuvent être simulées (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

1.3. Les revêtements à base d'eau

Par définition, une peinture est une substance plastique fluide qui, appliquée en couches minces sur différents supports, forme sur celui-ci un revêtement solide, adhérent et durable, assurant à ce matériau des qualités de présentation, de protection, d'hygiène, de luminosité, etc.

Théoriquement, le liant comporte surtout des composants filmogènes, mais en pratique de faibles quantités de plastifiants, siccatifs et autres additifs non volatils sont ajoutés dans les formulations. Le rôle du liant est d'assurer l'adhérence du produit de peinture au substrat et de relier entre elles les particules pulvérulentes (pigments et matières de charge) (Müller et Poth, 2004).

L'évaporation du solvant permet aux macromolécules de se rapprocher les unes des autres pour développer de nombreuses interactions et conduire à un matériau homogène, rigide et sec à la surface du substrat (figure 1.6). Afin d'obtenir des films insolubles des processus de réticulation sont initiés soit par réaction entre divers composants de la peinture, soit par réaction avec des composés étrangers à la peinture (vapeur d'eau, oxygène atmosphérique, rayonnement UV) (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

La coalescence des latex est déclenchée par l'action des forces capillaires qui naissent lorsque le système est très concentré et qu'une fine pellicule d'eau interstitielle subsiste autour et entre les particules. Si la température de filmification est supérieure à la

température de transition vitreuse du polymère, les particules se déforiment sous la pression de ces forces et coalescent par interdiffusion (Marceau, 2003).

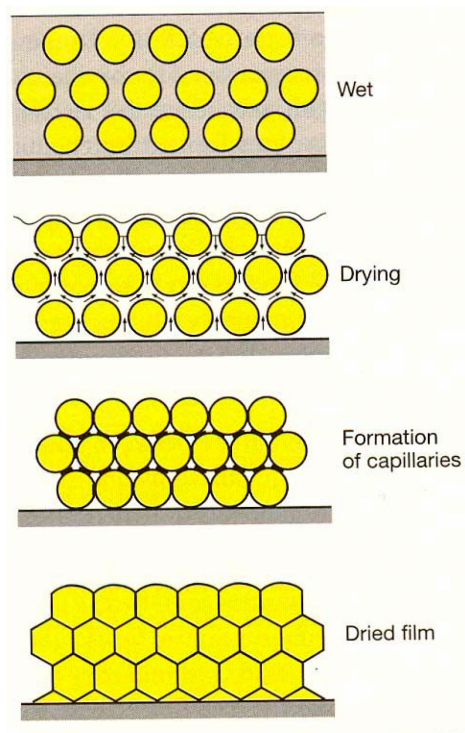


Figure 1.6. Le séchage physique d'un film de peinture (Goldschmidt et Streitberger, 2003)

Les peintures ou vernis en phase aqueuse regroupent plusieurs systèmes :

- les systèmes à base de liants solubles dans l'eau, généralement composés de polymères acides ou basiques de faibles masses molaires ($<20\,000\text{ g mol}^{-1}$), de co-solvants permettant d'abaisser la viscosité, d'un agent de neutralisation et d'eau;
- les émulsions à base des résines alkydes de polyester insaturé ou des esters de résines époxydes qui sont chargés les plus utilisées : les résines cationiques possèdent en général de groupements ammonium issus de la protonation de fonctions amino par des acides faibles et des résines anioniques possèdent des groupements carboxyliques qui sont saponifiés par des amines ou de l'ammoniaque;
- les dispersions primaires de nature colloïdale (latex);

- les dispersions secondaires acryliques et polyuréthane (Storey, 2010).

Le changement des revêtements à base de solvant aux revêtements en milieu aqueux implique la préparation de formulations plus élaborées. La formulation complexe d'une peinture à séchage physique peut comporter : la résine sous forme du latex (soit les époxydes acrylates, les uréthanes acrylates, les polyesters acrylates, les polyéthers acrylates, les polyéthers acrylates modifiés avec des fonctions amines, les acryliques acrylates), l'eau, le co-solvant (soit éthylène glycol, isopropyl alcohol, butanol, glycol éthers, N-méthyl pyrrolidone, butyl cellosolve, butyl carbitol, benzyl alcohol), l'agent de mouillage, du pigment, l'agent de conservation, les agents antifongiques, l'agent stabilisateur pour la lumière et la chaleur, l'agent de coalescence, l'agent de remplissage, l'agent rhéologique, l'agent d'écoulement et de mise à niveau (Schwartz, 2004) et des additifs thixotropiques et antimousses.

1.4. Les composants principaux d'une teinture latex opaque

1.4.1. La résine – matrice pour les nanoparticules

Les dispersions primaires (latex) sont élaborées par polymérisation en émulsion sous la forme de particules de polymère avec une phase dispersée (polymère) présentant une interface nette avec la phase continue (eau) dont la taille est supérieure à 0.1 μm . Les dispersions primaires sont souvent de nature colloïdale.

Les propriétés des particules de dispersions primaires dépendent essentiellement de leur état colloïdal (p.ex. système de stabilisation), ainsi que des caractéristiques des particules (p.ex. morphologie, grosseur et répartition des particules) et des propriétés des polymères (p.ex. masse molaire, nature et proportions des différents monomères). Les propriétés des particules et des polymères déterminent les propriétés des films obtenus. Les principaux types de dispersions primaires destinées à l'industrie des peintures, sont (entre autres), les dispersions acryliques pures (copolymères de différents esters des acides acrylique et méthacrylique) et les dispersions styrène acryliques (copolymères de styrène et

d'esters de l'acide acrylique) avec taux élevés d'extraits secs, lesquels sont fréquemment utilisées. Ces types des dispersions présentent un séchage rapide par l'évaporation de l'eau. La chaîne principale de ces macromolécules, fabriquées par copolymérisation radicalaire ne possède que des liaisons -C-C- insaponifiables et des groupes ester difficilement saponifiables dans les chaînes latérales acryliques ou méthacryliques. Ces caractéristiques expliquent l'excellente durabilité extérieure des revêtements obtenus avec ces liants. Les dispersions à base d'esters vinyliques sont moins chères, mais en général, plus facilement saponifiables et de ce fait, les revêtements obtenus sont de moindre qualité (Müller et Poth, 2004).

Les polyacrylates thermoplastiques sont principalement employés par des dispersions aqueuses (figure 1.7). Les monomères souvent utilisés pour les revêtements thermoplastiques incluent les acrylates méthyliques et butyliques et les esters analogues de l'acide méthacrylique et du styrène. Les revêtements thermodurcissables contiennent des résines ayant des proportions d'acide acrylique libre, d'esters acryliques hydroxyle fonctionnel, d'acrylamides, d'esters glycidique et des dérivés d'acide acrylique et d'acide méthacrylique correspondants. Les propriétés du film et la réactivité chimique peuvent être dictées par le nombre et le type de groupes fonctionnels. En plus des groupements hydroxyle et carboxyle, les groupements amine ou amide sont aussi présents.

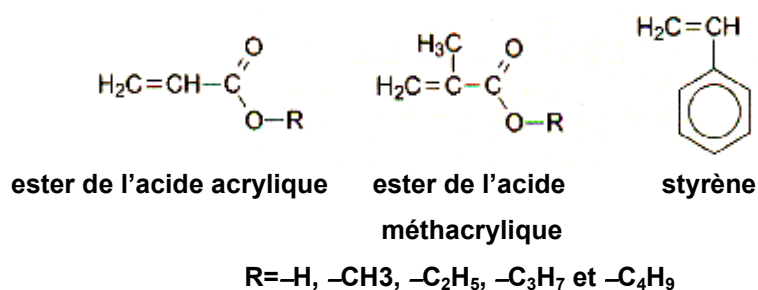


Figure 1.7. Les composants de base de résines acryliques thermoplastiques (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

Le rapport de mélange des éléments structuraux de base qui copolymérisent aléatoirement déterminent le point de transition vitreuse (T_g) et ainsi aussi la température minimum de formation du film pour les dispersions aqueuses. Les polyacrylates de polyméthacrylates ou de styrène sont plus durs que les polyacrylates purs correspondants.

Pour des masses moléculaires comparables des polymères, les esters butyliques sont relativement flexibles tandis que les esters méthyliques sont rigides et durs. La longueur de la chaîne liée au groupement d'alcool affecte les propriétés mécaniques, la solubilité dans les solvants et la compatibilité avec d'autres résines. Les dispersions des résines acryliques thermoplastiques aqueuses sont employées dans les revêtements pour le bois en raison de l'évaporation relativement rapide de l'eau.

1.4.2. Le pigment

Le rutile TiO_2 est le pigment blanc primaire utilisé dans les teintures en raison de son indice de réfraction élevé (~ 2.7), et la dimension de particule de 250 nm (Panjnani, 2010). Cependant, les particules TiO_2 tendent à être difficiles à disperser en raison des forces d'attractions colloïdales de van der Waals. En conséquence, des agrégats de TiO_2 formés par des particules influencent négativement les caractéristiques du film de teinture dans son état sec. Ceux-ci réduisent sévèrement l'efficacité de dispersion dans le revêtement et augmentent la rugosité ou le nombre de défauts de la surface du revêtement (Brock et al. 2003).

Le TiO_2 est typiquement vendu sous forme de poudre de particules modifiées en surface avec SiO_2 , TiOSO_4 ou TiCl_4 , ZrO_2 , bohémite (AlOOH) (Panjnani, 2010) et sous forme des dispersions qui contiennent des dispersants et des agents tensioactifs polyélectrolytes (Yokohama, 2010).

Comme les coûts montent pour des fabricants de peinture, la nécessité de réduire au minimum de la quantité de matières premières coûteuses devient prioritaire. Le schéma présenté à la figure 1.8 montre les coûts de matières premières pour un gallon (3.8 l) de peinture en juillet 2008. Tel qu'il est possible de le constater, le pigment de TiO_2 inorganique contribue considérablement au coût final. Donc, une efficacité supérieure d'un absorbeur inorganique des UV, peut diminuer considérablement la consommation de TiO_2 .

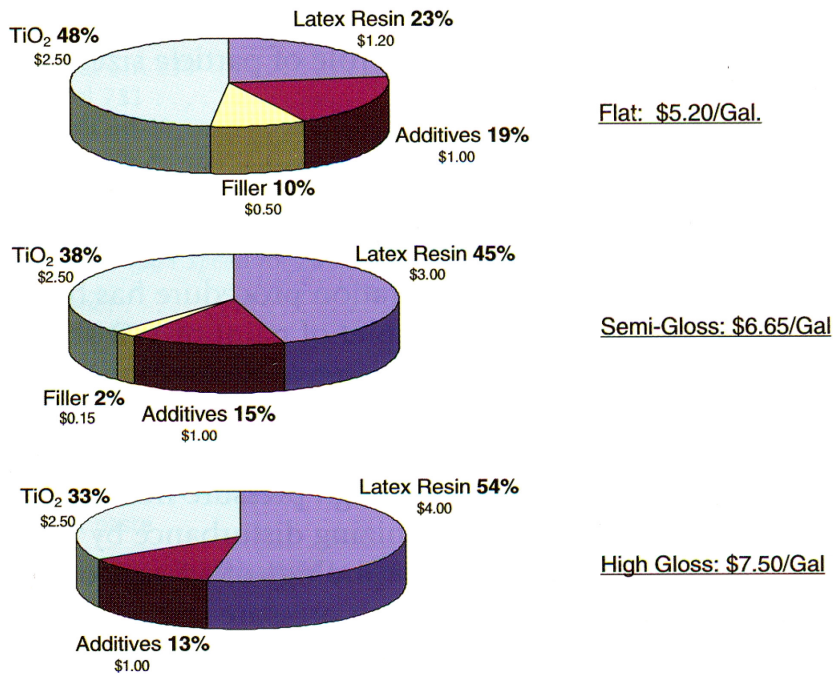


Figure 1.8. Les coûts de matières premières pour différents type de peinture (Wildeson et al. 2008).

1.4.3. L'importance des agents de surfaces dans la formulation des teintures

L'agent de surface ajouté dans une formulation de teinture est responsable de la stabilité de la suspension et de l'émulsion et aussi de la mousse formée dans le système. L'agent de surface peut migrer à la surface du film-air et en conséquence peut influencer les propriétés du film.

Dans les formulations aqueuses les agents de surface sont utilisés comme :

- dispersants pour des pigments ou d'autres particules inorganiques;
- stabilisants stériques ou ioniques pour des particules inorganiques;
- émulsifiants pour le liant;
- agent de mouillage;
- agent antimousse;

- régulateur rhéologique.

Dans le cas de revêtements aqueux, la grande tension de surface de l'eau (72 mN/m) impose l'utilisation d'un agent de surface en petite concentration qui réduit la tension de surface utilisé. L'agent de surface possède un groupement hydrophobe et un groupement hydrophile ce qui déclenche dans l'eau la formation de micelles. Parmi les agents de surface qui peuvent être de nature anionique, cationique, non-ionique ou zwitterionique, les plus souvent utilisés dans les formulations de revêtements sont les agents de surface nonioniques (figure 1.9) (Schwartz, 2004). Un exemple d'un agent de surface utilisé comme agent de mouillage du pigment dans les formulations aqueuses est le polyoxyéthylène (9,5) octylephénol (Triton X-100). La partie hydrophobe de l'agent de surface est constituée de 8 à 20 atomes de carbone avec 2 et plus de chaînes avec liaisons doubles.

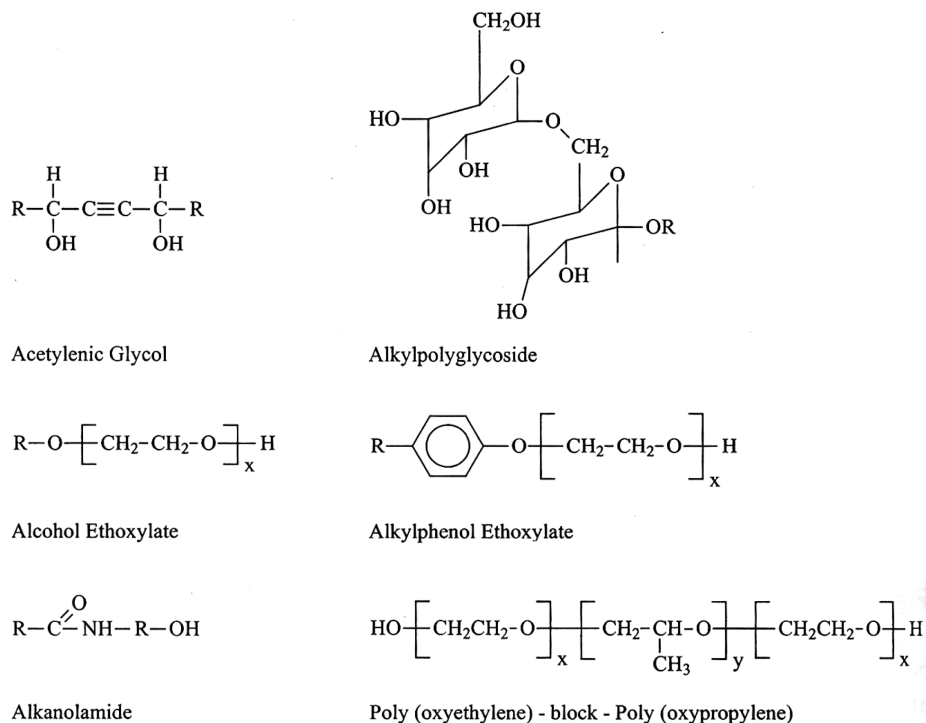


Figure 1. 9. Agents de surface nonioniques (Schwartz, 2004).

Dans la formulation de peintures, teintures ou vernis aqueux, le choix d'un agent de surface dépend aussi de la balance hydrophile – lipophile (HLB) (tableau 1.2) et sa

performance se reflète dans la capacité de mouillabilité, les défauts de surface, la formation de film, le moussage, l'adhérence et la viscosité du revêtement (Schwartz, 2004).

Tableau 1.2. La prévision de performance de l'agent de surface basé sur le HLB (Schwartz, 2004).

HLB	Application
4-6	Agent émulsionnant l'eau dans l'huile
7-9	Agent mouillant
8-18	Agent émulsionnant l'huile dans l'eau
13-15	Détergent
15-18	Solubilisant

1.4.4. Les équipements de préparation de peintures et teintures

Les équipements utilisés pour la préparation des peintures et teintures sont conçus pour réaliser une dispersion uniforme des particules inorganiques à une taille optimum tout en évitant la formation des agglomérats dans la formulation (figure 1.10). Le mélangeur-dissolveur (disperseur) développe une force de cisaillement appropriée pour les peintures ayant une viscosité moins élevée. Par contre, le moulin à trois rouleaux (three-roll mill) et le broyeur à billes (bead mill) sont conçus pour des formulations à haute viscosité en développant une très haute force de cisaillement. Le moulin à billes (ball mill) et le broyeur avec agitateur (agitator mill) sont utilisés pour diminuer la taille des particules par la destruction des agglomérats.

Aujourd'hui, dans l'industrie moderne de la peinture, pratiquement toutes les peintures et teintures décoratives en phase aqueuse sont fabriquées à l'aide d'un mélangeur rapide. La grande majorité de ces mélangeurs comporte une seule hélice. L'utilisation principale du mélangeur consiste en l'incorporation de particules solides ultrafines dans des milieux liquides provoquant des suspensions colloïdales. Ces dernières sont caractérisées par le fait que les particules solides dispersées à une grande finesse ne peuvent plus se sédimenter en raison du champ de gravité terrestre.

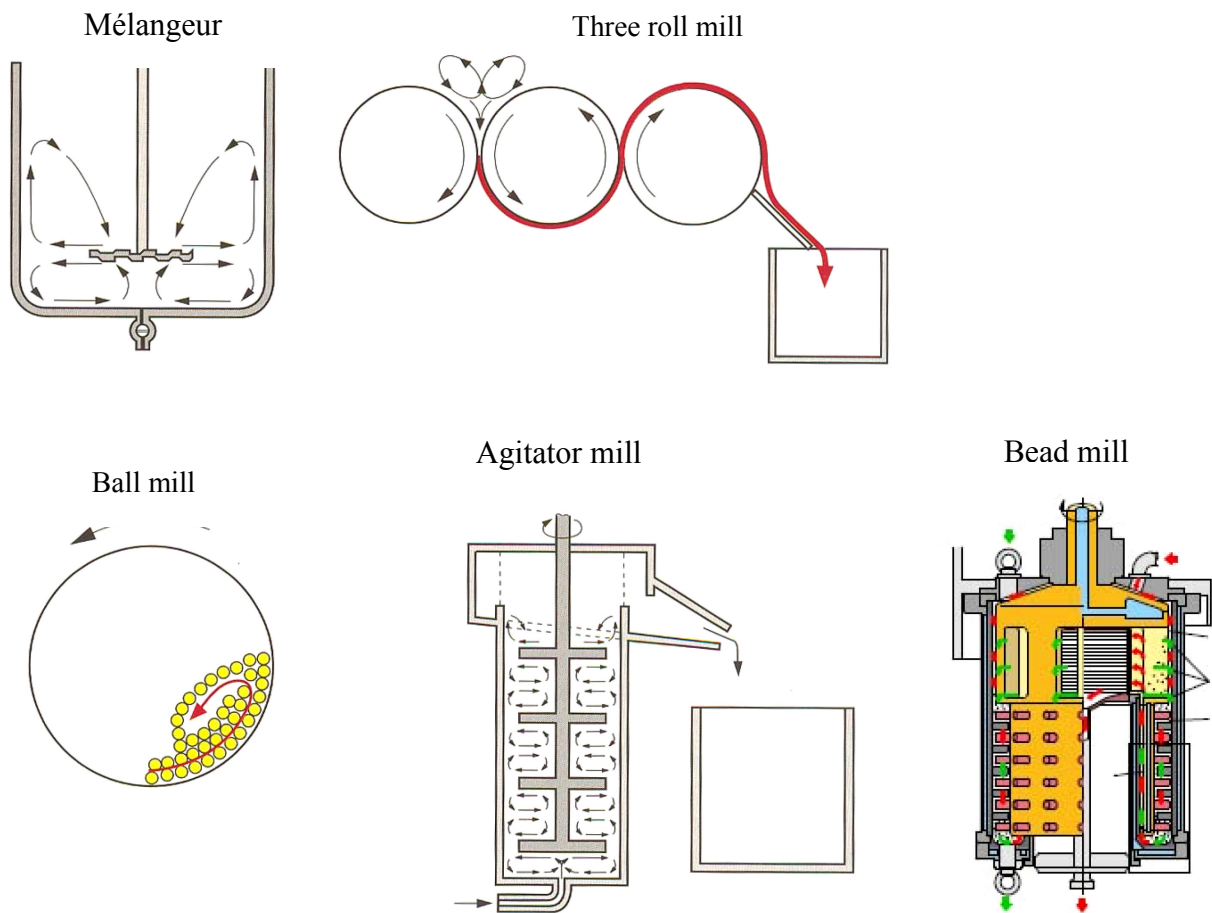


Figure 1.10. Les équipements employés dans la formulation de peintures et teintures (Goldschmidt et Streitberger, 2003).

Au cours de ce processus de dispersion, trois réactions au l'une à la suite de l'autre se déroulent:

- le mouillage de la surface des particules solides provoqué par les composants liquides du produit en traitement;
- la désagrégation mécanique des particules associées (agglomérats et agrégats) en particules plus fines;
- la stabilisation des particules plus fines produites au cours de la dispersion pour empêcher leur réagglomération (floculation).

Le tableau 1.4 présente quelques types de nanoparticules d'oxydes métalliques avec leurs valeurs de dureté et d'indice de réfraction. Les nanoparticules ayant une haute valeur en dureté sont utilisées dans le renforcement mécanique des matrices polymères (Ex. : SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) tandis que les nanoparticules ayant un haut indice de réfraction sont utilisés comme absorbeurs des rayons ultraviolets dans la préparation des revêtements nanocomposites recherchés pour la haute protection contre les UV (ZnO , TiO_2 – rutile, CeO_2).

Tableau 1.4. Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules les plus utilisés dans l'industrie (Murray et Sawitowski, 2007).

Matériel	Dureté, Mohs	Indice de réfraction
ZnO	5	2.02
TiO_2 (anatase)	5.5	2.55
CeO_2	6	2.22
SiO_2 (fumé)	5.5 – 6.5	1.46
TiO_2 (rutile)	6.5	2.63
SiO_2 (quartz)	7	1.55
Aluminosilicate	7.5	1.65
ZrO_2	8	2.15
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	8	1.72
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	9	1.76
Diamant	10	2.42

La lumière UV est généralement classifiée en trois bandes : UVC 200 à 290 nm, UVB 290 à 315 nm et UVA 315 à 400 nm. Les UVA et UVB sont prédominants dans la lumière UV provenant du soleil. Les polymères et les matériaux organiques se dégradent facilement une fois exposés aux UVB. Bien que les TiO_2 et ZnO soient utilisés généralement en tant qu'agents de protection anti-UV, le TiO_2 montre une absorption progressive dans le domaine UVA, atteignant une absorption maximale autour de 330 à 350nm (Nussbaumer, 2002). Le ZnO est plus efficace que le TiO_2 dans la protection anti-

UV dans le domaine UVA. Le ZnO absorbe la lumière UV au-dessous de 380 nm, lorsque la dimension particulaire est réduite au-dessous du 10 nm, l'absorption UV est décalée à des longueurs d'onde plus courtes. Ainsi, l'incorporation des nanoparticules de ZnO d'environ 10 nm est souhaitable pour assurer la protection contre les UVA et UVB (Zhou et al, 2004).

Le tableau 1.5 présente les principaux avantages de l'utilisation des nanoparticules inorganiques absorbeurs d'UV dans les revêtements, en comparaison avec les additifs organiques.

Tableau 1.5. Comparaison des nano-absorbeurs inorganiques avec les absorbeurs organiques (Murray et Sawitowski, 2007).

Propriété	ZnO	CeO₂	TiO₂	Absorbeur organique
Clarté	0	+	-	+
Haute stabilité	+	+	+	-
Sans migration	+	+	+	-
Sans photoactivité	+	+	-	-
Stabilité chimique	-	+	+	+
Absorption UV, nm	375	350	375	variable
Efficacité d'absorption	0	0	+	+
Couleur	+	-	-	+

1.5.2. La problématique

Dans la formulation des revêtements, il y a plusieurs problèmes générés par l'utilisation des nanoparticules qui sont associés à la réactivité, la compatibilité et la dispersibilité de nanoparticules. Il est connu que la dispersion des nanoparticules est un défi important étant donné leur haute surface spécifique. La stabilisation des nanoparticules est nécessaire car l'activité chimique élevée des nanoparticules demande des mesures d'augmentation de la stabilité dans les formulations. La dispersion incomplète ou

inadéquate des nanoparticules provoquera l'agglomération des particules, une augmentation de la viscosité du produit final suivi de l'obtention d'un dépôt au fond du contenant. De plus, la compatibilité des nanoparticules avec la formulation des peintures est nécessaire pour prévenir l'agrégation de nanoparticules et pour maintenir la stabilité des dispersions. Ces problèmes sont amplifiés par l'existence d'une grande surface spécifique des nanoparticules.

L'interface nanoparticule – matrice polymère peut influencer la quantité de volume libre existant dans le matériau nanocomposite. Le volume libre est lié aux propriétés du matériau nanocomposite : les propriétés mécaniques, la température de la transition vitreuse, la résistance en flexion, les interactions avec des gaz et liquides, les propriétés diélectrique et magnétique etc. Starr et al. (2001) montrent que la température de transition vitreuse peut être décalée vers les basses températures pour les systèmes non-attractifs où la cinétique de relaxation des chaînes à proximité des nanoparticules est plus rapide ou vers les hautes températures dans le cas des systèmes attractifs où la cinétique de relaxation est ralentie.

Les propriétés interfaciales peuvent être contrôlées par un traitement adéquat de la surface des nanoparticules (figure 1.11). Les techniques fréquemment utilisées pour la modification de la surface sont des applications monocouche sur la surface en utilisant des agents de couplage, la modification physique et chimique de la surface ou le changement de la formulation pour accommoder les nanoparticules (Murray et Sawitowski, 2007). Par exemple, un brevet américain décrit le traitement de la surface de plusieurs nanoparticules d'oxydes métalliques (Al_2O_3 , CeO_2 , ZnO , TiO_2 , SiO_2 et Fe_2O_3) par le greffage d'un copolymère type siloxane (Brotzman Jr., 2005).

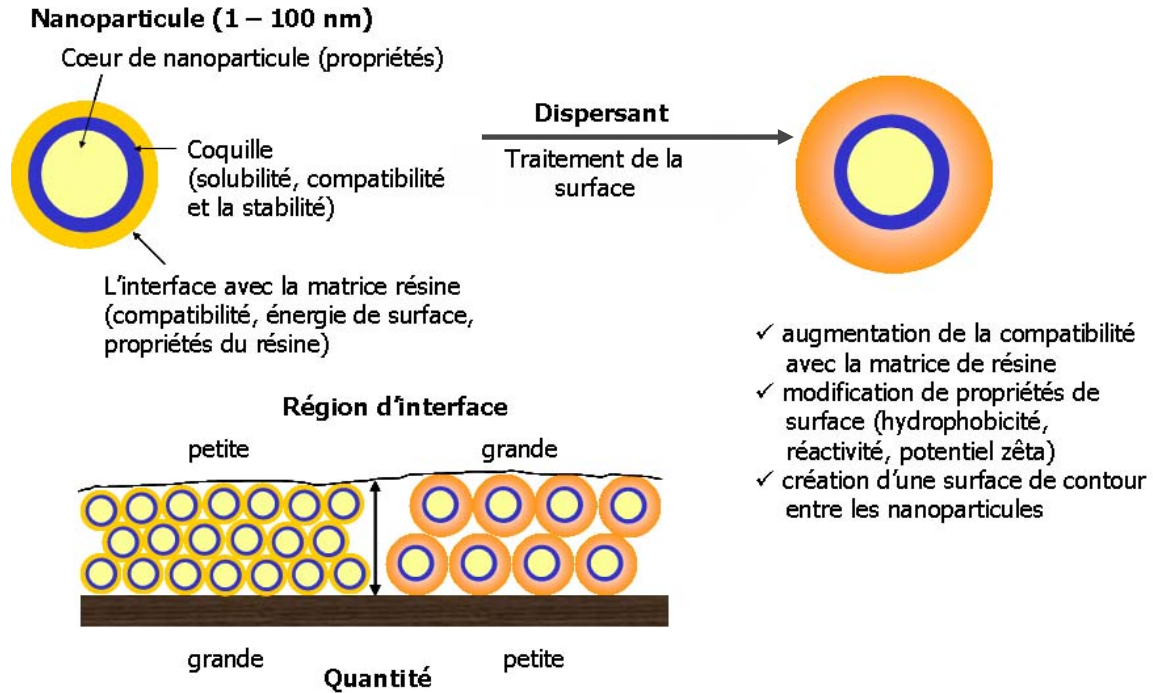


Figure 1.11. La modification de la surface de nanoparticules (adaptation après Murray et Sawitowski, 2007)

1.5.3. La stabilisation de nanoparticules dans une matrice polymère

Les dispersions de nanoparticules sans stabilisateurs sont des colloïdes lyophobes typiques avec une basse stabilité; ainsi la stabilisation de charge est insuffisante, particulièrement pour la matière organique nonpolaire. Des composés de grande masse moléculaire et des diverses substances (dispersants) sont employés pour stabiliser les nanoparticules. En raison d'une telle stabilisation, appelée stérique, les nanoparticules se retrouvent enveloppées par une barrière de préservation composée d'une couche continue de longues chaînes de polymère solvato (figure 1.12).

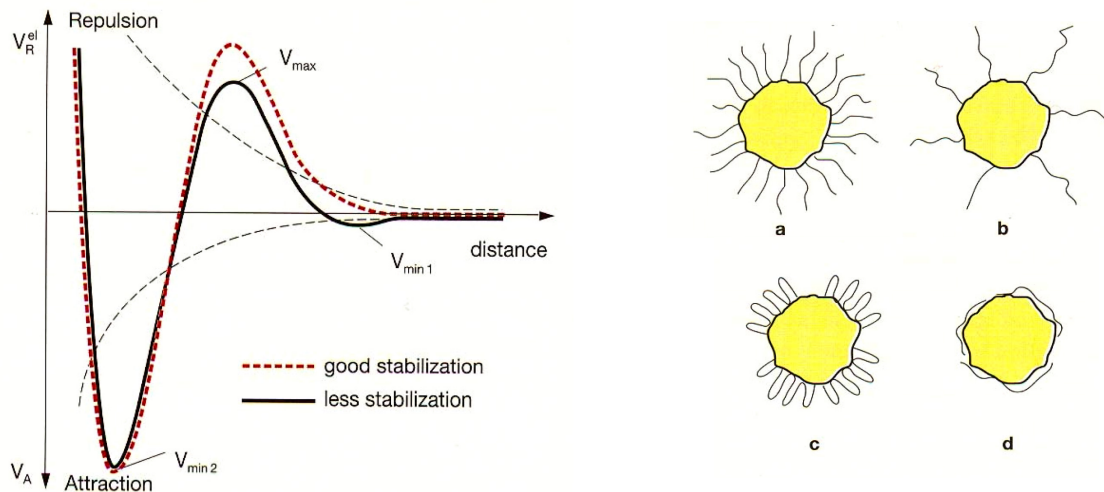


Figure 1.12. L'explication de la stabilisation de particule : a – bonne; b – moins bonne (couverture incomplète); c – mauvaise; d – très mauvaise (Goldschmidt et Streitberger, 2003)

Le système colloïdal devient parfaitement stable à moins que la couche protectrice obtenue devienne endommagée. Ces systèmes stabilisés sont des structures où le noyau est lyophobic et la couche externe est lyophile. Le phénomène de stabilisation de nanoparticules par des polymères commence avec l'absorption de macromolécules à la surface des nanoparticules. Le mécanisme d'interaction oxyde métallique - polymère est gouverné par l'origine de forces moléculaires, le degré de perfection de la surface de nanoparticules, le stress interne et la charge électrique, la nature du solvant, la température et la masse molaire du polymère (Bradley, 1994).

L'état de changement de systèmes colloïdaux comprend la réduction de la dispersibilité en deux étapes: l'aggrégation des particules ou la coagulation et la sédimentation de la phase solide. La vitesse de coagulation dépend de facteurs tels que l'amplitude des forces d'attraction, la vitesse de mouvement brownien, de la concentration de la solution colloïdale et la présence des électrolytes. Les particules nonchargées coagulent rapidement en raison de l'attraction dispersive (Dickinson, 1990).

1.5.4. Le point isoélectrique et le potentiel zêta

Le point isoelectrique (le point de charge zéro) d'un solide dans une solution aqueuse est le pH de la solution, en équilibre avec lui, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Le début de la coagulation commence au point isoélectrique quand la charge de la particule devient égale à zéro. Donc, pour la stabilisation électrostatique, le point isoélectrique est un paramètre crucial en empêchant les particules de s'agréger, particulièrement pour les matériaux structuraux et fonctionnels préparés à partir de la dispersion aqueuse des nanoparticules.

Le potentiel zêta est défini comme le potentiel électrique correspondant à la différence de potentiel entre la couche de Stern composée d'ions adsorbés sur la particule et la couche diffuse composée de contre-ions (Gouy) (figure 1.13). Il représente la charge que la particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent lorsqu'elle est en solution. Plus le potentiel zêta est élevé à la surface des colloïdes, plus le potentiel électrique autour de ces particules est grand (Goldschmidt et Streitberger, 2003). La mesure du potentiel zêta permet de prévoir le comportement des émulsions et des dispersions (stabilité, floculation, coalescence...) (figure 1.14), et donc de résoudre certains problèmes de formulation. La valeur du potentiel zêta est une mesure des forces de répulsions ou d'attractions présentes entre les particules et permet de prédire la stabilité à long terme du produit. Ce potentiel de surface mesure l'importance des forces d'attraction et de répulsion entre les particules. Si toutes les particules en suspension ont un potentiel zêta (ζ) négatif ou positif important (supérieur à + 30 mV ou inférieur à - 30 mV), elles tendent à se repousser mutuellement et ne peuvent se rassembler. En revanche, si leur potentiel zêta est faible, aucune force ne les empêche de se rassembler et de flocculer (Butterworth, 1995). L'effet du pH, la concentration en additif ou la force ionique du milieu liquide sur le potentiel zêta peuvent apporter des informations sur la formulation du produit permettant d'atteindre une stabilisation électrostatique ou électrostatique-stérique (figure 1.15).

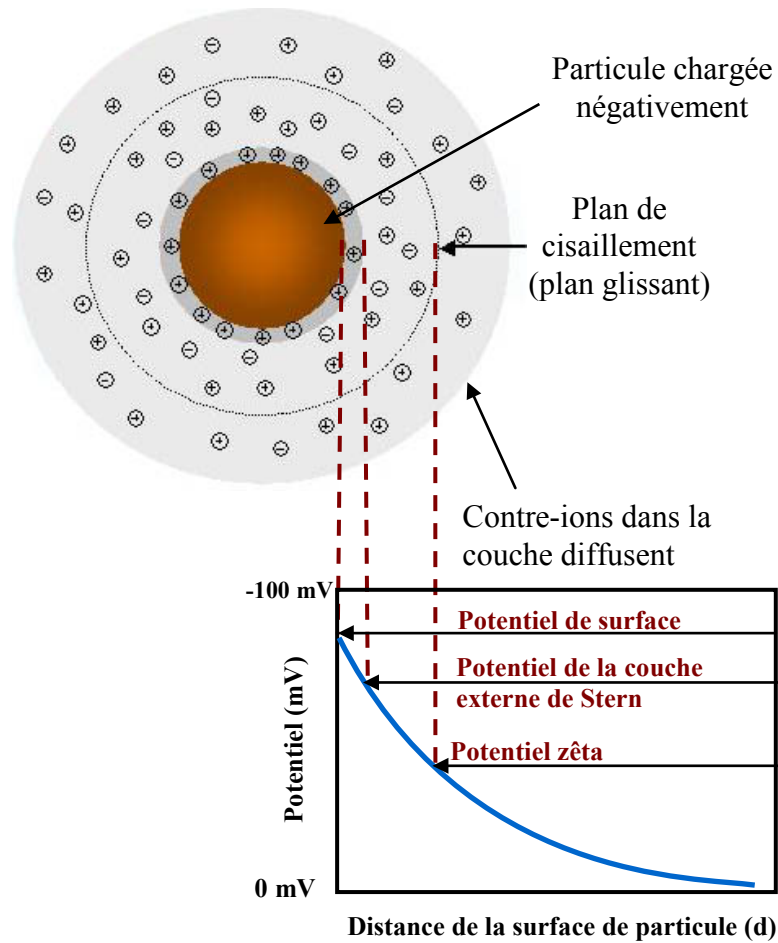


Figure 1.13. Mesure du potentiel zêta d'une particule chargée négativement (Malvern, 2009b)

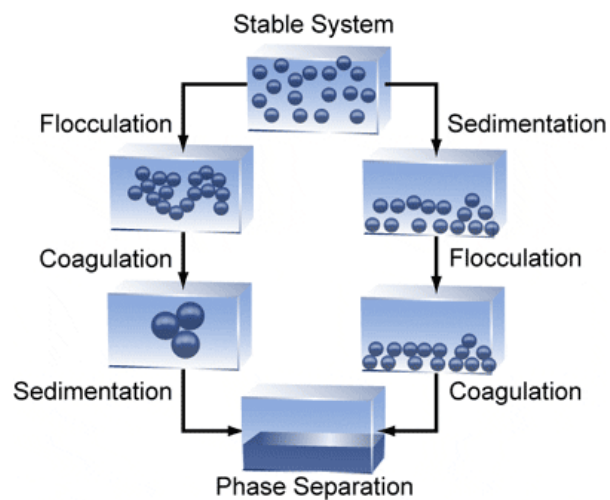


Figure 1.14. Mécanismes possibles de perte de la stabilité d'une suspension colloïdale

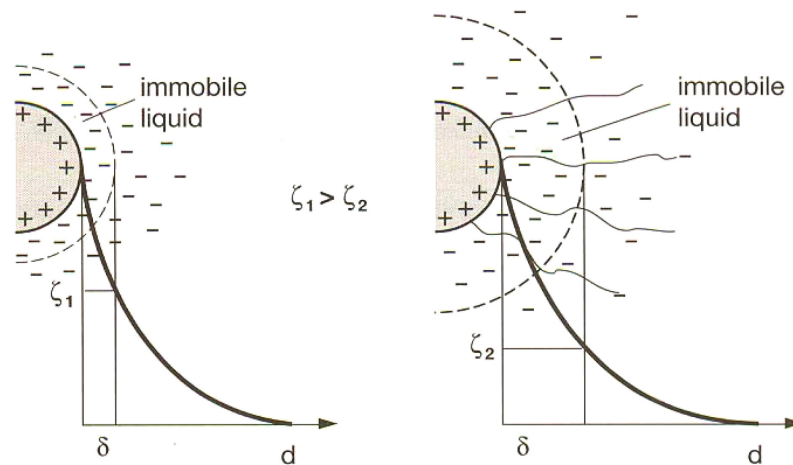


Figure 1.15. La stabilisation d'une suspension colloïdale: électrostatique (a) et électrostatique-stérique (b) (Goldschmidt et Streitberger, 2003)

1.5.5. La stabilisation des suspensions colloïdales de nanoparticules de ZnO

Une étude concernant l'agrégation et la stabilisation des nanoparticules de ZnO (le point isoélectrique est 8.95 (Parks, 1965)) en présence de flocculants et des agents de surface a été rapportée dans la littérature par Sadowski et Polowczyk (2004). Dans cet article, des agents de surface ioniques classiques comme l'oléate de sodium (SOL), le sulfate dodécylque de sodium (SDS) et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) ont été utilisés pour disperser les nanoparticules tandis que d'autres polymères commerciaux de masses moléculaires élevés ont été utilisés comme flocculants. Les mesures du potentiel zêta ont indiqué que l'addition d'agent de surface cationique a causé une augmentation positive du potentiel zêta.

L'adsorption sur les particules de ZnO (200 nm) de poly(acrylate) de sodium (PAA), du poly(sulfonate de styrène) de sodium (PSS) et d'un agent tensioactif, le diphosphonate de hydroxyéthylidène (HEDP) a été étudié dans des suspensions équilibrées à pH 7 (Dange et al. 2007). La mobilité électrophorétique du nano-ZnO en fonction du pH est montrée à la figure 1.16.

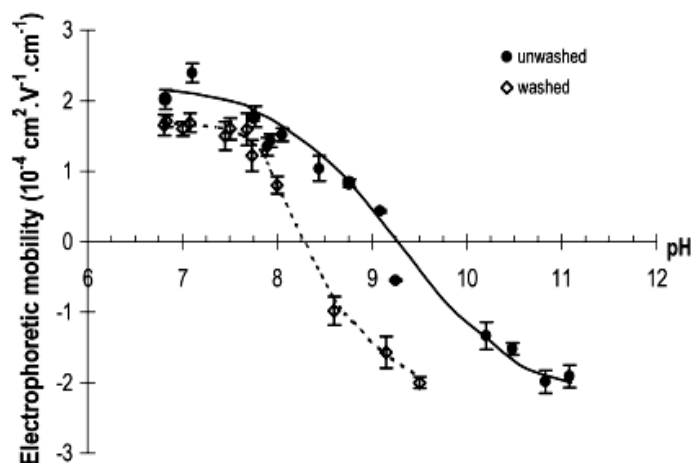


Figure 1.16. La mobilité électrophorétique de particules de ZnO versus pH (Dange et al. 2007)

Les résultats ont démontré l'effet sur le mécanisme d'adsorption de la complexation de zinc, la précipitation du sel et la dissolution de ZnO. Le lavage à l'eau de nanoparticules affecte leurs propriétés de surface comme l'absorption de l'agent de surface et le point isoélectrique. Dans le cas du PAA, l'isotherme d'adsorption montre un maximum attribué à la précipitation du polyacrylate de zinc (Fig. 1.17). Les PSS et HEDP ont présenté des isothermes d'adsorption de haute affinité, mais le plateau d'adsorption du HEDP était sensiblement inférieur à celui du PSS. L'isotherme d'adsorption de chaque additif est divisée en deux secteurs. À basse concentration d'additifs (haut rapport zinc/additif), la concentration totale en zinc dans la solution a diminué et le pH a cru lors de l'addition. À un rapport d'additif plus élevé, la concentration en zinc et le pH ont augmenté avec la concentration organique. L'augmentation du pH est due au déplacement des ions d'hydroxyle à la surface du ZnO et de l'augmentation de concentration en zinc obtenu par la dissolution de ZnO due à la complexation des ions de zinc par les produits organiques. Les trois additifs ont stabilisé les dispersions de ZnO efficacement une fois que le recouvrement extérieur total de la surface de ZnO était atteint.

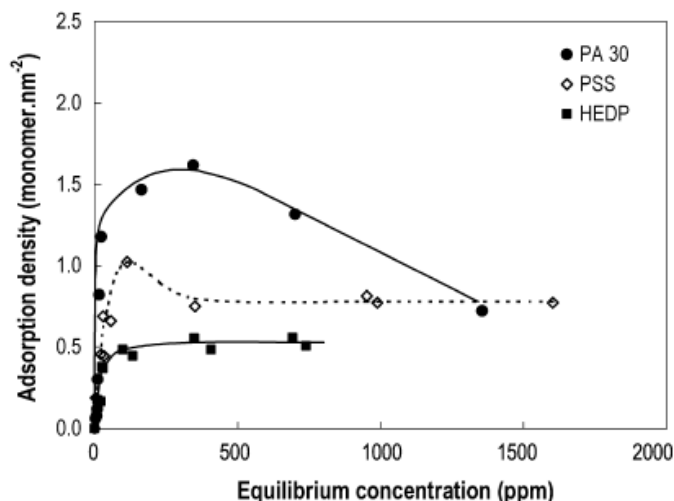


Figure 1.17. Les isothermes d'adsorption de PA 30, PSS et HEDP sur le nano-ZnO non lavé à pH=7 (Dange et al. 2007)

En ce qui concerne la liaison des produits organiques avec la surface, nous pouvons distinguer deux domaines, qui correspondent à un haut et à un bas rapport zinc/ organique. À basse concentration d'additif (rapport élevé de zinc), le produit organique était totalement complexé; c'est-à-dire que la plupart des groupes fonctionnels (carboxylate, sulfate ou phosphonate) ont été liés avec des ions et peu de zinc était disponible pour créer des liens avec les sites extérieurs. Les tendances dans la mobilité électrophorétique montrent bien que les sels de zinc ou les complexes formés dans la couche d'adsorption, créent une charge extérieure qui est par la suite suffisante pour protéger les particules contre l'aggrégation, une fois que le plateau d'adsorption est atteint.

Le 3-aminopropyltriméthoxysilane (Am), l'orthosilicate tétraéthylique (TEOS) et l'acide mercaptosuccinique (Ms) ont encapsulé efficacement les nanoparticules de ZnO de 10-30 nm au premier point de précipitation (figure 1.18) (Wu et al. 2007). La quantité prévue d'agent d'encapsulation doit couvrir la surface des particules de ZnO d'une ou deux monocouches; donc la surface spécifique des particules de ZnO est indispensable pour faire les calculs.

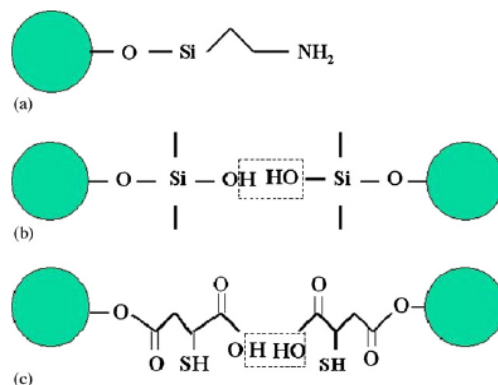


Figure 1.18. Le mécanisme d'encapsulation de Am (a) TEOS (b) et Ms (c). (Wu et al. 2007).

En conséquence, le polymère peut interagir avec les nanoparticules par l'adsorption physique ou chimique. L'adsorption physique implique des forces de van der Waals, des interactions dipolaires et des liaisons faibles de type liens hydrogène. L'absorption chimique demande un polymère possédant un groupe polaire donneur d'électrons qui interagit avec la surface de nanoparticule. L'efficacité des homopolymères et des copolymères augmente sensiblement dans les cas où quelques centres d'interaction spécifique seraient formés à l'intérieur des polymères ou sur la surface des particules stabilisantes.

1.6. Revêtements nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux multiphases qui comportent une phase dispersée dont les particules ont au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre ou quelques dizaines de nanomètres au maximum. Sous cette définition de nanocomposite sont regroupés les matériaux dont la matrice pourra être métallique, inorganique et céramique ou encore organique (ex : polymère). Plusieurs études sont consacrées aux nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'oxydes métalliques à 3 dimensions nanométriques. Les nanoparticules avec une dimension de particule de moins de 100 nm sont maintenant disponibles, en particulier le SiO₂, TiO₂, ZnO, montmorillonites (MMT),

Al_2O_3 et CaCO_3 , BaSO_4 , CeO_2 , nanotubes de carbone, nanocellulose, etc, chacun avec différents traitements de surface prérequis. Elles peuvent être incorporées dans différentes matrices de type polymère dans le but d'obtenir des revêtements avec des propriétés prédéterminées (Shi et al. 2004; Xu et Xie, 2003; Yang et al. 2005; Bauer et al. 2006; Chen et al. 2006). L'incorporation des nanoparticules par le procédé sol-gel est présentée dans l'article de Castelvetro et al. (2002). Une méthode facile de préparer des nanocomposites est le mélange mécanique du latex avec des nanoparticules. Par exemple, Chabert et al. (2004) ont préparé différents nanocomposites par le mélange d'un latex (polybutyle acrylate) avec des nanoparticules de silice.

1.6.1. Revêtements nanocomposites anti-UV

Le mécanisme d'échec commun pour les revêtements organiques extérieurs est la photodégradation due à l'exposition aux radiations UV. Afin de réduire au minimum la photodégradation, les revêtements sont formulés avec des polymères résistants aux UV, tels que les acryliques et les polyuréthanes aliphatiques. Les formulations de revêtements extérieurs, contiennent également des additifs adsorbants les UV (<5% en concentration) comme les benzophénones, benzotriazoles, triazines, malonates et oxalanilides qui protègent également les revêtements et le substrat en bois (Valet, 1997). Cependant, en raison de leurs masses moléculaires relativement faible, ces additifs peuvent migrer hors de revêtements appliqués, soit à la surface du revêtement ou dans le substrat. Également, parce qu'ils sont organiques, ils sont sensibles aux mécanismes de dégradation.

De nombreux oxydes métalliques sont connus pour absorber les rayonnements UV et les plus courants sont l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de cérium (CeO_2). Les nanoparticules de ZnO possèdent la capacité d'offrir une protection aux radiations UVA (320-400 nm) pour les revêtements ainsi que pour leur substrat tout en gardent la transparence dans le spectre visible (Zhou et al. 2004). Les nanoparticules de TiO_2 et CeO_2 sont reconnues pour leur protection efficace contre les radiations UVB (280-320 nm). De plus, les particules inorganiques sont stables et nonmigratoires dans le revêtement, ce qui leur permet d'offrir une protection efficace contre les UV pour une

longue durée de vie. Les nanoparticules avec une taille de moins de 100 nm peuvent être dispersées dans une matrice polymère (par exemple, les revêtements). La transparence est possible grâce à la taille des particules, beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière visible (400-800 nm) (Lowry et al. 2008). Actuellement, le protecteur anti-UVA inorganique le plus employé couramment est le ZnO (Herzog et al. 2002; Lansdown et Taylor, 1997).

Une comparaison de l'efficacité d'absorption des nanoparticules de ZnO, TiO₂ et CeO₂ incorporées dans un revêtement est montrée à la figure 1.19. Pour un revêtement d'une épaisseur de 50 µm contenant 2 % masse/masse de nanoparticules, l'ajout de ZnO (20 nm et 40 nm) confère une plus grande transparence au revêtement que le TiO₂ (15 nm). De plus, l'effet de l'ajout de CeO₂ (10 nm) donne une plus grande transparence que l'ajout de TiO₂ (15 nm) car la dimension de nanoparticule et l'indice de réfraction sont plus petits.

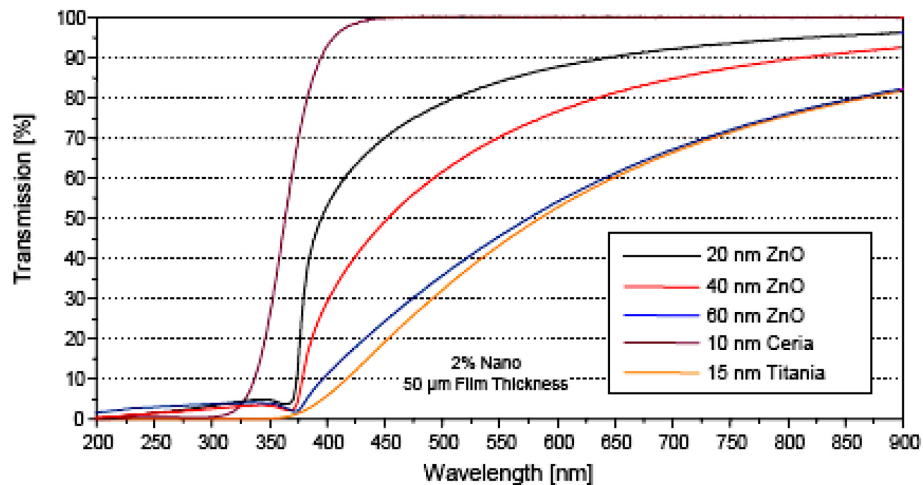


Figure 1.19. Comparaison de l'efficacité d'absorption pour les nanoparticules de ZnO, TiO₂ et CeO₂ (Hegedus, 2007)

La protection UV est accomplie par la diffusion de la lumière qui dépend principalement de l'indice de réfraction et du diamètre des particules, la formation des structures floculées se reflète par une diminution de la diffusion ou par le degré de dissimulation des UV. Donc, dans les processus de fabrication le choix de la méthode de dispersion est directement relié à la capacité d'amélioration de la protection contre les UV

(Nasu et Otsubo, 2007). D'ailleurs, on cherche dans les produits commerciaux à garder une bonne stabilité contre la floculation et la sédimentation pendant une longue période. Par conséquent, pour la formulation des dispersions des nanoparticules ainsi que pour les formulations nanocomposites, il est important d'étudier le comportement de la floculation.

1.6.2. Revêtements nanocomposites avec TiO₂

Allen et al. (2002) ont étudié l'impact de l'addition de nanoparticules de TiO₂ de type anatase et rutile dans une teinture latex acrylique et acrylique isocyanate pour le bois en comparaison avec la benzophénone et des stabilisateurs de lumière (HALS, en anglais hindered amine light stabilizers). Le rutile démontre une meilleure performance, agissant comme un absorbeur des rayonnements UV efficace. Les nanoparticules de TiO₂ ont été traitées à la surface avec du Al₂O₃ hydraté, du ZrO₂ et de la silice pour diminuer les forces van de Waals entre les nanoparticules de pigment de TiO₂. Du point de vue commercial, le TiO₂ de type rutile modifié en surface de 70 nm a été démontré comme étant plus efficace que les absorbeurs de rayonnement UV organiques et les stabilisateurs de lumière conventionnelles.

Les nanocomposites PMMA (polyméthacrylate de méthyle) -TiO₂ préparés avec des nanoparticules de TiO₂ modifié en surface avec les acides phosphonique et oléique ont démontré aussi un haut indice de réfraction (Convertino et al. 2006). Arney et Wood (2002) ont obtenu des nanoparticules de TiO₂ fortement dispersées dans une matrice polymère. Ce nanocomposite montre une absorption UV, un indice de réfraction et des caractéristiques semi-conductrices comparables à celles de nanocomposites avec ZnO. Cependant, les nanoparticules de TiO₂ ne fournissent pas de protection UVA.

1.6.3. Revêtements nanocomposites avec ZnO

Les nanoparticules de ZnO sont considérées comme un des matériaux les plus prometteurs dans la formulation de revêtements en raison de ses propriétés catalytiques,

électriques, électroniques, optiques et antimicrobiennes uniques aussi bien que son coût bas (Yang et al. 2004; Sato et al. 2004). Pour les buts pratiques, ces nanoparticules doivent être dispersées de façon homogène dans le système. Les nanoparticules de ZnO ont été employées comme agent de renfort, agent de résistante à l'usure et agent d'anti-glissement dans les composites à cause de leur valeur de module d'élasticité et résistance élevées (Singhal et al. 1997; Hingorani et al. 1993; Li et al. 2002). En raison de la réaction entre les groupes d'isocyanate du prépolymère de polyuréthane et du ZnO, le comportement mécanique des nanocomposites de polyuréthane/ZnO est tout à fait unique (Zheng et al. 2005). Le comportement thermique de la dégradation des composites polyacrylate – ZnO préparés par dispersion mécanique a été étudié par Liufu et al. (2005). Ils ont trouvé que l'effet de la stabilisation ou de la déstabilisation des nanoparticules de ZnO dans le nanocomposite augmente avec l'augmentation de la proportion de la phase inorganique.

Les nanocomposites de type latex peuvent améliorer la stabilité de la dispersion de nano-ZnO et d'augmenter l'adhérence interfaciale entre les polymères et les particules de nano-ZnO. En outre, les nanocomposites latex possèdent certainement une compatibilité parfaite avec le latex commercial de poly (styrène-butyle acrylate) pour aider à son application dans les revêtements (Xiong et al. 2003). Cependant, les nanocomposites (9 % nanoparticules de ZnO) montrent une agglomération par la MET (microscopie électronique à transmission) concomitant avec une pauvre qualité de transmission de la lumière.

Le ZnO a un indice de réfraction autour de 2.0 et parce que la dispersion de la lumière visible est significativement réduite quand la dimension particulaire est plus petite que 20 nm, des nanoparticules de ZnO peut être employées pour augmenter les indices de réfraction des polymères transparents tels que poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polystyrène (PSt), le chlorure polyvinylique (PVC), le butiral polyvinylique (PVB), etc., tout en les maintenant transparents. Khrenov et al. (2005), ont obtenu un revêtement transparent par la synthèse de nanoparticules de ZnO en présence de polymères agents de surface suivi par le mélange avec le PMMA. Une synthèse des microsphères nanocomposite de ZnO-poly(méthylméthacrylate) par la polymérisation en émulsion a été rapportée par Tang et al. (2006a). La compatibilité interfaciale entre les nanoparticules de ZnO et PMMA a été améliorée par un traitement hydrophobe de la surface de ZnO par le

3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS). Tang et al. (2006b) ont préparé des nanocomposites ZnO-poly(MMA-MAA) par le greffage d'un copolymère sur la surface de nanoparticules de ZnO dans un milieu organique. Les nanoparticules de ZnO encapsulées par le copolymère confèrent une stabilité thermique améliorée au nanocomposite et une compatibilité accrue avec la matrice.

Des nanoparticules de ZnO, avec une taille moyenne environ de 40 nm, ont été encapsulées avec succès par le polystyrène (PS) en utilisant la polymérisation en émulsion in situ en présence de MPTMS comme agent de couplage (Tang et al. 2007). D'une façon similaire, Liu (2006) a préparé un nanocomposite de ZnO– polystyrène qui a montré une grande absorption dans le domaine UV et faible absorption dans le domaine visible.

Une méthode simple a été utilisée par Zhou et al. (2004), qui a mélangé un dispersant commercial, des nanoparticules de ZnO et un latex acrylique à base d'eau à l'aide d'un moulin à billes. Malheureusement, le nanocomposite obtenu n'a pas eu une homogénéité et une transparence suffisante. Des revêtements nanocomposites de bonne qualité ZnO/poly (méthacrylate hydroxyéthylique) (PHEMA) ont été préparés avec des nanoparticules qui ont été modifiées en surface par le 3-(triméthoxysilyl)propylméthacrylate (Hung et al. 2005). Généralement, il est plus facile d'incorporer des nanoparticules de ZnO dans les polymères hydrophiles que dans les polymères hydrophobes. Ce comportement est dû probablement à l'abondance des groupes -OH à la surface de ZnO. Guo et al. (2005) ont démontré que le poly(vinylpyrrolidone) (PVP) enduit les nanoparticules de ZnO complètement pour former une coquille autour de celles-ci. Wong et al. (2007) ont modifié les nanoparticules de ZnO en surface par des silanes et thiols pour mieux disperser les nanoparticules dans des matrices polymères hydrophobes. Des composites opaques UV et transparents dans le domaine visible ont été fabriqués en utilisant le ZnO de taille nanométrique (30 nm) et une matrice d'uréthane et d'un polymère acrylique (Lee et al. 2007). La quantité optimale par surface de charge en ZnO dans le composite a été établie pour 1.7 g/m^2 .

Le degré de protection UV par le biais de nano-ZnO pour un revêtement transparent polyuréthane/acrylique a été étudié (Lowry et al. 2008). Le changement total de la couleur

ΔE pendant l'exposition a été très faible pour le revêtement nanocomposite avec l'ajout de 7 % nano-ZnO (figure 1.20). Un modèle de la prédiction de la perméabilité UV de nano-ZnO et de la condition de charge de nano-ZnO exigée pour bloquer le rayonnement UV > 99 % a été développé (figure 1.21). La charge optimale a été déterminée à 2.0 g/m². Ce modèle peut être utilisé pour aider au développement des revêtements et d'autres systèmes polymères avec le nano-ZnO pour protéger le revêtement et le substrat contre la dégradation UV.

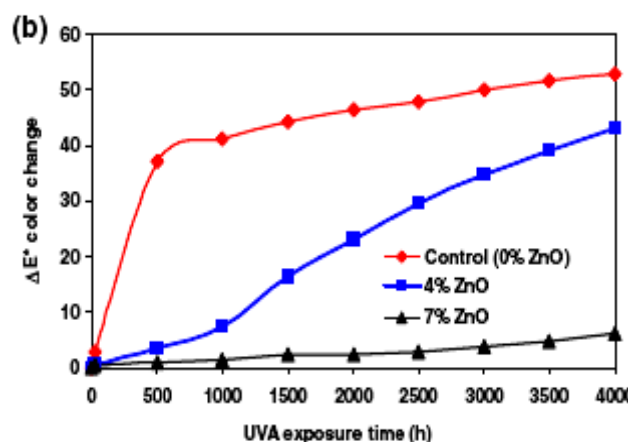


Figure 1.20. Le changement de couleur ΔE pendant l'exposition de 4000 h dans une chambre QUVA (320-400 nm) pour des revêtements polyuréthane/acrylique : 0 % (référence), 4 et 7 % nano-ZnO appliqués aux épaisseurs de 7 – 8 mil (175-200 μm) (Lowry et al. 2008).

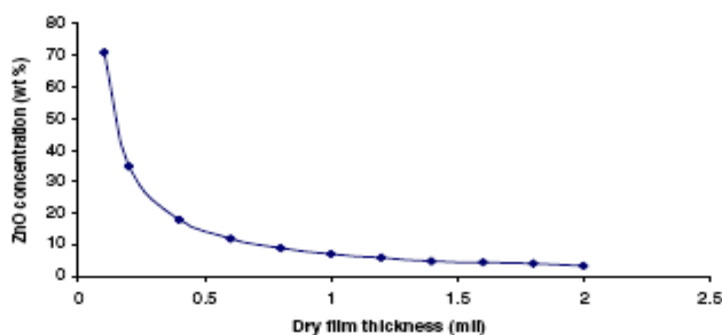


Figure 1.21. La concentration requise en ZnO pour une protection totale contre les rayons UV versus l'épaisseur du film sec (Lowry et al. 2008).

Les essais du vieillissement accéléré de 1000 h dans une chambre QUVA à sec effectué sur des revêtements avec 2 % masse/masse nanoparticule de ZnO par rapport à la résine pour le meuble et le plancher du bois ont démontré par le changement total de la couleur (ΔE) que l'efficacité est plus grande quand la taille de nanoparticule est de 60 nm (figure 1.22) (Hegedus, 2007). Les nanoparticules de 20 nm possèdent une plus grande tendance d'agglomération que celles à 60 nm. En effet, l'ajout de nanoparticules de faible diamètre ne se justifie pas car ils forment des agglomérats. Ces agglomérats, au lieu d'augmenter significativement la performance du revêtement, ont induit une légère amélioration de la protection contre les rayons UV.

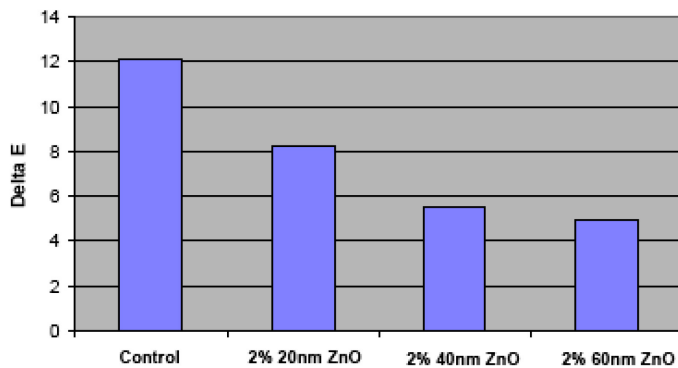


Figure 1.22. Le changement de la couleur ΔE pour des revêtements transparents pour le plancher avec différentes tailles de nano-ZnO (Hegedus, 2007)

Bien que des nanocomposites de polymère de ZnO puissent être obtenus avec la bonne dispersion, le processus de synthèse est complexe, et exige souvent des étapes multiples et les types de polymère qui peuvent être employés peuvent être limités. La qualité des nanocomposites peut être améliorée par la modification extérieure des nanoparticules de ZnO. La fixation de molécules à la surface de ZnO peut améliorer la solubilité des nanoparticules dans la matrice de polymère, assurant de ce fait une dispersion homogène.

Chapitre 2. Rétrospective méthodologique

2.1. Retour sur la revue de la littérature

Les charges nanométriques souvent utilisées pour la préparation de revêtements nanocomposites anti-UV sont : TiO_2 , ZnO et CeO_2 . Par rapport aux composites classiques, les nanocomposites présentent une très grande quantité d'interface (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et de faibles distances interparticulaires (Marceau, 2003). La très grande interface entre les nanoparticules et la phase continue sont des caractéristiques importantes. Les phénomènes physiques mis en jeu à la surface vont jouer un rôle non-négligeable sur le comportement mécanique global de ces matériaux. Les forces d'interaction entre les charges, même faibles, peuvent donner lieu à des phénomènes d'agrégation, pouvant aller jusqu'à l'échelle de l'échantillon (percolation). La percolation des renforts peut alors entraîner une augmentation significative des propriétés mécaniques des nanocomposites.

En vue d'améliorer la stabilité de la dispersion colloïdale plusieurs techniques ont été employées. L'obtention de revêtements nanocomposites performants est conditionnée par une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, tout en évitant l'agglomération du matériel inorganique. La stabilisation efficace de nanoparticules garantit les qualités de nanocomposite pendant longtemps. Donc, la formulation des teintures nanocomposites aqueuses est liée à la solubilité et dispersibilité des liants dans l'eau et de la dispersibilité et la stabilité de nanoparticules dans la phase aqueuse.

La séparation de phase peut être perturbée par l'addition des petites charges nanométriques. Cela dépend fortement de la nature de l'interaction interfaciale, mais d'une manière primordiale de l'ampleur de forces d'interactions et peut, en conséquence, être contrôlé par la modification chimique de la surface des nanoparticules. Le dispersant ajouté dans la formulation contribue à la réduction de la tension interfaciale et peut modifier le comportement d'agrégation. Les revêtements aqueux nanocomposites fabriqués avec des nanoparticules modifiées à la surface ont présenté une dispersion et stabilité accrues en améliorant considérablement les propriétés optiques ou thermo-mécaniques du revêtement.

2.2. Les essais préliminaires

Afin d'établir le plan expérimental des essais préliminaires ont été effectués afin de sélectionner les nanoparticules, leur charge(s) dans la matrice acrylique latex, les méthodes des dispersions des nanoparticules et les conditions du vieillissement accéléré.

Lors de la revue de la littérature réalisée au début du projet, des nanoparticules sous forme de poudre et sous forme de dispersions aqueuses présentées dans le tableau 2.1 ont été sélectionnées pour les essais préliminaires.

Tableau 2.1. Les nanoparticules utilisés dans les essais préliminaires.

Nanoparticules	Nom commercial	État	Taille, nm	Surface spécifique, m ² /g	Provenance
ZnO, hydrophile	VP AdNano ZnO 20	poudre	20	20-25	Degussa, Allemagne
ZnO	Nanobyk 3820	suspension aqueuse	20	-	Byk-Chemie, É-U
ZnO	Nanobyk 3840	suspension aqueuse	40	-	Byk-Chemie, É-U
ZnO	Nanobyk 3860	suspension aqueuse	60	-	Byk-Chemie, É-U
ZnO, hydrophile	-	suspension aqueuse avec PAANa	20	20-25	Préparer avec le mélangeur
TiO ₂ anatase	Titanium (IV) oxide	poudre	< 25	200-220	Aldrich, É-U
CeO ₂	Nanobyk 3810	Suspension aqueuse	10	-	Byk-Chemie, É-U

Des essais de vieillissement artificiel effectués conformément à la norme ASTM G155 et de vieillissement naturel ont été effectués sur les revêtements nanocomposites appliqués sur du bois d'épinette. Les nanoparticules de ZnO ont été employées sous forme solide (poudre) et sous forme des suspensions à base d'eau. Les nanoparticules de TiO₂ ont

été employées sous forme solide, tandis que les nanoparticules de CeO_2 ont été employées sous forme de suspension aqueuse commerciale. Des formulations ont été préparées à différents taux de charge (1-7% masse/masse). Le changement de couleur et de brillance, ainsi que les mesures de l'épaisseur ont été considérés comme méthodes de caractérisation des revêtements pendant le cycle de vieillissement. La microscopie électronique à balayage a été employée pour observer l'état de dispersion des nanoparticules dans le film sec. De plus, l'adhérence des revêtements a été vérifiée par des essais d'adhérence en traction (pull-off) avant et après le vieillissement.

Les résultats préliminaires ont montré que même à petite charge de nanoparticule (1 % en masse), les revêtements confèrent une protection élevée au bois contre les rayons UV en comparaison avec le revêtement sans nanoparticules. Dans le cas du vieillissement artificiel effectué avec le cycle A (100 % des rayons UVA), le changement de couleur total des revêtements nanocomposites a été clairement plus faible que pour le revêtement témoin qui ne contenait pas de nanoparticules de ZnO . Plus la charge de ZnO en poudre ajoutée à la formulation latex opaque a été augmentée, plus la protection contre les rayons UV a été améliorée.

Dans la figure 2.1 les nanoparticules de ZnO , version hydrophile, montre une absorption maximale vers 350 nm (Degussa, 2008) (figure 1.23). L'image MET montre la capacité dispersive de nanoparticules ZnO hydrophiles dans un milieu polaire (figure 2.2).

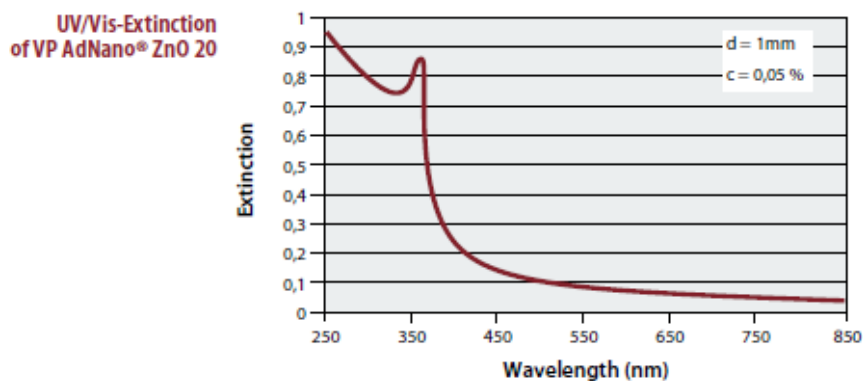


Figure 2.1. Le spectre d'absorption UV-Vis du nano- ZnO hydrophile (Degussa, 2008)

Lors du vieillissement artificiel avec le cycle B (108 minutes exposition aux rayons UV-A et 12 minutes de jets d'eau) les revêtements nanocomposites préparés avec les nano-

ZnO hydrophiles en poudre ont présenté un changement en apparence (brillance et couleur) plus grand que dans le cas de la teinture latex opaque sans les nanoparticules. À l'inverse, les revêtements préparés avec les dispersions aqueuses de nano-ZnO ont présenté un changement de la couleur plus faible que le revêtement sans les nanoparticules. Pour tous les nanocomposites, les pertes en épaisseur de ces revêtements après le vieillissement artificiel sont plus petites que celles des revêtements acryliques latex sans nanoparticules. En même temps, la rétention de la brillance après le vieillissement artificiel était d'environ 100% dans le cas de l'incorporation des suspensions de nano-ZnO.

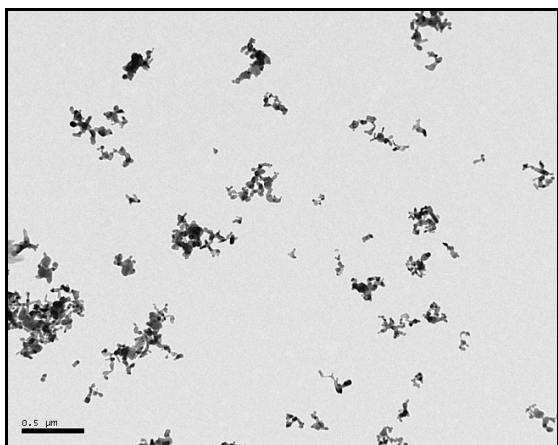


Figure 2.2. Image MET de nanoparticules de ZnO hydrophile (VP Adnano ZnO 20) dans le méthanol.

Un support spécialement conçu a été utilisé pour tester la durabilité des revêtements nanocomposites à l'extérieur. Le support permet un drainage facile du surplus d'eau. Étant donné que la teinture latex utilisée dans cette étude est destinée aux patios, les tablettes du support ont été mises en position horizontale. Le vieillissement naturel a démontré la haute protection contre les rayons UV des revêtements avec le nano-ZnO en poudre ou en dispersion. De plus, l'incorporation de nanoparticules de ZnO a contribué à la protection contre l'attaque des microorganismes. Les revêtements préparés avec TiO_2 de type anatase ont démontré une surface auto-nettoyante, car la saleté n'a pas été observée après l'exposition extérieure sur ces revêtements. Ce phénomène s'explique par l'activité photocatalitique de ce type de nanoparticule.

Les essais préliminaires ont permis d'éliminer le TiO_2 de type anatase à cause de son activité photocatalytique. L'activité photocatalytique de ce type de nanoparticules a conduit à l'obtention d'un nanocomposite avec une surface auto-nettoyante, avec un changement très faible de la couleur, mais un changement important de la brillance après l'exposition à l'extérieur. Ce changement de la brillance indique une dégradation importante du revêtement nanocomposite, donc une perte importante du matériel pendant le vieillissement ce qui diminue la durée de vie du revêtement. En effet, un TiO_2 modifié en surface a été recommandé par la compagnie Sachtleben Chemie (figure 2.3). Après un cycle de vieillissement accéléré effectué par la compagnie Sachtleben, les nanoparticules de TiO_2 (Hombitec RM 400) ne migrent pas dans le revêtement et ne se détériorent pas, en gardant leur propriété d'absorbants de rayons UV pendant longtemps (Sachtleben Chemie GmbH, 2009).

L'ajout de suspensions commerciales de nanoparticules de ZnO n'a pas aidé significativement dans la protection contre les rayons UV lors du vieillissement accéléré, tandis qu'à l'extérieur ils se sont montrés plus efficaces. De plus, les essais en traction ont montré une diminution de la force d'adhérence de la teinture acrylique suite à l'ajout de dispersions commerciales de ZnO . Par contre, l'incorporation des suspensions aqueuses de nano- ZnO hydrophile (20%) avec PAA Na préparés avec les ultrasons a amélioré la résistance contre les rayons UV (à l'extérieur et au vieillissement artificiel) de la teinture latex.

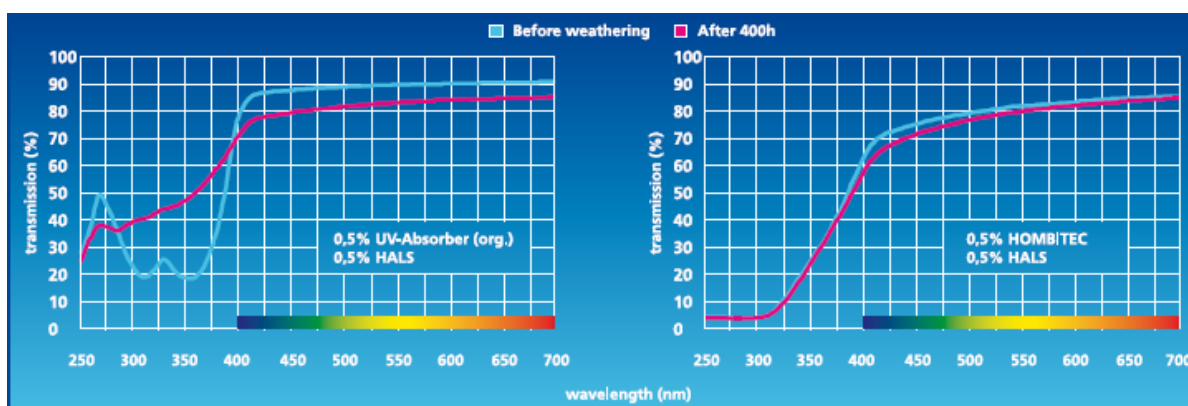


Figure 2.3. La comparaison de la performance entre l'absorbant inorganique nano- TiO_2 (Hombitec RM 400) et un absorbant organique dans un revêtement transparent.

En conséquence, la modification de la surface du ZnO hydrophile avec un polyacrylate permet une meilleure dispersion des nanoparticules dans la matrice acrylique. Une meilleure dispersion signifie donc une meilleure protection à la photodégradation par l'exposition aux rayons UV. Suite à cette observation, quelques dispersants de type polyacrylates ont été choisis pour modifier la surface de nano-ZnO hydrophile avant l'incorporation dans la formulation de la teinture latex (tableau 2.2).

Le potentiel zêta de nanoparticules de ZnO, version hydrophile, en fonction du pH a montré que le point isoélectrique est de 9 en milieu acide et d'environ 8.8 en milieu basique (figure 2.4). La zone de stabilité accrue de nanoparticules en milieu aqueux sera possible soit pour un $\text{pH} < 7$ (où le potentiel zêta > 25 mV), soit pour un $\text{pH} > 10.5$ (où le potentiel zêta < 25 mV). Par conséquence l'augmentation de la stabilité de l'état de dispersion de nanoparticules de ZnO pourra être améliorée par une augmentation du pH à 10.5 et de l'addition d'un polyélectrolyte.

Tableau 2.2. La sélection des dispersants

Dispersant	Nom commercial	Provenance
Poly (acide acrylique) de sodium (PAA _{Na}); M=2100	-	Aldrich, É-U
Terpolymère de l'acide acrylique/2- acide propénoïque, 2-méthyle, methylester/ acide benzènesulfonique, 4-[(2-méthyle-2-propenyle)oxy]-, de sodium/2-propène-1-acide sulfonique, 2-méthyle-, de sodium (AA/SPME/NI); M=15 277.	Aquatreat 540	Akzo Nobel, Canada
Copolymère de l'acrylamide et l'acide acrylique) de sodium (85 mol% min) (AA/AM); M=1500–3000.	Cyquest 3270	Cytec, É-U
Copolymère du 2- acide propénoïque et phosphinate de sodium (PAA-HP)Na	Belsperse 164	Brenntag Inc., Canada

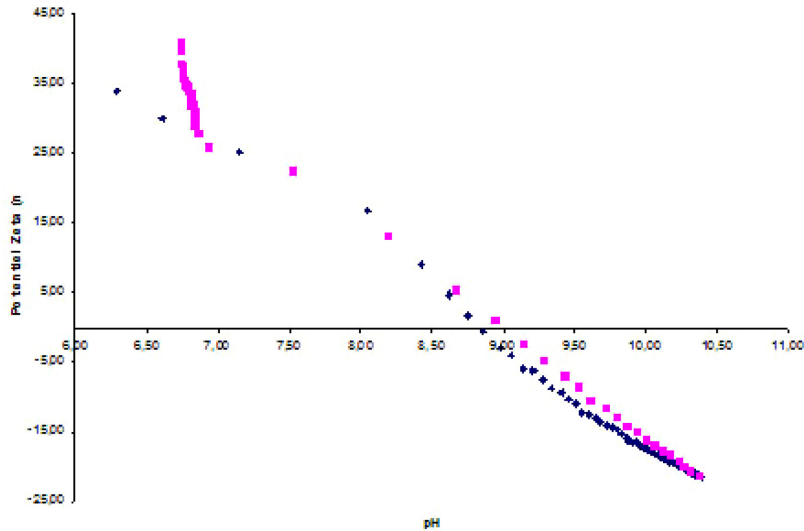


Figure 2.4. Le potentiel zêta de nanoparticules de ZnO hydrophiles vs. pH (travail effectué par Bruno Racine, Université de Sherbrooke, Québec).

Les nanoparticules de ZnO hydrophile en poudre ont montré leur efficacité dans les revêtements exposés à l'extérieur et dans le cycle de vieillissement accéléré A (sans d'eau). Puis que ces nanoparticules n'ont pas démontré leur efficacité dans le cycle B (avec d'eau), ou la dégradation du revêtement est plus agressive, une alternative a été trouvée dans les nanoparticules de ZnO modifiées en surface avec SiO₂ recommandées par la compagnie Evonik-Degussa (Katusic et al. 2010).

En vue d'améliorer l'état de dispersion de nanoparticules en poudre dans la teinture, le broyeur à billes a été pris en considération. Le mélangeur à haute vitesse demeure efficace pour incorporer les dispersions aqueuses de nanos.

La caractérisation de dispersions aqueuses de ZnO par la viscosité dynamique et la diffusion dynamique de la lumière a démontré l'efficacité de la sonde à ultrasons sur la dispersion de nanoparticules dans les milieux aqueux. De plus, l'amélioration de la dispersion des nanoparticules dans le revêtement a permis d'améliorer les propriétés de protection contre les rayons UV des nanocomposites.

Suite aux résultats préliminaires, nous avons constaté que les concentrations optimales de nanoparticules varient généralement entre 1 et 5 % en masse. Une concentration élevée, soit 7 %, peut être ne justifie car cette charge confère le même niveau

de résistance aux UV que pour une concentration de 5 %. Ce phénomène est dû à l'agrégation des nanoparticules dans le film sec.

Une partie de résultats préliminaires ont été publiés dans le compte rendu de conférence du *Waterborne Symposium, New Orleans* (2010). Elles sont également placées en Annexe 2.

En résumé, les conclusions tirées des essais préliminaires sont:

- nanoparticules sélectionnées : ZnO hydrophile, ZnO modifié avec la silice, TiO₂ modifié en surface;
- utiliser une charge maximale en nanoparticule de 5 %;
- utiliser des polyacrylates comme dispersants afin de préparer des suspensions aqueuses de nanoparticules de ZnO hydrophile;
- utiliser l'ultrasonication des suspensions aqueuses afin de mieux disperser les nanoparticules;
- utiliser le mélangeur pour incorporer les suspensions des nanoparticules et le broyeur à billes pour incorporer les nanoparticules en poudre;
- utiliser le vieillissement accéléré UV-A avec le cycle d'eau pour étudier la performance des revêtements nanocomposites.

2.3. Plan expérimental

Dans le cadre de ce projet la performance contre les UV des revêtements nanocomposites et le revêtement de référence (la teinture acrylique) a été testé par un vieillissement accéléré avec UVA et d'eau. Différents méthodes de caractérisation des revêtements nanocomposites ont été employés afin de démontrer la performance des nouveaux revêtements.

Dans la première partie, la performance de nouveaux revêtements nanocomposites formulés avec les nanoparticules de ZnO et TiO₂ a été suivie par le changement de la couleur, de la brillance et de la perte en épaisseur des revêtements. L'apparition de produits

de photodégradation à la surface des revêtements après le vieillissement accéléré a été investigué par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les images de microscopie électronique à transmission accompagnées par les analyses de rayons X ont démontré l'état de dispersion des nanoparticules dans les films secs.

Dans une deuxième partie, l'impact de l'ajout de nanoparticules absorbeurs des rayons UV sur les propriétés thermiques et mécaniques de la teinture latex acrylique a été étudié. L'adhérence, l'abrasion, la perméabilité aux vapeurs d'eau, la température de transition vitreuse (T_g), le module d'Young et la dureté ont été étudiés afin de caractériser les revêtements nanocomposites avant et après le vieillissement accéléré.

La troisième partie expérimentale de ce projet se penche sur la nanocaractérisation des nanocomposites par la microscopie à force atomique (AFM) et la nanoindentation. Les résultats obtenus avec les méthodes traditionnelles ont été comparés avec ceux obtenues par la nanocaractérisation. La caractérisation par la nanoindentation a été réalisée dans le cadre d'un stage à l'Université Polytechnique de Barcelone, Espagne.

2.4. Préparation des revêtements nanocomposites

2.4.1. Préparation de formulations de nanocomposites

Une formulation de teinture latex opaque pour le bois à usage extérieur provenant de AkzoNobel, division Sico, Montréal, Québec a été utilisée comme matrice pour les nanoparticules. Le tableau 1.8 suivant ne montre pas tous les additifs de la teinture car la formulation complète est confidentielle. La complexité de la formulation teinture latex opaque utilisée dans ce projet rend difficile la prédiction d'interactions de nanoparticules avec les additifs compris dans la formulation de la teinture. La figure 2.5 présente en bref les proportions des principaux additifs de la teinture.

Tableau 2.3. Les additifs de la teinture acrylique latex

Additif	Rôle
Éthylène glycol	co-solvent
5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one + 2-Méthyl-4-isothiazolin-3-one	microbiocide
Éthylhydroxyéthylcellulose	agent épaississant non-ionique
2-amino-2-méthyl-1-propanol	co-dispersant
polyoxyéthylène (9,5) octylephénol	agent mouillant pigment
2,4,7,9-tétraméthyl-5-décane-4,7-diol	agent dispersant des pigments
Additif basé sur l'huile minérale	agent antimousse
TiO ₂ , modifiée en surface (250 nm)	pigment blanc
Attapulgites (argiles)	agent épaississant
Silicate de magnésium hydraté	agent de remplissage
Thiabendazole	fongicide
Émulsion 100% copolymère acrylique	résine (latex)
Éthylène glycol monobutyle éther	agent de coalescence
Émulsion d'huile de lin	agent mouillant pour le substrat en bois
Polyuréthanes non-ioniques	agent épaississant
Alkyl aryle sulfonate, sel isopropyl amine	agent rhéologique
2,2,4-triméthyl-1,3-pentane diol monoisobutyrate	agent de coalescence
Eau	solvant

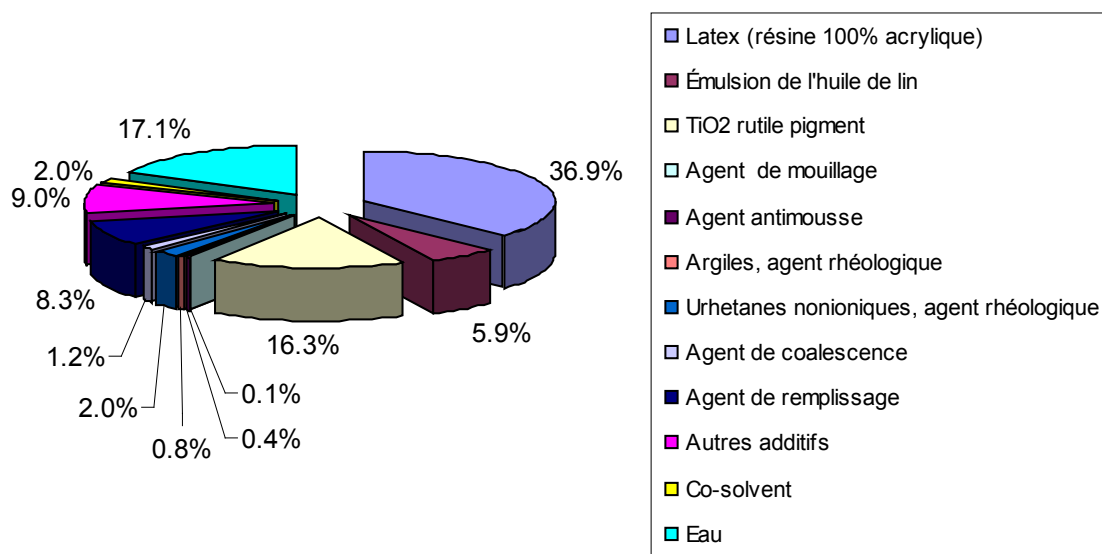


Figure 2.5. Les proportions des additifs dans la teinture acrylique latex opaque.

Les nanoparticules en poudre (ZnO modifié en surface avec la silice et le TiO₂ modifié en surface) ont été dispersées à l'aide d'un broyeur à billes horizontal, Dyno-Mill Type Multilab (CB Mills, IL, USA) (figure 2.6).

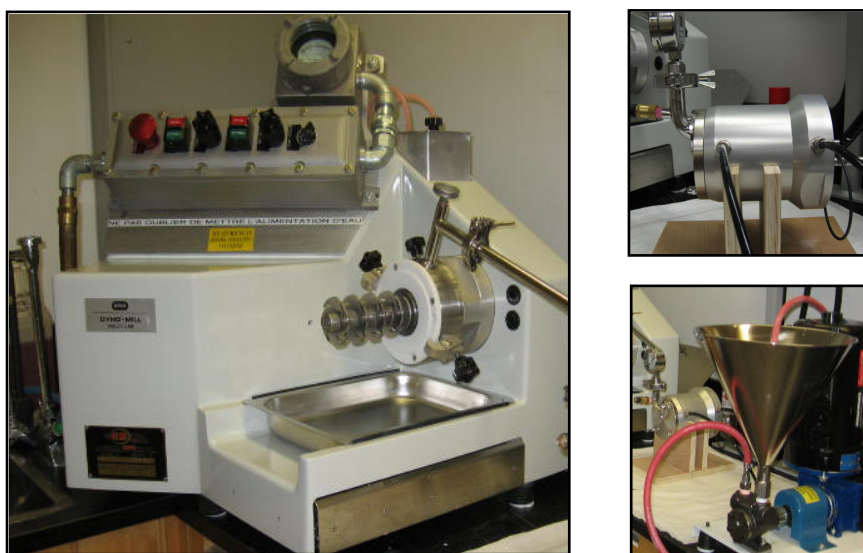


Figure 2.6. Le broyeur à billes Dyno-Mill Type Multilab (CB Mills, IL, USA). Source : FPInnovations-Division des produits du bois.

Les dispersions aqueuses de nanoparticules de ZnO hydrophiles ont été incorporées avec le mélangeur à haute vitesse, Ragnona Custom Machinery Ltd., Canada (figure 2.7). Ce type de mélangeur reproduit les conditions de l'industrie des revêtements.



Figure 2.7. Le mélangeur à haute vitesse Ragogna Custom Machinery Ltd., Canada.
Source: FPInnovations-Division des produits du bois

2.4.2. Préparation des revêtements nanocomposites

Des planches d'épinette noire coupées sur dosse (figure 2.8) ont été sablées à la surface avec trois types de papier en séquence : 80, 100 et 120 à la fin. L'opération de sablage prépare la surface du bois pour recevoir la teinture, par l'obtention d'une bonne pénétration dans le substrat et un bon écoulement de la teinture sur la surface. Avant d'application des formulations, les planches en bois ont été conditionnées dans une chambre de conditionnement à 40 % d'humidité relative et 20°C jusqu'à constance de masse.

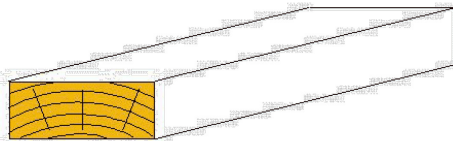


Figure 2.8. Planche de bois coupée sur dosse (le plan longitudinale-tangentielle LT au dessus)

Les formulations nanocomposites ont été appliquées en couches consécutives sur le bois d'épinette noire avec une machine à rouleau applicateur (KRF-60, TruPro International, Taiwan). La moyenne de l'épaisseur des revêtements mesurés avec une jauge à ultrasons (Positector 100) était d'environ 70 μm .

2.4.3. Préparation et caractérisation des suspensions aqueuses de nano-ZnO

Les dispersions aqueuses de nanoparticules de ZnO hydrophiles (20 nm, surface spécifique 20 m^2/g) ont été préparées à l'aide du mélangeur suivi par ultrasonication à haute fréquence avec une sonde à ultrasons CPX 750 avec un contrôleur de température (Cole-Parmer Instruments, IL). Les dispersants ont été ajoutés dans une proportion $< 0.5\%$. Le but de l'ultrasonication est de briser les agrégats préexistants dans la poudre et de stabiliser la solution colloïdale de nanoparticules. Les ondes ultrasoniques provoquent des cavitations qui génèrent des forces capables de briser les agrégats de nanoparticules par la rupture des liaisons de type van der Waals entre les nanoparticules (Jiang et al. 2009; West et al. 2006).

Un analyseur de particules Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, G.-B.) a été utilisé afin de déterminer la distribution de la taille des particules d'oxydes métalliques dans les dispersions aqueuses qui ont été ensuite ajoutées aux formulations. En bref, une lumière laser He-Ne avec une longueur d'onde de 633 nm et une puissance de 4 mW traverse une cellule contenant l'échantillon et la lumière diffusée par les particules en solution est captée par un détecteur. La mesure de taille des particules est basée sur le principe de la diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering (DLS)) qui fait la corrélation entre le mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules dans un liquide dû à la collision avec les molécules environnantes) et leur dimension (figure 2.9). Les particules de plus petite taille se déplaceront plus rapidement suite à un impact avec les molécules de solvant. On mesure la fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée par les particules (Malvern, 2009a). Le calcul du diamètre

hydrodynamique (d_H) de particules en nm (figure 2.10) est calculé avec la formule de Stokes-Einstein:

$$d_H = \frac{k \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot D} \quad (1)$$

ou T - température absolue, K ; D - coefficient de diffusion translationnel, $m^2 s^{-1}$;
 η - viscosité dynamique (cP) du milieu de dilution et k - constante de Boltzmann.

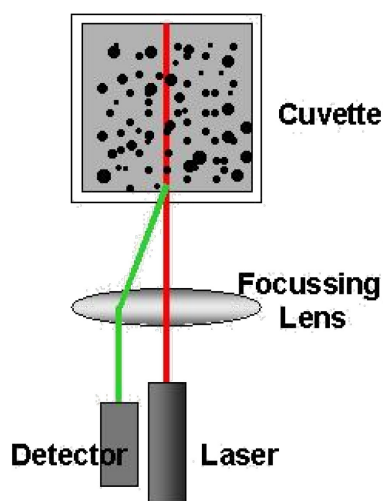


Figure 2.9. Le principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

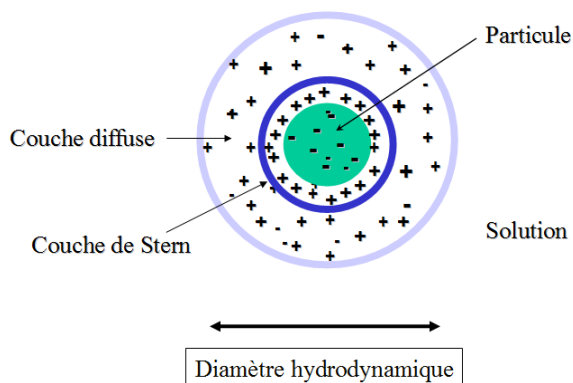


Figure 2.10. Diamètre hydrodynamique : équivalent du diamètre de la particule + l'épaisseur de la double couche de solvatation qui l'entoure.

Par cette technique on obtient la distribution de la taille de nanoparticules dans une suspension, la distribution moyenne de la taille de nanoparticules (z-average) et l'indice de

polydispersité (polydispersity index PDI). La technique est particulièrement efficace pour les nanoparticules sphériques.

Le Zetasizer NanoZS a aussi permis de mesurer le potentiel zêta de nanoparticules de ZnO hydrophile. Le potentiel zêta est mesuré par le biais de la vitesse de déplacement des particules soumises à un champ électrique qui est converti en potentiel (Anonyme, 2009b). La détermination du potentiel zêta en fonction du pH permet de déterminer non seulement les zones de stabilité des dispersions mais également le point isoélectrique (ou point de charge nulle), représentant le pH pour lequel le potentiel zêta est nul.

2.5. Caractérisation des revêtements nanocomposites

2.5.1. Le vieillissement accéléré

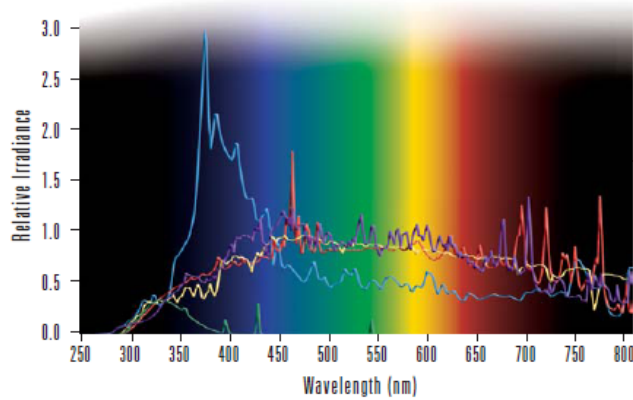
La lampe à arc xénon a été adaptée pour le vieillissement accéléré en 1954 en Allemagne. C'est une lampe à décharge de gaz dans un tube scellé de quartz. La lumière émise par la lampe à arc xénon, une fois correctement filtrée, simule le rayonnement solaire UV et plus étroitement que n'importe quelle autre source lumineuse artificielle (figure 2.11). La distribution d'énergie spectrale est ajustée par le filtrage pour simuler le rayonnement solaire. Le Wheeler-Ometer Atlas Ci 3000+ (Atlas Electric Devices Company) utilisé pour les essais de vieillissement est muni d'une lampe xénon ayant des filtres intérieur et extérieur en silicate de bore (figure 2.12). La lampe est refroidie à l'eau. Le type de refroidissement exerce seulement un effet négligeable sur le rendement spectral de la lampe, mais à une influence sur la conception globale et sur le système de filtrage optique (Wypych, 2003). Les tests de vieillissement accélérés, qui sont dispendieux, ont été réalisés pendant 400 et 1000 heures (ASTM G155). Les paramètres ont été ajustés différemment pour les deux types de cycle de vieillissement accéléré :

- **Cycle A** (100% exposition UV) : longueur d'onde de 340 nm, température de 63°C et taux d'humidité de 50% ;

- **Cycle B** : longueur d'onde de 340 nm, température de 63°C avec un cycle d'eau de 12 minutes et un cycle d'exposition UV de 108 minutes.

Sunlight vs. Artificial Light Sources

A Comparison of Relative Spectral Power Distribution



- **Global Solar Radiation**
Average Miami Sunlight 26° South Direct
- **Xenon Arc Lamp**
As used in an Atlas Weather-Ometer® with CIRA inner filter and soda lime outer filter
- **UVA-340 Fluorescent Lamp**
Commonly used in the Atlas UV2000
- **Metal Halide**
As used in the SolarClimatic 340, 600, 1000 and 2000 systems equipped with MHG (Metal Halide Global) lamps
- **Sunshine Carbon Arc**
As used in an Atlas Weather-Ometer® with Corex D filters

Figure 2.11. Lumière solaire vs sources de lumière artificielles (Atlas Material Testing Technology LLC, 2006)



Figure 2.12. La chambre de vieillissement artificiel (WeatherOmeter) Atlas Ci3000+ (Atlas Electric Devices Company)

2.5.2. Le changement de la couleur

Pour quantifier la couleur, les coloristes ont mis au point différents systèmes à partir de la mesure des valeurs tristimulaires à l'aide d'un spectro-colorimètre (figure 2.13). Le plus utilisé est le système CIE $L^*a^*b^*$: dans cet espace de représentation des couleurs, un point est repéré dans un système cartésien défini par la luminance L^* qui varie de 0 (noir) à 100 (blanc) et par les coordonnées a^* et b^* qui définissent le plan de chromaticité [a^*, b^*] et correspondent respectivement aux deux couples de couleurs complémentaires rouge-vert et bleu-jaune (figure 2.14).

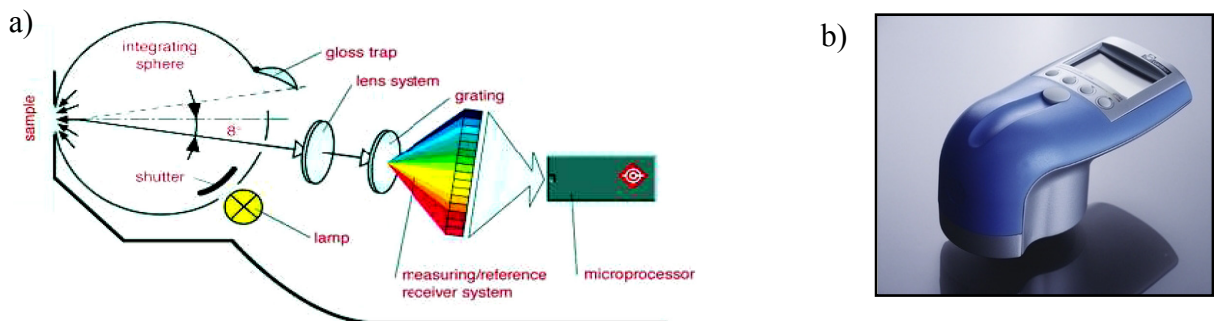


Figure 2.13. Spectro-colorimètre. a) Schéma de principe; b) Colorimètre Byk-Gardner.

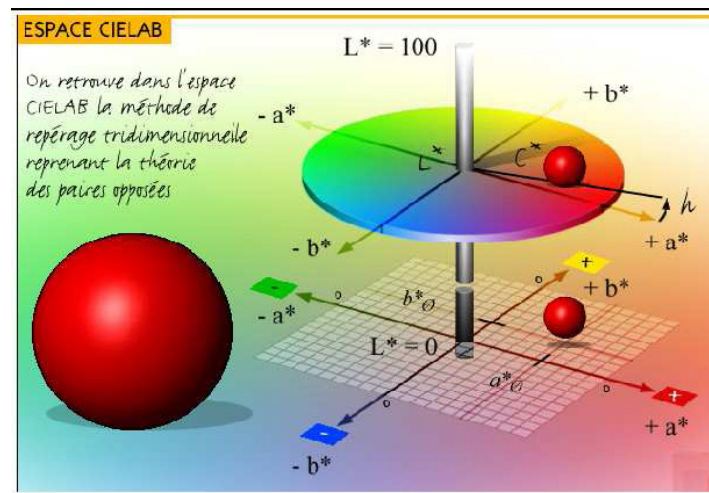


Figure 2.14. L'espace CIELAB (Aloui, 2006)

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

ou ΔL^* - écart de clarté et Δa^* et Δb^* - écarts chromatiques.

Cet espace est construit de façon à être uniforme ce qui permet de quantifier l'écart global de couleur ΔE par la mesure de la distance cartésienne séparant deux points de couleur (Aloui, 2006). Ce système est souvent utilisé pour mesurer la couleur initiale du bois ou des revêtements et pour suivre les modifications de la couleur du bois ou du revêtement au cours d'un vieillissement climatique ou accéléré.

Un colorimètre Byk-Gardner a été utilisé pour mesurer les valeurs L^* , a^* , b^* caractéristiques du modèle des couleurs CIELAB afin de calculer le changement totale de la couleur ΔE (ASTM E1347). Chaque mesure d'une composante de couleur est le résultat de la moyenne de 5 mesures tandis que la composante de couleur d'un type de revêtement composite représente la moyenne des composantes de couleur de 10 échantillons. Des mesures ont été prises avant le vieillissement, pendant et à la fin de vieillissement accéléré.

2.5.3. La brillance

La définition traditionnelle de la brillance considère la lumière réfléchi sur la surface des revêtements. La réflexion de la lumière varie selon la rugosité de la surface ainsi que de l'environnement lumineux qui est reproduit plus ou moins efficacement. Une surface rugueuse ou ondulée lisse créera des valeurs plus élevées de l'indice de réflexion. Dû à la proportion plus élevée de lumière réfléchi pour des angles d'incidence plus grands, les surfaces mates sont mesurées avec un grand angle de la lumière incidente de 85° , les surfaces "semi-brillantes" sont mesurées avec un angle de 60° et les surfaces de haute brillance avec un angle de 20° (Brückner, 1992).

Les mesures de la brillance ont été prises à l'aide d'un réflectomètre (micro-TRI-gloss, BYK-Gardner) (figure 2.15) aux angles de la lumière incidente de 20° et 60° (ASTM D 523). Le principe de fonctionnement consiste à illuminer la surface du revêtement à l'aide d'une source lumineuse constante à un angle défini puis à mesurer l'intensité de la lumière réfléchi. Les valeurs de brillance sont toujours relatives et se rapportent au flux de la lumière reflétée d'une plaque noire polie avec un indice de réfraction de 1.567. Chaque valeur de brillance représente une moyenne de 10 mesures tandis que la brillance d'un type

de revêtement représente la moyenne des brillances de 10 échantillons. Les mesures ont été prises avant le vieillissement accéléré, pendant le vieillissement accéléré à chaque période de 48 heures et à la fin de l'essai. La perte de la brillance a été calculée conformément à la formule suivante :

$$\% \text{ perte de brillance (gloss retention)} = \left(1 - \frac{\text{valeur finale} - \text{valeur initiale}}{\text{valeur initiale}} \right) \times 100 \quad (3)$$

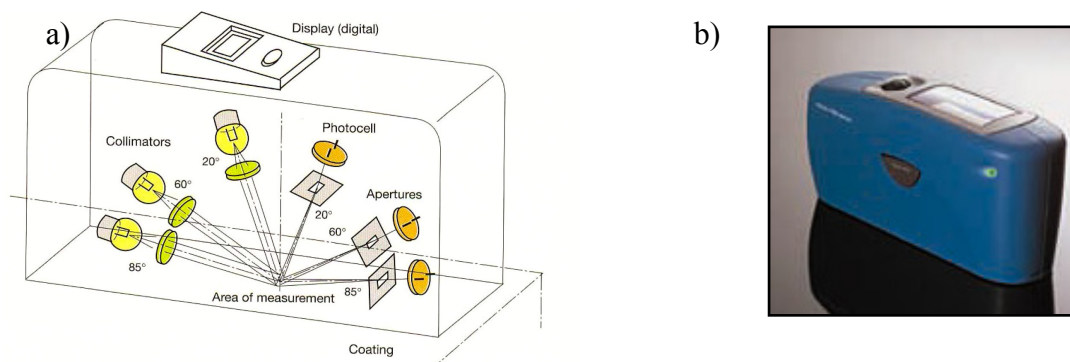


Figure 2.15. Réflectomètre. a) Le schéma du dispositif de mesure; b) Micro-TRI-glossmètre Byk-Gardner.

2.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée avec la réflexion totale atténuée

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques (élongation, cisaillement, etc.), d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau en mesurant simultanément toutes les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités d'absorption. Le spectre final est obtenu par une opération de transformée de Fourier qui offre une résolution parfaitement reproductible. La réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance (ATR)) consiste à faire passer un faisceau IR dans un cristal très réfractif qui facilite la transmission IR quand il est mis en contact avec le matériau. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui du matériau, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà

d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. Ceci crée une onde, dite évanescente qui émerge du cristal, qui est absorbée par l'échantillon et est responsable du spectre IR.

Cette technique a été employée dans le but de détecter le développement des produits de photodégradation (photo-oxydation) sur la surface des revêtements après le vieillissement accéléré. En effet, des échantillons non-vieillis et vieillis ont été analysés et la croissance des bandes hydroxyle ($3720-3050\text{ cm}^{-1}$) et carbonyle ($1820-1660\text{ cm}^{-1}$) a été quantifiée afin d'expliquer le mécanisme de dégradation des revêtements.

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge Magna 850 (ThermoElectron, Madison, WI) à transformée de Fourier équipé d'un détecteur MCT (tellure de mercure-cadmium) refroidi à l'azote liquide. Les échantillons de bois teints ont été déposés sur une plaque de quartz et mis en contact avec le cristal de diamant ATR (Golden-Gate™, Specac Ltd.). Tous les spectres ont été enregistrés de 750 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et comptaient 128 interférogrammes.

2.5.5. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale des matériaux sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 35 kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale respectivement) (Lynch, 2001). La figure 2.16 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).

Les films de teinture et de nanocomposites ont été analysés à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 840A (Jeol Ltd., Japon) et à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ JEOL JSM-7600F (Jeol Ltd., Japon) qui utilise l'énergie dispersive de rayons X (EDX) afin de permettre l'identification de chaque type de particule dans le film de teinture. On mentionne que la teinture acrylique latex contient plusieurs oxydes métalliques à la fois (TiO_2 , CaO , MgO , silicates et autres) ce qui rend difficile l'identification de nanoparticule de ZnO avec le microscope JEOL 840A. Par contre avec le microscope JEOL JSM-7600F avec EDX, on peut observer le degré de dispersion ou floculation des nanoparticules dans le revêtement simultanément avec les pourcentages atomiques ou massiques des éléments trouvés à la surface du film analysé. Les échantillons ont été préparés par fracturation dans l'azote liquide dans le cas d'utilisation du microscope JEOL 840A. L'analyse au microscope JEOL JSM-7600 a été effectuée sur des échantillons préparés par enrobage dans une résine époxydique suivi d'une coupe avec un ultramicrotome afin d'obtenir une épaisseur d'environ 80 nm.

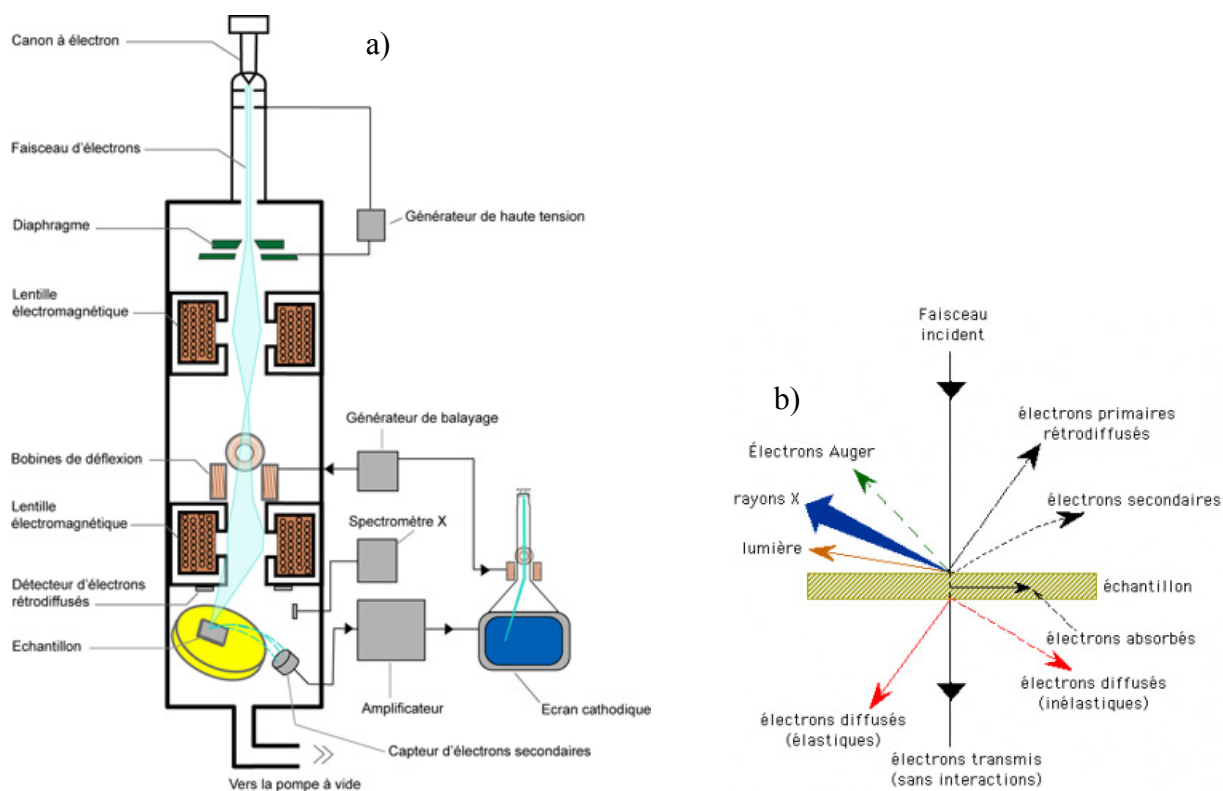


Figure 2.16. Microscope électronique à balayage: a) Le schéma et b) Le principe.

2.5.6. La microscopie électronique à transmission (MET)

L'utilisation de la microscopie électronique à transmission est basée sur le contrôle des électrons qui participe à la formation de l'image. Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique. Une lentille électromagnétique est utilisée pour partiellement arrêter ou partiellement dévier le faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon. Le MET fournit donc une image de l'échantillon qui dépend des interactions électron – matière (Lynch, 2001).

Un microscope JEOL JEM-1230 Tokyo (Jeol Ltd., Japon) a été employé pour obtenir des images MET pour les nanoparticules de ZnO et TiO₂ dispersées dans le méthanol. Un microscope Jeol JEM-2100F équipé d'un canon à effet de champ et un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique a été employé pour analyser les films nanocomposites. Les images MET ont été obtenues au *Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)²* affilié à l'École Polytechnique de Montréal. L'option EDX est basée sur la spectrométrie de rayons X caractéristiques émis par l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons incident localisé. La mesure de l'énergie des rayonnements caractéristiques renseigne sur la nature des éléments contenus dans l'échantillon. L'intensité mesurée (nombre de photons collectés) pour une énergie donnée, est reliée à la concentration massique de l'élément concerné dans l'échantillon (Lynch, 2001). Les échantillons ont été préparés par enrobage dans une résine époxydique suivi d'une coupe avec un ultramicrotome. L'épaisseur des films analysés a été d'environ 80 nm.

2.5.7. Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse et la température de fusion constituent d'importants paramètres relatifs aux polymères utilisés dans l'industrie. Les propriétés physiques des polymères amorphes ou semicristallins (c'est-à-dire ceux contenant une phase amorphe) varient significativement sur une plage de températures fixée : la température de transition vitreuse (T_g). Cette dernière peut être influencée par des changements structuraux des chaînes polymères comme une augmentation des ramifications par exemple, ou l'augmentation de la masse moléculaire des chaînes

L'environnement, la transformation et l'histoire du matériau polymères peuvent aussi être à l'origine de la variation de la température de transition vitreuse. La T_g peut être mesurée par la calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry ou DSC). La DSC permet de déterminer la capacité thermique, les chaleurs de réaction et de caractériser les transitions thermiques des polymères. L'appareil consiste en un four contenant deux capsules, une capsule vide est utilisée comme référence et l'autre contient l'échantillon à analyser (le film de teinture). Lors d'une transition thermique, une certaine quantité de chaleur va être échangée avec l'échantillon afin que ce dernier soit maintenu à la même température que la référence (figure 2.17).

Le calorimètre différentiel à balayage DSC823e (Mettler-Toledo, EU) a été utilisé afin de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des revêtements nanocomposites avant et après le vieillissement artificiel. Environ 10 mg de film de teinture nanocomposite ont été placés dans la capsule en aluminium. Le cycle de chauffage, réalisé sous flux d'air, était composé des 2 phases suivantes : refroidissement isotherme à -40°C pendant 2 min et chauffage dynamique de -40°C à 60°C à un taux de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une température propre à chaque revêtement on observe un changement brutal du comportement de la courbe visualisable sur la figure 2.18. La mesure de la valeur de la T_g est déterminée au milieu de la pente de façon à obtenir une valeur moyenne de la T_g .

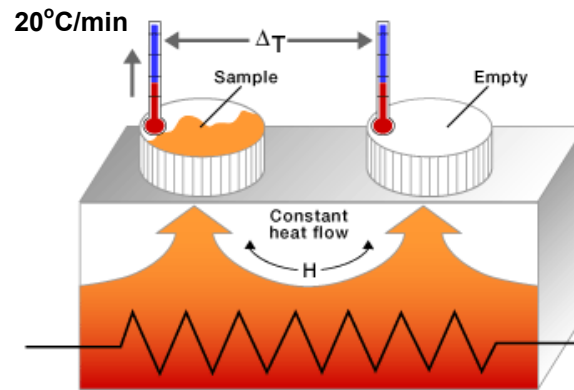


Figure 2.17. Le principe de la calorimétrie différentielle à balayage.

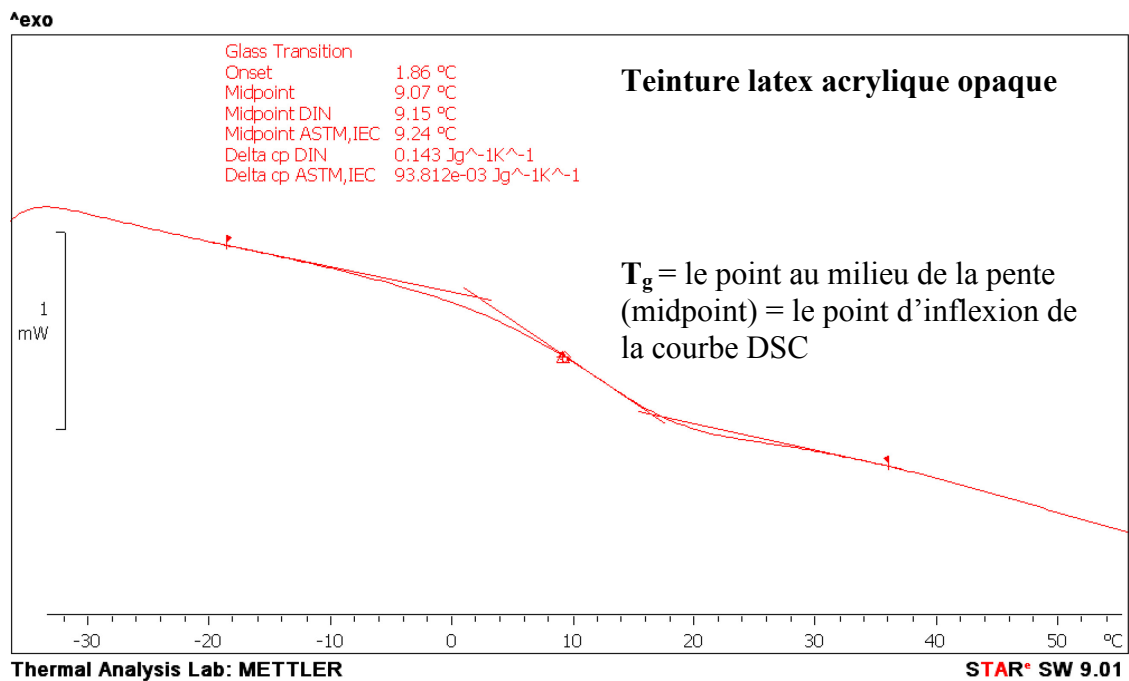


Figure 2.18. La mesure de la température de transition vitreuse T_g sur la courbe DSC de la teinture latex acrylique opaque pour patio

2.5.8. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été utilisée afin d'évaluer la dégradation thermique des revêtements nanocomposites. Cette technique consiste à mesurer la variation

de la masse de l'échantillon soumis à un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une balance thermogravimétrique TGA/SDTA 851^e (Mettler-Toledo, É-U) (figure 2.19). Les échantillons (12 ± 0.5 mg) ont été chauffés à un taux de chauffe de 10°C/min de 25°C à 800°C et sous un flux d'azote de 50 ml/min. Les résultats se présentent sous forme de graphiques qui donnent le pourcentage de perte de masse des échantillons en fonction de la température.



Figure 2.19. La balance thermogravimétrique TGA/SDTA 821 Mettler Toledo.

2.5.9. Les essais d'adhérence en traction

L'effet des charges nanométriques ainsi que du vieillissement sur l'adhérence du revêtement au substrat d'épinette noire a été vérifié par les essais d'adhérence en traction (pull-off) avec une machine universelle Alliance RT50 (MTS Systems Corporation, USA) équipée avec une cellule de charge de 10 kN. Des pions métalliques (dollies), 20 mm en diamètre, ont été collés à la surface du revêtement à l'aide d'une colle époxydique bi-composante (Araldite) puis laissés à sécher pendant un minimum de 24 h. Avant les essais le film de teinture a été coupé autour des pions de façon à ne solliciter le revêtement que sous le pion. L'essai en traction consiste à appliquer une force perpendiculaire à une vitesse connue à la surface du revêtement par pression hydraulique et à évaluer la force nécessaire à l'arrachement des pions (figure 2.20). Les essais ont été effectués conformément à la norme ASTM D 4541.

La force d'arrachement d'un type de revêtement correspond à la moyenne des forces d'arrachement de 10 échantillons. Ensuite la surface du pion arraché est attentivement analysée afin de constater un éventuel arrachement du fil du bois.

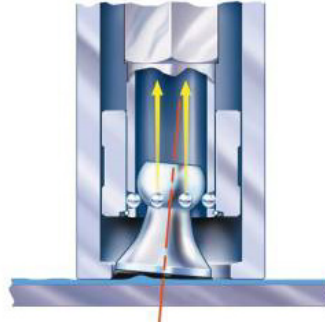


Figure 2.20. Mesure de l'adhérence par la force d'arrachement du pion.

2.5.10. Résistance à l'abrasion

La résistance à l'abrasion a été mesurée à l'aide de l'abrasimètre Taber® Abraser 5135 (TABER Industries, É-U) (figure 2.21) selon la norme ASTM D 4060. Cet appareil permet d'effectuer des essais d'usure accélérée de nombreux matériaux. L'échantillon est fixé sur un plateau tournant horizontal, puis soumis à l'action de deux disques prévus avec des roulettes abrasives type CS 10 montées sur des bras articulés chargés avec des poids de 500 g. Les roulettes frottent sur l'échantillon de bois peint, ce dernier étant mis en rotation. Les particules de revêtement érodées sont aspirées dès qu'elles se produisent afin d'empêcher l'encrassement des roulettes abrasives. La résistance à l'abrasion est exprimée en perte de masse causée par le passage des surfaces abrasives, après un cycle de 300 rotations. La perte de masse d'un type de revêtement correspond à la moyenne des pertes de masse de 10 échantillons.



Figure 2.21. Abrasimètre Taber 5135.

2.5.11. Microscopie à force atomique

Cette technique consiste à amener, soit au contact de la surface à étudier, soit à une distance de quelques nanomètres, une pointe dont l'extrémité a un rayon de quelques nanomètres, et à lui faire balayer ligne par ligne la surface d'un film en évitant de la déformer (Binnig et al. 1986). Le principe d'un microscope à force atomique est présenté dans la figure 2.21. Le mode tapping permet d'obtenir une très bonne résolution latérale ($< 1 \text{ nm}$) et en hauteur ($< 1 \text{ \AA}$) avec très peu de dommages sur la surface des échantillons. Ce mode permet d'obtenir trois types d'images, soit en hauteur, en amplitude et en phase. Les images en hauteur reproduisent la topographie de l'échantillon tandis que les images en amplitude représentent la dérivée de la hauteur. Les contrastes dus à des changements de hauteur permettent de mieux visualiser l'aspect de la surface. Finalement, les images en contraste de phases fournissent informations concernant les variations de composition, d'adhérence, de friction et des propriétés viscoélastiques à la surface de l'échantillon étudié. Les images obtenues dans cette étude ont été acquises en mode tapping avec à l'aide d'un microscope AFM Nanoscope IIIa (Digital Instrument, Veeco) du Centre de Recherche sur les Matériaux Avancés de l'Université Laval (CERMA). Les échantillons de lamelles de verre peinturés avec les formulations de nanocomposites et la teinture latex opaque sans nanoparticules ont été collés sur des pastilles métalliques afin d'être analysés par le microscope. Ensuite, ces montages ont été placés sur un support métallique à l'aide d'une feuille aimantée afin d'effectuer le vieillissement accéléré des films en position verticale.

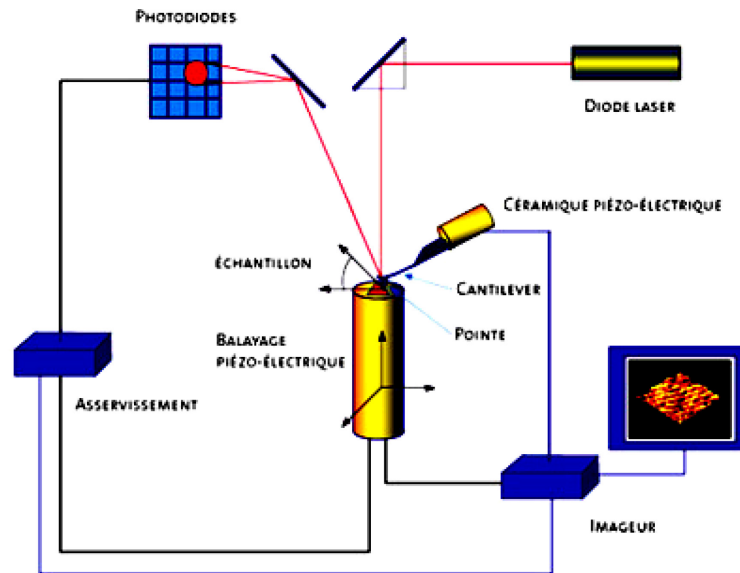


Figure 2.21. Le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

2.5.12. La nanoindentation

L'indentation est une méthode assez ancienne de mesure des propriétés mécaniques des matériaux. Il s'agit d'appliquer sur la surface du matériau un cycle charge/décharge localisé et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique (figure 2.22). Les mesures de nanoindentation se font sur une très petite surface. Grâce à une méthode développée par Oliver et Pharr (1992a; 1992b) la mesure à l'échelle nanométrique locale du module d'élasticité et de la dureté d'un matériau est possible. Konnerth et al. (2007) ont effectués des travaux sur l'interface bois-adhésif. Ils sont trouvés que la grande variabilité de module d'élasticité et de la dureté est due à l'interaction d'indenteur type Berkovich avec l'orientation hélicoïdale de microfibrilles de cellulose de couche S2 du bois et la pénétration d'adhésif dans la paroi cellulaire du bois.

Le principe d'un nanoindenteur est présenté dans la figure 2.23. L'échantillon A est placé sous la colonne B de l'indenteur qui est maintenu par les ressorts P. La colonne est mise en mouvement par la bobine magnétique C qui détermine la charge. Le déplacement de la colonne de l'indenteur est mesuré par des capteurs de déplacement capacitifs E.

L'indenteur utilisé est un indenteur Berkovich possédant un angle de $115^{\circ}12'$ avec une variation possible de 7% (figure 2.24).

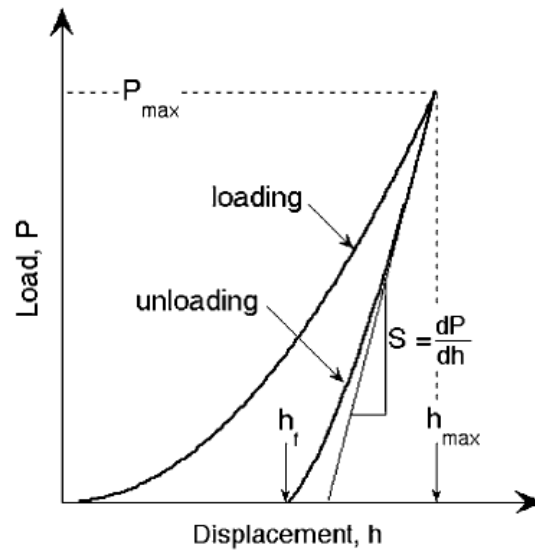
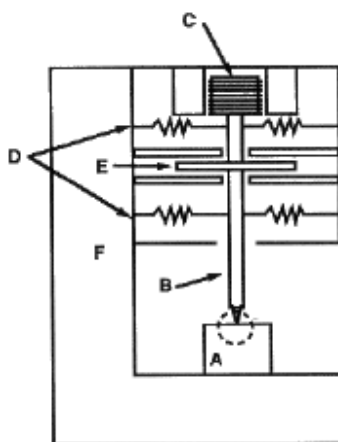


Figure 2.22. Exemple d'une courbe charge (Load, P) vs déplacement (Displacement, h) d'un cycle chargement – déchargement (Oliver et Pharr, 1992a). S est la rigidité calculée comme la pente initiale de la courbe de déchargement.

Dans la figure 2.22, la courbe de chargement doit suivre la loi :

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (4)$$

où h_f – profondeur finale et α , m – les constantes ajoutés au loi de puissance (4).



- A : échantillon
- B : colonne de l'indenteur
- C : bobine de l'application de la charge
- D : ressorts supportant l'indenteur
- E : jauge de déplacement capacitif
- F : bâti

Figure 2.23. Le principe du nanoindenteur.

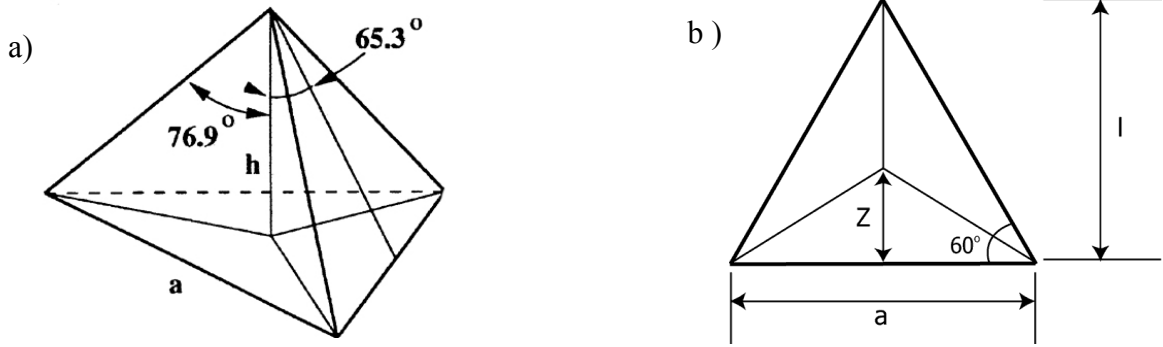


Figure 2.24. L'indenteur Berkovich a) Image en 3D b) L'aire projetée.

La profondeur de contact (h_c) est calculée en fonction de h_{\max} (profondeur maximale), p_{\max} (la charge maximale), S (la rigidité) et ε (une constante qui pour l'indenteur Berkovich est 0.75) :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (5)$$

L'aire projetée par l'indenteur Berkovich (A) est calculée en fonction de la profondeur de contact (h_c) :

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 65.3 = 24.5h_c^2 \quad (6)$$

Le module d'élasticité effectif E_{eff} est calculé par la formule :

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'}, \quad (7)$$

où E est le module d'élasticité de l'échantillon; E' , le module d'élasticité de l'indenteur; ν , le coefficient de Poisson de l'échantillon et ν' , le coefficient de Poisson de l'indenteur.

La dureté (H) est :
$$H = \frac{P_{\max}}{24.5h_c^2} \quad (8)$$

La rigidité (stiffness, S) est donnée par la formule suivante :

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{\text{eff}} \sqrt{A} \quad (9)$$

où $\beta=1.034$ (facteur de correction de l'indenteur) (Fischer-Cripps, 2000).

Les mesures du module d'élasticité et de la dureté ont été effectuées au Centre de Recherche en Nanoingénierie (Université Polytechnique de Catalogne, Barcelone, Espagne)

à l'aide d'un Nanoindenter XP (MTS system Inc., É-U) équipé avec un module de mesure de la rigidité en mode continu (continuous stiffness measurement (CSM)) et un indenteur type Berkovich. Les mesures ont été effectuées sur des petites pièces rectangulaires de bois teints avec les formulations nanocomposites et la référence de teinture acrylique latex. Les mesures ont été prises sur des échantillons non-vieillis et vieillis. Un microscope à lumière visible a été utilisé pour visualiser l'endroit de l'enfoncement de l'indenteur. En fonction de la profondeur maximale choisie (3 μm), la force appliquée avec une vitesse de 0.05 s^{-1} a variée de 1 à 10 mN dépendamment de l'échantillon. Après le cycle de chargement, le nanoindenteur a été immobilisé pendant 60 s. Le déchargement a été fait à 50% de la vitesse de chargement. 10 à 15 indentations ont été effectuées pour chaque échantillon. L'appareil a calculé automatiquement la rigidité, le module d'élasticité et la dureté à partir de la courbe de chargement. Des valeurs moyennes du module et de la dureté sur l'intervalle 1000-2500 nm ont été pris en considération.

Des mesures du module d'élasticité et de la dureté ont été effectuées aussi sur des coupes transversales des échantillons des revêtements échantillons non-vieillis et vieillis avec un Nanoindenteur Agilent/MTS G200 avec un module CSM à l'Institut des Matériaux Industriels (IMI) de Boucherville, Qc, Canada. En fonction de la profondeur maximale choisie (2 μm), la force appliquée avec une vitesse de 0.05 s^{-1} a variée de 1 à 10 mN dépendamment de l'échantillon. Après le cycle de chargement, le nanoindenteur a été immobilisé pendant 10 s. Des résultats de dureté et du module d'élasticité sont présentés en Annexe 4.

Introduction aux articles situés dans les trois chapitres prochains

Dans le Chapitre 3 se trouve un premier article qui a été publié dans la revue *Progress in Organic Coatings*. Les co-auteurs sont Bernard Riedl et Pierre Blanchet. Dans cet article, la durabilité de huit revêtements nanocomposites formulés avec des nanoparticules de ZnO et TiO₂ et le revêtement de référence ont été testés suite au vieillissement artificiel. Les résultats de changement de la couleur, de la brillance, la perte en épaisseur des revêtements et l'apparition de produits de photodegradation à la surface de revêtements pendant et après le vieillissement accéléré ont permis de sélectionner les meilleurs revêtements nanocomposites.

Dans le Chapitre 4 se trouve un deuxième article qui a été accepté pour fin de publication à la revue *Progress in Organic Coatings*. Les co-auteurs sont Bernard Riedl et Pierre Blanchet. Cet article parle des mêmes revêtements formulés dans le premier article, mais cette fois-ci, l'accent est mis sur l'impact de l'ajout de nanoparticule absorbeurs des UV sur les propriétés physico-thermiques et mécaniques de la teinture acrylique. Les résultats de la perméabilité aux vapeurs d'eau, la microscopie électronique, l'adhérence, l'abrasion, la température de la transition vitreuse (T_g), le module d'élasticité et la dureté ont été employés pour comparer et discuter de la performance des revêtements nanocomposites d'un autre point de vue que la protection anti-UV.

Dans le Chapitre 5 se trouve un troisième article qui a été soumis pour fin de publication à la revue *Journal of Nanotechnology*. Les co-auteurs sont Bernard Riedl, Pierre Blanchet et Emilio Jimenez Pique. Dans cet article, la microscopie à force atomique (AFM) et la nanoindentation (CSM) ont été employées avec succès comme des techniques de nanocaractérisation pour étudier la durabilité des revêtements nanocomposites formulés avec des nanoparticules de ZnO, TiO₂ et SiO₂. Les résultats de ces techniques ont été employés pour comparer les propriétés mécaniques des nanocomposites et discuter leur mécanisme de dégradation. Les résultats sur le changement de couleur, brillance et T_g viennent compléter la caractérisation des revêtements.

Chapitre 3. L'amélioration de la performance des revêtements extérieurs à base d'eau pour le bois par les absorbeurs inorganiques des rayons UV à taille nanométrique

3.1. Résumé

L'amélioration de la durabilité des revêtements architecturaux pour le bois est essentielle pour la commercialisation réussie des produits forestiers. Par conséquent, cet article se concentre sur les revêtements aqueux nanocomposites résistants aux UV pour le bois à usage extérieur. Ces revêtements ont été améliorés suite à l'ajout des absorbeurs UV inorganiques à taille nanométrique comme les nanoparticules d'oxyde de zinc et de dioxyde de titane. La performance de ces revêtements nanocomposites appliqués sur des planches d'épinette noire a été démontrée par le vieillissement accéléré. Le comportement au vieillissement artificiel a été suivi par le changement de la couleur, de la brillance et de l'épaisseur. La microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission ont été utilisées pour investiguer la dispersion des nanoparticules dans les films nanocomposites secs. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée afin de caractériser la modification chimique de la surface des revêtements vieillis. Les résultats ont montré une amélioration significative de la protection contre les rayons UV pour les revêtements nanocomposites. Les meilleures formulations de revêtements nanocomposites ont été sélectionnées dépendamment des critères de vieillissement.

3.2. Abstract

Enhancing the durability of the architectural wood coatings is essential for a successful commercialization of the forest products. Therefore, this paper is focused on UV resistant waterborne nanocomposites coatings for exterior uses of wood, which were improved with inorganic UV absorbers such as zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles. The performance of such nanocomposites coatings applied on black spruce boards was demonstrated through accelerated weathering. Artificial aging behavior of the coatings was followed by color, gloss and thickness changes. Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy were used to investigate nanoparticles dispersion in nanocomposite dry films. Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to characterize the chemical modification of the weathered coatings surface. The results have shown significant improvement in UV-shielding of the nanocomposites coatings. Depending of aging criteria, a selection of the best nanocomposite coatings formulations for exterior wood could be done.

3.3. Introduction

Architectural coatings are usually used to enhance the durability of wood in exterior environment, designated to construction or decorative purpose. Those coatings are exposed in outdoor conditions resulting in stress weathering factors such as: solar radiation, humidity, temperature, oxygen, bacterial and fungus attack, freeze-thaw cycles, dirt and others chemical factors due to pollution. The durability of exterior wood coatings refers to loss of strength, embrittlement, discoloration, loss of adhesion, chalking, loss of gloss and environmental etching (Wicks et al. 1999). Nowadays, formulating low VOC waterborne coatings with equal or better properties than conventional systems is still a challenge. It is still problematic for outdoor coatings to fulfill the guarantee periods expected by the users. Well-known, inorganic and organic UV absorbers that increase the polymer stability are often used in coatings formulation. Inorganic UV absorbers for exterior applications offer the most effective UV-protection in the long-term because they do not decompose and do

not migrate in coating during weathering (Classen and Rentschler, 2007). The use of ZnO and TiO₂ nanoparticles in coatings such as UV blocking agents is a recent practice (He et al. 2002, Nussbaumer et al. 2002; Zhou et al. 2004; Miyazaki et al. 2006). ZnO is superior to TiO₂ due to its broader absorption in the UVA and UVB regions with a sharp absorption in the UVA region. Beside the UV-shielding properties, ZnO nanoparticles are known to improve thermal stability (Liufu et al., 2005) and wear resistance of polymers (Li et al. 2002) and increase the refractive indices of transparent polymers (Zhou et al. 2004). Moreover, antimicrobial and bactericide activity of the ZnO (Saway, 2003) and TiO₂ nanoparticles (Damodar et al. 2009) makes them especially suitable candidates for exterior wood protection. All those beneficial properties require an homogeneous dispersion of the nanoparticles combined with a good stability during storage and drying of the coating. The durability of exterior wood clear coatings contains ZnO and TiO₂ nanoparticles was already reported (Lowry et al. 2008). Zhou et al. (2004) has suggested that smaller size of nano-ZnO embedded in acrylic latex coatings results in better UV-shielding. Allen and al. (2004) have studied the behavior of various types of TiO₂ nanoparticles versus pigmentary titania particles in paints. Water-based dispersions of nanoparticles are more preferable instead of the neat nanopowder. Polymeric dispersants containing different functional groups are usually used in order to prevent the high tendency of the nanoparticles to flocculate or form aggregates in the wet state of coating and in dry paint film. Polyacrylic acid, polyacrylamide and their copolymers are widely used to disperse mineral particles in aqueous medium (Boisvert et al. 2001; Boulton et al. 2001; Farrokhpay et al. 2004).

This study presents the effect of addition of nano-ZnO and nano-TiO₂ on the UV-resistance of an acrylic-based waterborne solid-color stain for exterior wood. The nanoparticles were employed in powder form and in predispersed form such as water-based dispersions containing polymeric dispersant. The durability of nanocomposites coatings was evaluated through aging behaviour in artificial weathering. Physico-chemical degradation of the coatings was investigated by color, gloss and thickness changes and the detection of the photooxidative by-products by FT-IR technique.

3.4. Materials and methods

3.4.1. Formulations of the nanocomposites coatings

A commercial exterior waterborne solid-color stain for wood (24% PVC) formulation providing by Sico Inc. (Montreal, Canada – AkzoNobel group) was used for preparation of the nanocomposites coatings (Table 3.1). The binder was a 100% acrylic copolymer emulsion resin improved with linseed oil emulsion. Coating A (acrylic-based waterborne solid-color stain without nanoparticles) was used as a control to compare with the performance of the nanocomposites coatings. The ZnO nanoparticles used in this study were VP AdNano ZnO 20, hydrophilic version (approximate primary particle size of 20 nm and specific surface area of 20 - 25 m² g⁻¹) and VP AdNano Z5, silica-coated version (primary particle size of 10 - 75 nm and specific surface area of 10 – 60 m² g⁻¹) (Katusic et al. 2010), both obtained from Evonik-Degussa (Germany). The doped TiO₂ nanoparticles, specifically Hombitec RM 400 (approximate primary particle size of 10 nm and specific surface area of 110 m² g⁻¹) were obtained from Sachtleben Chemie (Germany).

Table 3.1. Formulation of the acrylic-based waterborne solid-color stain.

Additive	% Wt.
100% acrylic copolymer, emulsion resin	36.9
Nonionic alkylaryl polyether alcohol, pigment wetting agent	0.1
TiO ₂ rutile, pigment	16.3
Linseed oil emulsion	5.9
Defoamer	0.4
Hydrous calcium magnesium silicate	8.3
Ethylene glycol, co-solvent	2.0
Nonionic urethanes, rheology modifier	2.0
Clay, rheology modifier	0.8
Ester-alcohol, coalescent agent	1.2
Water	17.1
Others	9.0

The coatings formulations prepared with silica-coated ZnO and doped TiO₂ nanoparticles in powder form are listed in Table 3.2. Silica-coated ZnO nanoparticles with all the additives, except the acrylic resin and coalescent agent, were initially mixed with a disperser (Ragogna Canada Ltd. Machinery) at 2000 rpm. Then, the formulation was transferred in a 0,6 l stainless steel horizontal grinding chamber of a bead mill Dyno-Mill Type Multilab (CB Mills, IL, USA) and milled during 10 minutes with glass beads (1.5 - 2 mm in diameter). The speed of agitator shaft was fixed at 2400 rpm. The milled formulation was then finally mixed with an appropriate amount of acrylic emulsion and coalescence agent by the disperser at slow speed (500 rpm) to maintain the emulsion state. The same procedure was applied for preparation of the formulation with the doped nano-TiO₂ powder.

Table 3.2. Formulation of the nanocomposite coatings prepared with nanoparticles in powder form.

Coatings formulation	Type of nanoparticles	% Wt. nanoparticles
A	-	0
B	TiO ₂ , doped ^a	1
C	ZnO, silica-coated ^b	1
D	ZnO, silica-coated ^b	2

^a doped nano-TiO₂ rutile, 10 nm, 110 m² g⁻¹ (Hombitec RM 400, Sachtleben Chemie, Germany)

^b silica-coated nano-ZnO, 10 – 70 nm, 10 – 60 m² g⁻¹ (VP Adnano Z 5, Evonik-Degussa, Germany).

The nanocomposites prepared with predispersed systems of hydrophilic ZnO nanoparticles are listed in Table 3.3. First, the water-based dispersions of 20% w/w hydrophilic ZnO nanoparticles were prepared at high speed (2000 rpm) using the disperser. The dispersion of the nanoparticles was achieved by adding 1% w/w of dispersant as supplied followed by ultrasonication for 10 min in a cold bath (i.e., propylene glycol) at 40% amplitude using a ultrasonic processor CPX 750 with Temperature Controller (Cole-

Parmer Instruments, IL). The pH of the dispersion was adjusted around 10.5 with NaOH solution in order to ensure the complete dissociation of the chemical dispersant and improve the dispersion stability of the ZnO nanoparticles. Finally, the incorporation of water-based dispersions of ZnO nanoparticles in the acrylic solid-color stain formulation was done at 2000 rpm in the aforementioned disperser, where glass beads of 1 mm in diameter were used to improve the shear rate.

Table 3.3. Formulation of nanocomposites coatings prepared with water-based dispersions of hydrophilic ZnO nanoparticles (20 nm).

Coatings formu- lation	Wt% nano- particles	Nano-ZnO dispersions		
		No.	Wt% nano-ZnO	Dispersant
E	2	1	20	copolymer of acrylamide and acrylic acid ^c
F	5	1	20	copolymer of acrylamide and acrylic acid ^c
G	2	2	35	unknown ^d
H	2	3	20	copolymer of acrylic acid and sulfonated monomer ^e
I	2	4	20	poly(methacrylic acid) sodium salt ^f

^c 50% (wt.) aqueous solution of an anionic polyacrylamide, copolymer of acrylamide and Na salt of acrylic acid (85 mole % min) (AA/AM) MW 1500-3000;

^d water-based commercial dispersion of hydrophilic nano-ZnO (Evonik-Degussa, Germany);

^e 44% (wt.) aqueous solution of Acrylic Acid/2-propenoic acid, 2-methyl, methyl ester/benzenesulfonic acid, 4-[(2-methyl-2-propenyl)oxy]-, sodium salt/2-propene-1-sulfonic acid, 2-methyl-, sodium salt terpolymer (AA/SPME/NI) MW 15 277;

^f 40% (wt.) aqueous solution of poly(methacrylic acid) sodium salt (NaPMAA), MW 5000.

3.4.2. Dispersibility measurements of water-based dispersions of hydrophilic nano-ZnO

Dynamic Light Scattering was used to verify the efficiency of three polymeric dispersants on the ZnO nanoparticle dispersibility in the ultrasonicated water-based dispersions designated for nanocomposites formulation. The dispersibility measurements were performed at 25°C and pH=10.5 with a Nano-ZS Zeta Sizer (Malvern, U.K.) equipment. Particle size distribution and the polydispersity index (PDI) of the hydrophilic nano-ZnO in the predispersed systems were obtained.

3.4.3. Sample preparation

The wood of black spruce (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.) was flat-sawn (slab-cut) into tangential sections and then planed into the boards. The boards were conditioned in a room with controlled atmosphere, at a temperature of 20°C and a relative humidity of 40% until they reached a constant mass. Prior to application of the paints, the wooden boards were previously disc-sanded on the flat grain. Grit papers of 80, 100, and finally 120 were used in sequence. Several coats of the formulated coatings were applied with a Roller Coater machine (model KRF-60 from TruPro International) until the dry average thickness reached 70±5 µm. The thickness of the coatings was verified with a Positector 200 (DeFelsko Corp., NY, USA) digital ultrasonic thickness gauge. The samples were obtained by cutting the boards in panels of 89 mm x 89 mm and 19 mm in thickness.

3.4.4. Microscopic observation of the coatings surface

Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS) was performed using a JEOL 840A microscope equipped with a NORAN EDS detector. Cross-sections of the paint films were obtained by fracture in nitrogen. Prior to SEM investigation the cross-sections were gold-palladium-coated in a vacuum sputter.

Cross-sections of the coatings were studied in a JEOL JEM-2100F field emission transmission electron microscope (Jeol Ltd., Japan) equipped with an EDS system. Small slivers of the dry films were embedded in epoxy resin that was cured overnight at 70°C. Thin sections of the embedded films with a thickness of 80 nm were cut from the resin. Coatings TEM micrographs were obtained on copper grids directly.

3.4.5. Accelerated weathering

The accelerated weathering tests were performed in a Xenon arc Weather-Ometer Ci-65 (Atlas Material Testing Technology, USA) according to ASTM G155 and ASTM D6695 (Xe-WOM CAM 7 cycle). The radiation source was a Xenon arc lamp of 6000 W equipped with borosilicate filters. The coatings applied on wooden panels were cyclically exposed to UV-A radiation ($\lambda=340$ nm) at 63°C (temperature on black panel) and relative humidity of 50% for 108 minutes and water spray for 12 minutes at the same radiation conditions. The irradiance intensity was $0.35 \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$. The duration of the exposure test was 1000 h while the panels were automatically rotated around the xenon lamp. The panels exposed consisted of 10 samples of each formulation of the nanocomposites coatings including the control of acrylic solid-color stain.

Surface specular gloss of the coatings was measured at 60° angle of incidence through a portable micro-tri-glossmeter (Byk Gardner) according to ASTM D523.

The color measurements were done according to ASTM E1347. Chromatic coordinates L^* , a^* , b^* of the CIELAB color system were measured with a colorimeter (Byk-Gardner) provided with a light source type D65. During the weathering test, 10 measurements of gloss and color were made periodically on each sample, five parallel and other five perpendicularly to the application direction of the coating.

The thickness of the coatings was measured before and after aging test in order to evaluate the thickness loss during weathering. The measurements were done with a digital ultrasonic thickness gauge Positector 200 (DeFelsko Corp., NY) according to ASTM D6132.

3.4.6. Chemical characterization of the coatings with FT-IR techniques

Chemical changes in each film after aging test were studied by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR FT-IR) in a Thermo-Nicolet Magna 850 spectrometer (ThermoElectron, Madison, WI) equipped with a mercury–cadmium–telluride detector (MCT) cooled with liquid nitrogen and OMNIC software. Prior to analysis the aged samples were conditioned at 40% relative humidity and 20°C. For the spectra acquisition, samples of small sections of the unaged and aged coated panels with an average thickness of 3 mm were placed in a Golden Gate Style Reflection ATR system (Specac Ltd., London, UK), with the coated surface in contact with a diamond crystal. The spectra reported here result from the signal between 4000 and 750 cm^{-1} with averaging of 64 scans and nominal resolution of 4 cm^{-1} .

3.5. Results and discussion

3.5.1. Characterization of water-based dispersions of nano-ZnO

When nanoparticles are dispersed in an aqueous medium the pH influences the dispersion or aggregation state. In order to avoid the formation of agglomerates, the pH of the nano-ZnO dispersions was increased at 10.5, above the dispersion isoelectric point that was reported between 8.3-9.2 (Dange et al. 2007). The absorbed dispersants on the nanoparticles surface help the dispersion of nanoparticles in water through electrostatic and steric stabilization. The ultrasound sonication technique was used to obtain better dispersion homogeneity by de-aggregating and de-agglomerating particles in parallel (Sauter et al. 2008). An example for the statistical distribution of particles size is shown for dispersion 1 (with AA/AM) in Fig 3.1.

A high proportion of the particles size was found between 15 and 30 nm in analyzed dispersions 1, 3 and 4. Insignificant volumes containing large particles between 100 and 340 nm were found. The same value of PDI was found for water-based dispersions 1 and 3 (0.52), while dispersion 4 has shown higher PDI (0.55).

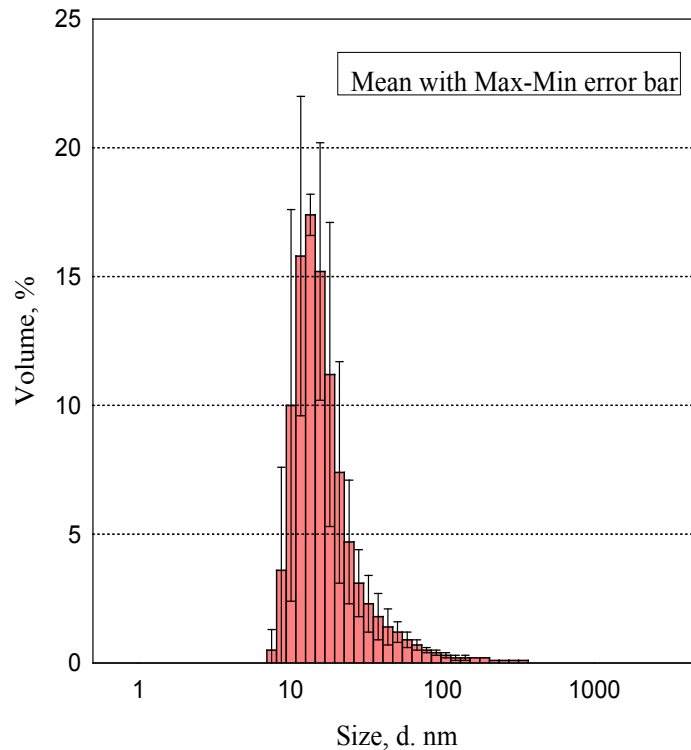


Figure 3.1. Particle size distribution of hydrophilic nano-ZnO in dispersion 1 (in AA/AM)

3.5.2. Nanoparticles dispersion in the dry film

All SEM micrographs of unexposed coatings have shown the homogeneity of the coatings dry films without craters or defects. Micrographs of A coating (acrylic stain) show an homogeneous dispersion of the pigment and fillers in the acrylic matrix (Fig. 3.2a). The micrographs of nanocomposites coatings formulated with 1% w/w nanoparticles in powder form such as coatings B (Fig. 3.2b) and C (Fig. 3.2c) show an homogeneous dispersion of the nanoparticles without agglomerates. The nanocomposites prepared with predispersed nano-ZnO also show well-dispersed nano-ZnO in dry films. When 2% w/w predispersed nano-ZnO was employed such as in the H coating (Fig. 3.2d), the particles embedded in the acrylic matrix have made impossible the ZnO detection by EDS technique. In spite of the high loading in nano-ZnO used for the coating F (5% w/w predispersed nano-ZnO) (Fig. 3.2d) EDS spectra showed well-dispersed ZnO nanoparticles in dry film (Fig. 3.2e).

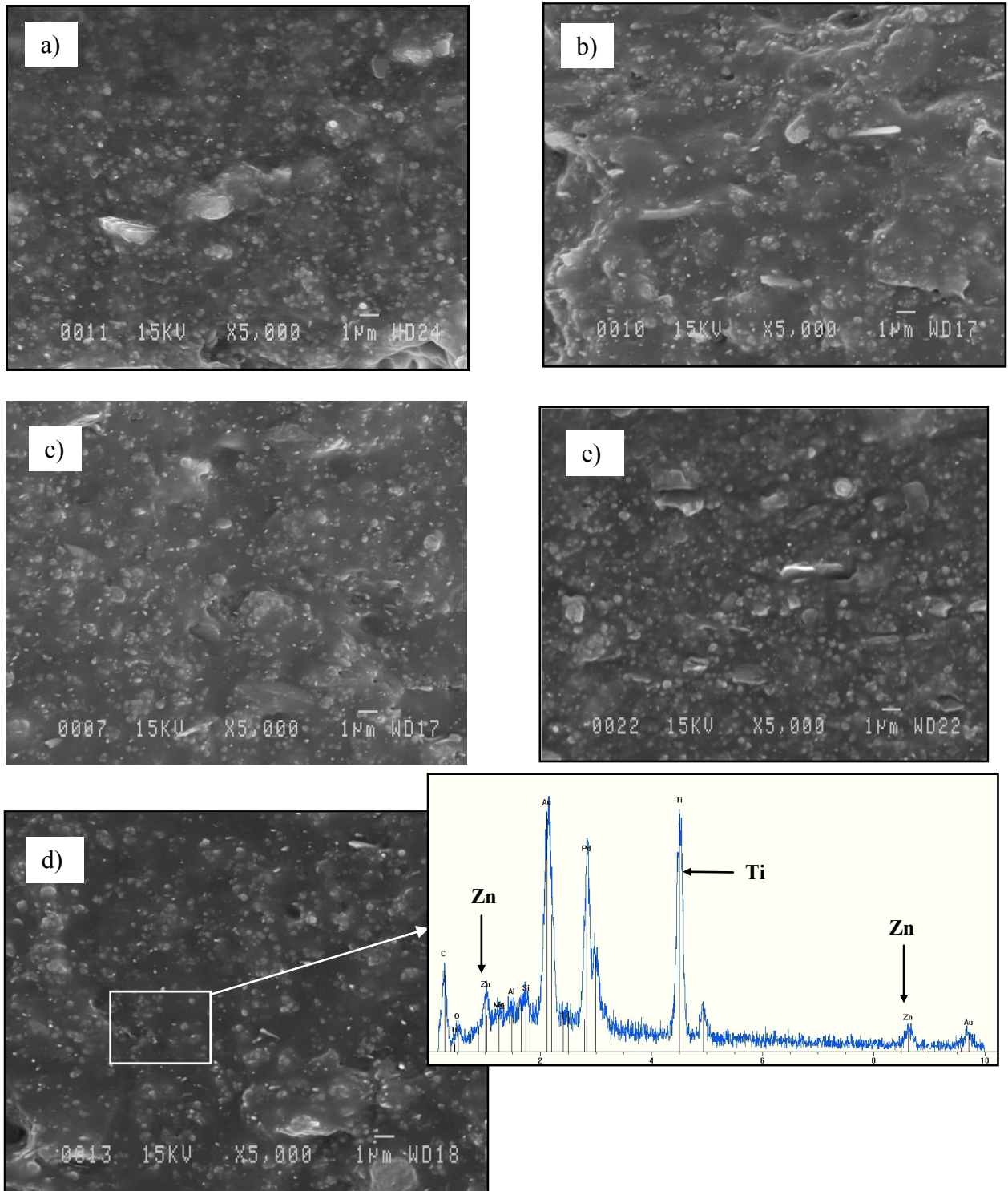


Figure 3.2. Cross-section SEM micrographs of a) coating A (acrylic stain); b) coating B (1% w/w doped nano-TiO₂); c) coating C (1% w/w silica-coated nano-ZnO); d) coating F (5% w/w predispersed nano-ZnO with AA/AM) with EDS spectrum of the framed area; e) coating H (2% w/w predispersed nano-ZnO with AA/SPME/NI).

While it was difficult to evaluate the agglomerates size of nano-ZnO in dry films, cross-sections of coatings were analyzed also by Field Emission TEM – EDS techniques. The A coating was used to identify the pigment, and the other filler contained in the acrylic stain (Fig. 3.3a and 3.3b) by performing elemental analysis. TEM micrograph of D coating (Fig. 3.4a and 3.4b) shows the ZnO nanoparticles, fillers and the pigment. Clearly, the D coating (2% w/w powder of silica-coated ZnO) shows a tendency of nanoparticles to flocculate with few agglomerations smaller than 400 nm.

TEM micrograph of E coating (2% w/w predispersed nano-ZnO) shows a good dispersion of the nanoparticles with smaller agglomerations, no larger than 100 nm (Fig. 3.5a and 3.5b). The elemental analysis has demonstrated that the ZnO nanoparticles were often found together with the other minerals contained in the acrylic stain matrix (Table 3.4). The dispersants used have shown a positive effect on the nanoparticles dispersion in the dry film.

In the absence of the polymeric dispersant, larger agglomerates were found. The SiO₂ shell of silica-coated nano-ZnO may also contribute to decreased dispersibility of the nano-ZnO while the hydrophilic version was easier to disperse in the acrylic-based waterborne stain. Consequently, the dispersibility of nanoparticles decreases with nano-ZnO in powder form, even if the bead mill was used to perform the dispersion.

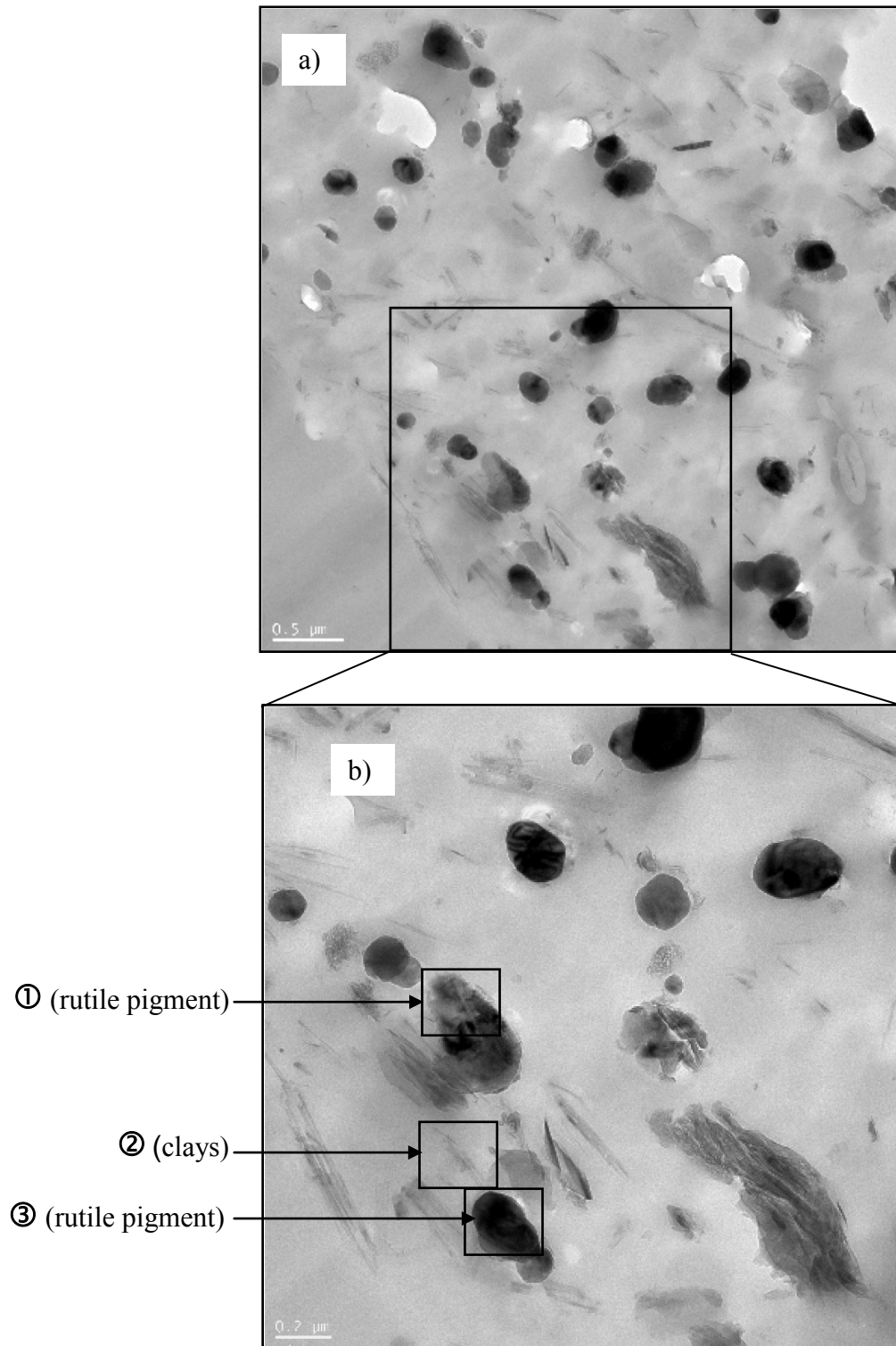


Figure 3.3. Cross-section TEM micrograph of coating A (acrylic stain). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area showed in Fig. 3.3a with the framed areas 1, 2, 3 for which the elemental analysis is presented in the Table 3.4.

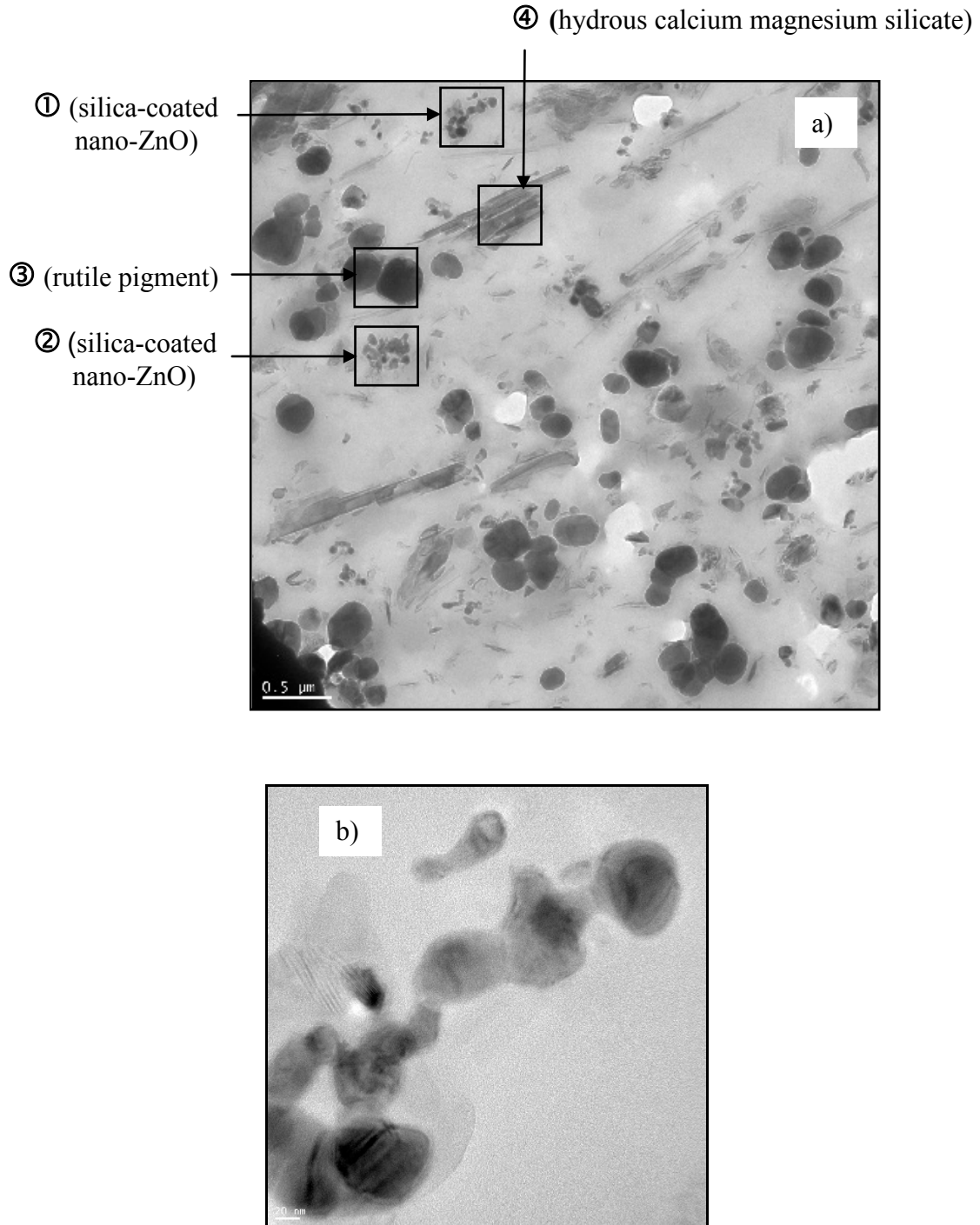


Figure 3.4. Cross-section TEM micrograph of coating D (2% w/w silica-coated nano-ZnO). a) Particles identification by elemental analysis of framed areas 1, 2, 3, 4 that is presented in Table 3.4. b) Visualization of silica-coated nano-ZnO by magnification of framed area 1.

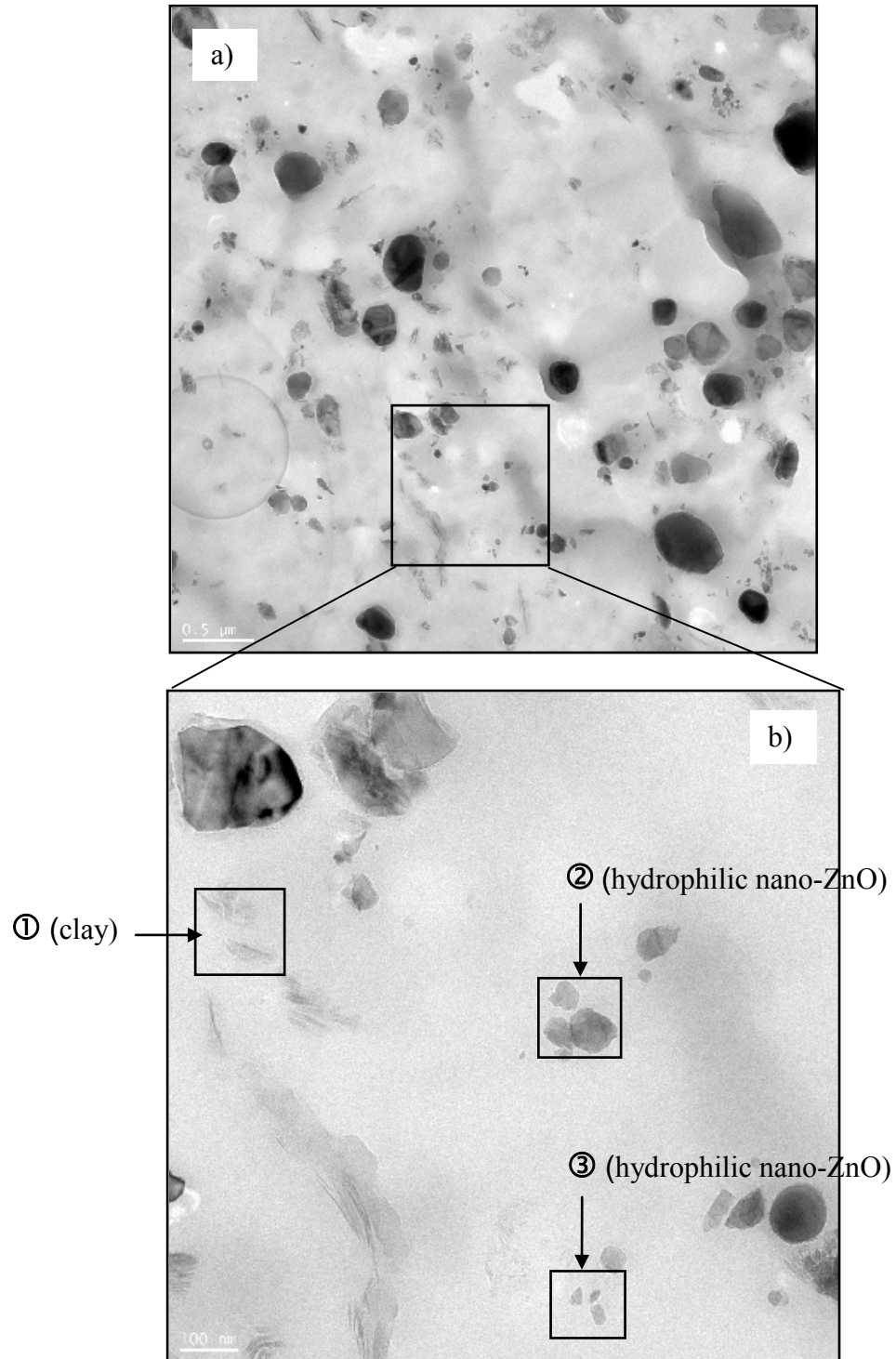


Figure 3.5. Cross-section TEM micrograph of coating E (2% w/w predispersed nano-ZnO with AA/AM). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area showed in Fig. 3.5a with the framed areas 1, 2, 3 for which the elemental analysis is presented in the Table 3.4.

Table 3.4. Elemental analysis in % wt. of the A, E and D coatings.

Coating	Area	%C	%O	%Mg	%Al	%Si	%Ca	%Ti	%Cu	%Zn
A (Fig. 3.3)	1	50.9	19.98		1.53	0.57		23.15	3.87	
	2	90.3	5.91			1.29			2.50	
	3	31.41	22.6		0.65	0.54		39.60	5.20	
D (Fig. 3.4)	1	34.79	14.34	1.21	0.2	6.01	0.48	0.34	26.85	15.78
	2	28.92	11.92	0.14	0.24	4.35	0.69	0.27	36.09	17.37
	3	8.25	20.8		0.58	0.71		38.81	30.85	
	4	25.68	27.17	10.28	0.28	15.57	0.23	0.31	20.49	
E (Fig. 3.5)	1	73.57	10.29	0.20	0.43	11.31			3.42	0.78
	2	70.37	8.59			7.15			4.26	9.62
	3	73.98	9.25			11.31			3.63	1.83

3.5.3. Aging behavior

3.5.3.1. Color changes

Artificial weathering results in surface degradation of the coatings, which affect the appearance of the coating by color changes. The color changes ΔL^* (decrease in lightness or darkening), Δb^* (yellowing) and Δa^* (reddening) were calculated through the values of L^* , a^* , b^* parameters. The changes in the chromatic coordinate L^* after 1000 h of exposure for all the coatings have shown a darkening tendency (Fig. 2.6). Between all the tested coatings, the A coating (acrylic stain) has presented the largest darkening effect. In the first 500 h of exposure ΔL^* differences are more pronounced. The coatings B and E have shown the smallest differences followed by D and I coatings. After 700 h of exposure a certain stabilization in changes of L^* was observed for E and H coatings.

The changes in the chromatic coordinate a^* during and after 1000 h of exposure are presented in Fig. 3.7. In the first 200 h of exposure important changes in a^* parameter for all the coatings are observed. The C and D coatings formulated with silica-coated nano-ZnO powder have demonstrated a reddening effect. After 1000 h of exposure the smallest differences of Δa^* were obtained for E, F, G coatings with a slight reddening tendency. The A coatings (acrylic stain), H and I have shown also small changes in a^* parameter in the green range with a slight reddening tendency. The B coating has presented a pronounced

reddening effect in the first 48 h followed by a pronounced greening tendency, which, after 500 h of exposure was stabilized.

The changes in b^* parameter of coatings are illustrated in Fig. 3.8. The smallest Δb^* differences are observed for B, C, D formulations prepared with nanoparticles in powder form. In the first 500 h of exposure all the formulations present changes in b^* towards blue. A slight yellowing effect was observed for B coating after 900 h of exposure. In the first 500 of exposure A, F, G, H and I formulations have clearly shown a tendency towards blue followed by a good stabilization of color.

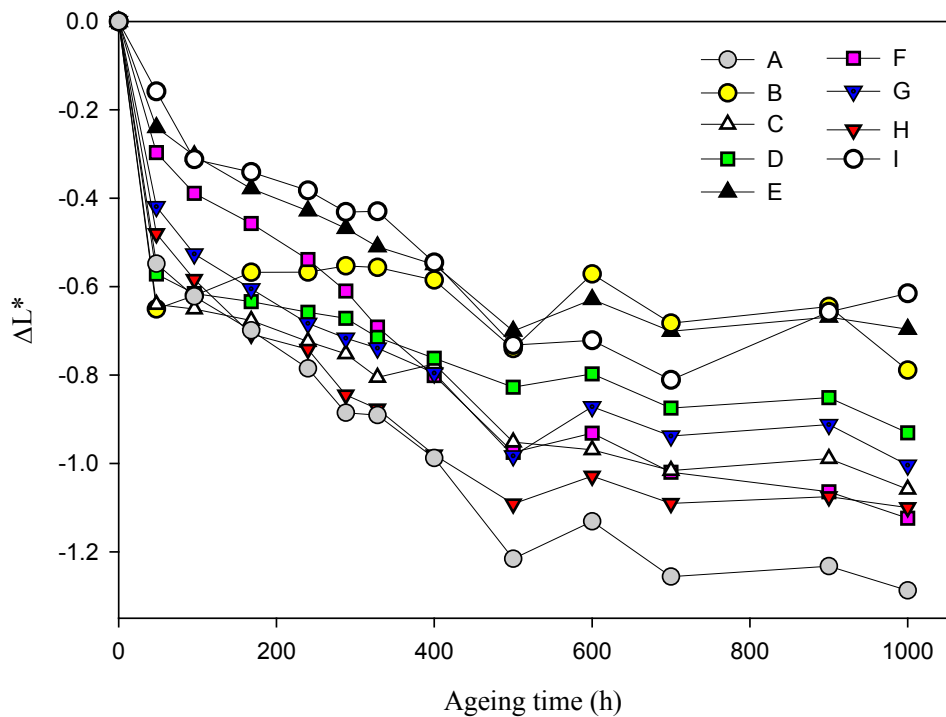


Figure 3.6. The changes in L^* coordinate (ΔL^*) of the coatings during artificial aging

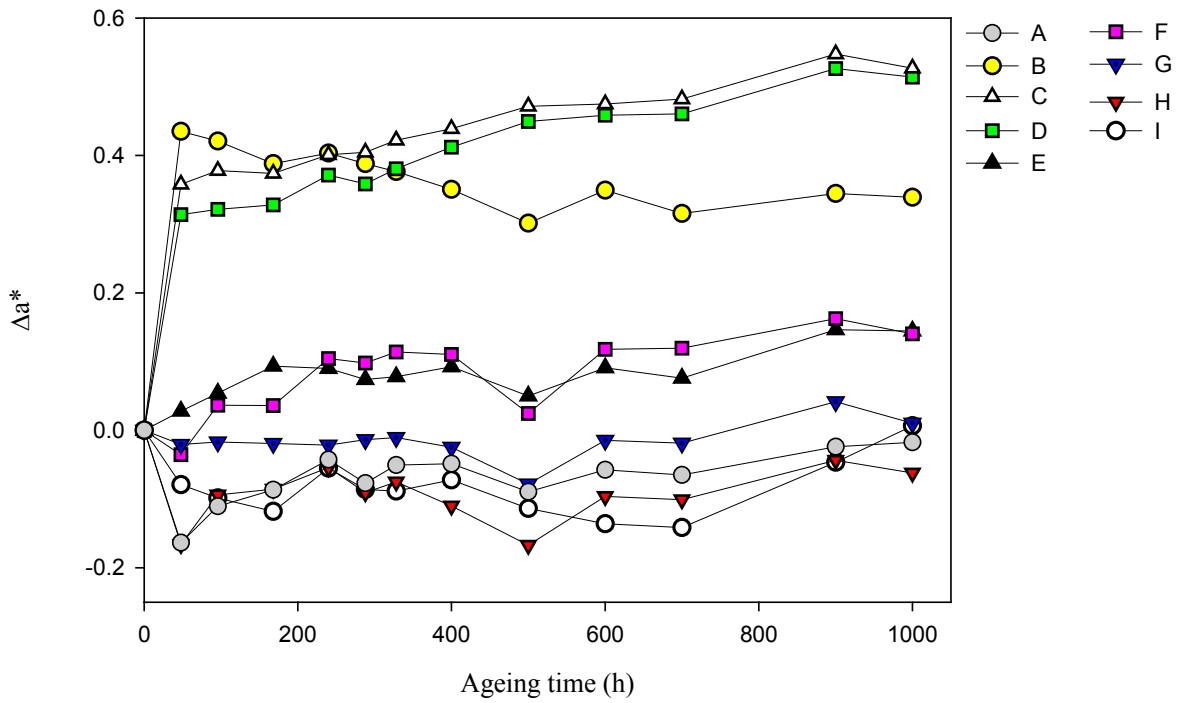


Figure 3.7. The changes in a^* coordinate (Δa^*) of the coatings during artificial aging

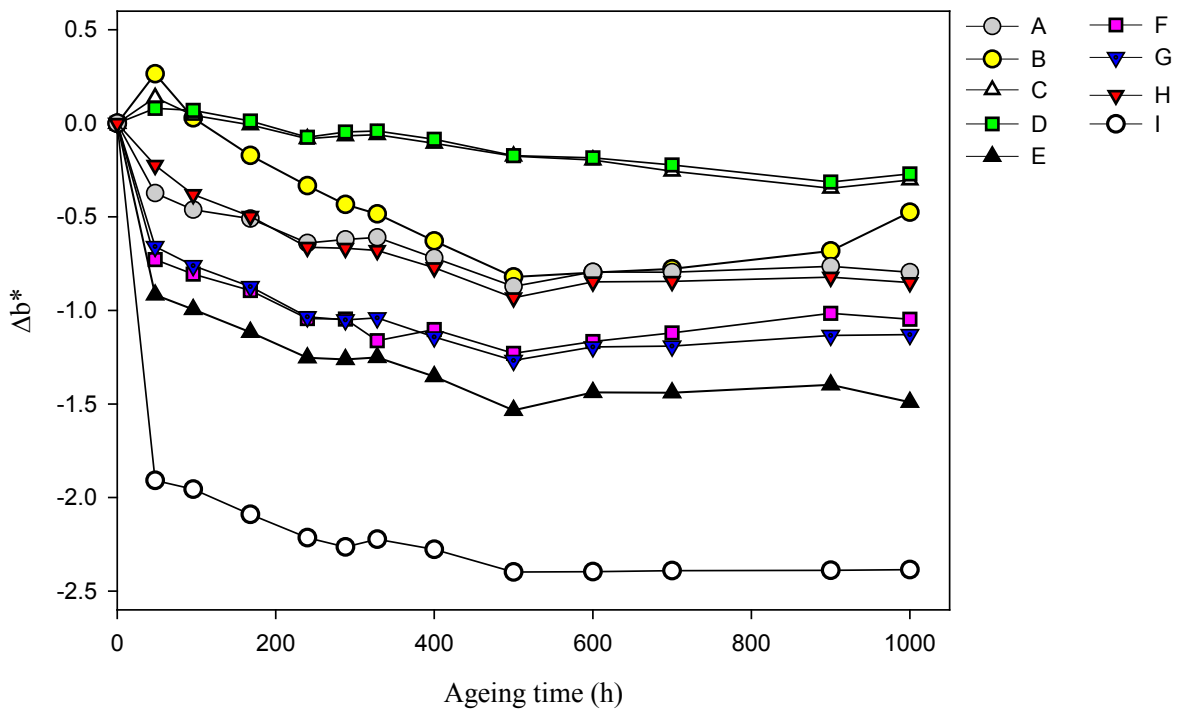


Figure 3.8. The changes in b^* coordinate (Δb^*) of the coatings during artificial aging

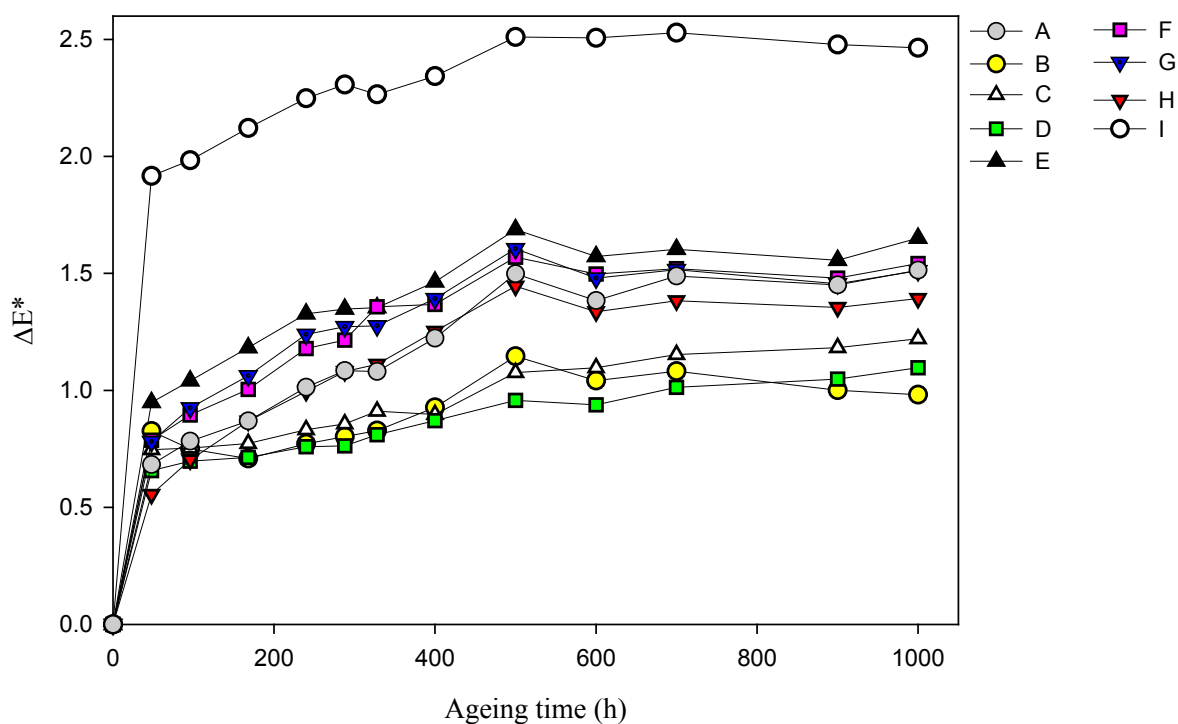


Figure 3.9. The overall color changes (ΔE^*) of the coatings during artificial aging

Overall color modulus difference was calculated with the following formula: $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$. Finally, the smallest values of ΔE were obtained for B (0.98), C (1.22), D (1.05) and H (1.39) coatings which give a better overall color stabilization than that of acrylic stain coating where the ΔE value was 1.51 (Fig. 3.9). The coating F has presented the same ΔE that coating A, while higher values were obtained for E (1.65) and G (1.54) coatings. The I coating has shown the highest ΔE (2.46), which is mostly due to highest changes in b^* parameter, toward blue range.

In conclusion, the general tendency of aged coatings was the decreasing chroma and increased darkening. The aged nanocomposites coatings formulated with silica-coated nano-ZnO in powder form have shown small chroma changes with reddening and bluing behavior while those developed with predispersed hydrophilic nano-ZnO have shown a more important chroma changes during the artificial weathering.

3.5.3.2. Gloss retention

Gloss retention is defined as the percentage change in the gloss of the specimen during weathering relative to its initial gloss value. During accelerated weathering the gloss changes are strongly correlated with the degradation level of the surface coating. As for the opaque coatings, either the pigment or the resin is predominantly degraded. In some composite materials the polymer around the filler particles will degrade due to the particle catalytic effect (Dodd et al. 2006). The accelerated weathering with water spray induced the washing out of degradation products on the coatings surface and consequently a fresh surface was further exposed.

Fig. 3.10 shows the gloss retention at 60° versus exposure time. The initial gloss for coating A (acrylic stain) was 4.20. Higher values of initial gloss than that of coating A were obtained for the coatings B (5.03), C (5.24), D (5.12), H (4.46) and I (4.36).

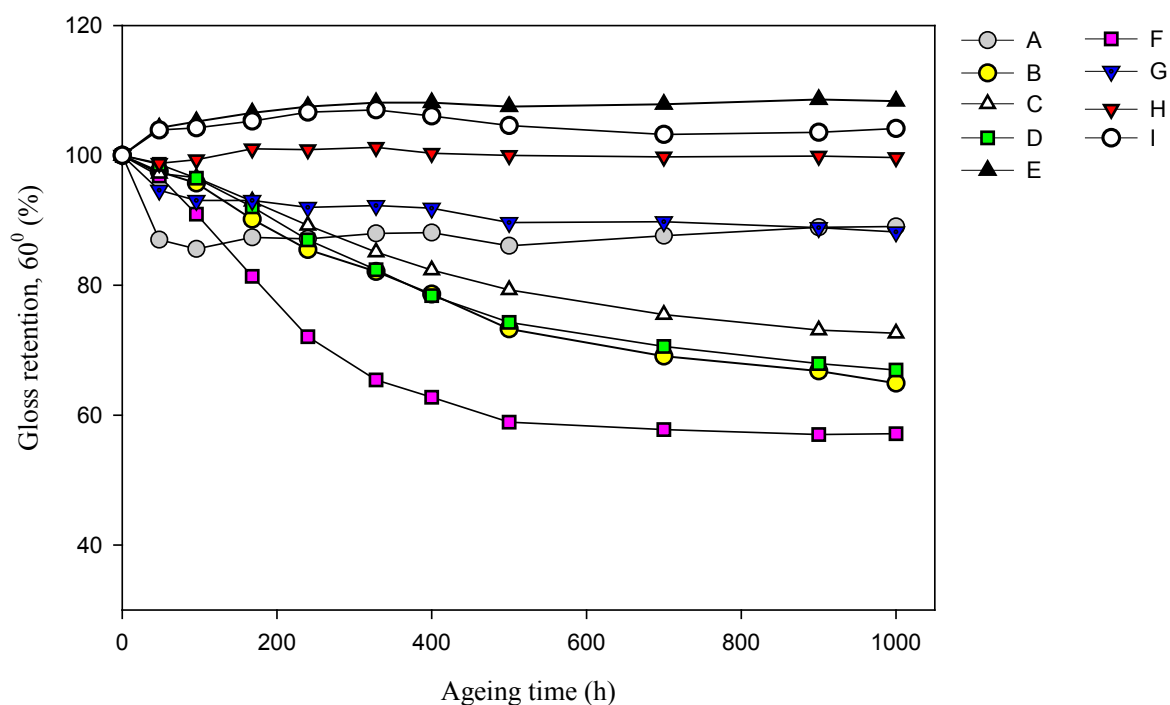


Figure 3.10. The changes of gloss retention of the coatings during artificial aging

During the accelerated weathering a pronounced loss of gloss was observed for the B, C, D coatings formulated with nanoparticles in powder form and F coating (5% w/w predispersed nano-ZnO in dispersion 1). The loss of gloss was accelerated within the first

500 h and then the equilibrium, presumably with coating erosion, was reached. Meanwhile, the coatings E, G, H and I formulated with predispersed nano-ZnO have demonstrated very good gloss retention and the final gloss values were higher than those of the acrylic stain coating. The gloss of coating E formulated with AA/AM has slightly increased during artificial aging.

3.5.3.3. Thickness loss

The wood coatings thickness was measured before and after the accelerated weathering in order to monitor the coatings degradation (Fig. 3.11). An average of 5-25 μm per year of polymers thickness loss was reported (Johnson and McIntyre, 1996). In this artificial test the exposure at UV radiation combined with water spray accelerate the erosion process of the coatings.

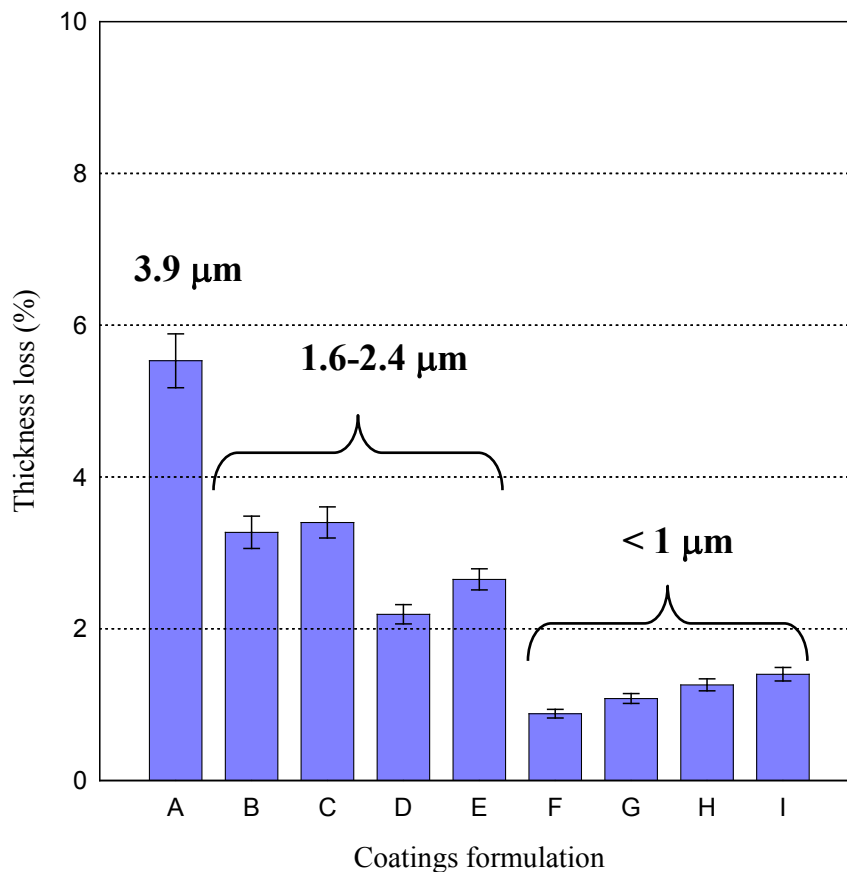


Figure 3.11. The thickness loss of the coatings after artificial aging

The thickness loss of the A coating (acrylic stain) was 5.53%, which means 3.9 μm . It was observed that the losses of thickness of all the aged nanocomposites coatings were smaller than that of the acrylic stain. The F aged coating with highest loading in pre-dispersed nano-ZnO has shown the smallest change in thickness (0.88%) followed by G (1.08%) and H (1.2%) coatings. While high color stabilization was shown by B coating (1% w/w doped TiO_2), a higher level of thickness loss was found (3.27%). A reasonable explanation is that the accelerated weathering test with water spray induced the washing out of coatings surface and a fresh surface was tested for color. However, the thickness loss remains better than that of coating A (acrylic stain).

In general, the formulations prepared with pre-dispersed nanoparticles systems have demonstrated a low level of thickness loss with exception of E coating. In spite of the fact that the nanoparticles used in powder form (silica-coated nano-ZnO and doped nano- TiO_2) was modified for UV absorption without photocatalytic activity, coatings B and C had much higher levels of thickness loss than the coatings prepared with pre-dispersed systems of hydrophilic ZnO nanoparticles. When the silica-coated nano-ZnO loading was increased, a decreased in thickness loss was found.

3.5.3.4. FT-IR spectra interpretation

The overall chemistry of the coatings is affected by photodegradation. The accelerated weathering induces degradation of the acrylic paints through photooxidation processes of polymeric matrix, such as chain scission, crosslinking, and formation of oxidized products (Bauer et al. 1992a; Chiantore et al. 2000). After measurement a baseline correction was performed for all the spectra. The changes in FT-IR spectra after weathering are illustrated in Fig. 3.12. The main difference between the aged and unaged samples is detected in the regions of the hydroxyl and carbonyl groups stretching near, respectively 3320 and 1722 cm^{-1} (Table 3.5). The carbonyl groups growth means the formation of more free carbonyl groups either through the direct scission or from radical-induced processes upon exposure to the artificial weathering environments (Perrin et al. 2000). Carbonyl groups growth for

aged samples can be related to the formation of the oxidation products such as carboxylic acids, aldehydes and ketones (Ranby and Rabek, 1975).

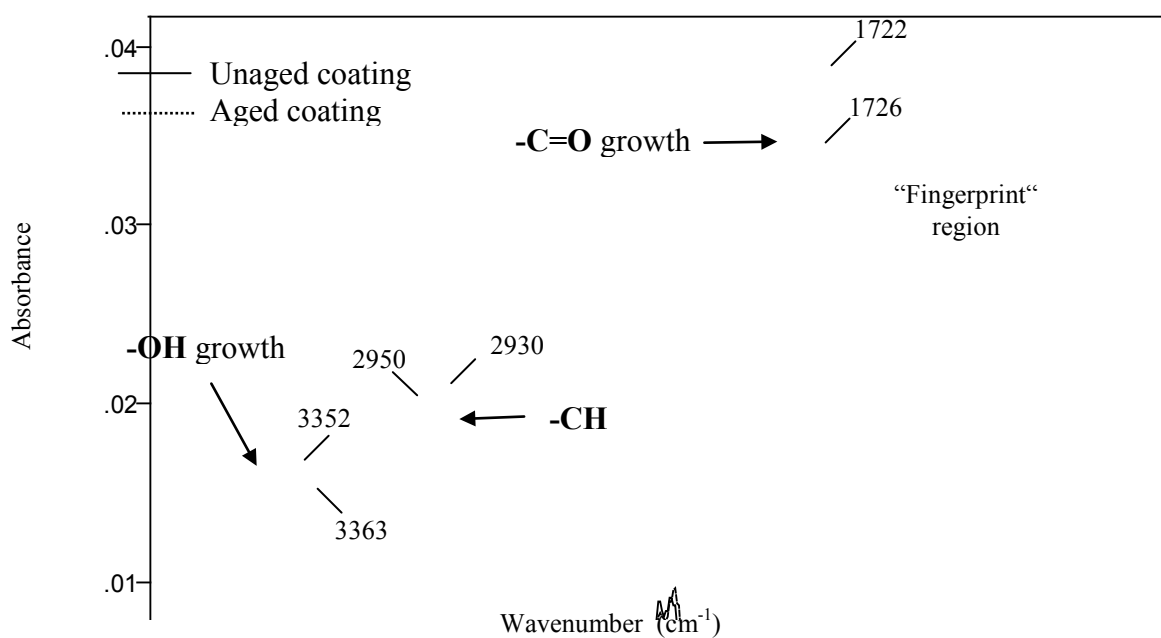


Figure 3.12. FTIR spectra of unaged and aged coating C (1% w/w silica-coated nano-ZnO)

Table 3.5. The peaks of interest in FT-IR spectra

Peak interpretation	Hydroxyl, -OH	-CH acrylic	-CH urethane	Carbonyl, -C=O	Conjugated double bond	Terminal double bond
Absorbance, cm^{-1}	3352	2950	2925	1722	1652	1635

For the aged samples, a broadening of the carbonyl peak, with increasing of the absorption at low frequencies down to 1640 cm^{-1} was observed (Fig. 3.13). The development of small peaks at 1652 and 1635 cm^{-1} and the changes in “fingerprint” region are mainly due to the photodegradation of acrylic copolymer which produce new terminal carbon-carbon unsaturations (Chiantore et al. 2000; Allen et al. 1995).

The hydroxyl group growth is mainly due to the presence of the oxidation products such as alcohols and/or hydroperoxide (Storp and Bock, 1985). Also, the water molecules

trapped inside the acrylic network due to the hydrogen bond interaction with carbonyl or other polar groups may contribute to the hydroxyl group growth.

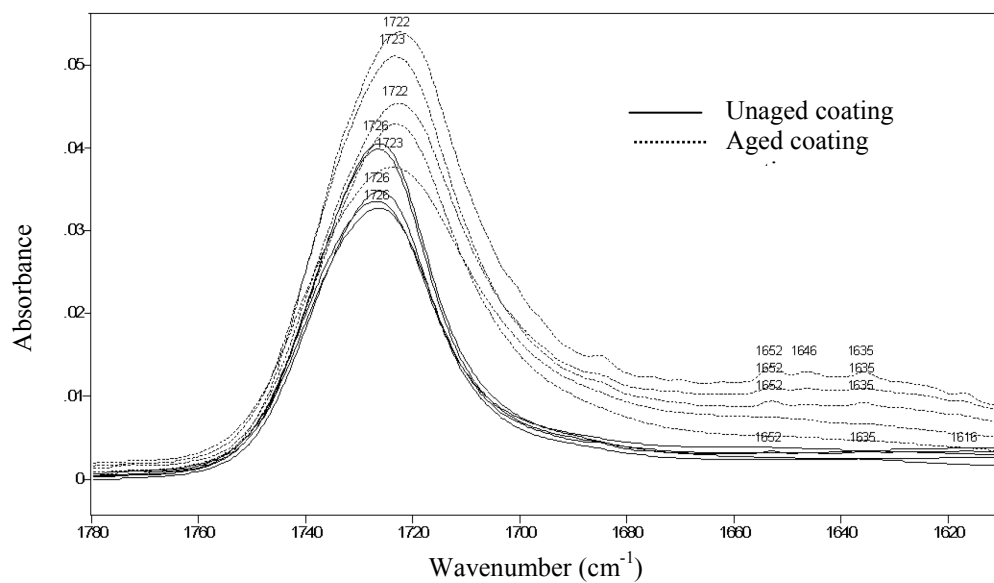


Figure 3.13. The growth and broadening of the carbonyl band after artificial aging

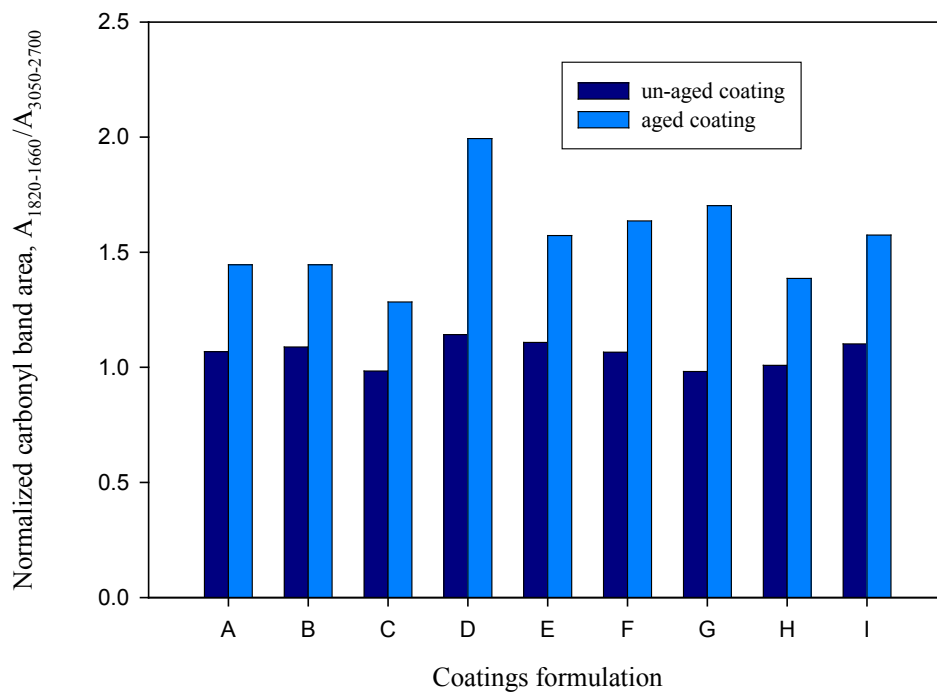


Figure 3.14. The growth of carbonyl band after accelerated weathering

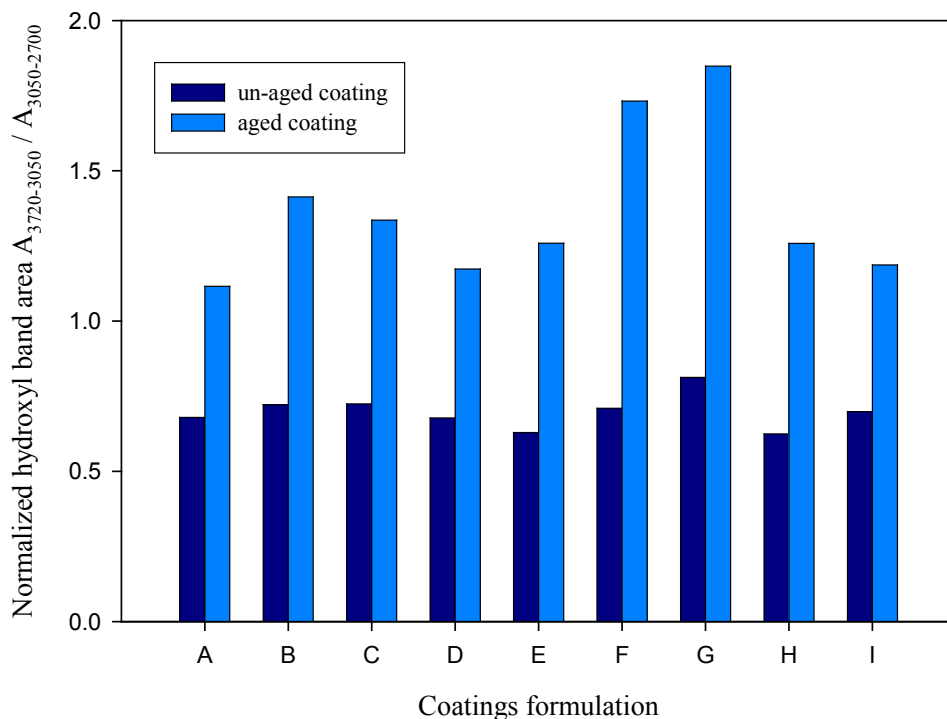


Figure 3.15. The growth of hydroxyl band after accelerated weathering

The changes in absorption due to growth of oxidation products were illustrated through the modification of peak surface areas between 1820 and 1660 cm^{-1} ($A_{1820-1660}$) for the carbonyl (Fig. 3.14) and between 3720 and 3050 cm^{-1} ($A_{3720-3050}$) for hydroxyl bands (Fig. 3.15). The results were normalized to the C-H stretching band for CH_2 groups in the 3050 - 2700 cm^{-1} range (Perrin et al. 2009). Almost the same level of hydroxyl amount was detected for the A, D and I coatings. Meanwhile, a similar higher level was found in the coatings formulated with 1% w/w nanoparticles in powder form (B, C) and 2% w/w predispersed nano-ZnO (F, G, H). As for carbonyl growth, same level was detected for the coatings A, B and H. The C coating has presented the smallest level, while the D coating had the highest level of carbonyl increase after weathering. Bauer et al. (1988) have explained that at high levels of oxidation, the apparent rate of oxidation slows, due to the fact that the coating material was lost. In the first step, the oxidation products are trapped in the coating, than the production of low molecular weight compounds by further oxidation and scission induces losses in weight, thickness and density in the sample (Feller and

Curran, 1981). When the oxidation products are still trapped in coating, higher amounts of carbonyl and hydroxyl groups were found. In this case, smallest thickness losses were measured for those coatings. As for acrylic stain, the higher level of thickness loss found correlates with extended formation of oxidation products and/or volatile products that were cyclically washed away by water spray during the accelerated weathering test.

A possible chemical photoactivity of the nanoparticles and TiO₂ pigment may play an important role in aging mechanism interpretation (Allen et al. 2004; Dodd et al. 2006; Christensen et al. 2000). However, the rutile pigment, doped TiO₂ and silica-coated ZnO nanoparticles used in this study were surface treated with an inorganic material layer in order to further reduce the photocatalytic activity level.

3.6. Conclusions

The switch from solventborne to low VOCs waterborne formulations has led to development of more complex coating systems. This study has dealt with an industrial formulation of an acrylic latex stain, which shows already a good performance in exterior exposure. It was difficult to establish a relationship between the basic properties of an opaque coating with its performance during ageing. The polymeric dispersants used in this study has demonstrated their efficiency in nanoparticles dispersion and high compatibility with acrylic matrix. Occasionally, it was observed that chemical degradation of the nanocomposite coatings did not correlate with physical changes such as thickness loss and gloss loss. The nanocomposites formulated with the nanoparticles in powder form have shown a very good photostabilisation of color, in spite of larger agglomerates found in coatings than those of the coatings formulated with predispersed hydrophilic nano-ZnO. Nonetheless, only color changes results cannot solely characterize the performance of the nanocomposite coatings through the degradation behaviour. High gloss retention, even an improvement of the gloss during the exposure for the coatings prepared with predispersed systems in small loading of nanoparticles is consistent with the low thickness losses found. The uniform dispersion of the nanoparticles in the coatings formulated with predispersed systems of nanoparticles is mainly responsible of the high protection against

photodegradation initiated by UV. In this case high speed mixing was sufficient to achieve the dispersion of water-based dispersion of hydrophilic nano-ZnO in acrylic stain formulation. The poor gloss retention and thickness loss values indicate that the rate of degradation is much larger for the coatings prepared with nanoparticles in powder form than in the case of the nanocomposite prepared with predispersed systems.

In conclusion, the addition of the inorganic nanosized UV-absorbers has improved exterior durability of the acrylic stain. The test methods employed allowed the selection of the most durable nanocomposites coatings. The nanocomposites formulated with nanoparticles in powder form have performed very well with moderate material loss when the aging criterion was color changes. When the protective function is deemed more important than decorative function of the coatings, the nanocomposite coatings formulated with 2% w/w predispersed hydrophilic nano-ZnO have shown best values of thickness loss, less pronounced darkening effect and very good gloss retention. When the loading in nano-ZnO was increased to 5% w/w the darkening effect was less pronounced and the thickness loss was the lowest between all the nanocomposites studied. Finally, the D coating formulation (2% w/w silica-coated nano-ZnO) has provided high protection with efficient color stabilization.

Chapitre 4. L'effet de l'ajout des absorbeurs inorganiques des rayons UV à taille nanométrique sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques d'une teinture extérieure à base d'eau pour le bois

4.1. Résumé

Cette étude décrit les effets de l'ajout des absorbeurs inorganiques des UV à taille nanométrique sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques d'une teinture extérieure commerciale acrylique à base d'eau pour le bois. La microscopie électronique a été utilisée et la perméabilité aux vapeurs d'eau (WV) a été mesurée afin de caractériser les films libres de teinture acrylique et des revêtements nanocomposites résultants. Une méthode de vieillissement accéléré a été utilisée pour évaluer le comportement au vieillissement des revêtements via des mesures de changements dans l'apparence, la température de transition vitreuse T_g , la résistance à l'abrasion, la force d'adhérence, la dureté et le module d'Young. En plus de l'amélioration de la protection contre les rayons UV, les nanoparticules de TiO_2 dopées et de ZnO modifiées avec la silice sous forme de poudre ont amélioré la résistance à l'abrasion et l'effet barrière contre la diffusion de vapeur d'eau de la teinture acrylique. Pour la majorité de revêtements nanocomposites, l'ajout de nanoparticules de ZnO hydrophile sous forme prédispersée a entraîné une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, tandis que la résistance à l'abrasion de ces revêtements a été affectée négativement. L'ajout d'absorbeurs UV de taille nanométrique a diminué la T_g initiale de la teinture acrylique sans nanoparticules. Finalement, le vieillissement accéléré a induit une augmentation de T_g , de la dureté et du module d'Young (la rigidité) et via ceux-ci la force d'adhérence apparente et la résistance à l'abrasion des revêtements. Les valeurs de la T_g de revêtements nanocomposites vieillissent ont été plus basses que celle de la teinture acrylique.

4.2. Abstract

This study describes the effects of the addition of inorganic nanosized UV absorbers on physico-mechanical and thermal properties of an exterior commercial acrylic-based waterborne stain for wood. Electronic microscopy and water vapor (WV) permeability were used to characterize the free films of the acrylic stain and resulting nanocomposite coatings. An accelerated weathering method was used to evaluate aging behavior of the coatings on wood through the appearance, T_g , abrasion resistance, adhesion strength, hardness and Young's modulus changes. In addition to improving the protection against UV, the doped TiO_2 and silica-coated ZnO nanoparticles in powder form have improved the abrasion resistance and barrier effect against water vapor diffusion of the acrylic stain. For most of nanocomposite coatings, the addition of ZnO hydrophilic nanoparticles in predispersed form has resulted in a decrease in WV permeability, while the adhesion strength and abrasion resistance of those coatings were negatively affected. The addition of ZnO nanoparticles has decreased the T_g of the acrylic stain. Finally, the accelerated weathering has induced an increase in T_g , hardness, Young's modulus (stiffness) and thus an increase in apparent adhesion strength and abrasion resistance of the coatings. The T_g values of the aged nanocomposite coatings were lower than unmodified acrylic stain.

4.3. Introduction

The interest in waterborne coatings for exterior wood has gained importance due to environmental concerns. Hence, more complex formulations are developed to reduce the VOC content. Otherwise, maintaining forest products as competitive materials in the building industry demands waterborne coatings with high durability, helping in life extension of wood products. The wood coatings are not only decorative, while reducing the maintenance efforts, but also provide protection against UV radiations and moisture uptake. The two last points are the main cause of premature aging (de Meijer, 2001c; Custódio and Eusébio, 2006). In general, the waterborne coatings have a higher rate of liquid water and water vapor diffusion in comparison to solventborne alternatives (Podgorski and Roux, 1999; Ahola et al. 1999). Moreover, the performance of this kind of coating depends not

only on appearance preservation by UV resistance but also on mechanical resistance and adhesion retention by maintaining the coating integrity during service life. While a good adhesion of the coating is necessary to protect the wooden substrate, it also prevents the normal motions relative to the wood which a coating makes (expansion, contraction) during weathering. Podgorski and Roux (1999) have shown that the evolution of glass transition temperature (T_g) is related with the coatings durability. Enhancing the durability of an exterior coating is related to an increase in the coating flexibility due to a decrease in the glass transition temperature below the temperature of use (Podgorski et al. 1996).

The use of nanoparticles is a convenient way to enhance waterborne coatings durability as their aspect ratio is high; their efficiency is also high when compared to that of micrometric particles. Recent studies have shown that waterborne coatings containing nanosized inorganic UV absorbers are effective against the degradation due to ultraviolet (UV) light exposure (Lowry et al. 2008; Allen et al. 2004). Nano-TiO₂ and nano-ZnO are mostly used as UV blocking agents (Zhou et al. 2004; Miyazaki et al. 2006). Moreover, nano-ZnO was found to increase the thermal stability of polymers (Liufu et al. 2005). Dhoke et al. (2009) have shown that increasing the concentration of the ZnO nanoparticles in a silicone modified alkyd-based waterborne coating has enhanced the abrasion resistance. Other investigations have shown that nano-TiO₂ is more effective in reducing the wear rate in different polymers than micro-TiO₂ (Zhang et al. 2002).

In this work, the general objective of this study was to evaluate the impact of addition of ZnO and TiO₂ nanoparticles on the physico-mechanical and thermal properties of a commercial acrylic-based waterborne solid-color stain for exterior wood. In this purpose, several waterborne nanocomposites coatings for exterior wood formulated with ZnO and TiO₂ nanoparticles were evaluated through accelerated weathering. The aging behaviour was investigated by appearance changes (color and gloss), thickness loss, and glass transition temperature evolution. The mechanical properties of the coatings were studied through adhesion strength and abrasion resistance characterization before and after accelerated weathering. The water vapour permeability and thermal decomposition of the acrylic stain itself and of the as prepared nanocomposites was studied, on the un-aged coatings only.

4.4. Experimental

4.4.1. Wood and coating materials

Black spruce (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.) wood was flat-sawn in tangential sections and then boards were planed. The boards were conditioned in a climate controlled room at a temperature of 20°C and a relative humidity of 40% until they reached a constant mass. Prior to application of the stains, the wooden boards were previously disc-sanded on the flat grain. Papers of grit 80, 100, and finally 120 were used in sequence.

Eight coatings formulations based on a commercial exterior waterborne acrylic-based stain for wood (24% pigment volume concentration (PVC)) provided by Sico Inc. (Montreal, Canada – AkzoNobel group) were used in this study. Table 2.1 (Chapitre 2) provides a brief overview of the waterborne solid-color stain formulation (coating A) that was used as a control to compare with the performance of the nanocomposites coatings. From our subsequent X-ray analysis, we found these commercial formulations already contained nanoparticles of several kinds, unknown to the producer, and these were due probably to the large size distribution of the grinded micro inorganic pigments / additives added by the commercial formulator.

The ZnO nanoparticles used in this study were VP AdNano ZnO 20, hydrophilic version (approximate primary particle size of 20 nm and specific surface area of 20-25 m²g⁻¹) and AdNano Z5, silica-coated version (fully coated with a SiO₂ shell, primary particle size of 10-75 nm (Katusic et al. 2010), both obtained from Evonik-Degussa (Germany). The doped TiO₂ nanoparticles, specifically Hombitec RM 400 (approximate primary particle size of 10 nm and specific surface area of 110 m²g⁻¹) were obtained from Sachtleben Chemie (Germany). The nanocomposite coatings formulations prepared with nanoparticles in powder form are listed in Table 2.2 (Chapitre 2).

Several pre-dispersed systems of 20% w/w hydrophilic ZnO nanoparticles were used to prepare the nanocomposite coatings that are listed in Table 4.1. The preparation procedure was explained in details in a previous paper (Vlad Cristea et al. 2010). The nanoparticles were added to the formulation given in Table 3.1 (Chapitre 3).

Finally, seven coats of the formulated coatings were applied on boards with a Roller Coater machine (model KRF-60 from TruPro International) until the dry average thickness reached 70 ± 5 μm .

Table 4.1. Formulation of nanocomposites coatings prepared with water-based dispersions of hydrophilic ZnO.

Coatings formulation	Wt% nanoparticles in formulation	Wt% nano-ZnO in water-based dispersion	Dispersant
E	2	20	copolymer of acrylamide and acrylic acid ^a
F	5	20	copolymer of acrylamide and acrylic acid ^a
G	2	35	unknown ^b
H	2	20	copolymer of acrylic acid and sulfonated monomer ^c

^a 50% (wt.) aqueous solution of an anionic polyacrylamide, copolymer of acrylamide and Na salt of acrylic acid (85 mole % min) (AA/AM) MW 1500-3000;

^b water-based commercial dispersion of hydrophilic nano-ZnO, VP AdNano 20 (Evonik-Degussa, Germany);

^c 44% (wt.) aqueous solution of Acrylic Acid/2-propenoic acid, 2-methyl, methyl ester/benzenesulfonic acid, 4-[(2-methyl-2-propenyl)oxy]-, sodium salt/2-propene-1-sulfonic acid, 2-methyl-, sodium salt terpolymer (AA/SPME/NI) MW 15 277.

4.4.2. Accelerated weathering

Accelerated weathering tests were performed in a Xenon arc Weather-O-meter Ci-65 (Atlas Material Testing Technology, USA) following ASTM G155. The coatings applied on wood were cyclically exposed for 1000 hours to UV-A ($\lambda=340$ nm) radiation at 63°C (temperature on black panel) and relative humidity of 50% for 108 minutes and water spray for 12 minutes at the same radiation conditions. The irradiance intensity was

$0.35 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$. The duration of the exposure test was 1000 h while the panels were automatically rotated around the xenon lamp. The panels exposed consisted of 10 samples of each formulation of the nanocomposite coatings including a control of acrylic solid-color stain. Chromatic coordinates L^* , a^* , b^* were measured with a colorimeter (Byk-Gardner) according to ASTM 1347. Surface specular gloss of the coatings was measured at 60° angle of incidence through a portable micro-tri-glossmeter (Byk Gardner) according to ASTM D523. The thickness loss of the coatings after the weathering cycle was measured with a digital ultrasonic thickness gauge Positector 200 (DeFelsko Corp., NY) according to ASTM D6132.

4.4.3. Characterization of coatings

4.4.3.1. Microscopic observation

In order to study nanoparticles dispersion in the dry film, cross-sections of the un-aged coatings were studied with a Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-7600F (Jeol Ltd., Japan), equipped with energy-dispersive X-ray spectrometry EDS system. The interfacial region between the coating and wood substrate was investigated with a Scanning electron Microscope JEOL 840A (Jeol Ltd., Japan) equipped with a NORAN detector for energy-dispersive X-ray analysis (EDS). The observations were performed on un-aged and aged samples made up of coated wooden cubes of 1 cm^3 . Prior to SEM investigation the cross-sections were gold-palladium-coated in a vacuum sputterer.

4.4.3.2. Thermal characterization

A Mettler Toledo DSC 822e differential scanning calorimeter was used for the investigation of glass transition temperature of formulated nanocomposite coatings. The DSC program used was -40°C (initial temperature), a ramp of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ to 60°C (final temperature), under nitrogen flow. The un-aged samples were analyzed as free films of coatings. The aged samples were collected carefully by peeling and cutting off the wood

substrate using a scalpel. Appropriate amount of coatings samples (ca. 15 mg) were sealed in aluminum sample pans. The data were collected and analyzed with Mettler Star^e software version and the T_g was measured as inflection point of the DSC curve.

4.4.3.3. Water vapor film permeability

The water vapor permeability of un-aged nanocomposites and acrylic latex stain free films was determined through the dry cup method described in ASTM D1653-03. The mass transfer of the water vapor was monitored by the increasing mass of a cup filled with anhydrous calcium sulphate (indicating Drierite Desiccant) which was covered with a free film. The disc-shaped films were previously cut to have a fixed exposed surface in controlled atmosphere. The samples were conditioned in test chamber with 60% relative humidity and 25°C temperature. The determination of the water vapor permeability was done using Valen's approach (Valen, 1998).

The water vapor transmission (WVT), flux and subsequently the water vapor permeability δ_p were calculated with the following equations 10 - 11.

$$\text{Flux} = \frac{\text{WVT}}{A} = \frac{(m_2 - m_1)}{(t_2 - t_1)A} \quad (\text{kg/s m}^2) \quad (10)$$

$$\delta_p = \frac{\text{WVT } d}{(p_{vi} - p_{vu})} \quad (\text{kg/m Pa s}) \quad (11)$$

In equation (10), A is the surface of the sample (m^2), m_1 and m_2 the sample masses on specific points in time (kg), t_1 and t_2 the specific moments on which the masses are recorded (s). As for equation (11), d is the thickness of the coating (m) and p_{vi} , p_{vu} the vapor pressure of the water vapor inside and outside the sample, respectively. The permeability coefficients for coating films were calculated for different thicknesses and extrapolated to infinite thickness to obtain the true permeability coefficient, as described by

Nilsson and Hansen (1981). Measurements of thickness values were done with a micrometer according to ASTM D1005 – 95.

4.4.3.4. Nanoindentation test

Nanoindentation tests were performed using Nanoindenter XP (MTS system, Inc.) on the un-aged and aged coatings. The nanoindenter was operated using continuous stiffness method (CSM) with a Berkovich indenter. The CSM is accomplished by imposing a small, sinusoidally varying signal on top of a DC signal that drives the motion of the indenter. The system allows the measurement of contact stiffness along with load and displacement data dynamically, allowing hardness and Young's modulus to be calculated at every data point acquired during the indentation experiment. A maximum indentation depth of 3 μm and maximum load of 10 mN at a rate of 0.05 s^{-1} were chosen. Maximum load was maintained for a holding time of 60 s before unloading at 50% loading rate. The harmonic displacement for the CSM was 2 nm with a frequency of 45 Hz. Ten to 15 indents were made on each sample from which averages of modulus and hardness were calculated. The hardness (H) and Young's modulus (E) were calculated from the obtained load-displacement curves according to Oliver and Pharr (2004) methodology.

4.4.3.5. Adhesion test

The adhesion strength of the paints was evaluated for the un-aged and aged samples of wood coatings with the pull-off method according to ASTM D4541-02. Aluminum dollies (20 mm in diameter) were glued to the cured topcoat films with a two component epoxy adhesive, Araldite 2011 (Ciba-Geigy Corporation, Michigan, USA), which needed to cure for 24 h before testing. The dollies were pulled vertically away with a MTS Systems Corporation Alliance universal testing instrument, model RT/50, with a load cell of 10 kN mounted on the crosshead. The force was applied normal to the surface with a speed of 50 mm/min to the loading fixture. The experimental value for each sample was obtained from the average of 10 measurements.

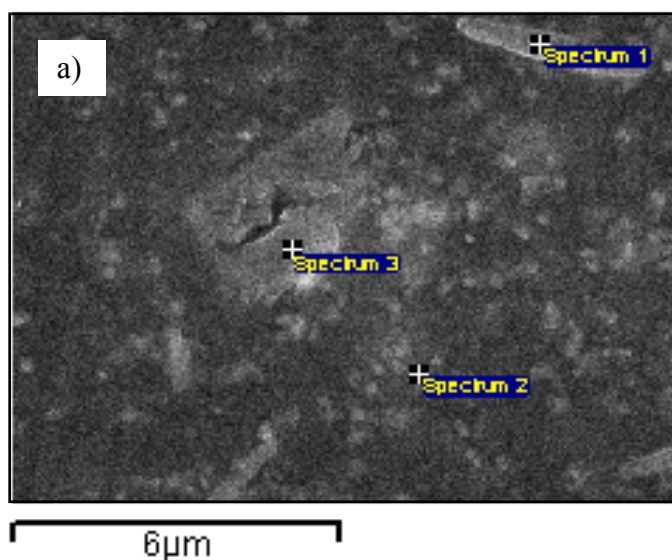
4.4.3.6. Abrasion resistance test

The un-aged and aged coatings were subjected to a Taber abrasion test according to ASTM D4060-07 which measures the coating wear by recording weight loss of the coating. A standard CS-10 abrader wheels and a 500 g loading on each wheel were employed. The coated wood samples were abraded cumulatively with 300 cycles while a flowing air stream was used to remove continuously the abraded particles from the coating surface.

4.5. Results and discussion

4.5.1. Nanoparticles dispersion in the dry film

SEM micrographs of unexposed coatings show the homogeneity of the coatings dry films without craters, defects or voids (Fig. 4.1a and 4.1b).



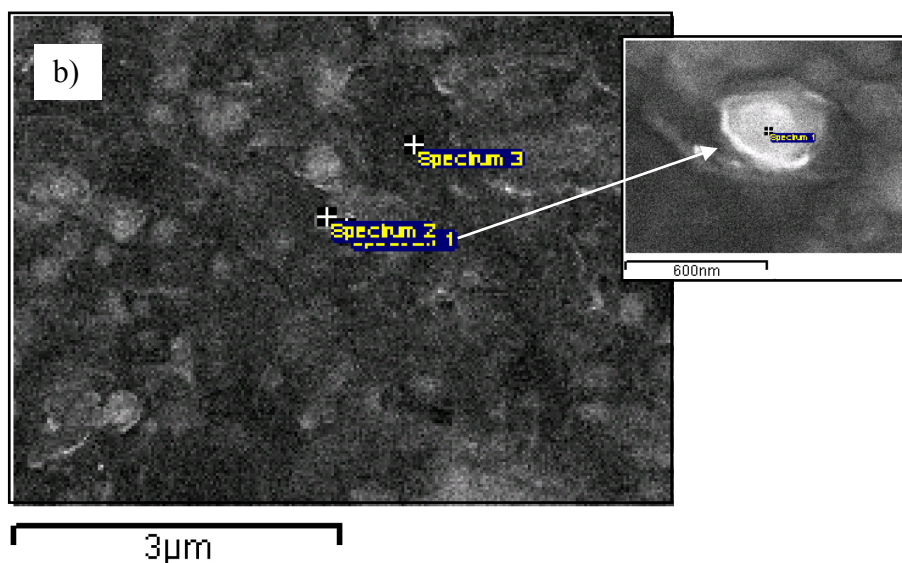


Figure 4.1. Cross-sections SEM micrographs of un-aged coatings with marked places of spectra acquisition through EDS technique (see Table 4.2); a) coating A (acrylic stain without nanoparticles); b) coating E (2% w/w predispersed hydrophilic nano-ZnO) with magnification of spectrum 1 region.

Micrographs of coating A (acrylic stain) show an homogeneous dispersion of the pigment and fillers in the acrylic matrix (Fig. 4.1a). In the Fig. 4.1b, the nanocomposite prepared with 2% w/w predispersed hydrophilic nano-ZnO (E coating) shows well-dispersed particles in dry films without agglomerates larger than 500 nm. The theoretical composition of ZnO nanoparticles in the dry film was calculated to be 3.91 % w/w. Data obtained for A and E coatings from elemental analysis are summarized in Table 4.2. Those demonstrate that the agglomerates contain not only the ZnO particles but also particles of TiO₂ pigment and filler. The Zn composition in the dry film found from elemental analysis is no higher than 5.86 % w/w. Therefore, it can be concluded that the water-based dispersion of hydrophilic nanoparticles with the copolymer of acrylamide and acrylic acid dispersant has helped to achieve a good dispersion of the ZnO nanoparticle in the acrylic matrix.

Table 4.2. Elemental analysis in % wt. of the A and E coatings.

Coating	Spec- trum*	%C	%O	%Mg	%Al	%Si	%Ca	%Ti	%Na	%Zn
A (Fig. 4.1a)	1	37.33	26.10	-	1.53	10.34	-	22.32	3.90	-
	2	49.27	-	-	-	-	-	50.73	-	-
	3	-	35.72	15.84	0.65	-	11.97	-	-	-
E (Fig. 4.1b)	1	29.33	30.98	-	-	1.97	-	31.86	-	5.86
	2	38.69	15.85	-	-	2.84	-	38.61	-	4.00
	3	41.46	16.21	-	-	-	-	42.34	-	-

* See the Figure 4.1 to observe where the spectra were taken

4.5.2. Glass transition temperature (T_g)

The T_g values of un-aged coatings are presented in Table 4.3 (some of the DSC curves are shown in the Annex 3). As expected, the acrylic-based stain film without nanoparticles has an initial T_g of 10 °C, which is between 5 and 15°C, common for exterior house paints. The addition of TiO₂ nanoparticles, such in the B coating, did not change significantly the T_g value of the acrylic stain. When the ZnO nanoparticles were added, the T_g values decreased more than 4°C. The change of the T_g was more pronounced where the silica-coated nano-ZnO was added. Rittigstein and al. (2006) have already reported a decrease of T_g with nanoparticles incorporation. This behavior was ascribed to free volume appearing at the polymer-particle interface due to the poor wetting and plasticization (Pluta et al. 2007). Likewise, in this study, the surface modification of ZnO nanoparticles and the free volume change are probably responsible for T_g decrease. The nanoparticles in powder form displays inefficient packing in the acrylic matrix due to the poor wetting of the ZnO nanoparticles, while those prepared with predispersed nanoparticles in aqueous systems display a more efficient packing and so a better wetting. At higher loading in hydrophilic ZnO nanoparticles addition (coating E), the T_g has increased due to the higher interactions between nanoparticles and the acrylic binder (Berriot et al. 2002; Ash et al. 2002).

Table 4.3. Glass transition temperature of un-aged and artificially aged coatings

Coating	T _g , °C	
	Un-aged	Artificially aged
A	10	24
B	9	20
C	2	22
D	3	20
E	4	19
F	5	22
G	3	20
H	2	22

4.5.3. Water vapor permeability

According to Maijer and Nienhuis (2009), the most ideally suited permeability of the coating is a low value, reducing the swelling of the wood substrate. One important function of coatings is to reduce the rate of uptake of water vapor into the wood, e.g. act as a barrier, but it also reduce the drying rate of wood by the same water vapor diffusion restriction mechanism. The optimum moisture permeability is largely dependent of the type of wood and the structure it is applied on.

The WV permeability effective values at steady state are shown in Fig. 4.2. Similar results in the same range were obtained by Goossens et al. (2004) for free coatings and Valen (1998) for coated wooden substrates. Hulden and Halsen (1985) have reported a coefficient of permeability for pigmented acrylic latex free film of $5.1 \cdot 10^{-14} \text{ kg Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$. The films of nanocomposites prepared with 1% nanopowder (B and C formulations) were found to be slightly less permeable to water vapor than the reference acrylics stain. When the loading in silica-coated nano-ZnO was increased, the film became more permeable to water vapor due to the nanoparticle aggregation which leads to a decrease of their aspect ratio and effective surface area.

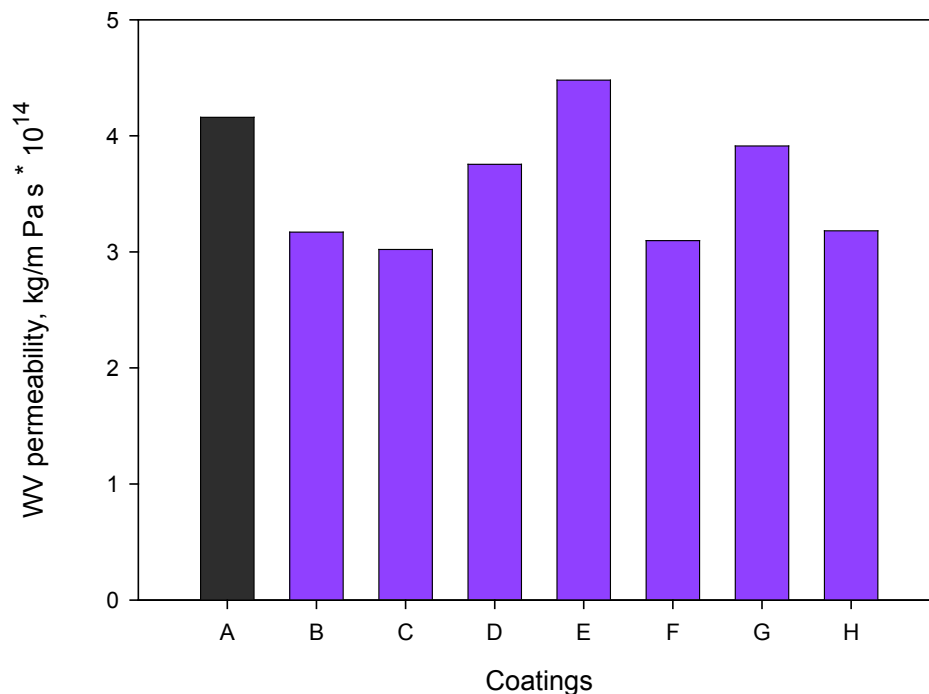


Figure 4.2. Water vapor permeability of un-aged coatings

As for the coatings prepared with pre-dispersed ZnO nanoparticles, the films of F and H formulations were found to be slightly less permeable than the control, while G and E coatings were found to be more permeable. The permeability of the nanocomposite can be affected by the existence of interfacial regions between the acrylic matrix and the inorganic particles (Choudalakis and Gotsis, 2009). Hulden and Hansen (1985) have shown that at lower humidity levels the permeability decreases proportionally to pigment volume concentration such as (1-PVC) until the critical pigment volume concentration (CPVC) is reached. Factors like incomplete dispersion, flocculation and poor binding between resin and nanoparticles or incompatibility of the dispersant with the resin may lead to a rise of the moisture transport compared to the acrylic stain without nanoparticles (van der Wel and Adan, 1999). The interfaces are perturbed either by the dispersant that is used for the modification of the nanoparticles or/and by the formation of voids between different phases. The barrier properties of the film were enhanced when the nanoparticles loading was increased, such as in coating F (5% of pre-dispersed ZnO in polyacrylamide). However, free films have shown a tendency towards greater water vapor uptake than the applied films (Hulden and Hansen, 1985).

4.5.4. Hardness and Young's modulus

An example of a load-displacement curve with a holding time of an un-aged and aged coating is presented in Figure 4.3. In general, the deformation behaviour of polymers is viscoelastic. The modulus and hardness derived from the slope of the upper portion of unloading curve or contact stiffness ($S=dP/dh$), are shown in Table 4.4. The time-dependent behavior of load-displacement curve led to an increased contact stiffness slope, which will eventually lead to overestimation of modulus. The hardness determined at small depth was much higher than at large depths (Figure 4.4a). This is may be due to the indentation size effect (Dasari, 2009). The values at 200 nm and the means were taken in account between 1000 and 2500 nm depths, were the hardness and elastic modulus data were nearly constant (Fig. 4.4a and 4.4b). The un-aged B (1% w/w nano-TiO₂) and D (2% w/w silica-coated nano-ZnO) coatings have exhibited highest hardness near to the surface. The mean value of hardness on the 1000-2500 nm intervals was higher for the B and C (1% w/w silica-coated nano-ZnO) coatings. Moreover, the addition of 1% w/w of silica-coated nano-ZnO such as in coating C, has increased the modulus of the acrylic stain.

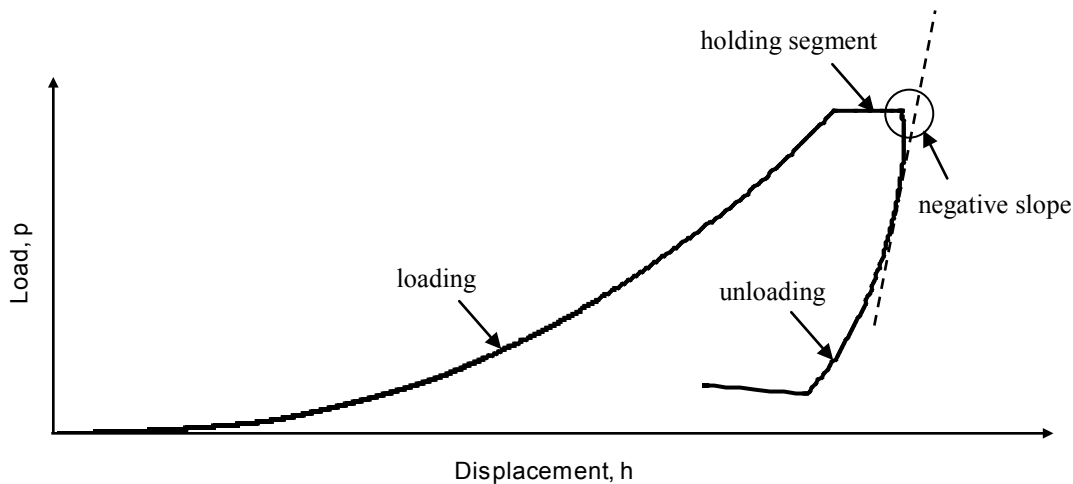


Figure 4.3. Nanoindentation load–displacement curve that shows a negative unloading slope (dashed line) at the very beginning of the unloading segment.

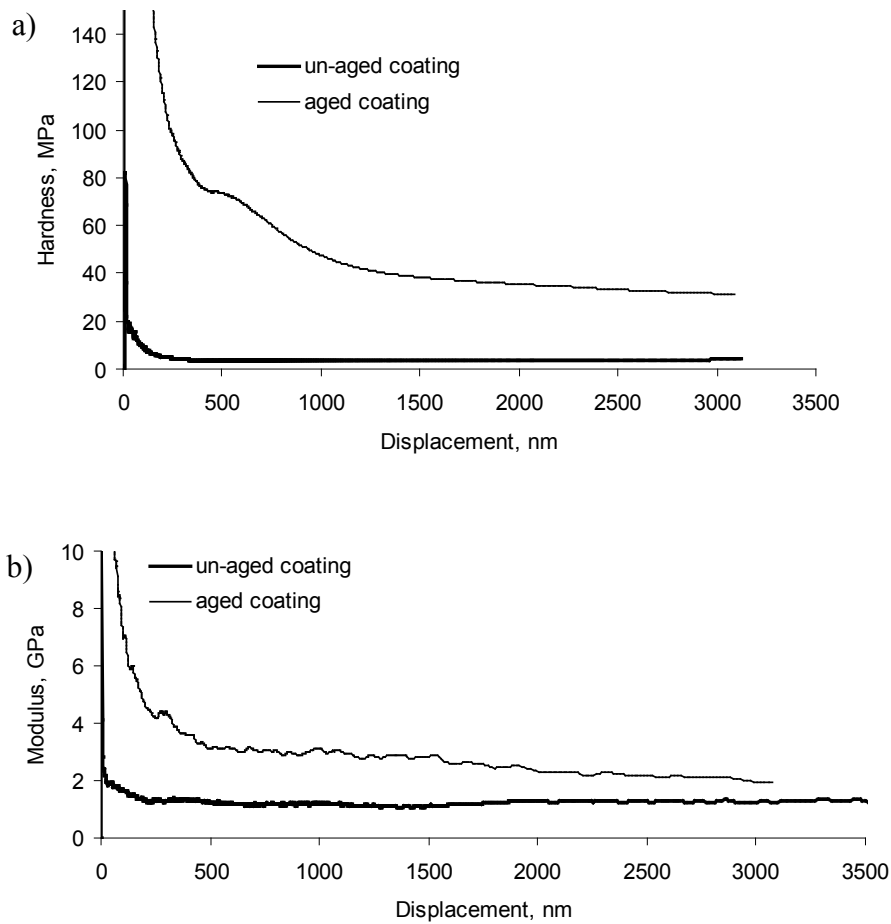


Figure 4.4. Examples of changes in mechanical properties due to artificial aging. a) Hardness of b) Young's modulus.

Table 4.4. Hardness and elastic modulus of aged and un-aged coatings at room temperature by nanoindentation

Coating C	H ₂₀₀ (MPa)		E ₂₀₀ (MPa)		H _{avg1000-2500} (MPa)		E _{avg1000-2500} (MPa)	
	Un-aged	Aged	Un-aged	Aged	Un-aged	Aged	Un-aged	Aged
A	6.7±2.1	68.0±7.6	1032.4±119.1	4837.8±495.9	4.3±0.6	34.0±5.7	1211.5±174.1	2570.4±521.6
B	7.9±1.8	73.2±18.2	1128.1±410.8	3901.8±619.4	5.1±1.4	37.0±5.0	1150.0±125.3	3096.0±211.0
C	7.0±1.1	86.8±15.5	1558.9±340.0	3913.9±481.5	5.3±1.1	36.2±4.1	1290±291.2	2542.2±153.3
D	7.5±2.2	79.2±20.0	1248.4±101.0	4455.6±680.9	4.0±0.3	38.0±3.3	1023.4±60.5	3185.7±214.5
E	6.2±1.0	62.8±1.1	1118.5±166.2	3571.6±505.5	4.0±1.5	37.0±8.2	1140±170.8	2774.4±200.6

4.5.5. Adhesion strength

In wood composites, it is possible often to make the difference between adhesive and cohesive failure: if the interfacial surface following destructive testing is smooth, we have adhesive failure whereas if there is a lot of failed fiber at the interface we have cohesive failure, which is the best case. The adhesion strength of the un-aged and aged coatings is shown in the Fig. 4.5. Before weathering, the adhesion strength tests revealed almost same adhesion of the B and C coatings systems on the wood than acrylic stain without nanoparticles. In contrast, when the charge in nanoparticles was increased, the D, E, F, G, H coatings have shown smaller values of adhesion strength than the control. A reason for this behavior might be the differences in the penetration depth of the stains into the wood that play an important role in obtaining a good adhesion by mechanical anchoring (Meijer and Militz, 2000). Also the presence of the dispersants involved in predispersion step of nanoparticles may decrease the good surface wetting of the wood and the capillary penetration. One problem with adhesion test is that is not a direct measurement of adhesion: like all peel tests there is a contribution of the strength of the backing to the value and if the added nanoparticles or other processes modify this strength, it may distort the results.

The types of damage that have occurred during the pull-off tests were either breakdown within the wood or between the film and the wood substrate. For the A, B and C coatings the tests have shown the breakdown to be within the wood, as cohesive failure, since the observation of the back of the dolly has revealed a high amount of wood fibers beneath film detached. Thus, this correlates with the higher adhesion strength values found for those coatings. For the E, F, G, H coatings the delamination occurred at the interface between the wood and the film, more like adhesive rather than adhesive failure. The small quantities of wood fragments attached to the film correlates with the smaller values of the adhesion strength found.

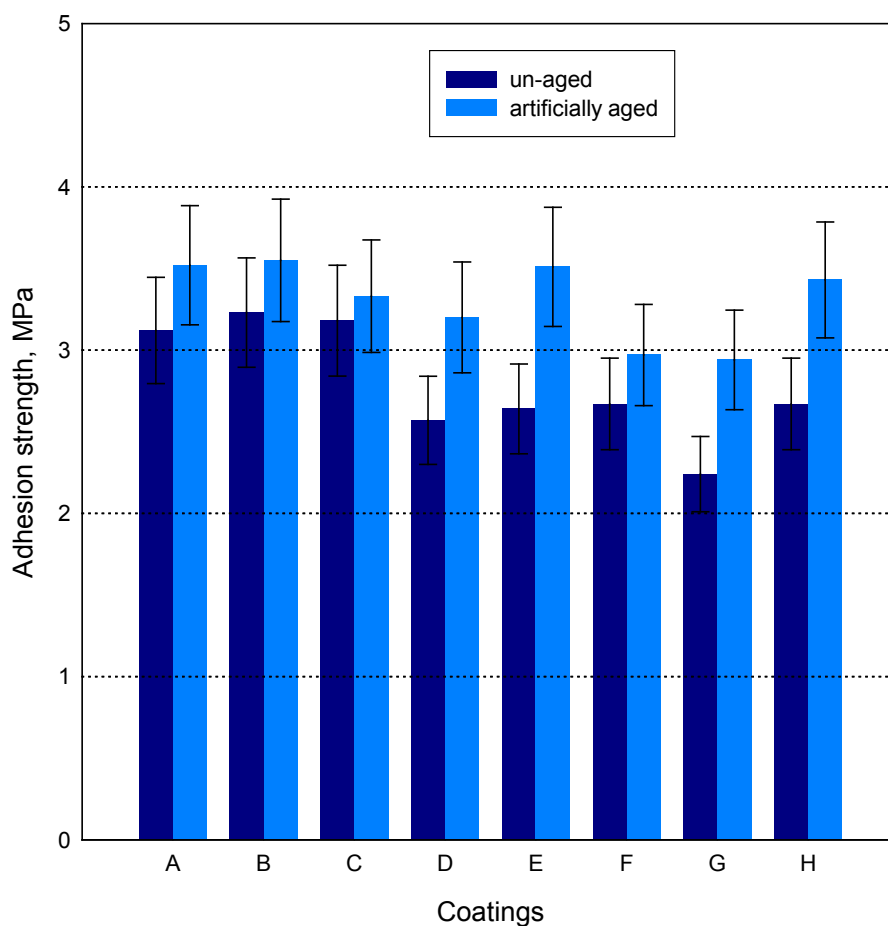


Figure 4.5. Adhesion strength with error bars through pull off tests of un-aged and artificially aged coatings

4.5.6. Abrasion resistance

In general, abrasive wear varies directly with the hardness of the materials in contact, the geometry of the abrasive particle, the load and the sliding distance (Dasari, 2009). The weight losses values of the un-aged coatings after 300 cycles through the Taber abrasion test were between 50 and 62 mg (Fig. 4.6).

With the addition of 1% coated TiO₂ nanoparticles (coating B) and 2% silica-coated ZnO nanoparticles (coating D) in powder form the abrasion resistance has increased do to

the fact that the weight loss has been reduced. This behavior may be attributed to the strong interfacial surface interaction between nanoparticles and the acrylic matrix (Dasari, 2009) and to the small size and nanoagregates of the nanoparticles (Li et al, 2001). The G coating presents almost the same abrasion resistance as acrylic stain (coating A). The rest of the nanocomposite coatings display slightly higher values of weight loss in comparison with the acrylic stain. Consequently, the addition of predispersed ZnO nanoparticles has not improved the abrasion resistance of the un-aged acrylic stain mostly because of the involved dispersants.

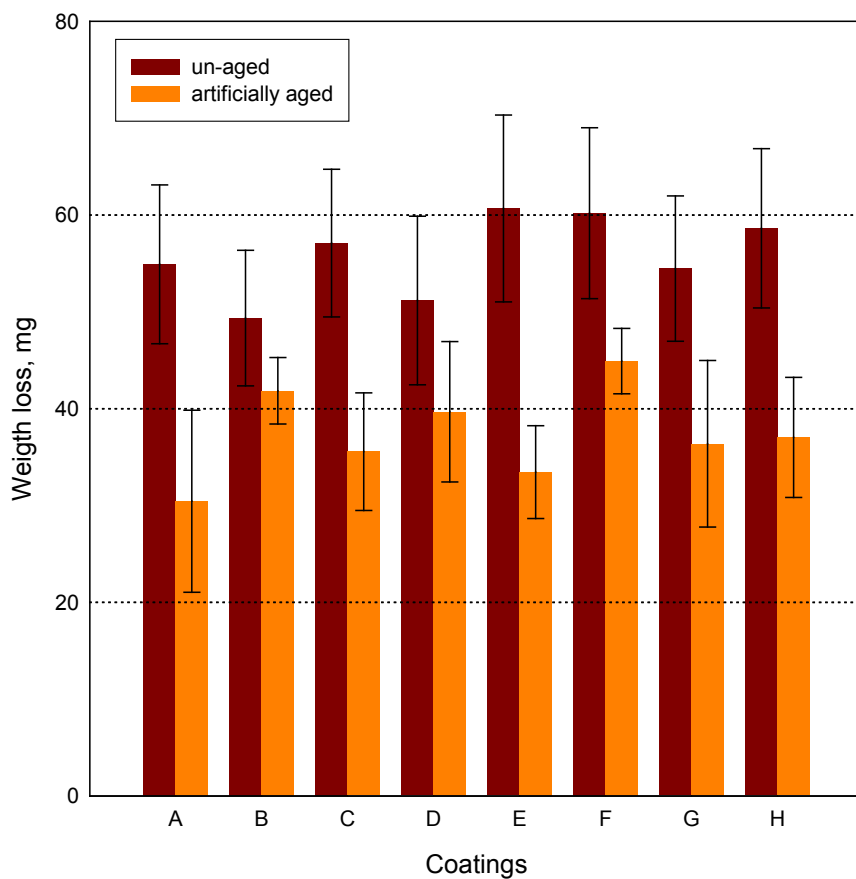


Figure 4.6. Abrasion resistance with standard deviation bars through Taber test of un-aged and artificially aged coatings.

4.5.7. Effect of artificial aging

4.5.7.1. Microscopic observation of the interfacial region between the coating and wood substrate

The interfacial region between coating and wood substrate was observed in order to establish the degradation mode of the coating after the artificial aging. The cross-section micrographs of the un-aged and aged wood samples coated with stains are shown in the Fig. 4.7 and 4.8. The stains penetrate a very small distance into the wood and leave a film on the surface. The micrographs of un-aged coatings show that the interface region is free of any defects or voids. After the artificial aging, the micrographs of aged samples show that the films are free of any delamination, blistering or cracking and the interfacial region remains free of any voids or defects. Consequently, the main degradation of the tested stains was a slow erosion of the surface coatings.

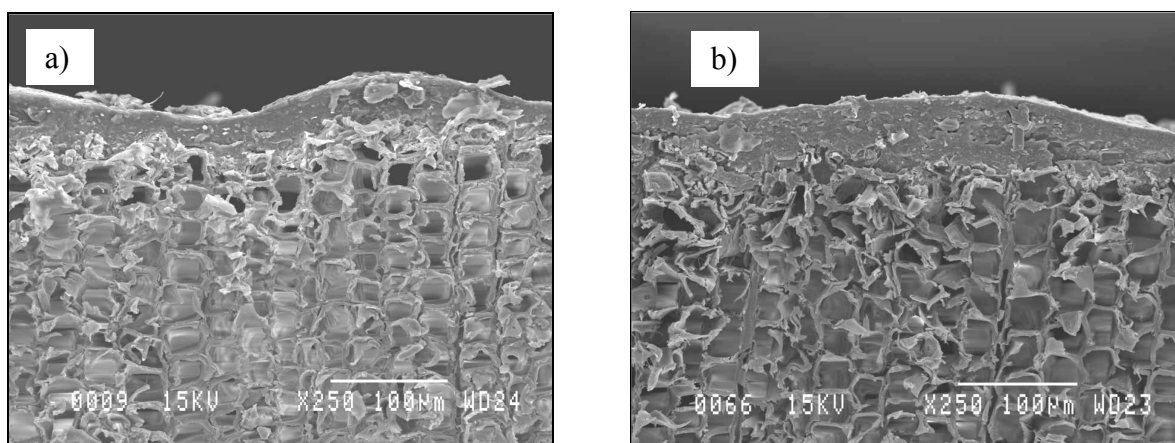


Figure 4.7. SEM micrographs (250X magnification) of coating A (acrylic stain without nanoparticles): a) un-aged and b) artificially aged sample.

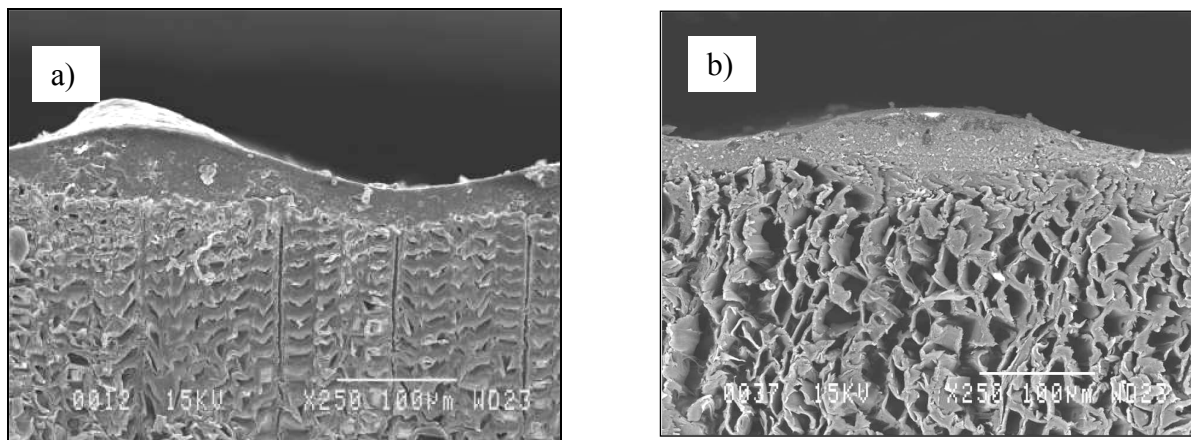


Figure 4.8. SEM micrographs (250X magnification) of coating D (2% w/w silica-coated nano-ZnO): a) un-aged and b) artificially aged sample.

4.5.7.2 Physico-optical properties of aged coatings

The consequence of artificial weathering on coatings degradation can be seen mainly on appearance (color and gloss), thickness loss (erosion) and T_g evolution. Physico-optical characterization of artificially aged coatings is shown in Table 4.5. The tendency of gloss retention is to decrease while increasing the loading in ZnO nanoparticles in powder form. Also with increasing the nanoparticles loading in powder or predispersed form, the coatings are efficiently protected against UV while the erosion process slowed down and thickness loss diminished. The ΔL^* values have shown that all the nanocomposites present less darkening effect than the acrylic stain without nanoparticles. Meanwhile, the Δa^* values have shown smaller changes for the nanocomposites prepared with predispersed systems of hydrophilic ZnO nanoparticles. As for Δb^* values, the smaller values were obtained for the nanocomposite prepared with the nanoparticles in powder form. Finally, the nanocomposites B (1% w/w nano-TiO₂) and C (2% w/w silica-coated nano-ZnO) prepared with nanoparticles in powder form have shown the smaller overall color changes, where ΔE^* was 1.0 and 1.1, respectively.

Table 4.5. Physico-optical characterization of artificially aged coatings

Coatings	Color changes				Gloss retention 60°, %	Thickness loss, %
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE		
A	-1.3	0	-0.8	1.5	92.4	5.5
B	-0.8	0.3	-0.5	1.0	63.2	3.3
C	-1.1	0.5	-0.3	1.2	75.8	3.4
D	-0.9	0.5	-0.3	1.1	63.1	2.2
E	-0.7	0.1	-1.5	1.7	107.9	2.7
F	-1.1	0.1	-1.0	1.5	55.8	0.9
G	-1.0	0.0	-1.1	1.5	88.9	1.1
H	-1.1	0.1	-0.9	1.4	99.6	1.3

Glass transition temperatures of un-aged and artificially aged coatings are shown in Table 4.3. According to Podgorski et al. (1996) the lower the T_g value the higher the durability since the coatings remains flexible and can better follow the dimensional variations of wood. Several studies show that the consequence of artificial UV exposure of the coatings is a cross-linking that creates a loss of mobility of the whole system (Bauer et al. 1988; Feller and Curran, 1981). Therefore, T_g value increases significantly during weathering (Podgorski et al. 1996; Schmidt, 1988). An increase of T_g was observed for all the aged coatings. The obtained values were between 21°C and 24°C. Consequently, no cracking on the coatings surface was observed after the weathering cycle. However, the T_g values of the aged nanocomposite coatings were lower than that of the aged acrylic stain without nanoparticles.

4.5.7.3. Mechanical properties of aged coatings

The nanoindentation tests have revealed significant increases in both modulus and of the artificially aged samples. Increases in elastic modulus and hardness of polymers are known to occur in polymers subjected to accelerated or natural weathering (Gu et al. 2004; Wypych, 1995). The photodegradation of coatings that involves reactions such as

oxidation, chain scission and crosslinking may cause the mechanical changes of the film. Do to the degradation of the organic matrix, the inorganic particles can emerge on coatings surface and induce a higher pigment and filler concentration at the near-surface region. The increase of hydroxyl groups at the surface of aged coatings (Vlad et al. 2010) may result in hydrogen bonding, thus increasing the Young's modulus (Skaja et al. 2006). Moreover, during the artificial aging moisture can penetrate in the coatings and induce plasticization.

Increased heterogeneity of the aged coatings could be a reason for a large standard deviations observed in some data of modulus and hardness. No significant differences between the hardness means of aged coatings on 1000-2500 nm intervals were observed. Amongst the aged coatings, B and D have shown slightly higher modulus. The aged coating A without nanoparticles has shown the highest value of modulus at 200 nm depth and thus increased stiffness near to surface.

All the aged coatings have shown higher values of adhesion strength than those found before weathering. After artificial aging, only the coatings B, E and H have shown the same values of adhesion strength than the control (A coating). This behaviour may be related with stronger mechanical interlocking of the coating on wood surface and higher coating stiffness due to increased T_g and additional crosslinking of the coatings during photodegradation in accelerated weathering. When the T_g increased the tendency of the adhesion strength is to increase (Fig. 4.9).

Generally, the tendency of the adhesion strength of aged coatings is to diminish with the increase loading of ZnO nanoparticles. The F and G coatings show mean values of adhesion strength slightly lower than 3 MPa, while the others show the mean values between 3.2 and 3.5 MPa. The coatings A, B, C, E have shown the smaller changes of adhesion strength after the accelerated weathering. This may be related with the fact that the low loading in nanoparticles has not affected the penetration depth of the acrylic stain and consequently the wettability of the wood surface promotes a good adhesion.

One would expect lower values of adhesion following artificial weathering: since we have the reverse, it is possible there is cross-linking of the coating during this test as UV light is used, resulting in a higher modulus for the coating, confirmed by higher T_g values,

and in an increase of apparent adhesion values. Similar results following UV cured nanocomposites coatings for wood were obtained in other work (Sow al. 2010).

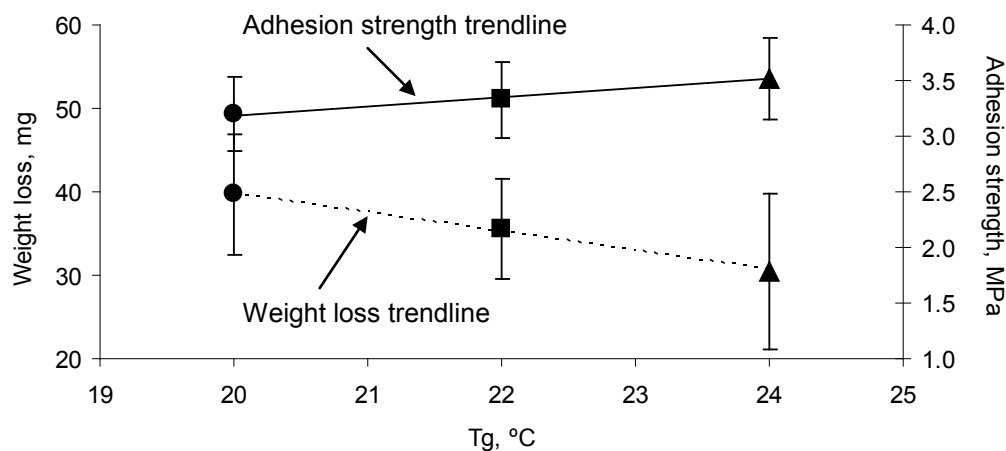


Figure 4.9. The effect of T_g on the abrasion resistance (weight loss) and adhesion strength of the artificially aged coatings A (0%) (▲), C (1% silica-coated ZnO nanoparticles) (■) and D (2% silica-coated ZnO nanoparticles) (●).

Overall, the aged coatings have shown smaller values of weight loss in Taber test (thus higher abrasion resistance) than those obtained for un-aged coatings (Figure 4.6). The weight losses values were between 30 and 45 mg. The explanation of increased abrasion resistance is due to increased T_g (and thus stiffness) of aged samples (Fig. 4.9). Consequently the coating becomes harder and less flexible. All the aged nanocomposites coatings have shown higher weight losses values than the acrylic stain. This is due to the T_g and modulus values of the acrylic stain, which are the highest amongst the aged coatings. Also, the high erosion (thickness loss) for the acrylic stain amongst the coatings may induce a higher pigment concentration at the surface. Generally, the tendency of the abrasion resistance of aged coatings is to diminish with the increase loading of ZnO nanoparticles.

4.6. Conclusions

The exterior nanocomposite coatings for wood were formulated with nano-sized UV absorbers to improve the durability and wood protection through UV shielding. This work revealed the impact of the TiO₂ and ZnO nanoparticles on the initial physico-thermal and mechanical properties of a commercial exterior coating for wood and also after an accelerated weathering. It was difficult to interpret some changes in properties due to the complexity of the commercial acrylic stain formulation that contain linseed oil emulsion beside other inorganic fillers. The addition of nanosized UV absorbers has induced lower T_g in the un-aged samples than the acrylic stain. The accelerated weathering has induced photochemical degradation and cross-linking reactions at the surface coatings. However, in the nanocomposite coatings the aging process was slowed down, but not completely suppressed because of low attractive interfacial interaction of the nanoparticles with the acrylic matrix. The hardness, adhesion strength, the abrasion resistance and the barrier effect for water vapor diffusion were slightly improved with the addition of the ZnO nanoparticles and TiO₂ nanoparticles in powder form. Besides an efficient protection against UV demonstrated through appearance and thickness changes, the aged coatings B, C and D have shown higher hardness simultaneously with lower modulus at 200 nm depth than the acrylic stain without nanoparticles.

Unfortunately, the dispersants used to disperse the hydrophilic ZnO nanoparticles have affected the initial adhesion strength of the acrylic stain. After weathering the increase of adhesion strength and abrasion resistance of all the coatings was attributed to increased stiffness and hardness. Increasing the loading of ZnO nanoparticles at 5% such in the coating F has resulted in a decrease in water vapor permeability with simultaneous low abrasion resistance and poor adhesion strength. In conclusion, the enhancement of physico-thermal and mechanical properties is strongly connected with the interfacial interactions with the binder and dispersion degree of the nanoparticles in nanocomposite coatings.

Chapitre 5. Techniques de nanocaractérisation pour l'investigation de la durabilité des revêtements pour le bois

5.1. Résumé

Les techniques de caractérisation comme la nanoindentation et la microscopie à force atomique ont été utilisées pour investiguer la durabilité de revêtements extérieurs à base d'eau améliorés avec des absorbeurs des UV inorganiques de taille nanométrique. Des revêtements nanocomposites pour le bois extérieur ont été formulés avec différents types de nanoparticules et leur performance a été évaluée suite à un vieillissement artificiel. La nanoindentation avec le module de mesure de la rigidité en mode continu a été employée afin de démontrer les changements de la dureté et du module d'Young des revêtements après le vieillissement accéléré. Le mécanisme de dégradation de la surface des revêtements a été analysé par la microscopie à force atomique qui a fourni des informations importantes sur les changements morphologiques et microstructurels suite au vieillissement artificiel. De plus, les changements de la température de la transition vitreuse et de l'apparence ont été évalués. Les résultats obtenus ont démontré que la nanoindentation de concert avec la microscopie à force atomique peuvent être utilisés de façon satisfaisante pour l'investigation de la durabilité et de la prédiction de la durée de vie de revêtements nanocomposites pour le bois.

5.2. Abstract

Nanocharacterization techniques such as nanoindentation and atomic force microscopy were used to investigate the exterior durability of waterborne coatings improved with inorganic nanosized UV-absorbers. Nanocomposite coatings for exterior

uses of wood were formulated with different type of nanoparticles and their performance was evaluated through artificial aging. The nanoindentation in continuous stiffness mode was used to demonstrate the changes of hardness and Young's modulus of the coatings after accelerated weathering. The degradation mechanism of the surface coatings was investigated with atomic force microscopy that has provided valuable information on the morphological and microstructural changes of the surface coatings with the artificial aging. Additionally, the glass transition temperature and optical appearance changes have been reported. The results obtained have shown that the nanoindentation technique in conjunction with atomic force microscopy can be satisfactorily used for durability investigation and service life prediction of nanocomposite coatings for wood.

5.3. Introduction

Waterborne coatings for exterior wood have received a lot of interest in the last 15 years. Nevertheless, increasing the durability of waterborne coating is a key requirement for a long service life for exterior uses of wood. In order to enhance the durability of the wood coating, a better understanding is needed on the surface characteristics of the coating films during the UV exposition to detect the early stages of physical degradation that occur at a submicrometer length scale. Under weathering exposure, ultra-violet (UV) radiation, H₂O and O₂ are critical factors for coating degradation (Feller et al. 1981; Pappas, 1989; Bauer et al. 1992b; Bauer et al. 1993). Photo-initiated oxidation produces peroxides, ketones and aldehydes, and further photo-oxidation of peroxides and ketones yields peracids, which continue the oxidative degradation as oxidants (Wicks et al. 1994). Photooxidative aging induces chemical changes in the polymer matrix as well as modifications of the aspect of the coatings surface. The conventional methods to characterise the evolution of the surface properties are color, roughness or brightness in example.

One technique that can provide high-resolution, three-dimensional imaging of coating surfaces is atomic force microscopy (AFM) (Binnig et al. 1986). The atomic force microscope (AFM) creates a surface image by scanning a flexible cantilever mounted tip over the sample. This mode can produce a topographic image (height) by maintaining

constant tapping amplitude, while a second image can be recorded based on the changes in the phase angle of the probe oscillation. Phase imaging can often reveal heterogeneity in polymer surfaces by differences in energy dissipation during tip-sample contact, which can be due to different properties such as elasticity, damping and hydrophilic/hydrophobic variations (Raghavan et al. 2000). The tapping mode AFM was used to image the surfaces of coatings, latex, and paint films (Butt et al. 1994, Butt et Kuroopka, 1995; Gilicinski et Hegedus, 1997; Gu et al. 2004). AFM requires no specific sample preparation procedure and provides information about the sample surface in a relatively nondestructive way.

Many protective attributes of a coating can be related to its mechanical integrity. The erosion process initiated by chemical changes during degradation can induce macroscopic failure such as cracks or adhesion failure. Thus, it has become increasingly important for both manufacturers and end users to obtain more detailed information on coating mechanical properties, which influences their resistance to weathering. For these reasons, the nanoindentation technique (Gouldstone et al. 2007), which was originally developed to characterize inorganic homogeneous materials, is widely used to characterize the mechanical properties of many coatings (Gaillard et al. 2009) and nanocomposite materials (Shen et al. 2004; VanLandingham et al. 2001; Dasari et al. 2009). Recently, Skaja et al. (2006) have studied mechanical property changes of polyester-urethane coatings due to degradation during accelerated weathering. The continuous stiffness measurement (CSM) (Li and Bhushan, 2002) was developed for nonuniform materials, such as graded materials and multilayers where the microstructure and mechanical properties change with indentation depth. Therefore, CSM is very helpful for measuring the properties of polymeric materials. The CSM is accomplished by imposing a small, sinusoidally varying signal on top of a DC signal that drives the motion of the indenter. By analyzing the response of the system by means of a frequency specific amplifier data are obtained. This allows the measurement of contact stiffness at any point along the loading curve and not just at the point of unloading as in the conventional measurement.

In this study, the durability of several waterborne acrylic-based coatings that contain ZnO, TiO₂ and SiO₂ nanoparticles were investigated through artificial aging. The durability of exterior wood clear coatings containing nanosized inorganic UV absorbers

such as ZnO and TiO₂ nanoparticles was already reported (Allen et al. 2004; Lowry et al. 2008; Dhoke et al. 2009). The nanoparticle additives help create a harder, more durable film that is resistant to UV, water, mildew, fungal growth, stains and grease. Nanoscale silica particles have found use in scratch-resistant coatings for flooring, and are also expected to find use in UV-resistant coatings (Amerio et al. 2008; Sow et al. 2010). Nevertheless, for architectural coatings an enhanced UV protection simultaneous with improved mechanical properties is desired. Based on coating degradation theory, an accelerated weathering test in a Weather-Ometer was chosen to test the weathering durability of those coatings. The surface photodegradation with increasing roughness of the coatings was imaged by AFM. Additionally, surface appearance change (color and gloss) were reported. The changes in mechanical properties induced by weathering (hardness and elastic modulus) were investigated with the nanoindentation technique.

5.4. Experimental

5.4.1. Wood and coating materials

Black spruce (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.) wood was flat-sawn in tangential sections and then the planed boards were conditioned in a climate controlled room at a temperature of 20°C and a relative humidity of 40% until they reached a constant mass. Prior to application of the stains, the wooden boards were sanded on the flat grain.

Eight coatings formulations based on a commercial exterior waterborne acrylic-based stain for wood (24% pigment volume concentration (PVC)) provided by AkzoNobel-Sico division Inc. (Montreal, Canada) were used in this study. Table 5.1 provides a brief overview of the waterborne solid-color stain formulation (coating A) that was used as a control to compare with the performance of the coatings with nanoparticles. The types of ZnO nanoparticle used in this study were VP AdNano ZnO 20, 20 nm, 20-25 m²/g, hydrophilic version and VP AdNano Z5, 10-75 nm, 10-60 m²/g, silica-coated version, both obtained from Evonik-Degussa, Germany. The SiO₂ nanoparticles Aerosil RM 7200, 12 nm, 150 m²/g were also obtained from Evonik-Degussa, Germany. Surface silica

nanoparticles are being modified by methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO) groups. The doped rutile TiO₂ nanoparticles, Hombitec RM400, 10 nm, 110 m²/g, were obtained from Sachtleben Chemie, Germany. Ultra-fine titanium dioxide is being modified for UV absorption without photocatalytic activity by doping with inorganic coating (Al₂O₃, SiO₂) and an organic treatment.

Table 5.1. Formulation of the acrylic-based waterborne solid-color stain.

Additive	% Wt.
100% acrylic copolymer, emulsion resin	36.9
Nonionic alkylaryl polyether alcohol, pigment wetting agent	0.1
TiO ₂ rutile, pigment	16.3
Linseed oil emulsion	5.9
Defoamer	0.4
Hydrous calcium magnesium silicate	8.3
Ethylene glycol, co-solvent	2.0
Nonionic urethanes, rheology modifier	2.0
Clay, rheology modifier	0.8
Ester-alcohol, coalescent agent	1.2
Water	17.1
Others	9.0

5.4.2. Coatings preparation and characterization

Three different dispersants, which are listed in Table 5.2, were used for preparation of water-based predispersed systems of 20% wt. hydrophilic ZnO nanoparticles. Then, the predispersed systems were used to prepare the nanocomposite coatings C, D and E (Table 5.3). Prior to incorporation in the acrylic stain the water-based dispersions were sonicated at 40% amplitude using an ultrasonic processor CPX 750 with Temperature Controller (Cole-Parmer Instruments, IL).

Table 5.2. Characterization of water-based dispersions containing 20% wt. hydrophilic ZnO nanoparticles

Water-based dispersion	Dispersant	Z-average	PI
1	copolymer of acrylamide and acrylic acid (AA/AM) (MW=1500-3000)	110.3	0.5
2	poly (acrylic acid-co-hypophosphite) sodium salt (PAA-HP)Na	82.9	0.5
3	poly (acrylic acid) sodium salt (PAA Na) MW=2100	91.3	0.5

The characterization of the water-based dispersions was done through dynamic light scattering with a Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK). The values of z-average and polydispersity index (PI) are listed also in Table 5.2. The incorporation of the dispersions was done with a high speed mixer (Ragogna Custom Machinery Ltd., Canada) at 2000 rpm operating at the same mixing condition as the mixer used in the industry.

Four nanocomposite coatings (B, F, G and H) were prepared with of silica-coated ZnO, doped TiO₂ and silane modified SiO₂ nanoparticles as received, in powder form (Table 5.3). The incorporation of the nanoparticles in powder form in the acrylic stain was achieved with an horizontal bead mill Dyno-Mill Type Multilab (CB Mills, IL, USA).

Cross-sections of the free films of the nanocomposite coatings were studied in a JEOL JEM-2100F field emission transmission electron microscope (Jeol Ltd., Japan) equipped with an EDS system.

Table 5.3. Coatings formulation

Coatings	Nanoparticles charge (w/w)
A	–
B	1% ZnO ^a
C	2% ZnO ^b
D	2% ZnO ^c
E	2% ZnO ^d
F	1%TiO ₂ ^e
G	1%TiO ₂ ^e +1%SiO ₂ ^f
H	1% ZnO ^a +1%SiO ₂ ^f

^a silica-coated AdNano Z5 (Evonik-Degussa, Germany).

^b hydrophilic, AdNano ZnO 20 (Evonik-Degussa, Germany) in water-based dispersion 1

^c hydrophilic, AdNano ZnO 20 (Evonik-Degussa, Germany) in water-based dispersion 2

^d hydrophilic, AdNano ZnO 20 (Evonik-Degussa, Germany) in water-based dispersion 3

^e doped nano-TiO₂ rutile, 10 nm, 110 m²/g, Hombitec RM 400 (Sachtleben Chemie, Germany)

^f surface modified nano-SiO₂, 12 nm, 150 m²/g, Aerosil RM (Evonik-Degussa, Germany).

5.4.3. Accelerated weathering

The formulated coatings were applied on boards with a Roller Coater machine (model KRF-60 from TruPro International Ltd, Taiwan) in consecutive layers until the dry average thickness reached 70±5 µm. Each layer was allowed to completely dry in air at room temperature. Accelerated weathering tests were performed in a Xenon arc Weather-Ometer 3000 Ci+ (Atlas Material Testing Technology, USA) following ASTM G155. The radiation source was a Xenon arc lamp of 6000 W equipped with borosilicate filters. The coatings applied on wood were cyclically exposed to UVA (λ=340 nm) radiation at 63°C (temperature on black panel) and relative humidity of 50% for 108 minutes and water spray for 12 minutes at the same radiation conditions. The irradiance intensity was

$0.35 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$. 10 samples of each formulation of the nanocomposite coatings including a control of acrylic solid-color stain were exposed for 400 h.

Chromatic coordinates L^* , a^* , b^* were measured according to ASTM 1347 with a colorimeter (Byk-Gardner) equipped with a type D65 light source. Surface specular gloss of the coatings was measured at 60° angle of incidence through a portable micro-tri-glossmeter (Byk Gardner) according to ASTM D 523. Glass transition temperatures of the un-aged and aged coatings were measured with a Mettler Toledo DSC 822e differential scanning calorimeter. The DSC program used was -40°C (initial temperature), a ramp of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ to 60°C (final temperature), under nitrogen flow. T_g was taken as the midpoint of the inflection observed on the DSC curve.

5.4.4. Atomic Force Microscopy images

Tapping mode AFM was used to characterize the acrylic coatings before and after exposure to accelerated weathering. Samples of free acrylic films were deposited on a glass substrate by a spin coater and allowed to dry in air at ambient temperature. Prior to weathering the samples of coatings supported by glass were glued on the AFM support. Atomic force microscopy measurements were done under the ambient air conditions using the NanoScope IIIa (Digital Instruments, USA) in tapping mode. The sensitivity of the tip deviation and the scanner resolution was smaller than 0.1 nm. The resolution was set to 512 lines by 512 pixels for all scans on areas. AFM scans of coatings were performed in the center regions of the areas exposed. To monitor the same region of the specimen, reference marks were scribed into the coating to be located with the AFM's integrated optical microscope and centered in the crosshairs of the video display. Three topographic and phase images were obtained within marked region for each sample for scan areas of $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ and $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Surface roughness was evaluated for $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ scan areas, using the classical mean surface roughness parameters R_a and R_q (RMS) which were calculated with Nanoscope 5.30r3sr3 software:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i - Z_{ave}| \quad (12)$$

$$R_q = RMS = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}{n}} \quad (13)$$

where in the equation (12), R_a is the mean roughness, the arithmetic average of the absolute values of the surface height deviations, in equation (13) R_q is the root mean square of the height and in both equations Z_i is the current Z value, Z_{ave} is the average of the Z values within the given area and n is the number of points within the given area.

5.4.5. Nanoindentation measurements

Nanoindentation tests were performed using Nanoindenter XP (MTS system, Inc.) on the un-aged and aged wood coatings. Their thickness was between 60 and 70 μm . The nanoindenter was operated using continuous stiffness method (CSM) with a Berkovich indenter whose function area was calibrated with a fused silica standard. Pre-positioning of the indenter tip was achieved using an incident light microscope. A maximum indentation depth of 3 μm was chosen. The maximum load applied during loading and unloading was varied depending upon the hardness of the sample but was not higher than 10 mN. The load was applied at a constant rate of 0.05 s^{-1} . The maximum load was maintained for a holding time of 60 s before unloading at 50% loading rate. The harmonic displacement for the CSM was 2 nm with a frequency of 45 Hz. Ten to 15 indents were made on each sample from which averages of modulus and hardness were calculated. The instrument automatically plots a curve showing the penetration depth of the indenter into the coating (displacement) versus load (force) applied during loading, holding and unloading. According to Oliver and Pharr (1992; 2004) methodology, the instrument automatically calculates the hardness (H) and Young's modulus (E) from the obtained load-displacement curves as follows:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (14)$$

where P_{\max} is the peak load measured at a maximum depth of penetration (h) and A is the projected contact area which is calculated from the known geometry of the indenter body and h.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (15)$$

where E_r is the reduced modulus (effective value) obtained from the elastic deformation of the indenter and the sample, S is initial unloading stiffness ($S=dP/dh$) and β is a correction factor correlated to indenter geometry ($\beta=1.034$). The sample modulus (E_s) can be calculated as follows:

$$E_s = (1 - \nu_s^2) \left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (16)$$

where $\nu_{s(i)}$ is the Poisson's ratio and $E_{s(i)}$ is the Young's modulus of the sample (indenter). A Poisson's ratio of 0.35 was assumed for the coatings sample (Raghavan et al., 2000).

5.5. Results and discussion

5.5.1. Nanoparticles dispersion in the dry film

Cross-sections of coatings were analyzed by Field Emission TEM - EDS techniques. The A coating was used to identify the pigment, and the other fillers contained in the commercial acrylic stain (Fig. 5.1) by performing elemental analysis. TEM micrograph of E coating (Fig. 5.2) illustrated the degree of hydrophilic ZnO nanoparticles dispersion beside that of fillers and pigment. From X-ray analysis, we found that this commercial formulation already contained particles of several kinds. Some particles such as clays, were reduced at nanoscale size during the formulation process. In the micrographs area of Fig. 5.2c, Zn element content was 14.77% wt. in film coating. TEM micrograph of E coating (2% w/w nano-ZnO predispersed with PAANa) shows a good dispersion of the nanoparticles with some agglomerations around 200 nm (Fig. 5.2a and 5.2b).

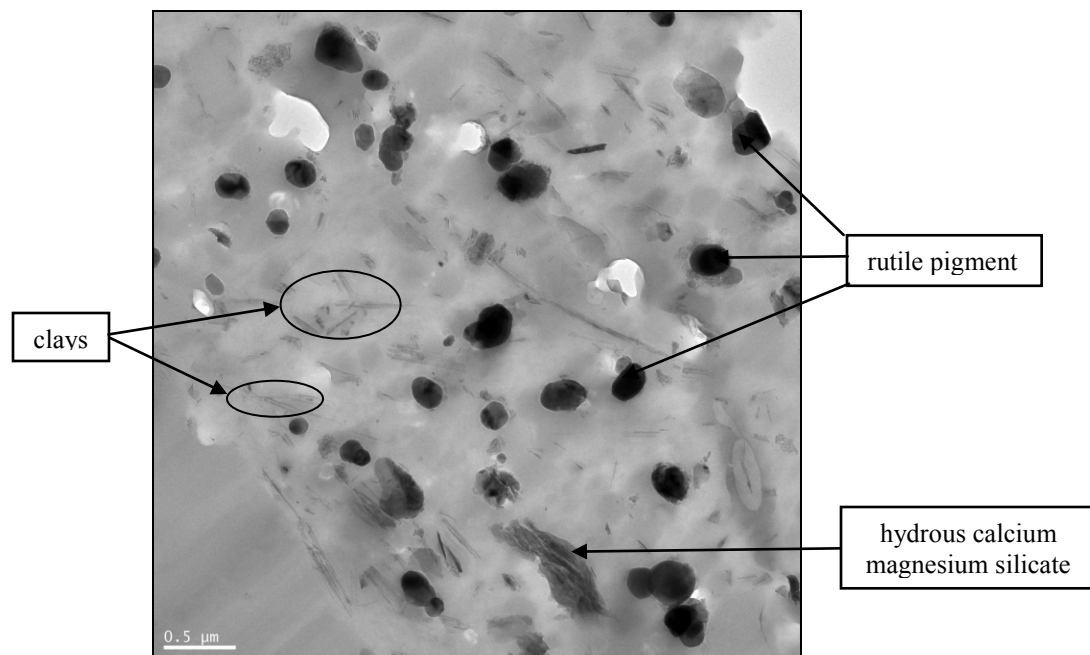


Figure 5.1. TEM image of acrylic stain (coating A) with identification of particles type.

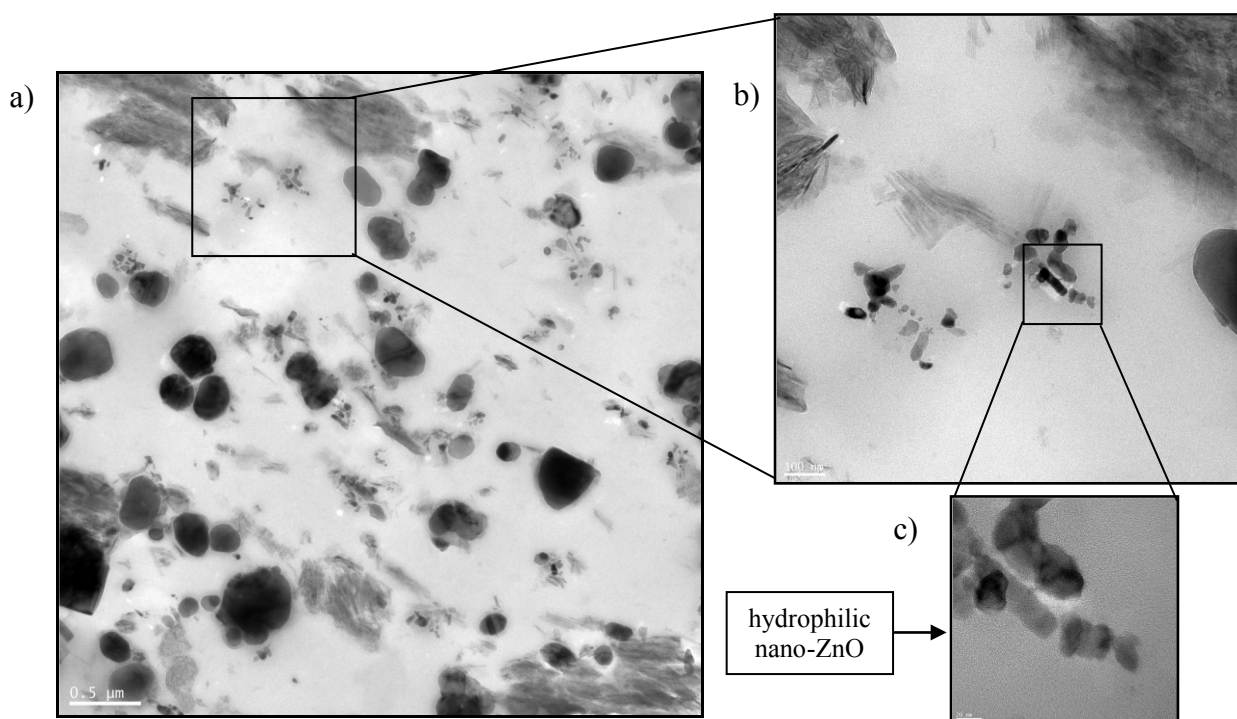


Figure 5.2. TEM images of coating E (2% w/w hydrophilic nano-ZnO predispersed with PAANa). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area c) Visualisation of the hydrophilic nano-ZnO nanoparticles.

As for coating C (2% w/w predispersed nano-ZnO with AA/AM) the TEM micrographs shows a better dispersion of the hydrophilic ZnO nanoparticles while the agglomerates size were no longer than 100 nm (Fig. 5.3). Often, in the agglomerates the ZnO nanoparticles were found together with Si element. In the micrographs area of Fig. 5.3c, Zn element content was 1.83 % wt. in film coating, while the Si element content was 11.31% wt. in the same area. In the framed area shown in Fig. 5.3b, Zn element content was found 9.62 % wt. in film coating. Again, in the same framed area the Si content was 7.15 % wt. in film coating.

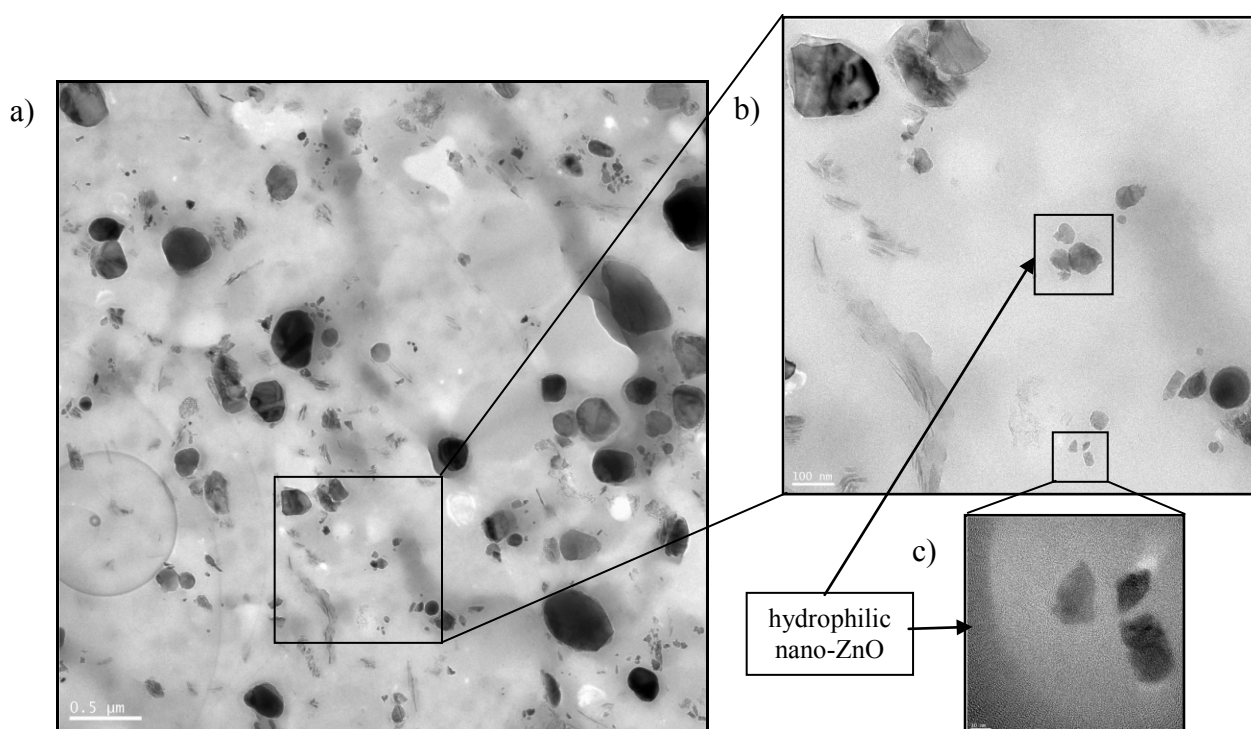


Figure 5.3. TEM images of coating C (2% w/w hydrophilic nano-ZnO predispersed with copolymer AA/AM). a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area c) Visualisation of the hydrophilic nano-ZnO nanoparticles.

5.5.2. Characterization of coatings before and after accelerated weathering by conventional techniques

The appearance (color and gloss) and T_g changes after weathering are presented in Table 5.4. The smallest color changes and very good gloss retention was obtained for the E coating. Smaller changes of color than those of acrylic stain (coating A) was obtained also for the coatings B and F which were those where the silica-coated nano-ZnO and doped nano-TiO₂ were added in the acrylic latex stain.

Table 5.4. Appearance (gloss and color) and thermal changes of coatings after accelerated weathering

Coatings	Color changes				Gloss retention (%)	T_g (°C)	
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	60°	Un-aged	Aged
A	-0.8	0.2	-1.4	1.3	88.3	10	21
B	-0.8	0.4	-0.1	0.9	86.9	2	-
C	-1.1	0.0	-1.1	1.3	103.0	4	19
D	-0.9	0.0	-1.2	1.1	102.7	7	19
E	-0.5	-0.1	-0.6	0.8	104.7	10	-
F	-0.6	0.4	-0.6	0.9	78.7	9	-
G	-1.2	0.2	-0.9	1.2	86.4	2	20
H	-1.4	0.3	-0.3	1.0	79.5	1	22

The gloss data were expressed as gloss retention, which is defined as the percentage change in the gloss of a specimen relative to its initial gloss value. Unfortunately, the gloss retention values of those coatings were lower than that of the acrylic stain. Very good glosses retentions were obtained for the coatings C, D and E where the predispersed

hydrophilic nano-ZnO was added. The T_g of un-aged acrylic stain was affected by the addition of ZnO and SiO₂ nanoparticles. The TiO₂ nanoparticles have not significantly affected the T_g of acrylic stain. As expected, the T_g of artificially aged coatings has increased. This behaviour was already reported in the literature (Bauer et al. 1992a; Bauer et al. 1992b; Podgorki et al. 1996). The consequence of artificial exposure at UV radiations of the coatings is that the coatings became harder but more fragile. During weathering new bonds are formed, while the coating cross-linking goes on due to the influence of UV-light and temperatures. Cross-linking can induce the coatings shrinkage and thus a loss of flexibility (Feller and Curran, 1981, Bauer et al. 1992a). The increase in hardness and Young's modulus as measured by nanoindentation is presented in the next section. The aged coatings C and D that contains pre-dispersed hydrophilic nano-ZnO have shown a T_g under 19°C.

5.5.3. Nanocharacterization techniques

5.5.3.1. Surface characterization by AFM

The coatings surfaces are heterogeneous, containing nano- to micrometer scale particles in the latex matrix. The weathering appears to ablate away the resin from the surface layer to expose the pigment and fillers. The photo-oxidation degradation of the surface of those nanocomposite coatings for exterior wood was reported in a previous article (Vlad Cristea et al. 2010). Then, due to the weakening of the matrix inorganic particles are washed away in the wet cycle to expose another resin layer. This mechanism is similar to the one suggested by Biggs et al. (2001) who studied paints with scanning electron microscopy. Thus, the exposure to ultraviolet (UV) radiation and high relative humidity caused general roughening of the surface and the formation of pits. In order to quantify the rate of degradation of the coating system, the roughness parameters of the coatings (R_q and R_a) were calculated for a scan area of 50 μm x 50 μm (Table 5.5). The normalized roughness is given by $\Delta R/R_0$, where ΔR is the change in roughness and R_0 the roughness value for the sample prior to weathering. The differences in roughness of un-aged coatings may be due to the different glass transition temperatures, the lower T_g

film possessing the lower R_q (*RMS*) and R_a . (Shen et al. 2004). The small holes observed in some AFM images of the as-processed coating might be defects caused by the high solvent evaporation rates involved in the spin coating process. Low roughness values were obtained for un-aged G and H coatings containing SiO₂ beside TiO₂ and ZnO nanoparticles that were grinded with the bead mill.

Table 5.5. Roughness parameters of the aged and un-aged coatings.

Coatings	R_q (nm)		$\Delta R_q/R_{q0}$	R_a (nm)		$\Delta R_a/R_{a0}$
	un-aged	aged		un-aged	aged	
A	362	610	0.69	280	483	0.73
B	341	391	0.14	275	284	0.03
C	393	457	0.16	329	341	0.03
D	341	382	0.12	258	295	0.13
E	322	368	0.14	249	286	0.15
F	369	447	0.21	294	333	0.13
G	265	291	0.10	196	223	0.13
H	246	337	0.37	183	269	0.47

Surface topographical changes resulting from coatings degradation upon weathering exposure are illustrated with scan areas of 50 μm x 50 μm (3D height images) and 10 μm x 10 μm (amplitude and phase images) in Fig. 5.4. Increased roughness is observed for all aged coatings. This increase is due to the surface photo-oxidative and photoenhanced hydrolysis that induce pit formation, and chalking, followed by loss of gloss. After 400 h of exposure submicronic blisters were observed on the surface of coatings B and F (Fig. 5.5 and 5.6). Blistering affects waterborne paints and it occurs when the paint is subjected to excessive amounts of moisture, causing the paint to swell and break its adhesion to the substrate (Bierwagen, 1987). The blistering is due to the cycling of wet and dry that causes vapour pressure effects over the locally oxidized areas on the coating surface (Yang et al. 2001). The development and breakage of blisters damages the coating surface layer by layer and inorganic particles are then exposed at the coating surface. The blisters formed in

the initial stage of coating degradation are sufficient to reduce gloss before inorganic particles exposure (pigment and fillers).

Generally, the acrylic paints are permeable (Hulden and Hansen, 1985). These paints allow a small amount of water vapour to pass through as it dries and eliminates the chance to form blisters. The small blisters due to swelling often recover after drying out. In the case of the coatings B and F, the formation of those blisters is due to the vapour pressure effects over the locally oxidized areas on degraded surface. It seems that the coatings B and F have lower water vapour permeability than the other coatings, while the development of sub-micronic blisters on the degraded surface was observed.

The formation of pits, bumps, holes, protuberances, blisters and the emergence of inorganic particles (pigments, filler and nanoparticles) can affect the changes in gloss after weathering. A linear coefficient of determination of $R^2=0.82$ between $\Delta R_q/R_0$ and gloss retention at 60° was found for the coatings which contains nanoparticles added in powder form (B, F, G and H). This may be explain by the fact that high magnification images are very helpful to visualize physical damage in weathered coatings, but the coarser are most directly relate to the gloss measurement. As for A coating and the coatings formulated with predispersed hydrophilic ZnO nanoparticles (C, D and E) a stronger linear correlation coefficient $R^2=0.98$ was found.

The development of pits was more frequent on the surface of coating A, D, G and H. The lowest relative changes in R_q and R_a were obtained for B, E and G coatings, were A and H coatings have shown the highest values. Increased coatings heterogeneity was observed in degraded regions of the phase images of the coatings A, without nanoparticles, and B and F that where formulated with silica-coated nano-ZnO and doped nano-TiO₂.

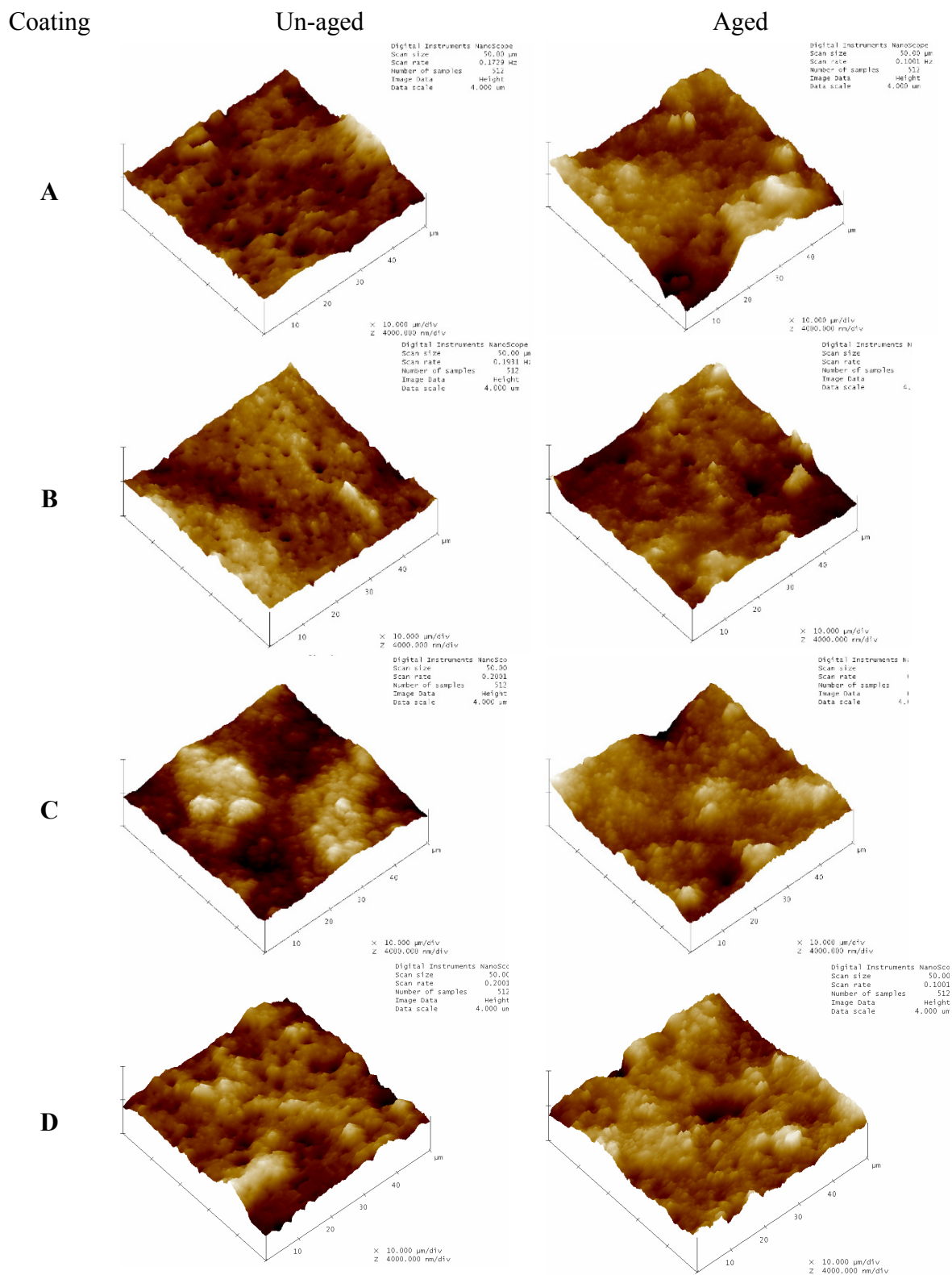


Figure 5.4a. 3D topographical images of scan areas $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ of the un-aged (left) and aged (right) A, B, C, D coatings.

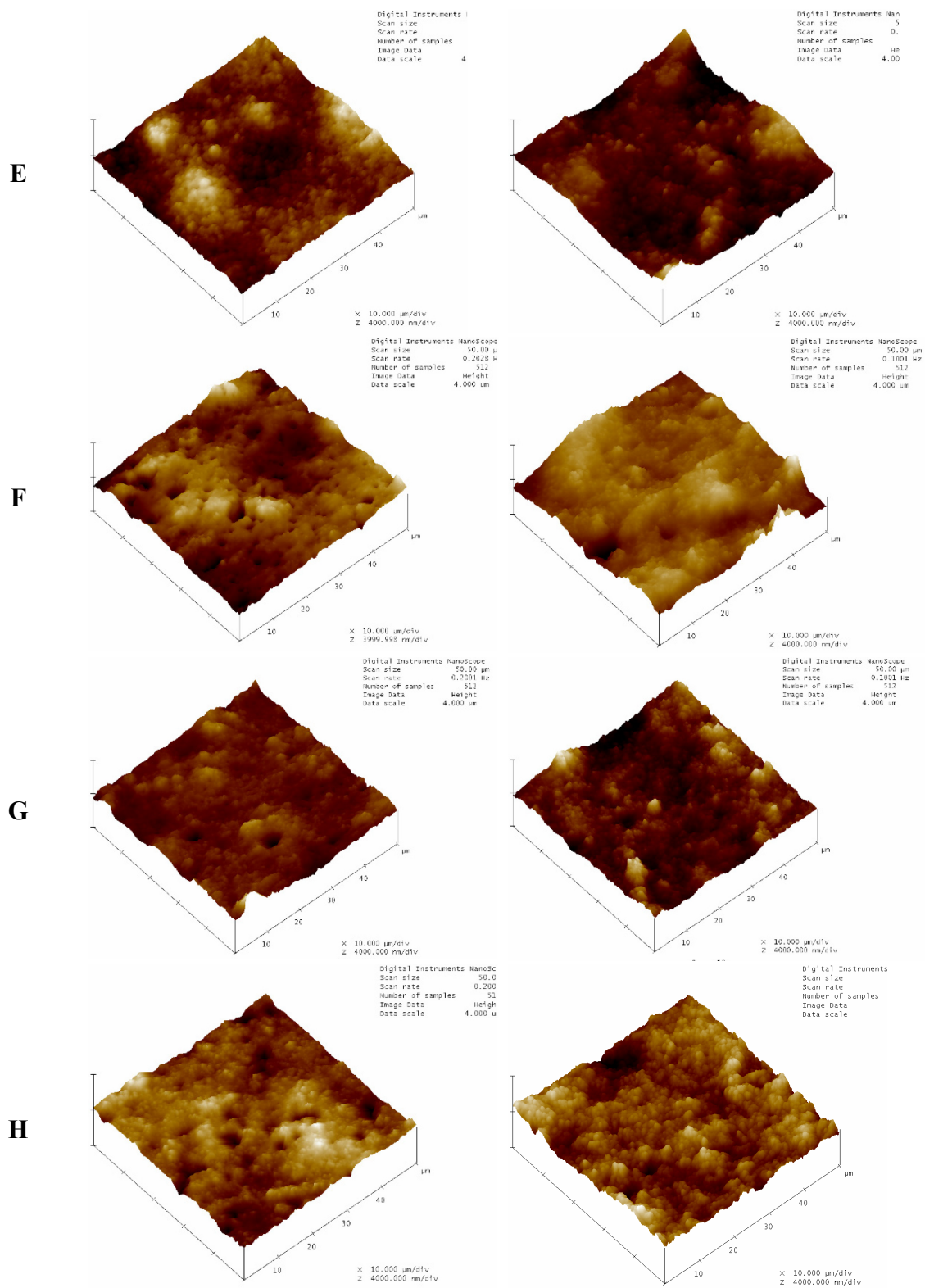
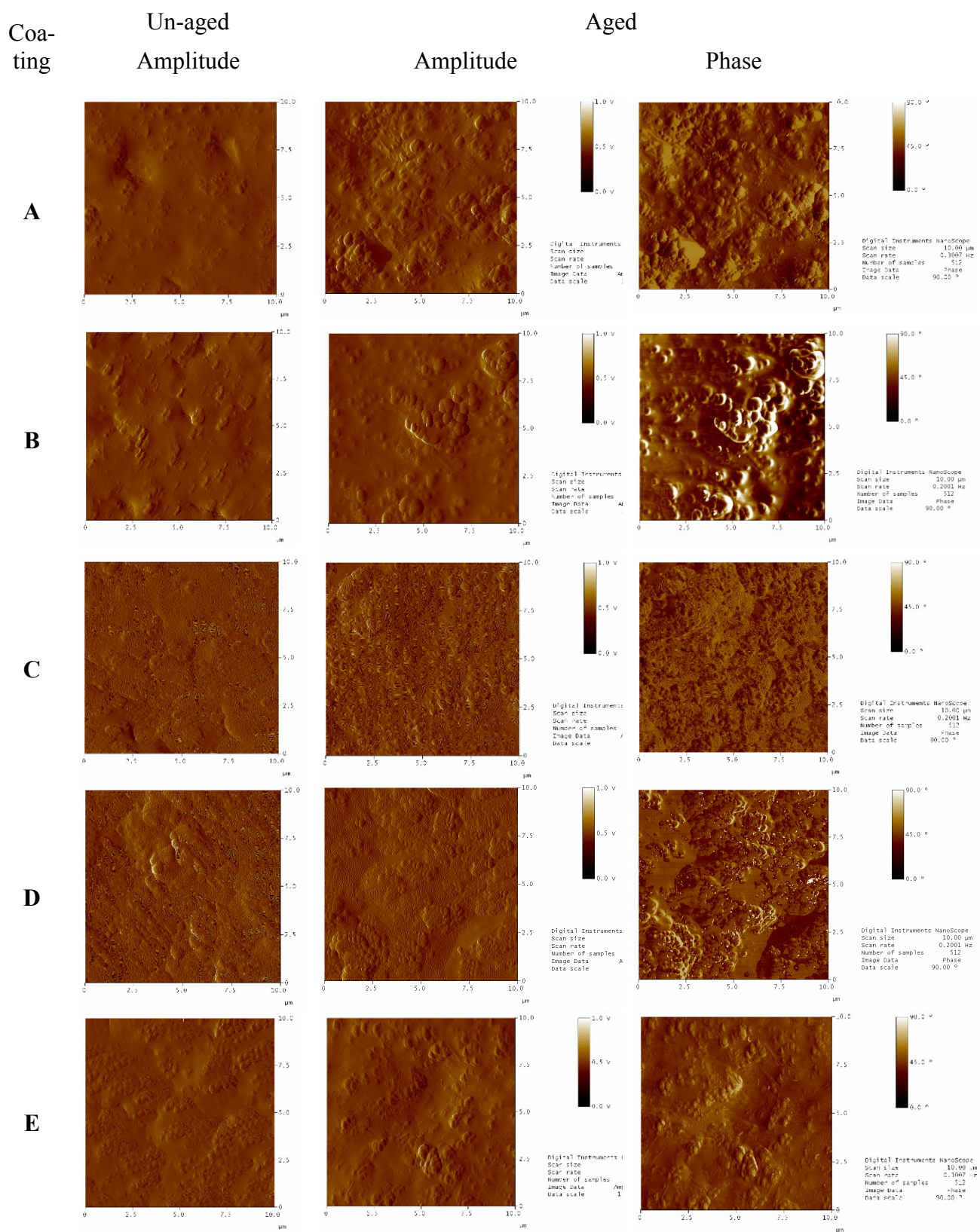


Figure 5.4b. 3D topographical images of scan areas $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ of the un-aged (left) and aged (right) E, F, G, H coatings.



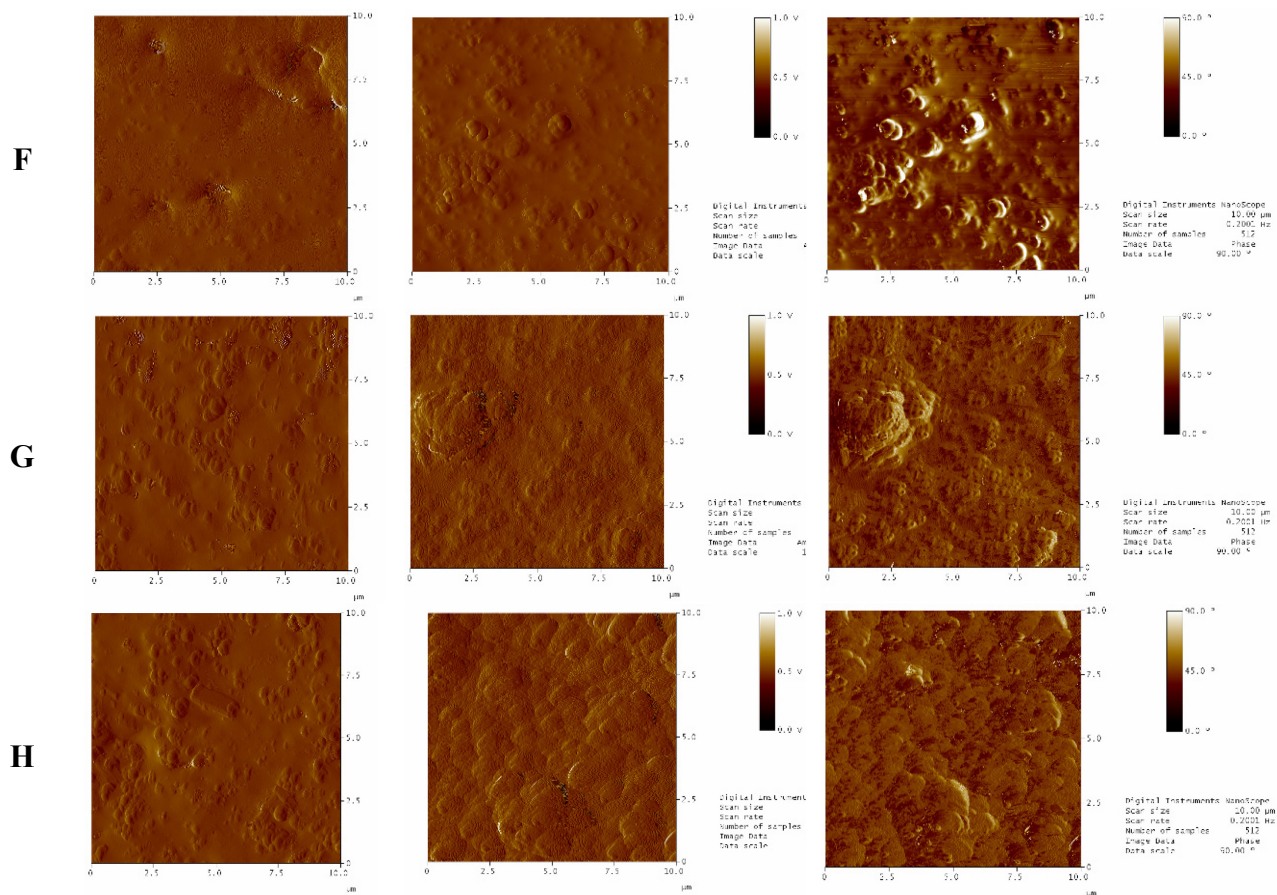


Figure 5.5. AFM scan areas $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ of the un-aged (amplitude images) and aged (amplitude and phase images) coatings.

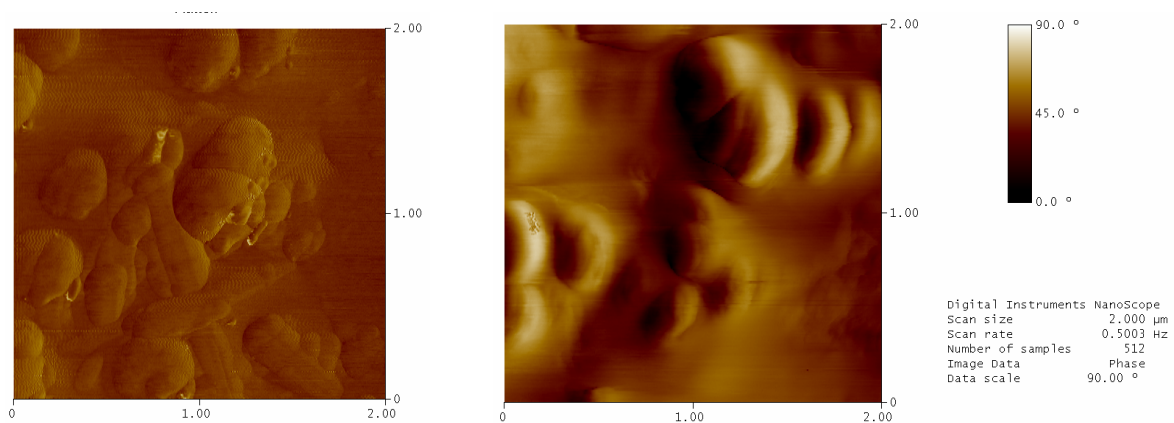


Figure 5.6. Phase images at 90° of the scan areas $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ of the aged coatings A (left) and B (right).

After accelerated weathering, the nanocomposites coatings formulated with the predispersed systems of hydrophilic ZnO nanoparticles (C, D and E coatings) have shown low relative changes in surface roughness without important subsurface changes simultaneous with high gloss retention and low color changes (D and E coatings). Meanwhile, the nanocomposites coatings formulated with nanoparticles in powder form (B, F, G, H) have shown higher relative changes in surface roughness and lower gloss retention than those obtained for the coatings formulated with the predispersed systems of nanoparticles. However, these changes in roughness remain lower than the value obtained for the coating A without nanoparticles.

Among the coatings, the E coating exhibits the best resistance to artificial weathering while it has the lowest relative changes in color, very good gloss retention, simultaneous with low roughness changes, without development of blisters on the exposed surface.

5.5.4. Mechanical characterization by nanoindentation

An example of the nanoindentation load–displacement curve with holding time is shown in Fig. 5.7. During the holding time the indenter continues to move into the surface as a result of viscous creep. Also the unloading curve does not coincide with the loading curve, reflecting a residual plastic deformation. Consequently, the acrylic films based on latex show a viscoelastic-plastic response with a time-dependent behaviour. Therefore the mechanical properties were calculated from the stiffness obtained by CSM during the loading curve. Dramatic increases in hardness and elastic modulus were obtained in all cases before 200 nm (Figure 5.8). This behaviour can be attributed to surface effects as roughness, tip-sample interaction or indentation size effect (ISE) that may lead to overestimate the mechanical properties near to surface (Dasari et al. 2009). To avoid the surface roughness effect, the averaged values over the depth range 1000–2500 nm were used to express the effective hardness and elastic modulus of a sample.

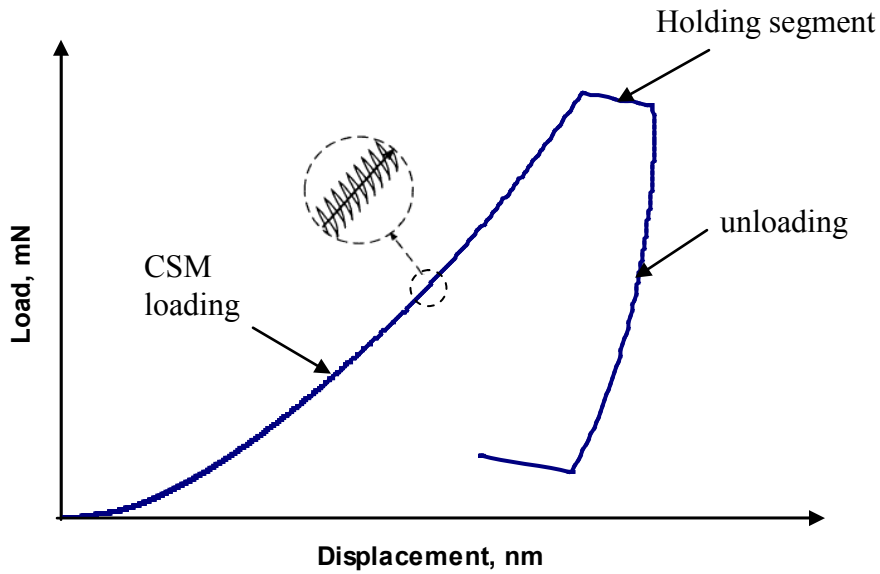
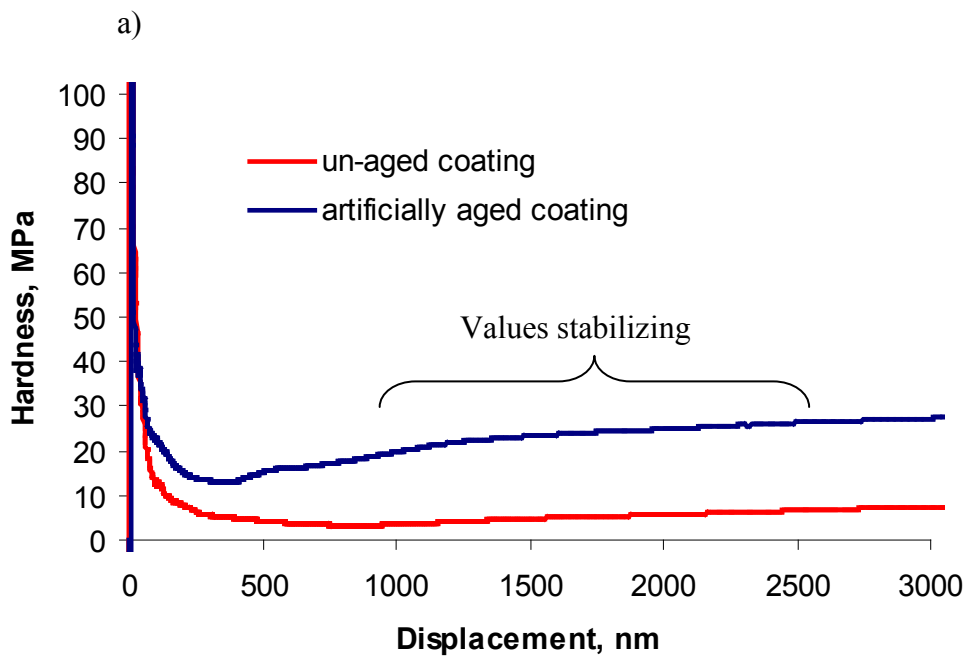


Figure 5.7. Nanoindentation load–displacement curve where the CSM is accomplished by imposing a harmonic force, which is added to the nominally increasing load, P , on the indenter.

The nanoindentation tests have revealed significant increases in both modulus and hardness for the aged samples (Fig. 5.8a and 5.8b).



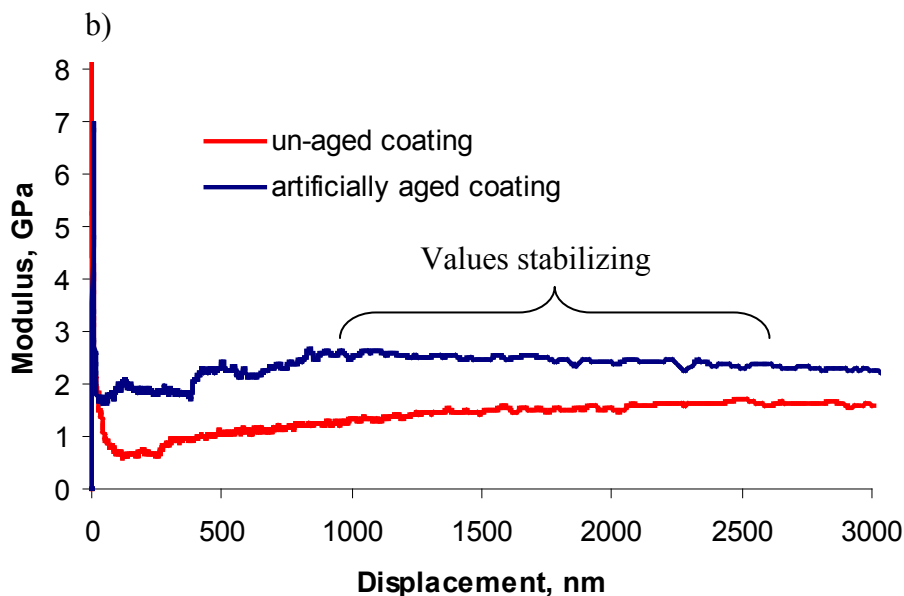
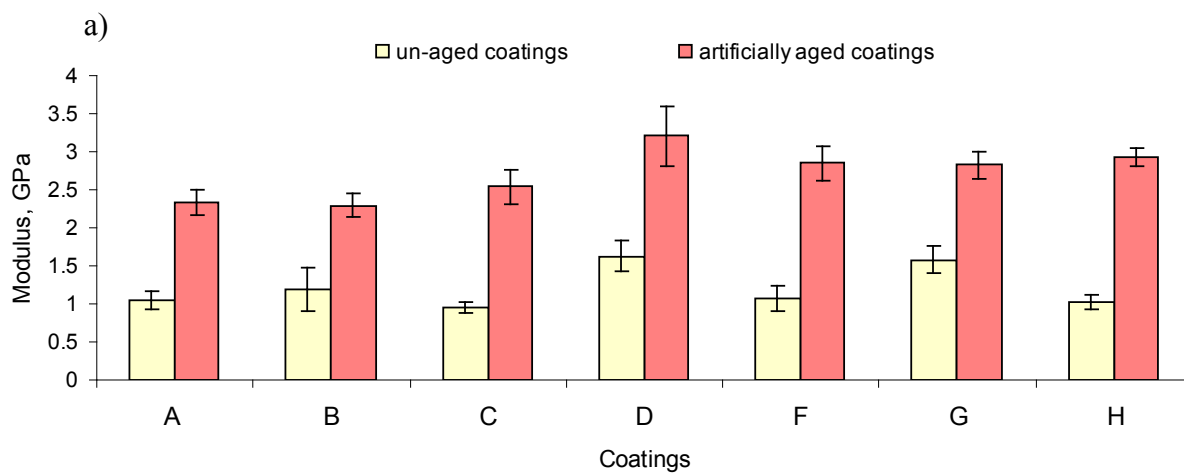


Figure 5.8. Illustrations of mechanical changes after artificial aging: a) Hardness and b) Young's modulus, where the values stabilizing in the range 1000-2500 nm.

Amongst the un-aged coatings D and G and H coatings have shown the highest hardness and Young's modulus (Fig. 5.9a and 5.9b). The addition of nanoparticles has affected the hardness and Young's modulus of acrylic latex stain without nanoparticles (A coating) except the un-aged coating C which has shown almost the same values. The presence of nanoparticles affects the polymer chain mobility in their near vicinity and local chemistry at the interface.



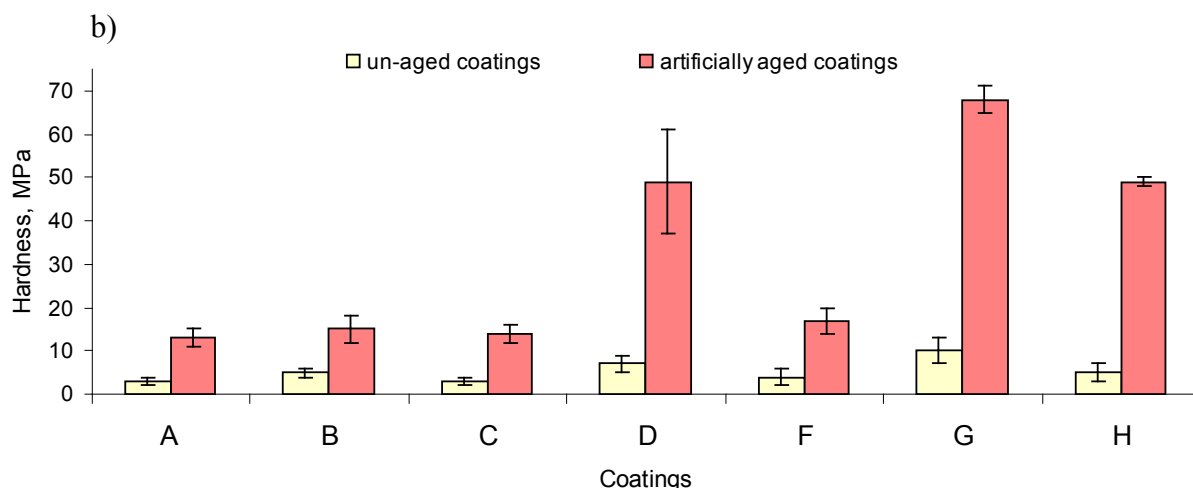


Figure 5.9. Changes in mechanical properties due to artificial weathering. a) Young's modulus and b) Hardness vs. indentation depth.

This behaviour is due to increasing stiffness (and thus T_g) of the coatings after artificial exposure. Increases in elastic modulus of polymers are known to occur in polymer subjected to accelerate weathering (Skaja et al. 2006). In accelerated weathering, the alternation of the wet and dry cycle may induce physical aging when the polymer returned below its T_g . In our case, the physical aging may occur when in the wet cycle the temperature dropped off and became smaller than T_g of the sample. If the ambient temperature exceeds T_g , then the polymer network achieves thermal equilibrium (Skaja et al. 2006). The aging behaviour can be affected also by the plasticization phenomenon induced by moisture absorption of the coating during wet cycle.

The photodegradation of coatings that involves reactions such as oxidation, chain scission and crosslinking may cause the mechanical changes of the film, at least for the near-surface region where the pigment and filler concentration can be higher (Wicks et al. 1994). As mentioned earlier, while T_g has increased after UV-light exposure the additional crosslinking can explained the increasing the elastic modulus. According to Podgorski et al. (1996) new bonds are responsible of the changes in structural parameter of the resin by producing high molecular weight structures, polar or bulk constituents. Due to the degradation, the inhomogeneity of the aged sample has increased. Therefore, higher standard deviations were obtained after compared to those obtained before artificial aging.

Among the aged coatings, D coating has shown the highest modulus, thus a pronounced loss of flexibility after artificial weathering. In this coating, the dispersant (PAA-HP)Na involved in the water-based nano-ZnO dispersion has affected the aging behaviour of the acrylic stain. For the aged G and H coatings were obtained higher elastic modulus than the aged coating A without nanoparticules. In those coatings, the use of SiO₂ beside doped TiO₂ and ZnO nanoparticles in powder form has affected the flexibility of acrylic stain after artificial weathering. Moreover, the size, composition and distribution of the pigment and filler particles in the matrix resin can affect the nanoindentation results. The doped nano-TiO₂ and nano-SiO₂ have induced a high hardness for aged coating G. In this study, the thickness of the coatings was over 60 μm , and the final indentation depth was 3000 nm (which means 5% of the coating thickness); thus the effect of substrate can be disregarded for the hardness values. However, a film of acrylic stain (coating A) supported by glass was tested before and after artificial weathering by nanoindentation at the same conditions such as the samples supported by wood. The averages of hardness values on the depth interval 1000-2500 were almost the same, while for the elastic modulus the averages on the 1000-2500 nm interval were higher than those obtained on the wood substrate, with 340 MPa for un-aged coating A and 515 MPa for aged coating A (Table 5.6), as expected.

Table 5.6. Hardness and Young's modulus of the coating A over a defined range (1000-2500 nm) with standard deviations.

Properties	Coating A supported by wood		Coating A supported by glass	
	Un-aged	Aged	Un-aged	Aged
Hardness, MPa	3 \pm 1	13 \pm 2	3 \pm 1	18 \pm 5
Modulus, GPa	1.05 \pm 0.12	2.34 \pm 0.16	1.39 \pm 0.14	2.85 \pm 0.31

5.6. Conclusions

In this study, AFM and nanoindentation were used to investigate the durability of exterior wood nanocomposite coatings which contains TiO₂, ZnO and nanoparticles. The aged samples were produced by exposure to artificial weathering. The AFM was used to

detect the very early stages of surface roughening and blistering that occurs during weathering. The aged nanocomposites coatings formulated with the pre-dispersed systems of hydrophilic ZnO nanoparticles have shown lower relative changes in surface roughness than the nanocomposites coatings formulated with nanoparticles in powder form. Important changes in subsurface morphology were observed for the B (1% nano-ZnO) and F (1% nano-TiO₂) coatings that were formulated with nanoparticles in powder form. The results have shown that tapping mode AFM is a powerful technique to investigate coatings degradation.

The nanoindentation with CSM has investigated the mechanical properties (hardness and elastic modulus) as a function of indentation depth. The results have shown the impact of different type of nanoparticles on the mechanical properties and aging behaviour of the nanocomposite coatings. Nanoindentation is a sensitive method to detect small differences in the mechanical properties of the nanocomposite coatings based on thermoplastic latex. Generally, for the un-aged coatings, the addition of nanoparticles has improved the hardness (with the exception of the un-aged coating C) and significantly increased the elastic modulus of acrylic latex stain in the case of D (where the dispersant (PAA-HP)Na was used) and G (where the SiO₂ were used beside the TiO₂ nanoparticles) coatings. The important decreases in aged coatings flexibility simultaneous with hardnesses increases were observed for the D, G and H coatings (where the SiO₂ were used beside the ZnO nanoparticles).

Additionally, changes in appearance (color and gloss retention) and T_g of nanocomposite coatings there are important to quantify the surface degradation mechanism. However, the surface of the coatings may have different chemical, physical and mechanical properties from the bulk. Hence, tapping mode AFM in conjunction with the nanoindentation technique can provide a better understanding of degradation mechanism and can be successfully used to predict the service life of exterior wood coatings.

Conclusion générale

Les récentes restrictions gouvernementales concernant l'émission de COV obligent l'industrie de peintures, de teintures et du vernis à développer de nouveaux revêtements plus écologiques, à savoir, les revêtements à base d'eau. Cependant les propriétés des revêtements à base d'eau sont souvent inférieures à celles des revêtements à base du solvant organique. Cette étude a investigué le potentiel des absorbeurs UV à taille nanométrique dans la protection anti-UV des revêtements pour le bois. Le but principal de ce projet était l'amélioration de la durabilité des revêtements architecturaux à base d'eau pour le bois par l'approche des nanocomposites. Des revêtements aqueux nanocomposites résistants aux UV pour le bois à usage extérieur ont été formulés et testés afin de démontrer l'efficacité de l'utilisation des absorbeurs UV inorganique à taille nanométrique.

L'oxyde de zinc et l'oxyde de titane modifiés en surface qui ont été incorporés dans une teinture commerciale latex acrylique, se sont avérés être prometteurs dans la protection contre les UV dans les revêtements extérieurs pour le bois. De plus, l'oxyde de silice modifié en surface avec méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MEMO) a été utilisé afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la teinture acrylique latex opaque commerciale qui est formulée par AkzoNobel division Sico spécialement pour les patios. La performance de ces revêtements nanocomposites a été démontrée par leur comportement au vieillissement artificiel. Les changements de couleur, de brillance, de l'épaisseur ainsi que la croissance des produits d'oxydation sur la surface dégradée par les rayons UV et l'eau ont permis de comprendre leur mécanisme de dégradation à l'exposition des UV dans un vieillissement accéléré et d'effectuer une sélection de revêtements plus performants contre les UV. Une importante vitesse de dégradation due au changement de la couleur et de la brillance a été enregistré dès les premières 48 heures de vieillissement accélère où les réactions de photodégradation ont été probablement plus importantes. Un certain plafond a été attend après 500 heures d'exposition simultanément avec l'installation d'un gradient dans le revêtement.

De plus, les changements des propriétés physico-mécaniques (la perméabilité aux vapeurs d'eau, la force d'adhérence, la résistance à l'abrasion, le module d'élasticité, la dureté) et thermiques (T_g) après le vieillissement artificiel ont été étudiés. L'utilisation de nanoparticules en poudre a conduit à l'obtention de revêtements extérieurs nanocomposites performants avec un faible impact sur d'autres propriétés physico-mécaniques de la teinture acrylique.

La microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission ont été employées pour investiguer la dispersion des nanoparticules dans les films nanocomposites. Suite à l'étude des images de microscopie électronique, la haute protection contre les rayons UV a été reliée à la dispersion uniforme des nanoparticules, sans formation d'agrégats dans le revêtement sec. Une amélioration significative de la protection anti-UV a été enregistrée pour les revêtements nanocomposites suite au traitement de la surface des nanoparticules de ZnO hydrophiles par la dispersion dans l'eau à l'aide d'un dispersant généralement un copolymère de l'acide acrylique. Néanmoins, les dispersions aqueuses de nanoparticules facilitent l'incorporation des nanoparticules dans la formulation de la teinture latex acrylique. L'origine d'une meilleure protection anti-UV et associé à une meilleure dispersion des nanoparticules dans le revêtement.

En plus de l'amélioration de la protection contre les rayons UV, les nanoparticules de TiO_2 dopées et de ZnO modifiées avec la silice utilisées sous forme de poudre ont amélioré la résistance à l'abrasion. En outre, la perméabilité aux vapeurs d'eau pour ces revêtements a diminué en comparaison avec celle de la teinture acrylique sans nanoparticules. L'ajout de nanoparticules de ZnO hydrophiles sous forme prédispersée (à l'exception de la formulation avec 5% nanoparticules) a entraîné une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau. Le même comportement a été enregistré pour la résistance à l'abrasion pour les mêmes revêtements non-vieillis, ce qui démontre que l'ajout de dispersions de nanoparticules de ZnO hydrophiles a affecté négativement cette propriété. En général, l'ajout de nanoparticules de ZnO soit en poudre, soit prédispersées et le SiO_2 en poudre a diminué la T_g initiale de la teinture acrylique. De plus, des valeurs de T_g plus basses ont été enregistrées pour les revêtements nanocomposites vieillis en comparaison avec la teinture acrylique sans nanoparticules.

Les techniques de nanocaractérisation, à savoir, la nanoindentation et la microscopie à force atomique ont été employées afin de mieux caractériser les nouveaux revêtements nanocomposites pour le bois. La nanoindentation avec le module de mesure de la rigidité en mode continu (CSM) a été utilisée pour investiguer les changements de dureté et du module d'élasticité suite au vieillissement artificiel. L'augmentation de la dureté et du module d'élasticité de revêtements vieillis explique l'augmentation de la résistance à l'abrasion et de la force d'adhérence de ces revêtements après le vieillissement accéléré. Par contre, l'augmentation plus importante du module d'élasticité des revêtements qui contiennent l'oxyde de silice en poudre et le dispersant (PAA-HP)Na en comparaison avec la teinture sans nanoparticule montre une perte importante de la flexibilité après le vieillissement artificiel. Ce comportement limite la durabilité de ces revêtements à l'extérieur malgré l'évidence d'une meilleure protection anti-UV et une meilleure dureté.

La microscopie à force atomique a été employée afin d'investiguer le mécanisme de dégradation des revêtements nanocomposites. Cette technique de caractérisation a aidé à la détection des premiers signes de dégradation de la surface exposée en fournissant des informations importantes sur les changements morphologiques et microstructuraux suite au vieillissement artificiel.

Cette recherche présente des résultats attrayants pour l'industrie de revêtements pour les produits forestiers puisqu'elle a utilisé comme milieu de dispersion de nanoparticules une formulation d'une teinture commerciale pour patio. Simultanément, elle a permis d'améliorer la performance des revêtements à base d'eau pour le bois à usage extérieure par un ajout de maximum de 2 % de nanoparticules ayant une fonction d'absorbants des rayons UV. Certainement, la haute performance et durabilité de ces revêtements nanocomposites aqueux prolongent la durée de vie du produit forestier. L'approche de la nanotechnologie dans l'industrie de peintures et vernis pour le bois peut donc améliorer la durabilité des produits forestiers et du coup leur consommation dans la construction ainsi que dans les applications décoratives extérieures.

Bibliographie

- Ahola, P., Derbyshire, H., Hora, G. et de Meijer, M., **1999**, Water protection of wooden window joinery painted with low organic solvent content paints with known composition. Part 1. Results of inter-laboratory tests, *Holz Roh Werkst.*, *57*, 45–50.
- Allen, N.S., Parker, M.J. et Regan, C.J., **1995**, The durability of water-borne acrylic coatings. *Pol. Degrad. Stab.* *47*, 117-127.
- Allen, N.S., Edge, M., Ortega, A., Sandoval, G., Liauw, C.M., Verran, J., Stratton, J. et McIntyre, R.B., **2004**, Degradation and stabilization of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Pol. Degrad. Stab.* *85*, 927-946.
- Aloui, F., **2006**, Rôle des absorbeurs UV inorganiques sur la photostabilisation des systèmes bois-finition transparente, thèse, Université Henri Poincaré – Nancy, 170 pages.
- Aloui, F., Ahajji, A., Irmouli, Y., George, B., Charrier, B. et Merlin, A., **2007**, Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.*, *253* (8), 3737-3745.
- American society for testing and materials, **1995a**, *ASTM D4541-93: Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers*. Annual book of ASTM standards: West Conshohocken, È.-U., 334-340.
- American society for testing and materials, **1995b**, *ASTM D4060-01: Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by the taber abraser*. Annual book of ASTM standards: West Conshohocken, È.-U., 308-310.
- American society for testing and materials, **2000**, *ASTM G155-00: Laboratory Apparatus; Degradation of Materials, Practice for Operating Xenon-Arc Light Apparatus for Exposure on Nonmetallic Materials*, Annual Book of ASTM standards, Section 14, vol. 14.04, Easton, MD, È.-U., 7 pages.

American society for testing and materials, **2006**, ASTM E1347-06, *Standard Test Method for Color and Color-Difference Measurement by Tristimulus Colorimetry*, Annual Book of ASTM standards, Section 6, vol. 06.01, Easton, MD, È.-U., 5 pages.

American society for testing and materials, **2007**, ASTM D1005-95, *Standard Test Method for Measurement of Dry-Film Thickness of Organic Coatings Using Micrometers*, Annual Book of ASTM standards, Section 6, vol. 06.01, Easton, MD, È.-U., 3 pages.

American society for testing and materials, **2008**, ASTM D523-08, *Standard Test Method for Specular Gloss*, Annual Book of ASTM Standards, Section 6, vol. 06.01, Easton, MD, È.-U., 5 pages.

American society for testing and materials, **2008**, ASTM D6132-08, *Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Applied Organic Coatings Using an Ultrasonic Gage*, Annual Book of ASTM standards, Section 6, vol. 06.01, Easton, MD, È.-U., 3 pages.

American society for testing and materials, **2008**, ASTM D1653-03, *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films*, Annual Book of ASTM standards, Section 6, vol. 06.01, Easton, MD, È.-U., 5 pages.

Amerio, E., Fabbri, P., Malucelli, G., Messori, M., Sangermano, M. et Taurino, R., **2008**, Scratch Resistance of Nano-Silica Reinforced Acrylic Coatings. *Prog. Org. Coat.*, 62(2), 129–133.

Anonyme, **2007**, *Introduction à la technologie de dispersion à l'aide de disperseur Dispermat*, Brant Ind., France, 6 pages.

Arney, D.S. et Wood, T.E., Août **2002**, Nanosize metal oxide particles for producing transparent metal oxide colloids and ceramers. *U.S. Patent No. 6,432,526 B1*, 13, 57 pages.

Ash, B.J., Shadler, L.S. et Siegel, R.W., **2002**, Glass transition behaviour of alumina/polymethyl-methacrylate nanocomposite, *Mater. Lett.* 55, 83-87.

- Ashton, H.E., **1979**, Flexibility and its retention in clear coatings exposed to weathering. *J. Coat. Technol.* 51 (653), 41–52.
- Atlas Material Testing Technology LLC, **2006**, *Weather-Ometer & Fade-Ometer Meets International Standards for Xenon Weathering Testing, 2047*, 16 pages.
- Bauer, D.R., Dean, M.J. et Gerlock, J.L., **1988**, Comparison of photostabilisation in acrylic/urethane and acrylic/melamine coatings containing hindered amines and ultraviolet absorbers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 65-70.
- Bauer, D.R., Mielewski, D.F. et Gerlock, J.L., **1992a**, Photooxidation kinetics in crosslinked polymer coatings. *Pol. Degrad. Stab.* 38, 57-67.
- Bauer, D.R., Gerlock, J.L. et Mielewski, D.F., **1992b**, Photostabilization and Photodegradation in Organic Coatings Containing a Hindered Amine Light Stabilizer.7. HALS Effectiveness in Acrylic Melamine Coatings Having Different Free-Radical Formation Rates. *Pol. Degrad. Stab.* 36 (1), 9-15.
- Bauer, D.R., Gerlock, J.L. et Mielewski, D.F., **1993**, The Role of Humidity in the Photooxidation of Acrylic Melamine Coatings. *Pol. Degrad. Stab.* 40(3), 349-355.
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Buchmeiser, M. R., Langguth, H. et Mehnert, R., **2006**, Nano/micro particle hybrid composites for scratch and abrasion resistant polyacrylate coatings. *Macromol. Mater. Eng.* 291 (5), 493-498.
- Berriot, J., Montes, H., Lequeux, F., Long, D. et Sotta, P., **2002**, Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers, *Macromolecules*, 35, 9756-9762.
- Bierwagen, G.P., **1987**, The science of durability of organic coatings: a foreword. *Prog. Org. Coat.* 15, 179-195.
- Biggs, S., Lukey, C.A., Spinks, G.M. et Yau, S.T., **2001**, An Atomic Force Microscopy Study of Weathering of Polyester/Melamine Paint Surfaces. *Prog. Org. Coat.* 42, 49-58.

- Binnig, G., Quate, C. F. et Gerber, C., **1986**, Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* *56*, 930–933.
- Bradley, J.S., **1994**, *Clusters and Colloids: from Theory to Applications*, édité par Smidt, G., VCH Publ., Weinheim, 555 pages.
- Braun, J.H., **1987**, Titanium Dioxide's Contribution to the Durability of Paint Films. *Prog. Org. Coat.* *15*, 249-260.
- Brock, T., Groteklaes, M. et Mischke, P., **2002**, *Manuel de technologie des peintures et vernis*, Eurocol: Offranville, France, 305 pages.
- Brotzman Jr., R.W., **2005**, Surface treatment of nanoparticles to control interfacial properties and method of manufacture, US Patent 0222325, 6 pages.
- Brückner, F., **1992**, *Prüftechnik*, Lückert, O. (Hrg.), Vincenz Verlag, Allemagne.
- Boisvert, J.P., Presello, J., Castaing, J.C. et Cabane, B., **2001**, Dispersion of Alumina-Coated TiO₂ Particles by Adsorption of Sodium Polyacrylate. *Coll. Surf. A.* *178*, 187-198.
- Boulton, A., Fornasiero, D. et Ralston, J., **2001**, Selective Depression of Pyrite with Polyacrylamid Polymers. *Int. J. Miner. Process.* *61*, 13-22.
- Bowyer, J.L., Shmulsky, R. et Haygreen, J.G., **2007**, *Forest Products and wood science: an introduction*, Ames, Iowa, È.-U., 558 pages.
- Böttcher, P., **1984**, Improving long term behaviour of exterior wood structures made of domestic wood species by renewal paint coating. *Holz Roh Werkst.* *42*, 85–91.
- Butt, H.J. et Kuropka, R., **1995**, Surface-structure of latex films, varnishes and paint films studied with an atomic-force microscope. *J. Coat. Technol.* *67*, 101-107.
- Butt, H.J., Kuropka, R. et Christensen, B., **1994**, Latex film formation studied with the atomic-force microscope-influence of aging and annealing. *Coll. Polym. Sci.* *272*, 1218-1223.

- Butterworth, M.D., Corradi, R., Johal, J., Lascelles, S.F., Maeda, S. et Armes, S.P., **1995**, Zeta potential measurements on conducting polymer-Inorganic oxide nanocomposite particles. *J. Coll. Interf. Sci.* 174 (2), 510-517.
- Byk-Chemie, **2007**, *Nanotechnology Additives. Technical information*, 8 pages, www.nanobyk.com (consulté en juin 2009).
- Castelvetto V., Manariti, A., De Vita, C. et Ciardelli, F., **2002**, Synthesis and surface properties of microphase separated or nanostructured coatings based on hybrid and fluorinated acrylic copolymers. *Macromol. Symp.* 187 (1), 165-176.
- CIFQ (Conseil de l'industrie forestière du Québec), **2009**, *Statistique. Sciage de résineux et de feuillus. Pates, papiers, cartons et panneaux*, www.cifq.qc.ca (consulté en février 2011).
- CIFQ (Conseil de l'industrie forestière du Québec), **2010**, *L'industrie forestière québécoise. Les conditions pour une transformation réussie*, www.cifq.qc.ca (consulté en février 2011).
- Chabert, E., Bornert, M., Bourgeat-Lami E., Cavaillé, J.Y., Dendievel, R., Gauthier, C., Putaux J.L. et Zaoui, A., **2004**, Filler–filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, 381, 320–330.
- Chen, C. H., Ou, M. K., Lin, S. H., Tsai, M. S., Mao, C. F. et Yen, F. S., **2006**, Preparation and application of an ultraviolet curable coating containing nanoscale-aluminum oxide. *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (6), 5747-5752.
- Chiantore, O., Trossarelli, L. et Lazzari, M., **2000**, Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer*. 41, 1657-1668.
- Choudalakis, G. et Gotsis, A.D., **2009**, Permeability of polymer/clay nanocomposite: A Review, *Eur. Polym. J.* 45, 967-984.
- Christiansen, A.W., **1994**, Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical-properties and bonding. *Holz Roh Werkst.* 52, 139–149.

- Christensen, P.A., Dilks, A. et Egerton, T.A., **2000**, Infrared spectroscopic evaluation of the photodegradation of paint. Part II: The effect of UV intensity & wavelength on the degradation of acrylic films pigmented with titanium dioxide. *J. Mater. Sc.* *35*, 5353-5358.
- Classen, A. et Rentschler, T., **2007**, Strong combinations. Efficient stabilizer packages in waterborne transparent wood coatings. *Sunspots, Mater. Testing Prod. and Technol. News*, *37* (80), 4-9.
- Collett, B.M., **1972**, A review of surface and interfacial adhesion in wood science and related fields. *Wood Sci. Technol.*, *6*, 1-42.
- Convertino, A., Leo G., Tamborra, M., Sciancalepore, C., Striccoli, M., Curri, M.L. et Agostiano, A., **2007**, TiO₂ colloidal nanocrystals functionalization of PMMA: A tailoring of optical properties and chemical adsorption. *Sensors and Actuators B*, *126*, 138–143.
- Couvrat, P., **1990**, *Le collage moderne*, Hermès, Paris, France, 63 pages.
- Cui, H., Zayat, M., Parejo, P.G. et Levy, D., **2008**, Highly Efficient Inorganic Transparent UV-Protective Thin-Film Coating by Low Temperature Sol-Gel Procedure for Application on Heat-Sensitive Substrates. *Adv. Mater.* *20*, 65–68.
- Custódio, J. E.P. et Eusébio M.I., **2006**, Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure. *Prog. Org. Coat.* *56*, 59–67.
- Damodar, R.A., You, S.J. et Chou, H.H., **2009**, Study of self-cleaning, antibacterial and photocatalytical properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *J. Hazard. Mater.* *172* (2-3) 1321-1326.
- Dange, C., Phan, T.N.T., André, V., Rieger, J., Persello, J. et Foissy, A., **2007**, Adsorption mechanism and dispersion efficiency of three anionic additives [poly(acrylic acid), poly(styrene sulfonate) and HEDP] on zinc oxide. *J. Coll. Interf. Sci.* *315*, 107-115.

- Dasari, A., Yu, Z.Z. et Mai, Y.W., **2009**, Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites, *Mater. Sc. Eng. R.* **63**, 31-80.
- Degussa, **2008**, Product information AdNano ZnO, Hanau, Allemagne, 8 pages.
- Derbyshire, H. et Miller, E.R., **1981**, The photodegradation of wood during solar irradiation. 1. Effects on the structural integrity of thin wood strips. *Holz Roh Werkst.* **39**(8), 341-50.
- De Meijer, M., Thurich, K. et Militz, H., **1998**, Comparative study on penetration characteristics of modern wood coatings. *Wood Sci. Technol.* **32**, 347-365.
- De Meijer, M. et Militz, H., **2000**, Wet adhesion of low-VOC coatings on wood - a quantitative analysis. *Prog. Org. Coat.* **38** (3-4), 223-240.
- De Meijer, M., Creemers, J. et Cobben, W., **2001a**, Relationships between the performance of low-VOC wood coatings and the dimensional changes of the wooden substrate. *Surf. Coat. Int. Part B*, **84**, 77-85.
- De Meijer, M., van de Velde, B. et Militz, H., **2001b**, Rheological Approach to the Capillary Penetration of Coating into Wood. *J. Coat. Technol.* **73** (914) 39-51.
- De Meijer, M., **2001c**, Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content, *Prog. Org. Coat.* **43**, 217-221.
- De Meijer, M. et Nienhuis, J., **2009**, Influence of internal stress and extensibility on the durability of wood coatings, *Prog. Org. Coat.* **65**, 498-503.
- Dhoke, S.K., Bhandari, R. et Khanna, A.S., **2009**, Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties. *Prog. Org. Coat.* **4**, 39-46.
- Dickinson, E., **1990**, *The structure, dynamics and equilibrium properties of colloidal systems*, Editors Bloor, D.M., Wyn-Jones, E., Kluwer Acad. Publ., Norwell (MA, È.-U.), 707-727.

- Dodd, A.C., McKinley, A.J., Saunders, M. et Tsuzuki, T., **2006**, Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *J. Nanopart. Res.* 8, 43-51.
- Evans, P.D., Michell, A.J. et Schmalzl, K.J., Studies of the degradation and protection of wood surfaces. *Wood Sci. Technol.* **1992**, 26, 151–163.
- Farrokhpay, S., Morris, G.E., Fornasiero, D. et Self, P.G., **2004**, Effect of Chemical Functional Groups on the Polymer Adsorption Behaviour onto titania Pigment Particles. *J. Coll. Interf. Sci.* 274(1), 33-40.
- Feist, W.C. et Hon, D.N.S., **1984**, *Chemistry of weathering and protection*. Dans: Rowell R.M, editor. *The Chemistry of Solid Wood*. Advances in Chemistry Series 207. Washington, DC: American Chemical Society, *Chapter 11*, 401-451.
- Feller, R.L. et Curran, M., **1981**, *Photodegradation and photostabilisation of coatings*. Dans: S.F. Pappas, F.H. Winslow, editors, ACS symposium series 151, Washington, DC, American Chemical Society, 183 pages.
- Feller, R.L., **1994**, *Accelerated aging – photochemical and thermal aspects*. Dans: Berland, D., editor, The J. P. Getty Trust, È.U., 83 pages.
- Fischer-Cripps, A.C., **2000**, A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. *Vacuum*, 58, 569-585.
- Freedonia Group, Juin **2008**, *American Coatings Show Daily*, 25-26.
- Friebel, S., **2001**, New UV-Curing Wood Coatings for Exterior Applications. *Eur. Coat. J.*, 68-86.
- Gaillard, Y., Rico V.J., Jimenez-Pique, E. et González-Elipe, A.R., **2009**, Nanoindentation of TiO₂ thin films with different microstructures. *J. of Phys. D: Appl. Phys.* 42(14), 1-9.
- Gazette du Canada, Avril **2008**, *Partie I. Revêtements architecturaux*, 142(17), 1258-1259.

- Gazette du Canada, Septembre **2009**, *Volatile Organic Compound (VOC) Concentration Limits for Architectural Coatings Regulations*, 143 (20), 192 pages.
- Gierer, J. et Lin, S.Y., **1972**, Photodegradation of lignin a contribution to the mechanism of chromophore formation. *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa*, 75(7), 233–239.
- Gilicinski, A.G. et Hegedus, C.R., **1997**, New applications in studies of waterborne coatings by atomic force microscopy. *Prog. Org. Coat.* 32, 81-88.
- Gindl, M., Reiterer A., Sinn, G. et Stanzi-Tschegg, S.E., **2004**, Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. *Holz Roh Werkst.* 62, 273-280.
- Goldschmidt, A. et Streitberger, H.J., **2003**, *BASF Handbook on Basics of Coatings Technology*, Vincentz Network, Hannover, Allemagne, 792 pages.
- Goossens, E.L.J., van der Zanden, A. et van der Spoel, W.H., **2004**, The measurement of the moisture transfer properties of paint film using the cup method, *Prog. Org. Coat.* 49, 270-274.
- Gouldstone, A., Chollacoop, N., Dao, M., Li, J., Minor, A.M. et Shen, Y.L., **2007**, Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and modeling. *Acta Materialia*, 55, 4015–4039.
- Gu, X., Nguyen, T., Sung, L.P., VanLandingham, M.R., Fasolka, M.J. et Martin, J.W., Juillet **2004**, Advanced Techniques for Nanocharacterization of Polymeric Coating Surfaces, *J. Coat. Technol. Res.* 1 (3), 191-200.
- Guo et al., **2005**, Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc Oxide nanoparticles. *Chem. Mater.* 12, 2268-2274.
- He, Q.Y., Wu, L.M., Gu, G.X. et You, B., **2002**, Preparation and characterization of acrylic/nano-TiO₂ composites latex. *High Performance Polym.* 14, 383-396.

- Hegedus, C. (Air Products and Chemicals Inc.), **2007**, The use of Nano Zinc Oxide in Coatings. *ICE 2007 – Preshow Short Course*, Toronto, Canada.
- Hernández, R.E. et Rojas, G., **2002**, Effects of knife jointing and wear on the planed surface quality of sugar maple wood. *Wood Fiber Sci.*, *34*(2), 293-305.
- Herzog, B., Mongiat, S., Deshayes, C., Neuhaus, M., Sommer, K. et Mantler, A., **2002**, In vivo and in vitro assessment of UVA protection by sunscreen formulations containing either butyl methoxy dibenzoyl methane, methylene bis-benzotriazolyl tetramethyl-butylphenol, or microfine ZnO. *Int. J. Cosmetic Sci.* *24*, 170-185.
- Hingorani, S., Pillai, V., Kumar, P., Multani, M.S. et Shah, D.O., **1993**, Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies. *Mater. Res. Bull.* *28*, 1303-1310.
- Hoadley, R.B, **2000**, *Understanding wood: a craftsman's guide to wood technology*. Taunton Press, Newtown, Connecticut, 256 pages.
- Hon, D.N.S., Chang, S.T. et Feist, W.C., **1985**, Protection of wood surfaces against photooxidation. *J. Appl. Polym. Sci.* *30*, 1429–1448.
- Hon, D.N.S., **1991**, *Photochemistry of wood* in: Hon, D.N.S. et N. Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Decker, New York, È-U., 525 pages.
- Hulden, M. et Hansen, C.M., **1985**, Water permeation in coatings, *Prog. Org. Coat.* *13*, 171-194.
- Hung et al., **2005**, Effect of surface stabilization of nanoparticles on luminescent characteristics in ZnO poly(hydroxyethyl methacrylate) nanohybrid films. *J. Mater. Chem.* *15*, 267-274.
- Jessome, A.P., **1977**, *Résistance et constantes élastiques des bois indigènes au Canada*. *Laboratoire des Produits Forestiers de l'Est. Rapport Technique de Foresterie*, Ottawa, Ontario, 35 pages.

- Jiang, J., Oberdorster, G. et Biswas, P., **2009**, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *J. Nanopart. Res.* *11*, 77-89.
- Jobin, B., Bernier, J.Y. et Turcotte, C., **2003**, *Carrefour recherche et développement forestier de la Côte-Nord et le Ministère des Ressources naturelles, de la Faune et des Parcs. Rapport*, 11-15.
- Johnson, B.W. et McIntyre, R., **1996**, Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings. *Prog. Org. Coat.* *27* (1), 95-106.
- Kämpf, G., Papenroth, W. et Holm, R., **1974**, Degradation Processes in TiO₂ - Pigmented Paint Films on Exposure to Weathering. *J. Paint Technol.*, *46*, 348-356.
- Katusic, S. et al., Février **2010**, Surface-modified zinc oxide-silicon dioxide core-shell particles. US Patent No. 2010/0040567 A1, Evonik-Degussa GmbH, 9 pages.
- Khrenov et al., **2005**, Surface functionalised ZnO particles designed for the use in transparent nanocomposites. *Macromol. Chem. Phys.* *206*, 95-101.
- Konnerth, J., Valla, A. et Gindl, W., **2007**, Nanoindentation mapping of a wood-adhesive bond. *Appl. Phys. A* *88*, 371-375.
- Kropf, F.W., Sell, J. et Feist, W.C., **1994**, Comparative weathering tests of North American and European exterior wood finishes. *Forest Products J.* *44*(10), 33-41.
- Kudela, J. et Liptakova, E., **2006**, Adhesion of coating materials to wood. *J. Adhes. Sci. Technol.* *20* (8), 875-895.
- Lansdown, A.B.G. et Taylor A., Août **1997**, Zinc and titanium oxides: promising UV-absorbers but what influence do they have on the intact skin? *Int. J. Cosmetic Sci.* *19*(4), 167-172.
- Laout, J.C., **2005**, *Formulation des peintures: physico-chimie et matières pulvérulentes. Techniques de l'ingénieur J 2270*, 17 pages.

- Leary, G.J., **1968**, The yellowing of wood by light. Part II. *Tappi*, 51 (6), 257–260.
- Lee, J., Bhattacharyya, D., Easteal, A. J. et Metson, J. B., **2008**, Properties of nano-ZnO/polyvinyl alcohol/polyethylene oxide composite thin films. *Current Appl. Phys.* 8(1), 42-47.
- Li, X. et Bhushan, B., **2002**, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater. Charac.*, 48, 11 – 36.
- Li, F., Hu, K., Li, J. et Zhao, B., **2002**, The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene. *Wear*, 249, 877-882.
- Liptáková, E. et Kúdela, J., **1994**, Analysis of the wood wetting process. *Holzforschung*, 48(2), 139–144.
- Liufu, S.C., Xiao, H.N. et Li, Y.P., **2005**, Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. *Pol. Degrad. Stab.* 87, 103-110.
- Lowry, M.S., Hubble, D.R., Wressell, A.L., Vratsanos, M.S., Pepe, F.R. et Hegedus, C.R., **2008**, Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high throughput experimentation. *J. Coat. Technol. Res.* 5 (2), 233-239.
- Lynch, J., **2001**, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*, Technip, Paris, 336 pages.
- Malvern Instruments, **2009a**, *Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*, Technical Note, www.malvern.co.uk (consulté en janvier 2011).
- Malvern Instruments, **2009b**, *Zeta potentiel: An Introduction in 30 Minutes*, Technical Note, www.malvern.co.uk (consulté en janvier 2011).
- Marceau, S., **2003**, Architecture multiechelle et propriétés mécaniques de nanocomposites, thèse, Université de Savoie – Savoie, 193 pages.

- MRNF (Ministère des Ressources naturelles et de la Faune), **2008**, *Stratégies d'utilisations du bois dans la construction au Québec*. www.mrnf.gouv.qc.ca/publications/forets/entreprises/strategie-developpement.pdf (consulté en septembre 2010).
- Mullins, E.J. et Mc Knight, T.S, **1981**, *Les bois du Canada, leurs propriétés et leurs usages*. Éditions du Pelican. Québec, Canada, 509 pages.
- Müller, B. et Poth, U., **2004**, *La formulation des peintures et vernis*, Edition Eurocol, Offranville, France, 316 pages.
- Murray, P.G. (Nanophase Technology Corp.) et Sawitowski, T. (BYK-Chemie), **2007**, *Manufacture and Utiliy of Alumina and Silica Nanomaterials in Coatings*, Preshow Short Course, ICE 2007, Toronto, Canada.
- Nasu, A. et Otsubo, Y., **2007**, Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. *J. Coll. Interf. Sci.* 310, 617–623.
- Nguyen, T. et Johns, W. E., **1979**, Effects of aging and extraction on the surface free-energy of Douglas-fir and redwood. *Wood Sci. Technol.* 13 (1), 29-40.
- Nilsson, E. et Hansen, C.M., **1981**, Evaporation and Vapor Diffusion Resistance in Permeation Measurements by the Cup Method. *J. Coat. Technol.* 53 (680), 61-64.
- Nussbaum, R.M., **1999**, Natural surface inactivation of Scots pine and Norway spruce evaluated by contact angle measurements. *Holz Roh Werkst.* 57 (6), 419-424.
- Nussbaumer R.J., Caseri, W., Tervoort, T. et Smith, P., **2002**, Synthesis and characterization of surface-modified rutile nanoparticles and transparent polymer composite thereof. *J. Nanopart. Res.* 4, 319-323.
- Nylund, J., Sundberg, K., Shen, Q. et Rosenolm, J.B., **1998**, Determination of surface energy and wettability of wood resins. *Coll. Surf. A*, 133, 261–268.

- Oliver, W.C., Pharr, G.M. et Brotzen, F.R., **1992a**, On the Generality of the Relationship Among Contact Stiffness, Contact Area and Elastic Modulus During Indentation. *J. Mater. Res.* 7, 613-617.
- Oliver, W.C. et Pharr, G.M., **1992b**, An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, 1564– 83.
- Oliver, W.C. et Pharr, G.M., Janvier **2004**, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements of methodology, *J. Mater. Res.* 19(1), 3-20.
- Osterhold, M. et Glöckner, P., **2001**, Influence of weathering on physical properties of clearcoats. *Prog. Org Coat.* 41, 177-182.
- Panjnani, K., **2010**, *TiO₂ Dispersion in waterborne coatings*, pre-show course, Waterborne Symposium, New Orleans, È.-U.
- Panshin, A.J. et de Zeeuw, C., **1980**, *Textbook of wood technology: structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada, 4th edition*, McGraw-Hill, New York, È.-U., 722 pages.
- Pappas, S.P., **1989**, Weathering of coatings—formulation and evaluation. *Prog. Org. Coat.* 17(2), 107-114.
- Parks, G.A., **1965**, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 65, 177– 198.
- Perrin, F.X., Irigoyen, M., Aragon, E. et al., **2000**, Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints: a micro-ATR spectroscopic study. *Pol. Degrad. Stab.* 70 (3), 469-475.
- Perrin, F.X., Merlatti, C., Aragon, E. et Margailan, A., **2009**, Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction. *Prog. Org. Coat.* 64(4), 466-473.

- Pizzi, A. et Mittal, K.L., **1994**, *Handbook of adhesive technology*. Dekker, M., New York, È.-U., 680 pages.
- Pluta, M., Jeska, J.K. et Boiteux, G., **2007**, Polylactide/montmorillonite nanocomposites : Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. *Eur. Polym. J.* **43**, 2819-2835.
- Podgorski, L., Merlin, A. et Déglise, X., **1996**, Analysis of the natural and artificial weathering of a wood coating by measurement of the glass transition temperature. *Holzforschung*, **50**(3), 282-287.
- Podgorski, L. et Roux M., **1999**, Wood modification to improve the durability of coatings, *Jocca – Surf. Coat. Int.* **82**, 590-596.
- Podgorski, L., Chevet, B., Onic, L. et Merlin, A., **2000**, Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *Int. J. Adhes.* **20** (2), 103-111.
- Raghavan, D., Gu, X., Nguyen, T., VanLandingham, M. et Karim, A., **2000**, Mapping polymer heterogeneity using atomic force microscopy phase imaging and nanoscale indentation. *Macromolecules*, **33**(7), 2573.
- Ranby, B. et Rabek, J.F., **1975**, *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, John Wiley&Sons, London, G.-B., 590 pages.
- Rittigstein, P. et Torkelson, J.M., **2006**, Polymer-nanoparticle interfacial interaction in polymer nanocomposites: confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **44**, 2935-2943.
- Roux, M.L., Wozniak, E., Miller, E.R., Boxall, J., Böttcher, P., Kropf, F. et Sell, J., **1998**, Natural weathering of various surface coatings on five species at four European sites. *Holz Roh Werkst.* **46**, 65–170.
- Rypstra, T., **1995**, *Analytical techniques for the evaluation of wood and wood finishes during weathering*, Ph.D. Thesis, University of Stellenbosch, Afrique du Sud, 243 pages.

- Sachteleben Chemie, **2009**, Product information HOMBITEC RM 400. Duisburg, Allemagne, 1 page.
- Sadowski, Z. et Polowczyk, I., **2004**, Agglomerate flotation of fine oxide particles. *Int. J. Miner. Process*, *74*, 85-90.
- Sauter, C., Emin, M.A., Schuchmann, H.P. et Tavman, S., **2008**, Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, *15*, 517–523.
- Sato, T., Tanigaki, T., Suzuki, H., Satio, Y., Kido, O., Kimura, Y., Kaito, C., Takeda, A. et Kaneko, S., **2004**, Novel method of doping tungsten into zinc oxide ultrafine particle using RF plasma system. *J. Cryst. Growth*, *265*, 149-153.
- Saway, J., **2003**, Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *J. Microbiol. Methods*, *2*, 177-182.
- Schmidt, E.V., **1988a**, Cracks and flaking in ageing paints. *Farbe und Lack*, *94* (8), 616-620.
- Schmidt, E.V., **1988b**, *Exterior Durability of Organic Coatings*, FMJ Intl. Publications Ltd., Redhill Surrey, G.-B, 334 pages.
- Schwartz, J., **2004**, In: *Handbook of Coatings Additives*, Sec. Ed., edité par Florio, J. J. et Miller, D. J., King Industries, Inc., Norwalk, Connecticut, È.-U., 297-326.
- Shen, W., Sun, J., Liu, Z., Mao, W., Nordstrom, J. D., Ziemer, P.D. et Jones, F.N., Avril **2004**, Methods for Studying the Mechanical and Tribological Properties of hard and Soft Coatings with a Nano-Indenter, *J. Coat. Tehnol. Res.* *1*(2), 117-125.
- Shi, G., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Wetzel, B. et Friedrich, K., **2004**, Sliding wear behaviour of epoxy containing nano-Al₂O₃ particles with different pretreatments. *Wear*, *256*, 1072–1081.

- Singhal, M., Chhabra, V., Kang, P. et Shah, D.O., **1997**, Synthesis of ZnO nanoparticles for varistors application using Zn-substituted aerosol of microemulsion. *Mater. Res. Bull.* *32*, 239-247.
- Skaja, A., Fernando, D. et Croll, S., Janvier **2006**, Mechanical Property Changes and Degradation During Accelerated Weathering of Polyester Urethane Coatings, *J. Coat. Technol. Res.* *3*(1), 41-51.
- Sow, C., Riedl, B. et Blanchet, P., **2010**, UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *J. Coat. Technol. Res.* *6*, 677-829.
- Starr, F.W., Schroder, T.B. et Glotzer, S.C., **2001**, Effect of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films, *Physical Rev. E*, *64*, 21802-21807.
- Storey, R.F., **2010**, *Fundamentals of polymer design for waterborne coatings*, pre-show course, Waterborne Symposium, New Orleans, È.-U.
- Storp, S. et Bock, M., Juillet **1985**, *Proceedings of the XIth International Conference in Organic Coating Science and Technology*, Athènes, Grèce, p. 389.
- Tang, E., Cheng, G., Pang, X., Ma, X. et Xing, F., **2006a**, Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl-methacrylate) composite microspheres through emulsion polymerization and its UV-shielding property. *Coll. Polym. Sci.* *284*, 422-428.
- Tang, E., Cheng, G. et Ma, X., **2006b**, Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles. *Powder Technol.*, *161*, 209-214.
- Tang, E., Liu, H., Sun, L., Zheng, E. et Cheng, G., Octobre **2007**, Fabrication of zinc oxide/poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion. *Eur. Polym. J.* *43*(10), 4210-4218.

- Turkulin, H., Arnold, M., Sell, J. et Derbyshire, H., **1998**, *Proceedings of the PRA Conference on Advances in Exterior Wood Coatings and CEN Standardisation, Paper 18*.
- U.S Census Bureau, Novembre **2006**, *Statistics for industry groups and industries: 2005*.
www.census.gov/prod/2006pubs/am0531gs1.pdf (consulté en juin 2009).
- U.S Census Bureau, Mars **2009**, *Paint, varnish, and lacquer - fourth quarter 2008*.
www.census.gov/cir/www/325/mq325f/mq325f084.xls (consulté en juin 2009).
- Valen, M.S., **1998**, *Moisture transfer properties in organic coatings in porous materials*, Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology Trondheim, Norway.
- Valet, A., **1997**, *Light stabilizers for paints*, C.R. Vincentz Verlag, Hannover, Allemagne, 144 pages.
- Van der Wel, G.K. et Adan, O.C.G., **1999**, Moisture in organic coatings – a review, *Prog. Org. Coat.* **37**, 1- 14.
- VanLandingham, M.R., Villarubia, J.S., Guthrie, W.F. et Meyers, G.F., **2001**, Nanoindentation of Polymers: An Overview. *Macromol. Symp.* **167**, 15-43.
- Vlad Cristea, M., Riedl, B. et Blanchet, P., **2010**, Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Prog. Org. Coat.* **69**, 432-441.
- West, R. D. et Malhotra, V. M., **2006**, Rupture of nanoparticle agglomerates and formulation of Al₂O₃-epoxy nanocomposites using ultrasonic cavitation approach: Effects on the structural and mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* **46** (4), 426-430.
- Wicks, Z.W., Jones, E.N., et Pappas, S.P., **1999**, Exterior durability: I. *J. Coat. Technol.* **71**, 53-55.

- Wicks Jr., Z.W., Jones, F.N. et Pappas, S.P., **1994**, *Organic coatings: science and technology*, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, É.-U., 646 pages.
- Wildeson, J., Smith, A., Gong, X., Davis, H.T. et Scriven, L.E, **2008**, Understanding and Improvement of TiO₂ Efficiency in Waterborne Paints through Latex Design. *J. Coat. Technol.* 5 (2) 32–39.
- Wong, M., Yamaguchi, K. et Tsuji, R., **2007**, Transparent polymer nanocomposites containing nanoparticles and method of making same. *Patent WO 043496 A1*, Kaneka Corporation, Japon.
- Wu, Y.L., Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Zeng, X.T. et Zhang, X. H., **2007**, Surface modification of ZnO nanocrystals. *Appl. Surf. Sci.* 253(12), 5473–5479.
- Wypych, G., **1995**, *Handbook of Material Weathering*, 2end Ed., ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 564 pages.
- Wypych, G., **2003**, *Handbook of Material Weathering*, 3rd Ed, Chemtec Publishing, Toronto, Canada, 742 pages.
- Xiong et al., **2003**, Preparation and Characterization of Poly(styrene butylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 1923-1931.
- Xu, T. et Xie, C.S., **2003**, Tetrapod-like nano-particle ZnO/acrylic resin composite and its multi-function property. *Prog. Org. Coat.* 46, 297–301.
- Yang, X.F., Yang, C., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., Croll, S.G. et Rohlik, S., **2001**, Weathering degradation of a polyurethane coating. *Pol. Degrad. Stab.* 74, 341-351.
- Yang, Y., Chen, H.L., Zhao, B. et Bao, X.M., **2004**, Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives. *J. Cryst. Growth*, 263, 447-453.
- Yang, L.H., Liu, F.C. et Han, E.H., **2005**, Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size. *Prog. Org. Coat.* 53, 91–98.

- Yokohama, A.K., **2010**, *Fundamentals of waterborne pigment dispersions*, pre-show course, Waterborne Symposium, New Orleans, É.-U.
- Zhang, M.Q, Rong, M.Z., Yu, S.L., Wetzel, B. et Friedrich, K., **2002**, Improvement of Tribological Performance of Epoxy by the Addition of Irradiation Grafted Nano-Inorganic Particles. *Macrom. Mat. Eng.* 287, 111-115.
- Zheng, J., Ozisik, R. et Siegel, R.W., **2005**, Disruption of self-assembly and altered mechanical behaviour in polyurethane/zinc oxide nanocomposites. *Polymer*, 46, 10873–10882.
- Zhou, S., Wu, L., Xiong, M., He, Q. et Chen, G., **2004**, Dispersion and UV-VIS properties of nanoparticles in coatings. *J. Dispersion Sci. Technol.* 25 (4), 417-433.
- Zivanovic-Trbojevic, R., Jaic, M., Irle, M., Matthews, B., Evans, A., Pitman, A. et Comben, A., **1999**, Actes du 4th International Conference on the Development of Wood Science, *Wood Technol. Forestry*, 471-474.

Annexe 1. Affiches présentées dans le cadre de conférence

Revêtements aqueux nanocomposites anti-UV pour le bois à usage extérieur

Mirela Cristea Vlad¹, Bernard Riedl¹ et Pierre Blanchet²

¹Faculté de Foresterie et de Géomatique, Département des Sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, G1K 7P4; ²FPIInnovations Division Forintek, Québec, G1P 4R4

Résumé

Dans l'industrie du bois, la mise en œuvre des produits de finition performants concernant les revêtements extérieurs à faible émission des COV (composés organiques volatils) nécessite le développement de nouvelles formulations.

Le but de ce travail est de formuler des peintures nanocomposites en milieu aqueux avec des nanoparticules de ZnO pour le bois à usage extérieur. Les nanocomposites sont obtenus par la dispersion de ces nanoparticules dans une formulation de peinture latex opaque industrielle.

La performance des formulations obtenue a été démontrée par le changement de couleur et de la brillance pendant le vieillissement climatique accéléré et par les essais d'adhésion pull-off. Les images de la microscopie électronique à balayage montrent une floculation des nanoparticules de ZnO qui dépend de leur concentration, du pH et de la dispersion uniforme dans le film de peinture.

Introduction

Les produits de la forêt dans les applications architecturales ou décoratives externes sont souvent défavorisés par leur durabilité limitée et la préservation de leur apparence. L'amélioration de la durabilité du bois est possible en utilisant des revêtements nanocomposites aqueux.

L'introduction de charges de taille nanométrique dans une peinture ou vernis permet d'obtenir des revêtements nanocomposites avec des propriétés améliorées ou nouvelles, comme les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optiques, de retardateur de feu ou barrière à l'humidité et aux UV. En outre, les nanoparticules de ZnO favorisent la protection contre les UV provenant des rayons solaires, car ils absorbent fortement les radiations situées dans les domaines UVB (290-315 nm) et UVA (315-400 nm). Les nanos-ZnO sont également bien connus pour leur efficacité antibactérienne et bactéricide.

Méthodes expérimentales

La formulation de peinture latex opaque utilisée comme matrice pour les nanos-ZnO a été fournie par la compagnie SICO. Les formulations des avec des nanoparticules de ZnO (20 nm, Degussa) ont été préparées à l'aide d'un mélangeur à haute vitesse (2000 rpm). Les nanos-ZnO ont été ajoutés soit sous forme de poudre soit pré-dispersés dans une solution aqueuse d'acide polyacrylique (PAA). Un ajustement de pH de 9 à 10.5 a été fait pour une partie des formulations nanocomposites.

Les films des peintures ont été appliqués sur des échantillons d'épingle avec un applicateur à deux rouleaux (Roller coater). Les épaisseurs du film (entre 2.5 et 3.5 mil) ont été mesurées avec une jauge Posistest 100 ultrasonique.

Les tests de vieillissement accélérés ont été réalisés dans une chambre Xenon WeatherMeter ATLAS CI 3000. Les paramètres ont été réglés à 340 nm, 63°C et 50% d'humidité. Un colorimètre Byk-Gardner a été utilisé pour mesurer les valeurs L*a*b* caractéristiques du modèle des couleurs CIELAB développé par la Commission Internationale de l'Éclairage. Un micro-TRI-glossmètre Byk-Gardner a été utilisé pour évaluer la brillance. Le cycle d'exposition était de 400 heures.

La force d'adhésion des films a été vérifiée par les essais pull-off avec l'appareil Posistest. Les films de peinture ont été analysés par un microscope électronique à balayage JEOL 840A équipé avec une microsonde électronique CAMECA SX-100 destinée à l'analyse élémentaire de surface.



Dispersion
Peinture nanocomposite

Application
Séchage à l'air

Revêtement nanocomposite



Mélangeur Fagagna
Centre Recherche JIR Canada
(source FPIInnovations Forintek)



Roller coater (source CRB)

Résultats



Weatherometer
Atlas G300



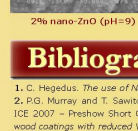
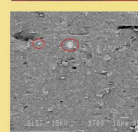
Colorimètre
BYK-GARDNER



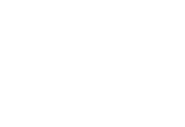
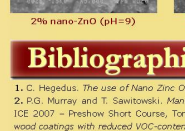
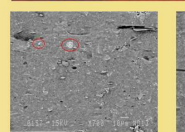
Micro-TRI-glossmètre
BYK-GARDNER



Les images MEB



Les essais pull-off



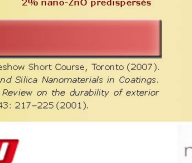
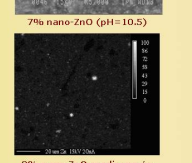
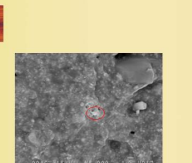
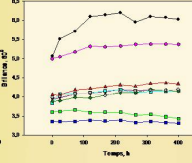
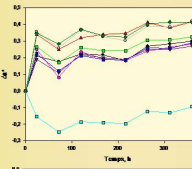
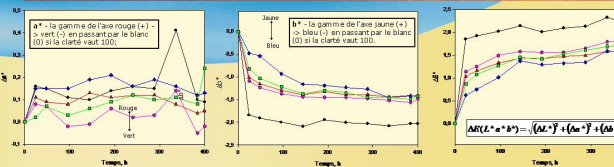
Conclusions

Après un cycle d'exposition de 400 heures les revêtements nanocomposites présentent un changement plus faible de ΔE et de la brillance par rapport aux revêtements sans nanos. Une floculation des nano-Zn a été observé dans les films nanocomposites préparés. La plus faible floculation de a été observé pour un pH de 10.5 et pour les formulations avec nanos prédispersés. De plus, la force d'adhésion de revêtements avec nanos-ZnO augmente légèrement. Par conséquent, un traitement de la surface des nanoparticules de ZnO et un pH supérieur à 9 pourrait augmenter la stabilité des nanos-ZnO dans les formulations aqueuses.

J'e tiens à remercier NanoQuebec, FPIInnovations et Sico pour l'appui financier et matériel. J'exprime ma gratitude à l'équipe de Centre de Recherche sur le Bois de l'Université Laval Québec pour leur précieux support technique.

1. C. Hegedus. The use of Nano Zinc Oxide in Coatings. ICE 2007 – Preshow Short Course, Toronto (2007).
2. D.G. Murray and T. Sawitovski. Manufacture and Utility of Alumina and Silica Nanomaterials in Coatings. ICE 2007 – Preshow Short Course, Toronto (2007).
3. Mari de Meijer. Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. Progress in Organic Coatings 43: 217-225 (2001).

La variation de couleur et de brillance pendant le vieillissement accéléré



Revêtements aqueux nanocomposites anti-UV pour le bois à usage extérieur

Mirela Vlad¹, Bernard Riedl¹ et Pierre Blanchet²

¹Faculté de Foresterie et de Géomatique, Département des Sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, G1K 7P4; ²FPInnovations Division Forintek, Québec, G1P 4R4

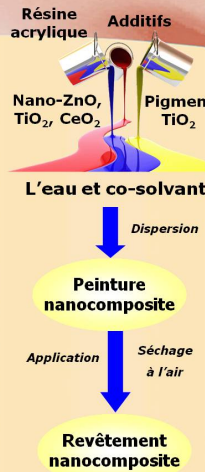
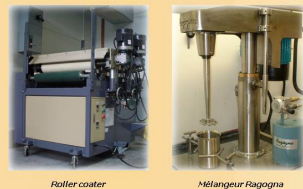
Introduction

Les produits de la forêt dans les applications architecturales ou décoratives externes sont souvent défavorisés par leur durabilité limitée et la préservation de leur apparence. L'amélioration de la durabilité du bois est possible en utilisant des revêtements nanocomposites à base aqueuse, à faible impact environnemental. Le but de ce travail est de formuler des peintures nanocomposites en milieu aqueux avec des nanoparticules de ZnO, TiO₂ et CeO₂ qui favorisent la protection contre les radiations UV provenant des rayons solaires. L'amélioration de la stabilité de la dispersion des nanoparticules dans les nano-composites est fortement désirable afin d'obtenir des revêtements performants pour le bois à l'usage extérieur.

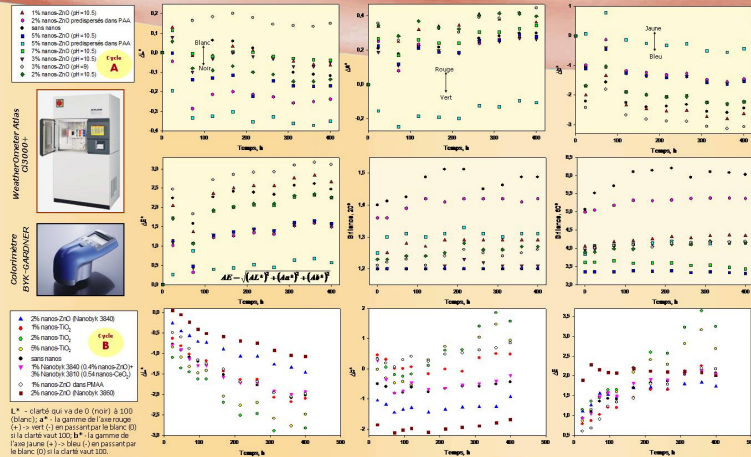
Méthodes expérimentales

Les formulations avec des nanoparticules de ZnO (20 nm, Degussa), TiO₂ (20 nm, Sigma Aldrich) et CeO₂ (Nanobyk 3810) ont été préparées à l'aide d'un mélangeur à haute vitesse (2000 rpm) en utilisant comme matrice pour les nanos une teinture latex opaque pour le patio (SICO). Les nanos-ZnO ont été ajoutés sous forme de poudre, prédispersés dans une solution aqueuse d'acide polyacrylique (PAA) ou d'acide polyméthacrylique (PMAA), prédispersés dans une émulsion de l'huile de lin et sous forme de dispersions commerciales (Byk-Chemie). Les films des peintures ont été appliqués sur des échantillons d'épinette à l'aide d'un applicateur à deux rouleaux (Roller coater). Les épaisseurs du film (entre 2,5 et 3,5 mil) ont été mesurées avec une jauge ultrasonique Positector 100. Les dispersions de nanos ont été analysés par un Zetasizer-nano ZS.

Les tests de vieillissement accélérés ont été réalisés dans une chambre Xenon WeatherOmeter ATLAS Ci 3000 pendant 400 heures. Les paramètres ont été réglés pour le cycle A à 340 nm, 63°C et 50% d'humidité (100% exposition UV) et pour le cycle B à 340 nm, 63 nm avec jet d'eau. Un colorimètre Byk-Gardner a été utilisé pour mesurer les valeurs L*a*b* caractéristiques du modèle des couleurs CIELAB. La brillance a été évaluée par un micro-TRI-glossmètre Byk-Gardner. La force d'adhésion des films a été vérifiée par les essais pull-off avec l'appareil Posttest. Les films de peinture ont été analysés par un microscope électronique à balayage JEOL 840A équipé avec une sonde électronique CAMECA SX-100 et aussi par un microscope électronique à transmission JEOL JEM-1230.



Résultats et discussions



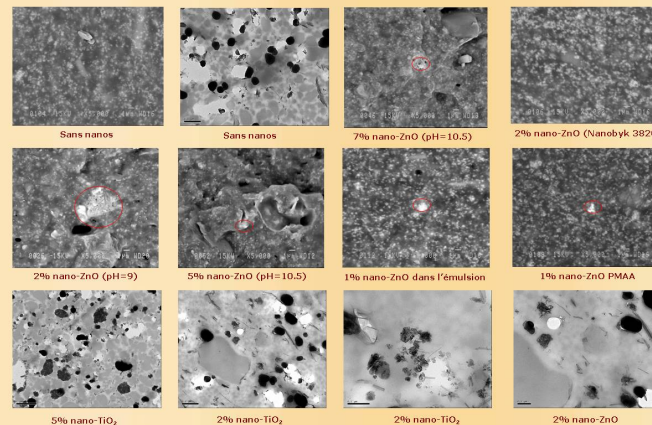
La variation de couleur et de brillance pendant le vieillissement accéléré

pH	Formulations nano-ZnO	ΔL*	Δb*	ΔE
9	Sans nanos	-0,89	-2,03	2,22
	1%	-0,73	-1,44	1,63
	2%	-0,91	-1,49	1,79
	5%	-0,57	-1,41	1,57
10,5	1%	-0,91	-1,42	1,80
	2%	-0,06	-2,63	2,66
	5%	-0,14	-2,28	2,27
	7%	-0,17	-1,55	1,58

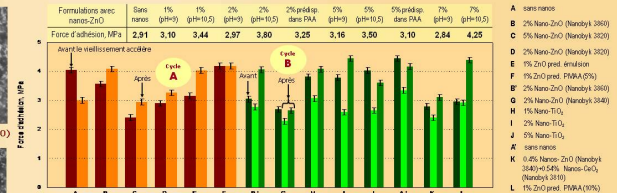
Dispersions nano-ZnO	Peak	Diamètre (nm)	% Vol.
40% Nanobyk-3840	1	191,9	11,4
	2	218,5	11,7
	3	41,27	7,7
33% nanos (200nm) dans PAA	1	143,5	9,9
	2	19,41	69,9
	3	47,53	0,2
5% dans PMAA	1	391,3	100
	2	214,2	9,6
10% dans PMAA	1	20,96	90,2
	2	489,8	0,2
2% dans PMAA	1	329,1	100



Les images de la microscopie électronique au balayage et à transmission



La force d'adhésion par les essais pull-off



Conclusions

Après un cycle de vieillissement accéléré de 400 heures les revêtements nanocomposites préparés sans nanos, mais diminuent pour celles présentant un changement plus faible de ΔE par rapport aux revêtements sans nanos. La protection contre UV est maximale pour la formulation avec 5% nano-ZnO. La plus faible changement de la couleur et de la brillance a été observé pour un pH de 10,5 et pour les formulations avec nanos prédispersés (5% nano ZnO prédispersés dans PAA, Nanobyk 3860 et 3840).

De plus, les forces d'adhésion de revêtements avec nano-ZnO en poudre augmentent légèrement, mais diminuent pour celles préparées avec nano-TiO₂. Les nano-ZnO ont présenté une meilleure dispersion dans les revêtements en comparaison avec les nano-TiO₂. Par conséquent, en utilisant des dispersions au lieu de nanos en poudre ça pourrait améliorer la dispersion, la préservation de la brillance et surtout la performance du revêtement nanocomposite.

Je tiens à remercier NanoQuébec, FPInnovations et Sico pour l'appui financier et matériel. J'exprime ma gratitude à l'équipe de Centre de Recherche sur le Bois de l'Université Laval Québec pour leur précieux support technique.

Étude de la performance des revêtements aqueux nanocomposites pour le bois extérieur

Mirela Vlad ^{1,2}, Bernard Riedl ¹ et Pierre Blanchet ^{2,1}

¹ Faculté de Foresterie, Géographie et de Géomatique, Département des Sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, G1V 0A6; ² FPInnovations Division Forintek, Québec, G1P 4R4

Introduction

Les produits de la forêt dans les applications architecturales ou décoratives externes sont souvent défavorisés par leur durabilité limitée et la préservation de leur apparence. Le but de ce travail est de formuler des peintures nanocomposites en milieu aqueux avec des nanoparticules de ZnO et TiO₂ qui favorisent la protection du bois contre les radiations UV provenant des rayons solaires.

Méthodes expérimentales

Une teinture latex opaque 100% acrylique (SICO) a été utilisée comme matrice pour les nanoparticules. Les revêtements nanocomposites ont été préparés avec des nanoparticules de ZnO et TiO₂ en poudre et prédispersés avec un mélangeur à haute vitesse (Fig. 1) et un broyeur à billes horizontal (Fig. 2). Les nanocomposites ont été appliqués à une épaisseur moyenne de 70 µm sur des planches d'épinette noire (Picea mariana) avec un applicateur à deux rouleaux (Fig. 3). Les films des nanocomposites ont été analysés par un microscope électronique à transmission FEG Jeol JEM-2100F équipé d'un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS). Le test de vieillissement accéléré a été réalisé dans une chambre Xenon WeatherOmeter ATLAS CI 3000 (Fig. 4) conforme ASTM G155. Le vieillissement des revêtements nanocomposites a été observé par les changements physico-mécaniques (couleur, brillance, perte en épaisseur, adhésion et abrasion) et la variation de la température de transition vitreuse (T_g). L'adhésion a été étudiée par les essais en traction (pull-off). L'abrasion a été effectuée par le test Taber. La dureté et le module d'élasticité ont été déterminés par la nanoindentation. La microscopie à force atomique a été utilisée afin de comprendre le mécanisme de dégradation par érosion à la surface des revêtements après le vieillissement accéléré.



Fig. 1. Mélangeur (Canada Ltd. Machinery)



Fig. 2. Bead mill MULTILAB (CB Mills, IL)



Fig. 3. Roller coater



Fig. 4. ATLAS CI3000+

Longueur d'onde: 340 nm
Irradiation: 0.35 W/m²
TBP: 63°C
Cycle: 108 min. exposition UV et 12 min. d'eau avec UV
Temps: 1000 heures

Résultats

1. Les changements physico-mécaniques et thermiques

Tableau 1

Revêtement	Charge en nanos (m/m)	Changement de la couleur				Rétention de la brillance, 60° (%)	Perte en épaisseur (%)	T _g (par DSC, °C)		Force d'adhésion (MPa)		La perte de masse par l'abrasion (mg)	
		ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*			Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
A	0 % (teinture Sico)	-1.29	-0.02	-0.80	1.51	92.43	5.53	9.6	23.9	3.12	3.52	54.90	30.43
B	1 % TiO ₂ ^a	-0.79	0.34	-0.48	0.98	63.24	3.27	8.9	20.4	3.23	3.55	49.35	41.84
C	1% ZnO ^b	-1.06	0.53	-0.30	1.22	75.82	3.40	2.2	21.5	3.18	3.33	57.09	35.56
D	2% ZnO ^b	-0.93	0.51	-0.27	1.10	63.13	2.19	2.5	20.1	2.57	3.20	51.16	39.68
E	2 % ZnO ^{c, **}	-0.70	0.14	-1.49	1.65	107.90	2.65	3.6	18.9	2.64	3.51	60.67	33.44
F	5 % ZnO ^{c, **}	-1.12	0.14	-1.04	1.54	55.77	0.88	5.3	21.5	2.67	2.97	60.18	44.90
G	2 % ZnO ^{c, ***}	-1.00	0.01	-1.13	1.51	88.86	1.08	2.9	19.7	2.24	2.94	54.46	36.37
H	2 % ZnO ^{c, ***}	-1.10	0.06	-0.85	1.39	99.59	1.26	1.9	21.8	2.67	3.43	58.61	37.03

a - TiO₂ rutile, 10 nm, 110 m²/g dopé (Sachtleben Chemie, Allemagne); b - silice-coated nano-ZnO, 10-70 nm (Evonik, Allemagne); c - ZnO hydrophile, 20 nm, 20 m²/g (Degussa, Allemagne); * - sol. aq. 50% polyacrylamide (Cytec, Canada Inc.); ** - Dispersion aq. de nano-ZnO hydrophile (Evonik, Allemagne); *** - sol. aq. 55% copolymère (Aico Chemicals, USA).

Conclusions

1. Les revêtements nanocomposites préparés avec des nanoparticules de ZnO et TiO₂ (en poudre et prédispersés) ont montrés une efficacité anti-UV; 2. Une dispersion uniforme des nanoparticules modifiées en surface est nécessaire pour mieux contribuer à la performance du revêtement; 3. L'optimisation de la charge en nanoparticules et le choix du dispersant sont à considérer afin de ne pas altérer autres propriétés (thermiques et mécaniques) du revêtement.

Résultats

2. Le module d'élasticité et la dureté par la nanoindentation (Agilent/MTS G200) avec la méthode de mesure de raideur en continu (CSM).

Tableau 2

Revêtement	E (GPa)		H (GPa)	
	Avant	Après	Avant	Après
A	0.847 +/- 0.143	0.504 +/- 0.168	0.012 +/- 0.004	0.007 +/- 0.005
D	0.852 +/- 0.137	0.925 +/- 0.134	0.004 +/- 0.001	0.004 +/- 0.001

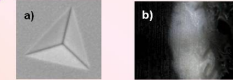


Fig. 5. L'impression résiduelle de l'indenteur Berkovich: a) en général; b) pour le revêtement A après le vieillissement accéléré

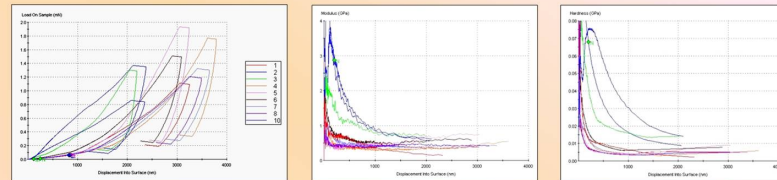


Fig. 6. Essais de nanoindentation pour le revêtement sans nanoparticules (A) après le vieillissement accéléré.

3. La dispersion des nanoparticules dans le film

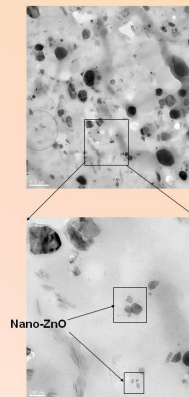


Fig. 7. Images TEM-EDS pour le revêtement E (2% m/m nano-ZnO prédispersé).

4. Étude de l'érosion de la surface par la Microscopie à Force Atomique

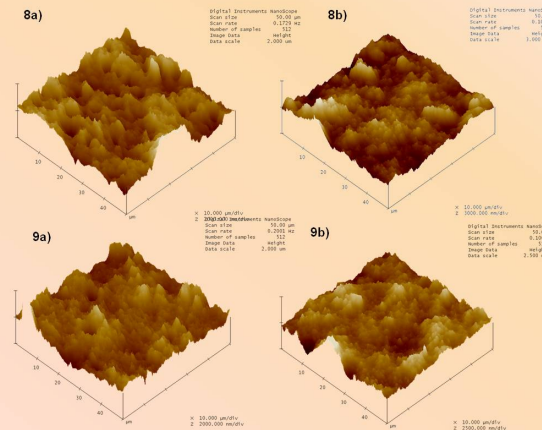


Fig. 8a) Revêtement sans nanoparticules avant et 8b) après; 9a) Revêtement avec nano-TiO₂ avant et 9b) après le vieillissement.

Je tiens à remercier à FPInnovations, NanoQuébec et Sico pour l'appui financier et matériel. J'exprime ma gratitude à l'équipe de CRB de l'Université Laval Québec pour leur précieux support technique. Je remercie également à F. Perrin (IMI Boucherville) pour les essais de nanoindentation.

Revêtements aqueux nanocomposites pour le bois à usage extérieur Waterborne nanocomposite coatings for exterior wood

Mirela Vlad ^{1,2}, Bernard Riedl ¹ et Pierre Blanchet ^{2,1}

¹ Faculté de Foresterie et de Géomatique, Département des Sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, G1K 7P4;

² FPIInnovations Division Forintek, Québec, G1P 4R4

Abstract

Improving the durability and performance of the waterborne coatings for exterior wood is essential for a successful commercialization of the forest products. The effect of adding zinc oxide (hydrophilic and silanized versions) and doped titanium dioxide in a solid acrylic-based waterborne stain for exterior wood was studied. Physico-chemical properties such as color, gloss retention, thickness loss and growth of oxidation products were used to investigate the aging behavior of the nanocomposite in accelerated weathering test. Adhesion strength and abrasion resistance changes after the artificial aging was also studied. DSC and TEM-EDS electronic microscopy was performed in order to characterize the nanocomposites coatings. Improvements in UV-shielding and adhesion properties of the nanocomposites stains were observed with the addition of the nanoparticles. An efficient surface modification of the nanoparticles combined with a homogeneous dispersion in the matrix base can provide high protection of the wood substrate.

Introduction

Les produits de la forêt dans les applications architecturales ou décoratives externes sont souvent défavorisés par leur durabilité limitée et la préservation de leur apparence. Le but de ce travail est de formuler des peintures nanocomposites en milieu aqueux avec des nanoparticules de ZnO et TiO₂ qui favorisent la protection du bois contre les radiations UV provenant des rayons solaires.

Méthodes expérimentales

Une teinture latex opaque 100% acrylique (SICO) a été utilisée comme matrice pour les nanoparticules. Les formulations des nanocomposites avec des nanoparticules de ZnO et TiO₂ en poudre (B, C, D) ont été préparés à l'aide d'un broyeur à billes horizontale (Tableau no. 1), tandis que les formulations avec des nanoparticules de ZnO prédispersés ont été préparés avec à l'aide d'un mélangeur à haute vitesse (Tableau no. 2). Les nanocomposites ont été appliqués à une épaisseur moyenne de 70 µm sur des planches d'épave noire (Picea mariana) avec un applicateur à deux rouleaux.



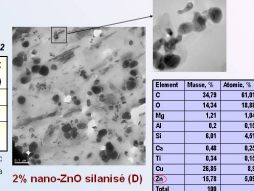
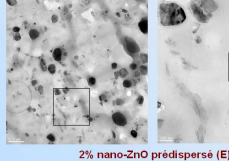
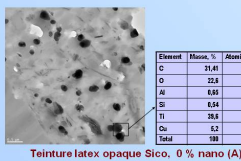
Les films des nanocomposites ont été analysés par un microscope électronique à transmission Jeol JEM-2100F équipé d'un canon à effet de champ et un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique. La température de transition vitreuse des nanocomposites (T_g) a été déterminée par la calorimétrie différentielle à balayage. Le test de vieillissement accéléré a été réalisé dans une chambre Xenon WeatherOmeter ATLAS CI 3000 conforme ASTM G155, D 6695, DIN EN ISO 11341. Les paramètres de couleur (L*, a*, b*) et la brillance ont été déterminés pendant le vieillissement à l'aide d'un colorimètre Byk-Gardner et un micro-Tri-glossmètre Byk-Gardner respectivement. Les mesures de la perte en épaisseur, l'acquisition des spectres FTIR-ATR et la force d'adhésion des films par les essais en traction ont été déterminés avant et après le vieillissement accéléré.

Résultats

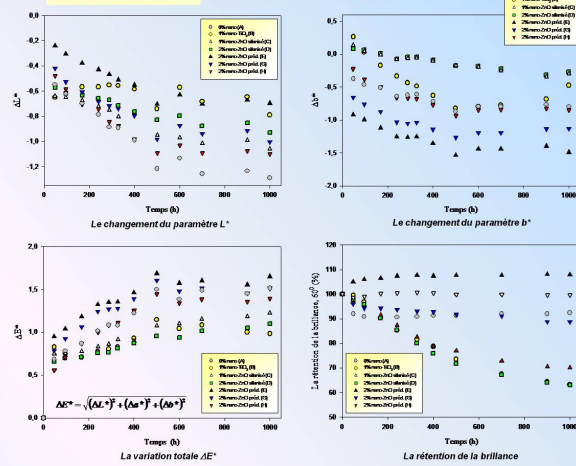
1. Caractérisation des nanocomposites

Tableau no. 1			Tableau no. 2		
Formulation	Charge en nanos (%/min)	T _g , °C (DSC)	Formulation	Nanos (%/min)	Dispersant, 1%/min
A	0 % (teinture Sico)	9,2	E	2% ZnO ¹	Polyacrylamide ²
B	1% TiO ₂ dopé ³	8,9	G	2% ZnO ¹ + dispersion commerciale ⁴	2,2
C	1% ZnO silanisé ⁴	2,2	H	2% ZnO ¹ + copolymère de l'acide acrylique et un monomère sulfonaté ⁵	0,3
D	2% ZnO silanisé ⁴	2,2			

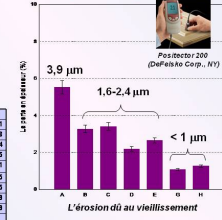
¹ 100 nm, 10 nm, 100 nm; modifié en surface avec Al (Dichloride Chimie, Allemagne); ² ZnO, 20 nm; modifié en surface avec Si (Evonik, Allemagne); ³ ZnO hydrophile, 20 nm, 20 nm (Degussa, Allemagne); ⁴ sel de 20% polyacrylamide (Cytec, Canada Inc.); ⁵ - Dispersion aq. de nano-ZnO hydrophile (Evonik, Allemagne); ⁶ sel aq. 55% copolymère (Ako Chemicals, USA)



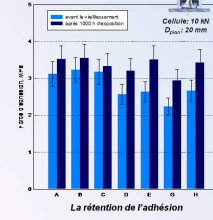
Résultats (suite)



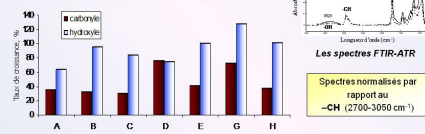
3. La perte en épaisseur



4. La force d'adhésion



5. Le taux de croissance des radicaux carbonyle et hydroxyle



Conclusions

1. Les revêtements nanocomposites préparés avec des nanoparticules de ZnO et TiO₂ (en poudre et prédispersés) ont montré une efficacité anti-UV; 2. Une dispersion uniforme des nanoparticules modifiées en surface est nécessaire pour mieux contribuer à la performance du revêtement; 3. L'optimisation de la charge en nanoparticules et le choix du dispersant sont à considérer afin de ne pas altérer autres propriétés (thermiques et mécaniques) du revêtement.

Références

1. C. Hegedus. *The use of Nano Zinc Oxide in Coatings*. ICE 2007 - Preshow Short Course, Toronto (2007); 2. Mari de Meijer. *Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content*. Progress in Organic Coatings 43: 217-225 (2001).

Je tiens à remercier NanoQuébec, FPIInnovations et Sico pour l'appui financier et matériel. J'exprime ma gratitude à l'équipe de Centre de Recherche sur le Bois de l'Université Laval Québec pour leur précieux support technique. Je remercie à Weawkamol Leelapornpisit (CREPEC) pour son expertise et au Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM²) pour les images et les analyses TEM-EDS.

Annexe 2. Articles présentés dans le cadre de conférences

**The weatherability of waterborne nanocomposite paints
for exterior wood**

Mirela Vlad, Bernard Riedl and Pierre Blanchet

Department of Wood and Forest Sciences, Université Laval

2405, Rue de la Terrasse

Québec, CANADA, G1V 0A6

Presented at

THE WATERBORNE SYMPOSIUM

Advances in Sustainable Coatings Technology

February 10-12, 2010

New Orleans, LA, USA

ABSTRACT

The durability of wood exposed in outdoor conditions may be improved by using nanocomposite coatings formulated with nanosized inorganic UV absorbers such as zinc oxide and titanium dioxide. Waterborne nanocomposite coatings were prepared by dispersing nanoparticles in powder form (between 1 and 5 wt %) and aqueous dispersions of the nanoparticles in an acrylic latex stain. Zinc oxide (hydrophilic and silanized versions) and titanium dioxide (hydrophobic and surface modified) nanoparticles with diameters ranging from 15 to 60 nm were used. The nanocomposites coatings applied on the black spruce boards were artificially aged and also exposed in outdoor conditions. The changes in color, gloss and thickness of the coatings were reported. The adhesion strength of the coatings on the wood substrate was verified before and after the weathering. Scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray analysis (EDX) attachment was used to analyse nanoparticles dispersion in the acrylic latex films. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra showed the chemical modification on the weathered surface of the nanocomposites coatings. Thermal properties (DSC and TGA) were also discussed. Our results shown significant improvement in UV-shielding and adhesion properties of the nanocomposites coatings. Coated nanoparticles are shown to exhibit effective light stabilization in comparison with the uncoated nanoparticles. Thus a selection of the best nanocomposite coatings formulations for an efficient protection of exterior wood was done.

Introduction

Recently, high performance low VOC waterborne coatings for exterior wood are in high demand. The aging behaviour of those coatings is essential for their service-life prediction. Architectural coatings designated for decorative and protective purposes are exposed in outdoor conditions to the stress factors such as: solar radiation, humidity, temperature, oxygen, bacterial and fungus attack, dirt and others chemical factors due to the pollution. Exterior durability of wood coatings refers to loss of strength, embrittlement, discoloration, loss of adhesion, chalking, loss of gloss and environmental etching. The photooxidative degradation is the predominant aging reaction of exterior wood coatings, initiated by absorption of UV radiation longer than 290 nm. Usually, inorganic and organic UV absorbers that increase the polymer stability are often used in coatings formulation. However, absolute UV protection is not possible, not even in the case of highly pigmented topcoats. Pigmented coatings exposed in outdoor conditions are surface damaged because either the pigment or the resin is predominantly degraded. The use of powders of nanoparticles or dispersions of nanoparticles in coatings is a recent practice [1, 2]. TiO₂ and ZnO nanoparticles are mostly used as UV blocking agents. ZnO is superior to TiO₂ due to its broader absorption in the UVA and UVB regions with a sharp absorption in the UVA region. Beside the UV-shielding properties, ZnO nanoparticles is known to improve thermal stability [3], wear resistance of polymers [4] and increase the refractive indices of transparent polymers [5]. Coated nanoparticles of TiO₂ rutile are shown to exhibit effective light stabilization in paints in comparison with conventional organic stabilizers [1, 6].

Moreover, antimicrobial and bactericide activity of the ZnO and TiO₂ nanoparticles makes them suitable candidates for exterior wood protection.

In this paper, the weatherability of nanocomposites coatings contains ZnO nanoparticles (hydrophilic and silanized) and TiO₂ nanoparticles (hydrophobic anatase and doped rutile) was studied. Developing accelerated weathering tests that meet the expectations about the transferability of the results to actual practice remains a challenge. A further goal of this study is to compare the performance of the nanocomposite coatings in two different accelerated tests and an outdoor weathering test performed in Québec (Canada). Aging behaviour of the coatings was evaluated by color, gloss, thickness changes, the detection of the photooxidative products and the adhesion strength.

Experimental

Nanocomposite coatings formulation and characterization

A commercial formulation of an exterior solid waterborne acrylic stain for wood (24% PVC) providing by Sico Inc. (Montreal, Canada) was employed in the preparation of the nanocomposites coatings. The binder was a 100% acrylic copolymer emulsion resin (Rohm and Haas, USA), improved with linseed oil emulsion (Sico Inc, Canada). A pigment TiO₂ rutile (Kronos Canada Inc.) and specific additives for waterborne stains were added. The acrylic latex stain coating was used as a control to compare with the performance of the nanocomposites coatings.

The nanoparticles used in this study were the hydrophilic ZnO nanoparticles (VP Adnano ZnO 20, Degussa USA), silanized ZnO nanoparticles (Adnano Z5, Evonik-Degussa Germany), coated TiO₂ nanoparticles (Hombitec RM 400, Sachtleben Chemie Germany) and hydrophobic TiO₂ nanoparticles (Sigma Aldrich, USA). The nanoparticles were employed in powder and in predispersed form (see Table 1).

The water-based dispersion of 20% hydrophilic ZnO nanoparticles (Degussa, 20 nm) was prepared at high speed (2000 rpm) using a Ragogna disperser (Canada Ltd. Machinery). The dispersion of the nanoparticles was achieved by adding 1% w/w of PAA (MW=2100, Sigma Aldrich, USA) followed by ultrasonication for 10 min in a cold bath using a ultrasonic processor CPX 750 with Temperature Controller (*Cole-Parmer* Instruments, IL). The pH of the dispersion was adjusted around 10.5 in order to ensure the complete dissociation of the chemical dispersant and improve the dispersion stability of the ZnO nanoparticles. Nano-ZS Zeta Sizer (Malvern, U.K.) equipment has analyzed the water-based dispersion by Dynamic Light Scattering. Particle size distribution and the polydispersity index (PDI) of the hydrophilic ZnO nanoparticles were reported. The water-based dispersion was used in the preparation of the nanocomposites coatings B and C. Commercial water-based dispersions of nano-ZnO were used in the preparation of the nanocomposites coatings D, E, F. The water-based dispersions were added in the first step of the acrylic stain formulation. The disperser achieved the mixing at 2000 rpm. The dispersion of the formulations I (1% w/w doped TiO₂) and J (1% w/w silanized ZnO) was achieved by a horizontal bead mill Dyno-Mill Type Multilab (CB Mills, IL).

Differential scanning calorimeter (DSC, TA, Mettler) was used for the investigation of glass transition temperature of formulated nanocomposite coatings. Appropriate amount of dry film of coatings (ca. 15 mg) were sealed in aluminium sample pans. DSC measurements were performed between -40°C and 60°C at a heating rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The surface and cross-sections of the nanocomposite were observed by Scanning electron microscopy using a microscope JEOL 840A (Jeol Ltd., Japan) and JEOL JEM-2100F field emission transmission electron microscope (Jeol Ltd., Japan), both equipped with an EDS (energy dispersive X-ray spectrometer) system.

Sample preparation

The boards of spruce were conditioned in a room with controlled atmosphere, at a temperature of $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ and a relative humidity of 40% until they reach a constant mass. Prior to application of the paints, the wooden boards have been previously disc sanded. Several coats of the formulated paints were applied on the spruce boards with a Roller Coater machine until the average thickness reached $70\ \mu\text{m}$.

Accelerated and outdoor weathering tests

The accelerated weathering tests were performed in Xenon arc WeatherOmeter Ci-65 (Atlas Material Testing Technology, USA) according to ASTM G155 [7], D6695 [8] and DIN EN ISO 11341 [9]. The radiation source was a Xenon arc lamp of 6000W provide with borosilicate filters. In Cycle 1 the coatings applied on wood were continuously exposed to UV-A radiation at 63°C (temperature on black panel). In Cycle 2 the samples were cyclically exposed to UV-A ($\lambda=340\ \text{nm}$) radiation at $63^{\circ}\ \text{C}$ temperature on black panel and relative humidity of 50% for 108 minutes and water spray for 12 minutes at the same radiation conditions. The irradiance intensity was $0.35\ \text{Wm}^{-2}$. The panels were exposed for 400 hours. The outdoor weathering test was performed between July and November 2008 in Quebec City conditions. While the formulation of acrylic latex stain used in this project is designated for decks, the coated panels have been exposed in horizontal position in a homemade rack with water draining option.

Surface specular gloss of the coatings was measured at 60° angle of incidence through a portable micro-tri-glossmetre (Byk Gardner) according to ASTM D 523 [10]. The color measurements were done according to ASTM E2366 [11]. Chromatic coordinates L^* , a^* , b^* of the CIELAB color system were measured with a spectrophotometer (Byk-Gardner) provide with a light source type D65. The thickness of the coatings was measured before and after accelerated weathering tests in order to evaluate the thickness loss. The measurements were done with a digital ultrasonic thickness gauge Positector 200 (DeFelsko Corp., NY) according to ASTM D6132 [12]. The adhesion strength of the coatings was evaluated through the pull-off method according to ASTM D4541 standard [13], by determining the maximum tensile force a coating film can withstand before detaching. The tests were performed before and after the accelerated weathering using a Positest Adhesion Tester (DeFelsko Corp., NY).

Chemical characterization of the coatings with FTIR techniques

Chemical changes in coatings after aging test were studied by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy ATR-FTIR in a Thermo-Nicolet Magna 850 spectrometer (ThermoElectron, Madison, WI). The spectra reported here resulted from the signal between 4000 and 750 cm^{-1} averaging of 64 scans and nominal resolution of 4 cm^{-1} .

Results and discussion

Nanoparticles dispersion in the dry film

The SEM micrograph of unexposed coating of acrylic stain illustrated in Fig. 1 has shown the homogeneity of the film without defects. The coating systems formulated with powder of nanoparticles have shows a tendency of flocculation of nanoparticles with the presence of the agglomerates grater than 1 μm of ZnO hydrophilic powder (Fig. 2). The identification and elemental analysis of the nanoparticles by EDS technique for the nanocomposites coating B formulated with predispersed nano-ZnO in PAA has done in Fig. 3. EDS spectra of nanocomposites prepared with predispersed nanoparticles has shown the presence of the well dispersed ZnO nanoparticles with few agglomerates around 250 nm which contains ZnO, the pigment and filler. Consequently, the dispersibility of nanoparticles decreases for nano-ZnO in powder form when the disperser was employed. Good dispersion of the silanized ZnO nanoparticles and doped TiO_2 was obtained by mixing with the bead mill. It was difficult to perform the identification of the nanoparticles by EDS technique for the nanocomposites paints formulated with predispersed systems of nanoparticles with small loading because the nanoparticles were embedded in the acrylic matrix.

Characterisation of ZnO nanoparticles dispersions

The particles size distribution of the aqueous dispersion of ZnO hydrophilic nanoparticles has demonstrated a homogeneous dispersion ($\text{pDI}=0,5$) of the nanoparticles in aqueous solution due to the ultrasound sonication techniques. No agglomerations grater than 100 nm was found.

Glass transition temperature of the nanocomposites coatings

Glass transition temperatures of the nanocomposites coatings are presented in the Table 1. It is well known that the PAA has a glass transition temperature of cca. 106°C, therefore small amount of PAA added to the acrylic stain has slightly increased the T_g of the nanocomposites coatings prepared with predispersed ZnO nanoparticles in PAA. The nanocomposites prepared with water-based commercial dispersions has shown a T_g higher that that of the acrylic latex stain (A). The addition of the nanoparticles in powder form

(hydrophilic ZnO and TiO₂ hydrophobic and doped) has not change too much the T_g. Contrarily, the addition of the silanized ZnO nanoparticles has decreased dramatically the T_g of the acrylic latex stain matrix. This behavior is due to the SiO₂-shell of the ZnO nanoparticles.

Aging tests

The results of color changes obtained in the first aging test (Cycle 1) are shown in the Fig. 4. The coatings present a slight darkening and reddening tendency, while the changes in b* values remain in blue range. Color modulus difference after 400 h exposure was calculated with the following formula: $\Delta E = (\Delta L^*^2 + \Delta a^*^2 + \Delta b^*^2)^{1/2}$. Finally, the smaller values of ΔE were obtained for C formulation, 5% nano-ZnO (20 nm) predispersed in PAA (0,57) followed by D formulation, 1% nano-ZnO (40 nm) in commercial dispersion (1,37). All the formulations with exception of K formulation, 1% nano-ZnO have illustrated a better color stabilization than acrylic stain where the ΔE value was 2.47. The coatings gloss at 60°C after exposure at artificial weathering (Cycle 1) has improved for all the coatings tested. Low values of thickness losses were observed for all the coatings after weathering. The nanocomposite coatings have presented thickness losses equal and smaller that 1 μm .

In the second aging test (Cycle 2) the exposure at UV radiation combined with water spray has accelerated the erosion process of the coatings. Overall, the color changes were smaller than those found in the Cycle 1 because the water has cyclically washed the coatings surface (Fig. 5). The coatings prepared with nanoparticles in powder form have shown a decrease in gloss retention values after exposure at Cycle 2 (Fig. 6a). Contrarily, the nanocomposite prepared with predispersed nanoparticles have shown an increased of gloss values. The thickness losses were more pronounced then those found in the weathering test with Cycle 1, especially for formulation H (1% w/w hydrophobic TiO₂). The lowest thickness loss was found for B (2% nano-ZnO predispersed in PAA) and C (5% nano-ZnO predispersed in PAA) formulations.

In outdoors weathering all the nanocomposite coatings contains 2% and 5% of ZnO and TiO₂ nanoparticles have shown a good performance regarding color stabilization and bacterial protection. The environmental itching of the coatings explains the poor gloss retention values obtained (Fig. 6b). During this test, the nanocomposite coatings have shown no sign of delamination, cracks or stain while the surface of the acrylic latex stain coating (A) has shown black stains of fungal attack, cracks and incipient delamination of the coating (Fig. 7).

FTIR characterization

The accelerated weathering induces the degradation of the coatings through photooxidation processes of polymeric matrix, such as chain scission, crosslinking, and the formation of the oxidation products. In the first step, the oxidation products are trapped in the coating, than the production of low molecular weight compounds by further oxidation and scission induces losses in weight, thickness and density in the sample [14]. The FTIR

spectra show that the main difference between the aged and unaged sample is clearly detected in the regions of the hydroxyl and carbonyl stretching around, respectively 3320 and 1720 cm^{-1} . The carbonyl growth means the formation of more free carbonyl groups either through the direct scission or from radical-induced process upon exposure to the artificial weathering environments [15]. The spectra shown in Fig. 8 and 9 have been normalized to the C-H stretching vibration for CH_2 groups between 2700 and 3050 cm^{-1} [16]. Carbonyl increased (1726 cm^{-1}) for aged samples is related to the formation of the carboxyl acids. The hydroxyl growth is mainly due to the presence of the oxidation products such as alcohol and hydroperoxide. In the case of nanocomposite coatings the increasing of hydroxyl it may be due also to the photocatalytic activity [17]. The “fingerprint” region of the spectrum exhibits changes, with the tendency in increasing of absorption due to the carbon-carbon unsaturation [18]. The spectrum of the aged acrylic stain has shown two small peaks formation at 2361 and 2330 cm^{-1} , which is attributed to the presence of the CO_2 . The CO_2 detected is mainly responsible for the degradation mechanism that has induced the highest loss in thickness for acrylic stain without nanoparticle.

Adhesion strength

The values of the adhesion strength after the wet accelerated weathering have slightly increased for F (2% w/w predispersed nano-ZnO, 40nm) and H (1% w/w hydrophobic nano-TiO₂ anatase) coatings (Fig. 10). In the case of A (acrylic stain) and G (2% hydrophilic nano-ZnO) formulations the values of the adhesion strength have decreased. Overall, the nanocomposites exposed at wet cycle have demonstrated a very good retention of the adhesion strength. This phenomenon is due to increase in pigment concentration near to surface because the water has washed away the degradation products. Consequently, a fresh surface, which has been previously plasticized by water spray, was tested for adhesion strength. After the dry cycle the values of adhesion strength of all the coating have decreased, which might be explained by weakening of the wood-coating interface through the oxidation products and low molecular weight compounds trapped in coatings.

It can be said that the chemical degradation of the nanocomposite coatings is not consistent with some physical changes such as thickness loss and gloss loss. This indicates that some physical properties may not be a reliable indicator for opaque coatings. The presence of the pigment TiO₂ rutile and a possible chemical photoactivity of the nanoparticles involved play an important role in the aging mechanism interpretation. Only color changes results cannot indicate the performance of the nanocomposite coatings through the degradation behaviour. Meanwhile, the poor gloss retention and thickness loss values indicate that the rate of degradation is much more important for the coatings prepared with nanoparticles in powder form than in the case of the nanocomposite prepared with predispersed systems. The thickness losses after the accelerated weathering were low for certain coatings prepared with predispersed systems of nanoparticles and that may explain the very good gloss retention values obtained. In some composite materials the polymer around the filler particles in the surface will degrade due to the catalytic effect of

some filler material. The use of anatase titania nanoparticles shown in outdoor test a self-cleaning phenomenon of the surface coating.

Conclusions

The weathering results are crucial to demonstrate the durability of the new formulated coatings. It is difficult to establish a relationship between the basic properties of an opaque coating to its performance during ageing. The test methods employed allowed the selection of the most durable nanocomposites coatings. The switch from solventborne to low VOCs waterborne formulations has led to development of more complex coating systems. This study has dealt with an industrial formulation of an acrylic latex stain which possesses already a good performance in exterior exposure. The weatherability of the nanocomposite coatings for exterior wood was tested by accelerated weathering and outdoor exposure and classified function of aging criteria such as: color changes, gloss retention and adhesion strength. When the aging criterion was the color changes and gloss retention, the nanocomposites formulated with predispersed systems in PAA has performed very well in all the weathering tests. The nanocomposites formulated with the nanoparticles in powder form have presented a very good photostabilisation of color during the accelerated weathering.

The nanoparticles investigated have improved the performance of the solid waterborne acrylic stain by color stabilization, high gloss retention and low thickness losses in accelerated and outdoor weathering and stain resistance in outdoor weathering. Some of the nanocomposites have presented also a good retention of the adhesion strength.

Acknowledgements

The authors are grateful to NanoQuebec, FQRNT and FPInnovations Division Forintek for the financial support. We would like to thank also for the material and technical support to FPInnovations Division Forintek, Sico and Centre de Recherche sur le Bois - Université Laval (Québec).

Table 1. Formulation and T_g of the nanocomposite coatings

Coatings formulation	Nanoparticles loading, % w/w	Dispersant	T_g , °C (DSC)
A	0 %	-	9,2
B	2 % ZnO ^a predispersed	PAA ^b	9,6
C	5% ZnO ^a predispersed	PAA ^b	-
D	1% ZnO (40 nm) predispersed ^c	Unknown	-
E	2% ZnO (40 nm) predispersed ^c	Unknown	9,7
F	2% ZnO (60 nm) predispersed ^d	Unknown	11,4
G	2% ZnO ^a	-	9,2
H	1% TiO ₂ ^e	-	9,5
I	1% TiO ₂ ^f	-	8,9
J	1% ZnO ^g	-	2,2
K	1% ZnO ^a	-	8,3
L	5% ZnO ^a	-	9

a - hydrophilic nano-ZnO (20 nm, 20 m²/g, Degussa);

b - poly(acrylic acid), sodium salt (Aldrich, MW=2100);

c - 40% Water-based commercial dispersion of ZnO nanoparticles, 40 nm (Byk Chemie);

d - 40% Water-based commercial dispersion of ZnO nanoparticles, 60 nm (Byk Chemie);

e - hydrophobic nano-TiO₂ anatase, 20 nm (Sigma);

f - doped nano-TiO₂ rutile, 10 nm, 110 m²/g, (Sachtleben Chemie, Germany);

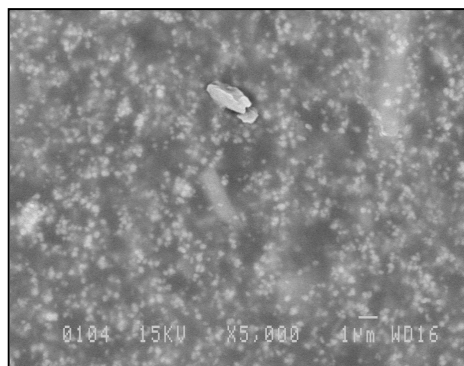
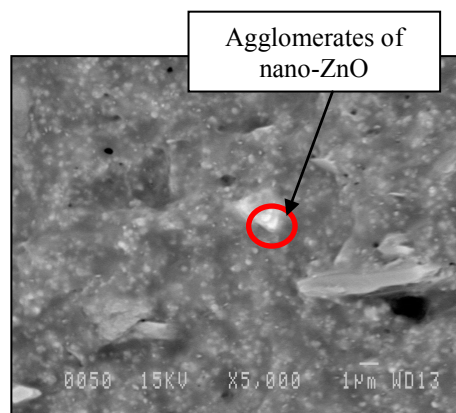
g - silanized nano-ZnO (fully coated by a SiO₂-shell) (Evonik-Degussa, Germany).

Table 2. Elemental analysis of the coating B (2% w/w nano-ZnO predispersed in PAA)

Spectrum	C	O	Al	Si	Ti	Zn	Total
Spectrum 1	27.55	28.35	1.57	1.64	40.88		100.00
Spectrum 2	41.52	20.21	1.11	2.34	29.31	5.51	100.00
Max.	41.52	28.35	1.57	2.34	45.69	5.51	
Min.	26.63	20.21	0.00	0.00	29.31	0.00	

Processing option: All elements analysed (Normalised)

All results in weight%

**Fig. 1** Surface SEM micrograph of acrylic latex stain (A) (5000X)**Fig. 2** Cross-section SEM micrograph of 2% w/w nano-ZnO (G) (5000X)

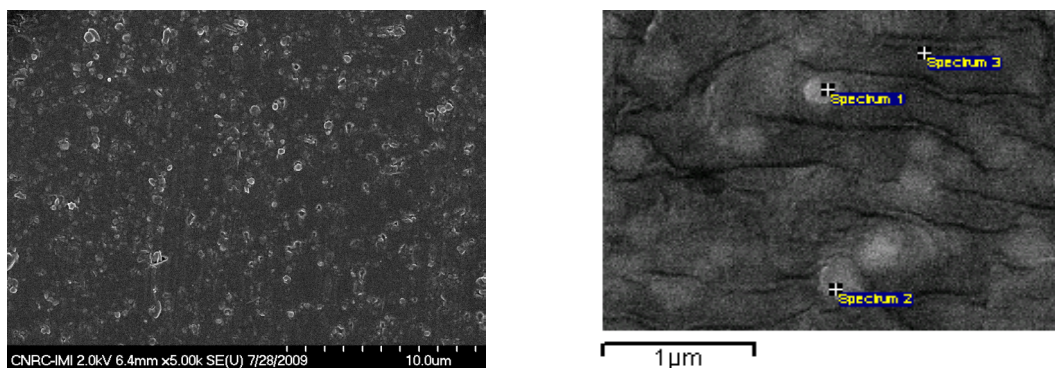
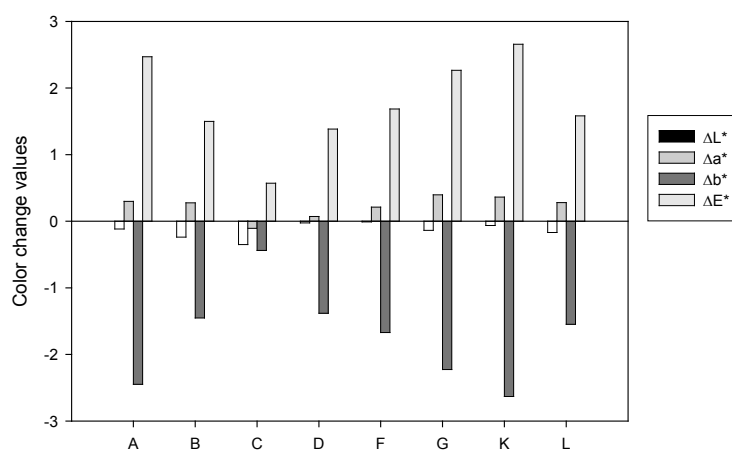
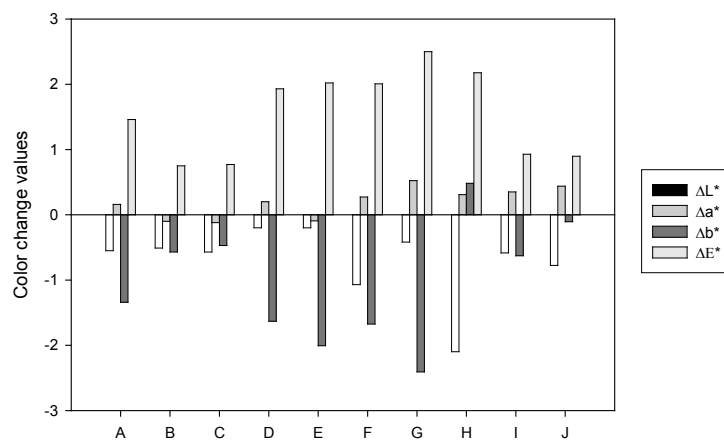


Fig. 3 Cross-section FE-SEM micrographs of 2% w/w nano-ZnO dispersed in PAA (B)



Coatings tested in accelerated weathering (400 hours) with the Cycle 1

Fig. 4 The color differences (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) and total difference (ΔE^*) of the coatings tested with the Cycle 1



Coatings tested in accelerated weathering (400 hours) with the Cycle 2

Fig. 5 The color differences (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) and total difference (ΔE^*) of the coatings tested with the Cycle 2

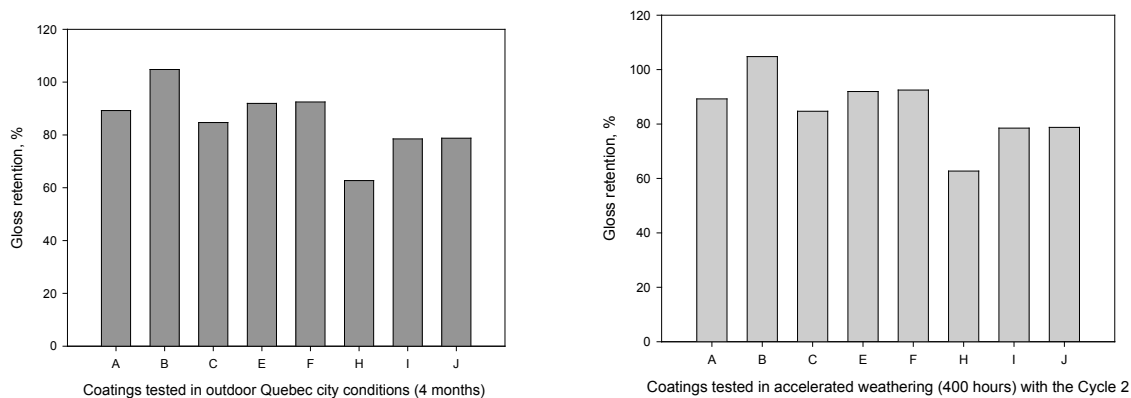


Fig. 6 Gloss retention of the coatings tested with the Cycle 2 (a) and outdoor (b)

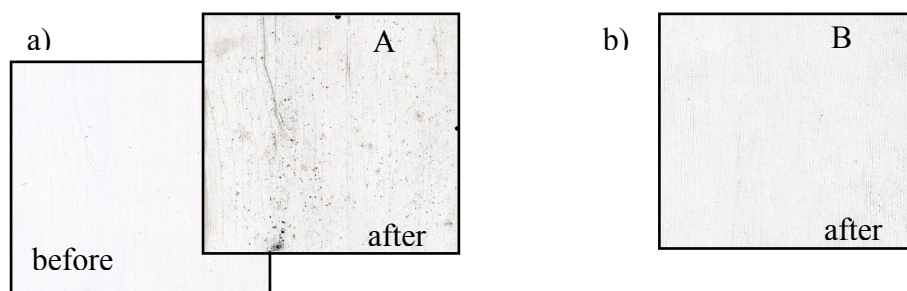


Fig. 7 Photos of the surface coatings A (acrylic stain) before and after exposure (a) and B (2% w/w nano-ZnO predispersed in PAA) after outdoor exposure (b)

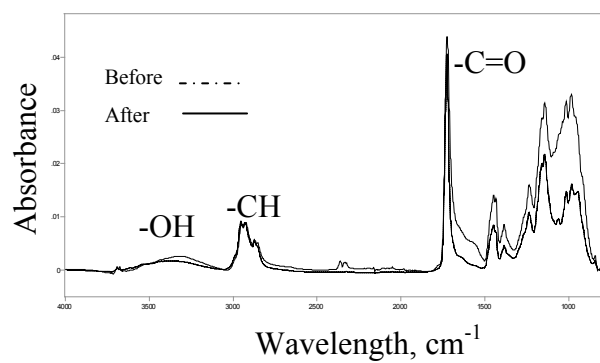


Fig. 8 FTIR spectra of coating A (acrylic stain without nanoparticles) before and after accelerated weathering with Cycle 2

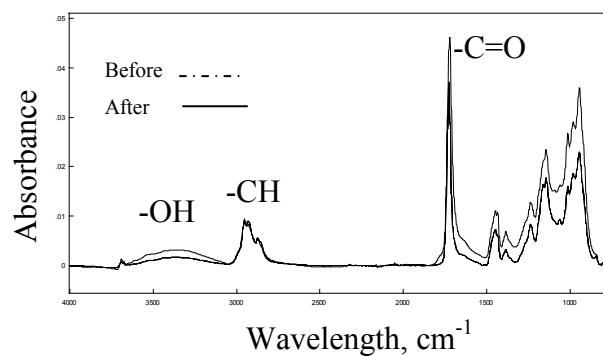


Fig. 9 FTIR spectra of coating J (1% w/w silanized nano-ZnO) before and after accelerated weathering with Cycle 2

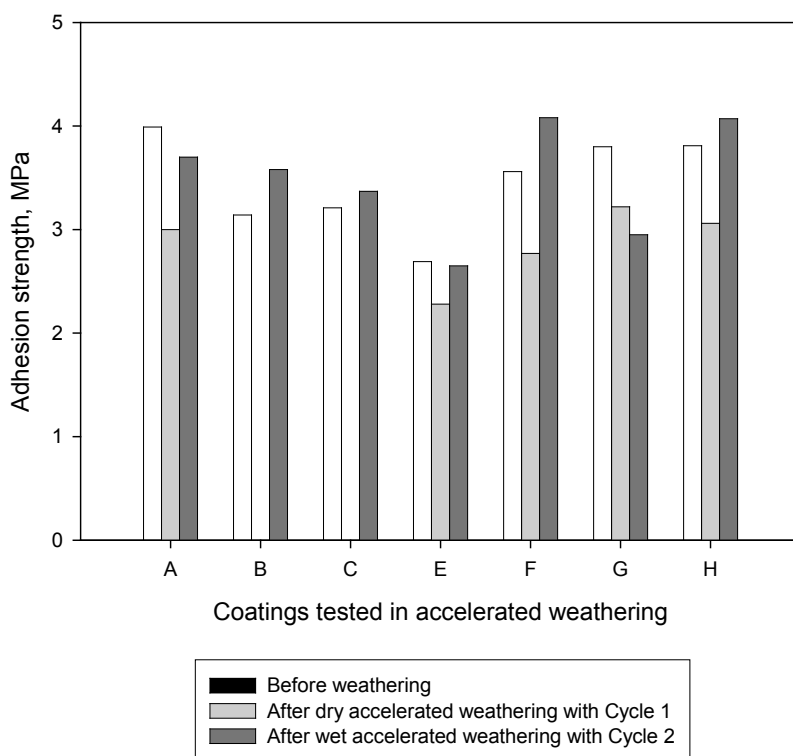


Fig. 10 Adhesion strength of the coatings before and after accelerated weathering tests

References

- [1] Allen, N.S.; Edge, M.; Ortega, A.; Sandoval, G.; Liauw, C.M.; Verran, J.; Stratton, J.; McIntyre, R.B. "Degradation and stabilization of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles." *Pol. Degrad. Stab.*, 85 (2004) 927-946.

- [2] Lowry, M.S.; Hubble, D.R.; Wressell, A.L.; Vratsanos, M.S.; Pepe F.R.; Hegedus, C.R. "Assesment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high throughput experimentation." *J. Coat. Technol. Res.*, 5 (2) (2008) 233-239.
- [3] Liufu, S.-C.; Xiao, H.-N.; Li, Y.-P. "Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites." *Pol. Degrad. Stab.* 87 (2005) 103-110.
- [4] Li, F.; Hu, K.; Li, J.; Zhao, B. "The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene", *Wear*, 249 (2002) 877-882.
- [5] Zhou, S.; Wu, L.; Xiong, M.; He, Q.; Chen G. "Dispersion and UV-VIS Properties of Nanoparticles in Coatings." *J. Disp.Sc. and Technol.*, 25 (4) (2004) 417-433.
- [6] Nussbaumer et al., "Synthesis and characterization of surface-modified rutile nanoparticles and transparent polymer composite thereof", *J. Nanoparticle Res.*, 4 (2002) 319-323.
- [7] ASTM G 155-00. Laboratory Apparatus; Degradation of Materials. "Practive for Operating Xenon-Arc Light Apparatus for Exposure on Nonmetallic Materials", Annual Book of standards, Section 14, vol. 14.04, 2000 (Easton, MD ASTM, 2000).
- [8] ASTM D6695 – 08. "Standard Practice for Xenon-Arc Exposures of Paint and Related Coatings", Annual Book of standards, Section 6, vol. 06.01, 2008 (Easton, MD ASTM).
- [9] DIN EN ISO11341-04. Paints and Varnishes. "Artificial Weathering and Exposure to Artificial Radiation--Exposure to Filtered Xenon-Arc Radiation", German Institute for Standardization, 2004 (Berlin, Germany).
- [10] ASTM D523-08. "Standard Test Method for Specular Gloss", Annual Book of standards, Section 6, vol. 06.01, 2008 (Easton, MD ASTM).
- [11] ASTM E1347 – 06. "Standard Test Method for Color and Color-Difference Measurement by Tristimulus Colorimetry", Annual Book of standards, Section 6, vol. 06.01, 2006 (Easton, MD ASTM).
- [12] ASTM D6132-08. Tests for Chemical, Physical, and Optical Properties; Appearance. "Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Applied Organic Coatings Using an Ultrasonic Gage", Annual Book of standards, Section 6, vol. 06.01, 2008 (Easton, MD ASTM).
- [13] ASTM D4541 –09. "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers", Annual Book of standards, Section 6, vol. 06.01, 2009 (Easton, MD ASTM).
- [14] Chiantore, O.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. "Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers." *Polymer*, 41 (2000) 1657-1668.
- [15] Hu, J.; Li, X.; Gao, J.; Zhao, Q. "Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments." *Prog. Org. Coatings*, 65 (2009) 504-509.
- [16] Perrin, F.X.; Merlatti, C.; Aragon, E.; Margaillan, A. "Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction." *Prog. Org. Coat.*, 64 (2009) 466-473.
- [17] Dodd, A.C.; McKinley, A.J.; Saunders, M.; Tsuzuki, T. "Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide". *J. Nanopart. Res.*, 8 (2006) 43-51.
- [18] Allen, N.S.; Parker, M.J.; Regan, C.J. "The durability of water-borne acrylic coatings." *Pol. Degrad. Stab.*, 47 (1995) 117-127.

American Coatings Conference, 2010
12-14 avril, 2010, Charlotte, North Carolina

Enhancing service life of exterior wood paints

Mirela Vlad^a, Bernard Riedl^a, Pierre Blanchet^{b,a}

^a*Département des sciences du bois et de la forêt, Faculté de foresterie et de géomatique,
Université Laval, Québec, Canada G1V 0A6*

^b*Nanotechnologies for Wood Products, FPInnovations, Québec, Canada G1P 4R4*

Abstract

Improving the durability and performance of the waterborne coatings for exterior wood is essential for a successful commercialization of the forest products. This paper is focused on the anti-UV nanocomposites coatings such as acrylic-based waterborne coatings improved by nanosized inorganic UV absorbers such as zinc oxide (hydrophilic and silica-coated versions) and coated titanium dioxide nanoparticles. The nanoparticles were used in powder form and predispersed form such as water-based dispersions. The performance of nanocomposites coatings applied on the black spruce panels was demonstrated through accelerated weathering. Artificial aging behaviour was followed by color, gloss and thickness changes of the coatings. The adhesion strength, abrasion resistance and permeability were also investigated. Improvements in UV-shielding and adhesion properties of the nanocomposites paints were observed. An efficient dispersion of the nanoparticles combined with optimum loading can provide color stability simultaneous with high protection of the wood substrate.

1. Introduction

Architectural coatings are usually employed to enhance the durability of exterior wood designated to construction or decorative purpose. Those coatings are exposed in outdoor conditions to stress weathering factors such as: solar radiation, humidity, temperature, oxygen, bacterial and fungus attack, freeze-thaw cycles, dirt and others chemical factors due to pollution. The aging behaviour due to the weathering stress is essential for service-life prediction of the coatings. Today, formulating low VOC waterborne coatings with equal or better properties than conventional systems is still a challenge. Well-known, the photooxidative degradation of exterior coatings is initiated by absorption of UV radiation at wavelength longer than 290 nm. Inorganic nanosized UV absorbers that increase the polymer stability are often used in coatings formulation [1, 2]. The ZnO and TiO₂ nanoparticles for exterior applications offer the most effective UV-protection in the long-term because they do not decompose and do not migrate in coating during weathering [1-3]. Moreover, antimicrobial and bactericide activity of the ZnO [4] and TiO₂ nanoparticles [5] makes them especially suitable candidates for exterior wood protection. All those beneficial properties require an homogeneous dispersion of the nanoparticles combined with a good stability during storage and drying of the coating. This study presents the effect of addition of nano-ZnO and nano-TiO₂ on the UV-resistance of an acrylic-based waterborne solid-color stain for exterior wood. The nanoparticles were employed in powder form and in predispersed form such as water-based dispersions containing polymeric dispersant. The permeability and glass transition temperature of the nanocomposite coatings were investigated. The durability of nanocomposites coatings containing nano-sized inorganic UV absorbers was evaluated through aging behaviour in artificial weathering. Physico-chemical degradation of the coatings was investigated by color, gloss and thickness changes. The changes in adhesion strength and abrasion after weathering were reported.

2. Materials and methods

2.1. Formulations of the nanocomposites coatings.

A commercial formulation of an exterior solid water-based stain for wood (24% PVC) providing by Sico Inc. (Montreal, Canada) was employed in the preparation of the nanocomposites coatings. The binder was a 100% acrylic copolymer emulsion resin (Rohm and Haas, USA), improved with linseed oil emulsion (Sico Inc, Canada). The pigment used was TiO₂ rutile (Kronos Canada Inc.). Specific additives for water-based stains formulation were used. Coating A (acrylic-based waterborne solid-color stain without nanoparticles) was used as a control to compare with the performance of the nanocomposites coatings. The nanoparticles used in this study were hydrophilic ZnO nanoparticles (VP Adnano ZnO 20) delivered by Degussa (USA), silica-coated ZnO nanoparticles (Adnano Z5) obtained from Evonik-Degussa (Germany) and coated TiO₂ nanoparticles (Hombitec RM 400) made by Sachtleben Chemie (Germany).

The coatings formulations with silica-coated ZnO and coated TiO₂ nanoparticles in powder form prepared are listed in Table 1. A bead mill Dyno-Mill Type Multilab (CB Mills, IL) was used to grinding the silica-coated ZnO nanoparticles with pigment and all the additives, except the acrylic resin and coalescent agent at 2400 rpm. The milled formulation was then finally mixed in a Ragogna disperser (Canada Ltd. Machinery) with an appropriate amount of acrylic emulsion and coalescence agent by the disperser at slow speed (500 rpm). The same procedure was applied for preparation of the formulation with the coated nano-TiO₂ powder.

Table 1. Formulation of nanocomposites coatings prepared with nanoparticles in powder form

Coatings formulation	Type of nanoparticles	% Wt. nanoparticles	T _g , °C (DSC)
A	-	0	9.2
B	TiO ₂ , doped ^a	1	8.9
C	ZnO, silica-coated ^b	1	2.2
D	ZnO, silica-coated ^b	2	2.2

^a doped nano-TiO₂ rutile, 10 nm, 110 m²/g, Hombitec RM 400 (Sachtleben Chemie, Germany)

^b silica-coated nano-ZnO, Adnano Z 5 (Evonik-Degussa, Germany)

The nanocomposites prepared with pre-dispersed systems of hydrophilic ZnO nanoparticles are listed in Table 2. The size distribution of the nanoparticles in water-based dispersions was measured by Dynamic Light Scattering with a Nano-ZS Zeta Sizer (Malvern, U.K.) equipment. Particle size distribution and the polydispersity index (Pdl) of the hydrophilic nano-ZnO in the pre-dispersed systems were obtained. Beside of prepared dispersions of hydrophilic nano-ZnO, a water-based commercial dispersion was also used. The incorporation of aqueous dispersions of ZnO nanoparticles in the acrylic solid-color stain formulation was done at 2000 rpm with the disperser.

Table 2. Formulation of nanocomposites coatings prepared with water-based dispersions of hydrophilic ZnO nanoparticles

Coatings formulation	Wt% nano-particles	T _g , °C (DSC)	Nano-ZnO dispersions		
			No.	Wt% nano-ZnO	Dispersant
E	2	1.2	1	20	copolymer of acrylamide and acrylic acid ^c
F	5	5.3	1	20	copolymer of acrylamide and acrylic acid ^c
G	2	2.2	2	35	unknown ^d
H	2	0.3	3	20	copolymer of acrylic acid and sulfonated monomer ^e
I	2	6.7	4	20	poly(methacrylic acid) sodium salt ^f

^c 50% (wt.) aqueous solution of an anionic polyacrylamide, copolymer of acrylamide and Na salt of acrylic acid (85 mole % min) MW 1500-3000 (Cytec, Canada Inc.).

^d water-based commercial dispersion of hydrophilic nano-ZnO, (Evonik-Degussa, Germany)

^e 44% (wt.) aqueous solution of copolymer of acrylic acid and sulfonated monomer, MW 15 277 (Alco Chemicals, USA).

^f 40% (wt.) aqueous solution of poly(methacrylic acid) *sodium* salt (NaPMAA), MW 5000 (Rohm and Haas, USA).

Cross-sections of the coatings were studied in a JEOL JEM-2100F field emission transmission electron microscope (Jeol Ltd., Japan) equipped with an EDS (energy dispersive X-ray spectrometer) system.

Differential scanning calorimeter (DSC, TA, Mettler) was used for the investigation of glass transition temperature of formulated nanocomposite coatings. DSC measurements were performed between -40°C and 60°C at a heating rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Coatings permeability at water vapors was determinate in a room with controlled atmosphere at 20°C and 60% relative humidity.

2.2. Accelerated weathering

Coated panels of black spruce having an average film thickness of $70 \pm 5 \mu\text{m}$ were exposed to accelerated weathering test for 1000 hours. The accelerated weathering test was performed in a WeatherOmeter Ci-65 (Atlas Material Testing Technology, USA) according to ASTM G155, D6695 and DIN EN ISO 11341 (Xe-WOM CAM 7 cycle). The radiation source was a Xenon arc lamp of 6000W equipped with borosilicate filters. The panels were cyclically exposed to UV-A ($\lambda=340 \text{ nm}$) radiation at 63°C (temperature on black panel) and relative humidity of 50% for 108 minutes and water spray for 12 minutes at the same radiation conditions. The irradiance intensity was 0.35 Wm^{-2} .

During the weathering the gloss and color measurements were taken at every 48 hours. Surface specular gloss of the coatings was measured at 60° angle of incidence through a portable micro-triglossmetre (Byk Gardner) according to ASTM D 523. The color changes were measured through chromatic coordinates L^* , a^* , b^* with a colorimeter (Byk-Gardner) according to ASTM 1347.

The coatings thickness, the adhesion strength and Taber abrasion were investigated before and after aging test. The measurements of thickness were done with a digital ultrasonic thickness gauge Positector 200 (DeFelsko Corp., NY) according to ASTM D6132. The adhesion strength of the coatings was evaluated through the pull-off method according to ASTM D4541 with a Positest Adhesion Tester (DeFelsko Corp., NY). The coated panels were subjected to a Taber abrasion test of 300 cycles in which standard CS-10 abrader wheels were used with a loading on each wheel of 500 g. Wear measurements were made by recording the weight loss function of Taber cycles.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of water-based dispersions of nano-ZnO

Water-based dispersions of nanoparticles are more preferable instead of the neat nanopowder. Polymeric dispersants containing different functional groups are usually employed in order to prevent the high tendency of the nanoparticles to flocculate or form aggregates in the wet state of coating and in dry paint film [6]. The statistical distributions of particles size for these dispersions shows high volumes of the particles size between 15 and 30 nm. Insignificant volumes containing large particles between 100 and 340 nm were found. Almost same value of pdl was found for all the analyzed water-based dispersions.

3.2. Nanoparticles dispersion in the dry film

Field Emission TEM-EDS, analyzed cross-sections of coatings. The A coating (acrylic stain without nanoparticles) has been used to identify the pigment, and the other filler contained in the acrylic stain by performing elemental analysis. The D coating system (2% w/w powder of silica-coated ZnO) shows a tendency of nanoparticles to flocculate with few agglomerations smaller than 400 nm.

The TEM micrograph of E coating (2% w/w predispersed nano-ZnO) shows a good dispersion of the nanoparticles with smaller agglomerations, no larger than 100 nm (Fig.1a and 1b). The elemental analysis has demonstrated that the ZnO nanoparticles were often found together with the others minerals contained in the acrylic stain matrix (Table 3).

The dispersants used have shown a positive effect on the nanoparticles dispersion in the dry film of coatings formulated with predispersed nano-ZnO. In the absence of the polymeric dispersant, larger agglomerates were found. The SiO₂ shell may also contribute to decreased dispersibility of the silica-coated nano-ZnO while the hydrophilic version was easier to disperse in the acrylic-based waterborne stain.

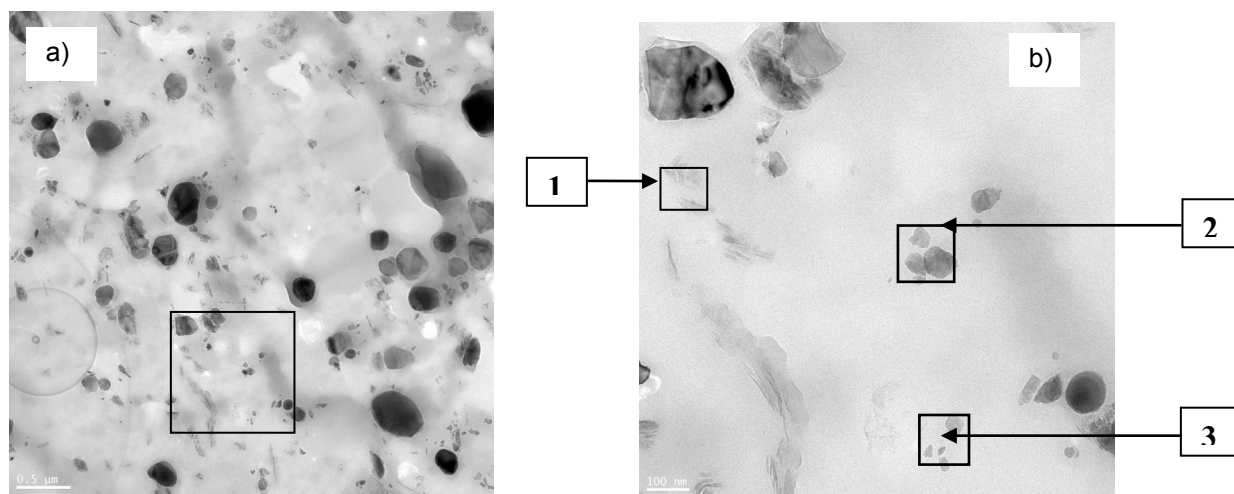


Fig. 1. Cross-section TEM micrograph of coating E a) Particles identification in the framed area; b) Magnification of the framed area showed in Fig. 1a with the framed areas 1, 2, 3 for which the elemental analysis is presented in the Table 3.

Table 3. Elemental analysis in weight % of E coating

Coating	Area	%C	%O	%Mg	%Al	%Si	%Ca	%Ti	%Cu	%Zn
E (Fig. 1)	1	73.57	10.29	0.20	0.43	11.31			3.42	0.78
	2	70.37	8.59			7.15			4.26	9.62
	3	73.98	9.25			11.31			3.63	1.83

The values of permeability at water vapours for the nanocomposites coatings have shown small changes than those of the acrylic stain film. The increasing and decreasing of films permeability was function of the sort and % wt. of nanoparticles in coatings formulation.

Glass transition temperatures values of the nanocomposites coatings obtained by DSC are presented in the Table 1 and 2. All the nanocomposites coatings have shown a T_g smaller that the value obtained for acrylic latex stain (A). The H coating (2% w/w hydrophilic ZnO nanoparticles predispersed in copolymer of acrylic acid and sulfonated monomer) has shown the lower T_g between all the coatings (0.3°C).

3.3. Aging behavior

3.3.1. Color changes

The color changes ΔL^* (lightness), Δb^* (yellowing) and Δa^* (reddening) were calculated through the values of L*, a*, b* parameters. The changes in the chromatic coordinate L* after 1000 h of exposure for all the coatings have shown a darkening tendency (Fig. 2). Between all the tested coatings, the A coating (acrylic stain) has presented the most pronounced darkening effect. The

coatings B (1% w/w doped TiO_2) and E (2% w/w predispersed nano-ZnO in dispersion 1) have shown the smallest differences. The C and D coatings formulated with silica-coated nano-ZnO powder have demonstrated a reddening effect. After 1000 h of exposure the smallest differences of Δa^* were obtained for E, F, G coatings with a slight reddening tendency. The changes in b^* parameter of coatings are illustrated in Fig. 3. The smallest Δb^* differences are observed for B, C, D formulations prepared with nanoparticles in powder form. A slight yellowing effect has been observed for B coating after 900 h of exposure. In the first 500 of exposure A, F, G, H and I formulations have clearly shown a tendency towards blue followed by a good stabilization of color. Finally, the smallest values of overall color modulus difference (ΔE) were obtained for B (0.98), C (1.22) and D (1.1) coatings which give a better overall color stabilization than that of acrylic stain coating where the ΔE value was 1.51.

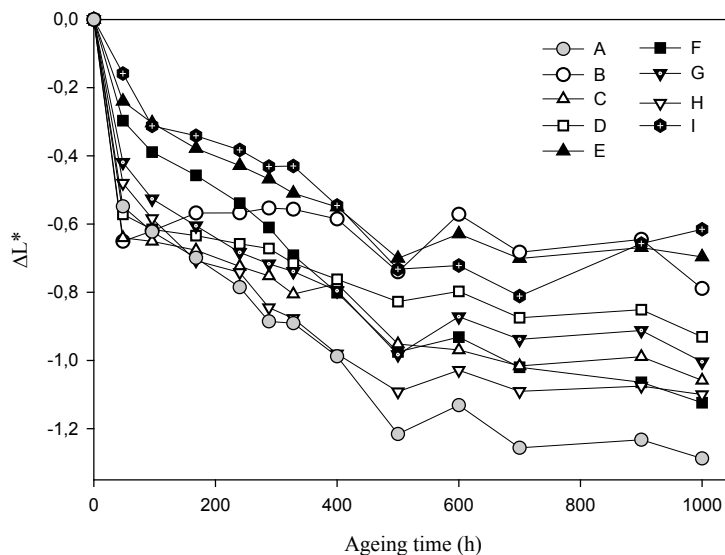


Fig. 2. The changes in L^* coordinate (ΔL^*) of the coatings during artificial aging

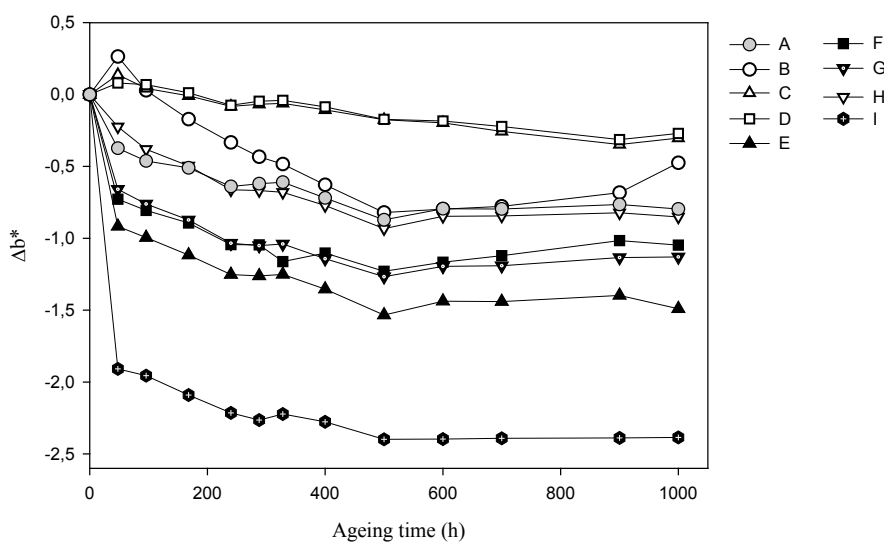


Fig. 3. The changes in b^* coordinate (Δb^*) of the coatings during artificial aging

3.3.2. Gloss retention

During accelerated weathering the gloss changes are directly connected with the degradation level of the surface coating. As for the opaque coatings, either the pigment or the resin is predominantly degraded. The accelerated weathering test with spray water induced the washing out of degradation products on the coatings surface and consequently a fresh surface was further exposed. Fig. 4 shows the gloss retention at 60° versus exposure time. The initial gloss for coating A (acrylic stain) was 4.20. Higher values of initial gloss than that of coating A were obtained for the coatings B, C, D, H, and I. During the accelerated weathering a pronounced loss of gloss was observed for the B, C, D coatings formulated with nanoparticles in powder form and F coating (5% w/w predispersed nano-ZnO in dispersion 1). Meanwhile, the coatings E, G, H and I formulated with predispersed nano-ZnO have demonstrated very good gloss retention and the final gloss values were higher than those of the acrylic stain coating. Moreover, the gloss of coating E formulated with polyacrylamide has slightly increased during artificial aging.

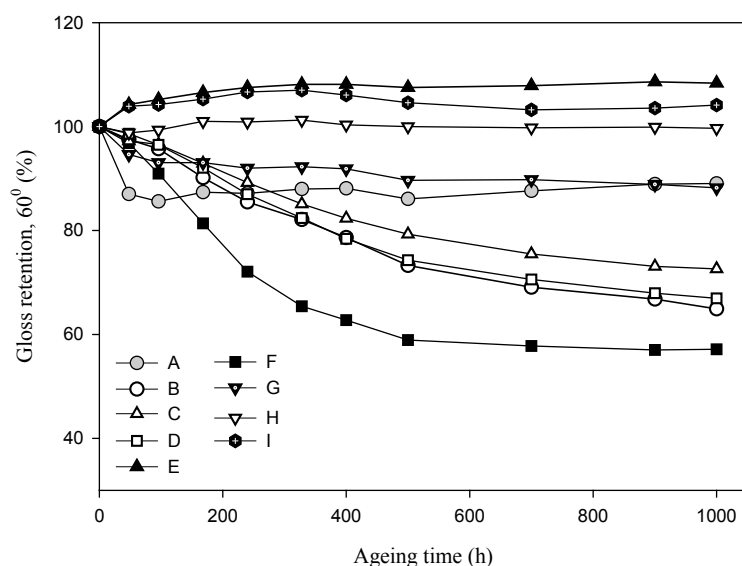


Fig. 4. Gloss retention of the coatings during artificial aging

3.3.3. Thickness loss

The wood coatings thickness has been measured before and after the accelerated weathering in order to monitor the coatings degradation (Fig. 5). In this artificial test the exposure at UV radiation combined with water spray accelerate the erosion process of the coatings. The thickness loss of the A coating (acrylic stain) was 5.53%. It was observed that the losses of thickness of all the aged nanocomposites coatings were smaller than that of the acrylic stain. The aged coating F has shown the smallest change in thickness (0.88%) followed by G (1.08%) and H (1.2%) coatingS. In general, the formulations prepared with predispersed nanoparticles systems have demonstrated a low level of thickness loss with exception of E formulation. When the silica-coated nano-ZnO loading was increased, a decreased in thickness loss was found.

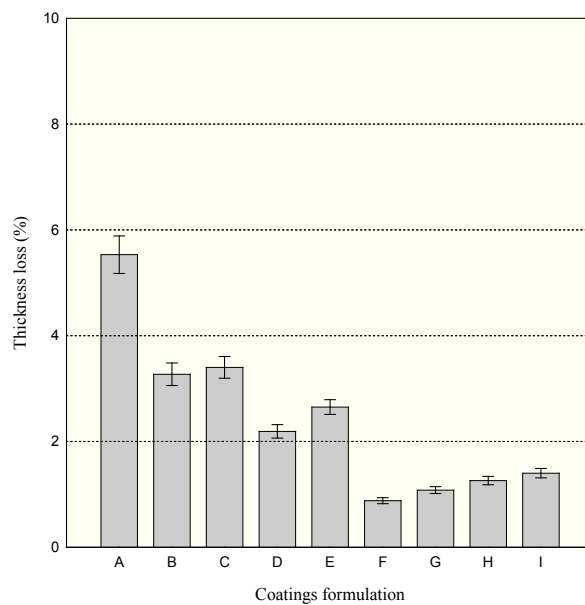


Fig. 5. The thickness loss of the coatings after artificial aging

3.4. Adhesion strength

The addition of the 1% nanopowder (silica-coated ZnO and coated TiO₂) has not modified the adhesion of the acrylic stain. Therefore, before the weathering the B and C coatings have shown almost same values of adhesion strength such as A coating (without nanoparticles). Overall, the nanocomposite exposed in accelerated weathering have demonstrated a very good retention of the adhesion strength. The values of the adhesion strength have slightly increased after the accelerated weathering.

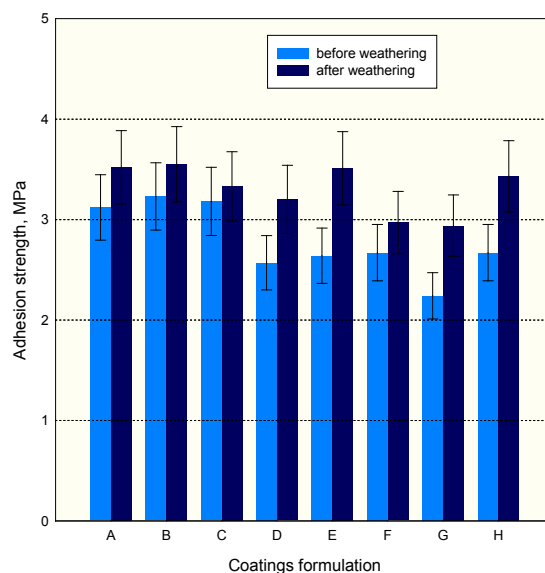


Fig. 6. Adhesion strength of the unaged and aged coatings

3.5. Taber abrasion

After the weathering the weight loss values were found smaller than those obtained before weathering (Fig. 7). Thus, the abrasion resistance of coatings was increased after the accelerated weathering. That might be explained by increasing in stiffness and Tg changes of the coatings during weathering. Before the weathering test B and D coatings formulated with nanopowder have presented slightly lower values of weight loss.

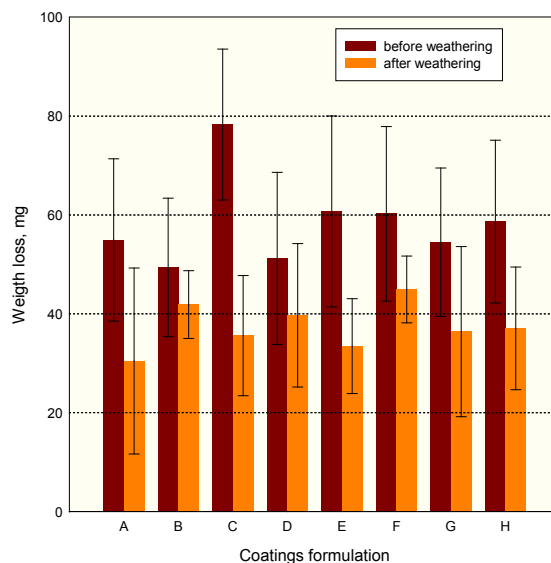


Fig. 7. Weight loss of the unaged and aged coatings

4. Conclusions

The switch from solventborne to low VOCs waterborne formulations has led to development of more complex coating systems. This study has dealt with an industrial formulation of a waterborne acrylic solid-color stain, which shows already a good performance in exterior exposure. The polymeric dispersants used in this study has demonstrated their efficiency in nanoparticles dispersion and high compatibility with acrylic matrix. The nanocomposites formulated with the coated nanoparticles in powder form by bead milling has shown a very good photostabilisation of color, in spite of larger agglomerates found in coatings than those of the coatings formulated with pre-dispersed systems of nano-ZnO. The poor gloss retention and thickness loss values indicate that the rate of degradation is much more important for the coatings prepared with nanoparticles in powder form than in the case of the nanocomposite prepared with pre-dispersed systems. High gloss retention, even an improvement of the gloss during the exposure for the coatings prepared with pre-dispersed systems in small loading of nanoparticles is consistent with the low thickness losses found. The uniform dispersion of the nanoparticles in the coatings formulated with pre-dispersed systems of nanoparticles is mainly responsible of the high protection against photodegradation initiated by UV. The nanocomposites formulated with nanoparticles in powder form have performed very well with moderate material loss when the aging criterion was color changes. When the protective function is deemed more important than decorative function of the coatings, the nanocomposite coatings formulated with pre-dispersed nano-ZnO have shown best values of thickness loss, less pronounced darkening effect and very good gloss retention. In conclusion, the addition of the inorganic nanosized UV-absorbers has improved exterior durability of the acrylic stain without having a negative impact on the adhesion strength and abrasion properties of the coatings.

5. Acknowledgements

This project was financial supported by NanoQuébec, Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et Technologies (FQRNT) and FPInnovations Division Forintek. The authors are grateful to FPInnovations - Division Forintek, Sico Inc. (Montréal, Canada) and Centre de Recherche sur le Bois - Université Laval (Québec) for the material and technical support.

6. References

- [1] M.S. Lowry, D.R. Hubble, A.L. Wressell, M.S. Vratsanos, F.R. Pepe, C.R. Hegedus. "Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high throughput experimentation." *J. Coat. Technol. Res.*, 5 (2) (2008) 233-239.
- [2] Q.Y. He, L.M. Wu, G.X. Gu, B. You. "Preparation and characterization of acrylic/nano-TiO₂ composites latex." *High Performance Polym.*, 14 (2002) 383-396.
- [3] Classen, A.; Rentschler T. "Efficient Stabilizer Packages in Waterborne Transparent Wood Coatings". *Mat. Testing Prod. And Technol. News*, 37, 80 (2007) 9.
- [4] J. Saway. "Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO by conductimetric assay". *J. Microbiol. Methods*, 2 (2003) 177-182.
- [5] R.A. Damodar, S.-J. You, H.-H. Chou. "Study of self-cleaning, antibacterial and photocatalytical properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes". *J. Hazard. Mat.*, 172, 2-3 (2009) 1321-1326.
- [6] C. Dange, T.N.T. Phan, V. André, J. Rieger, J. Persello, A. Foissy. "Adsorption mechanism and dispersion efficiency of three anionic additives [poly(acrylic acid), poly(styrene sulfonate) and HEDP] on zinc oxide". *J. Coll. Interf. Sci.*, 315 (2007) 107-115.

Annexe 3. Les courbes DSC.

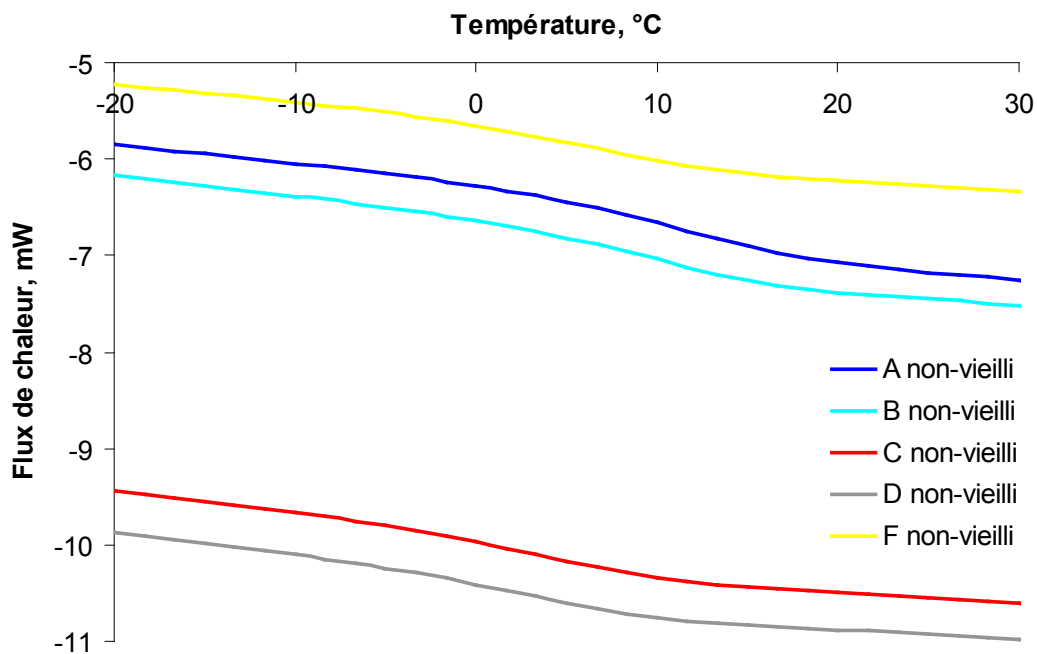


Figure 1. Les courbes DSC (température vs flux de chaleur) des revêtements non-vieillis utilisés pour la détermination de la température de transition vitreuse (T_g)

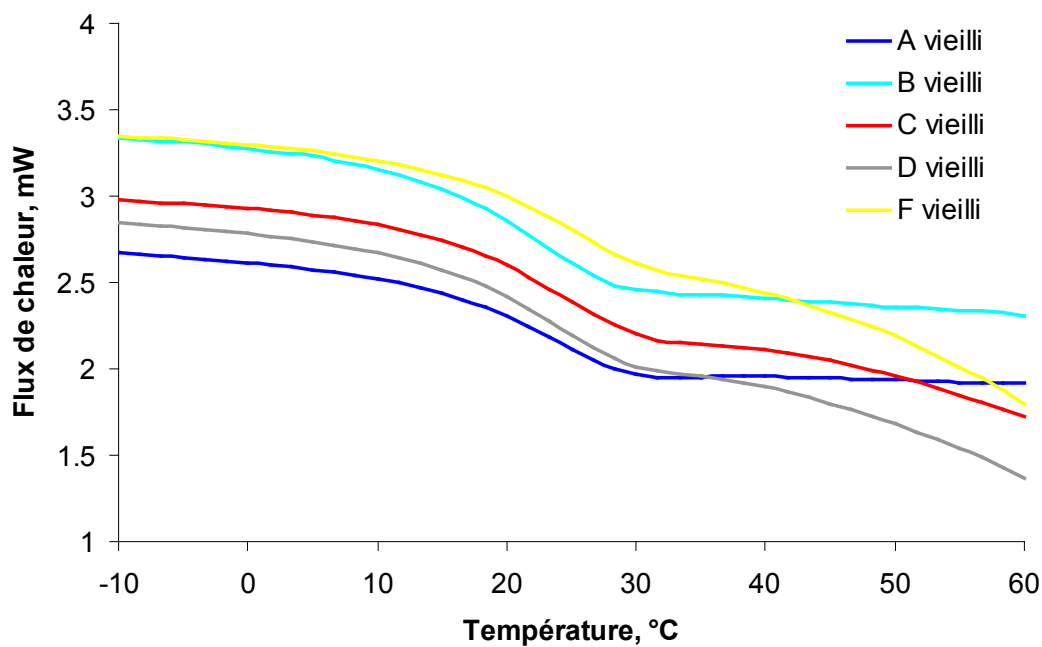


Figure 2. Les courbes DSC des revêtements vieillis pendant 1000 heures, utilisés pour la détermination de T_g .

Annexe 4. Nanoindentation sur la coupe transversale.

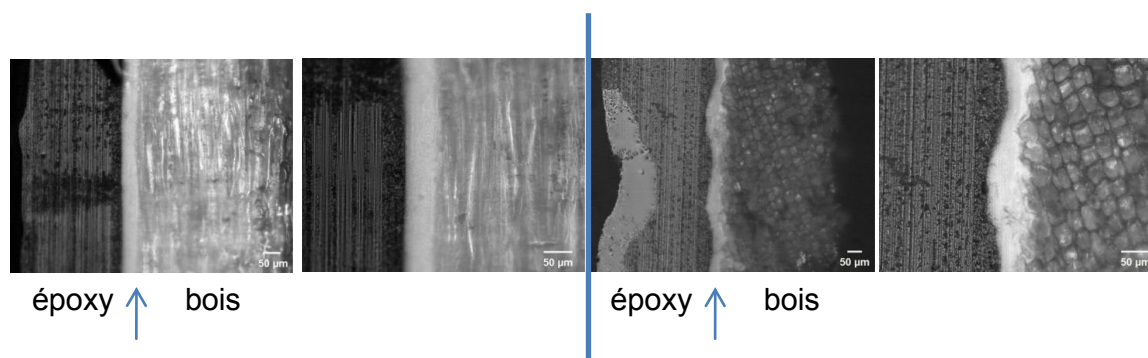


Figure 1. Les images des échantillons du revêtement acrylique (teinture latex pour patio) sans nanoparticules destinés à la nanoindentation, sur la coupe transversale : Avant le vieillissement (à gauche) et après le vieillissement accéléré (cycle B) de 1000 heures (à droite).

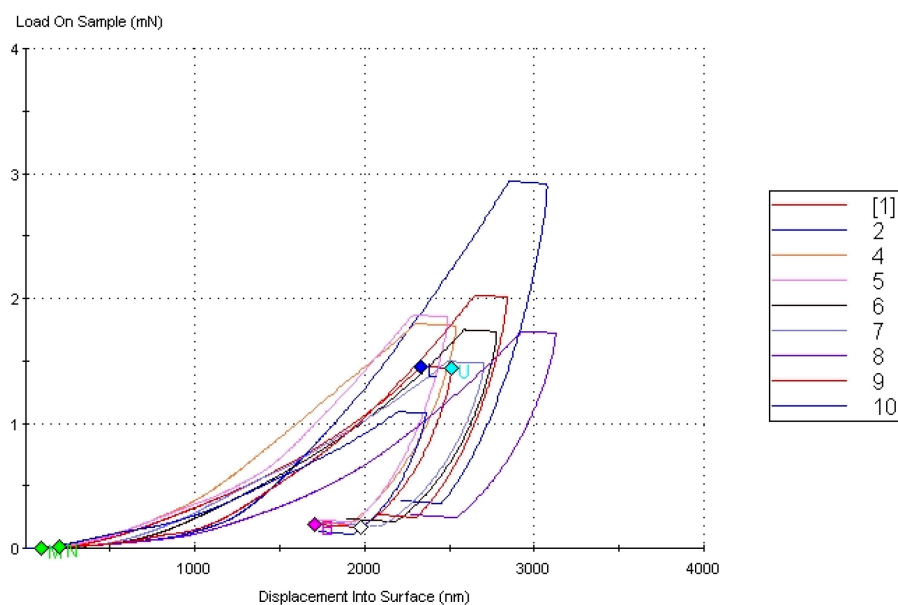


Figure 2. Les courbes de charge – déplacement pour le revêtement non-vieilli sans nanoparticules.

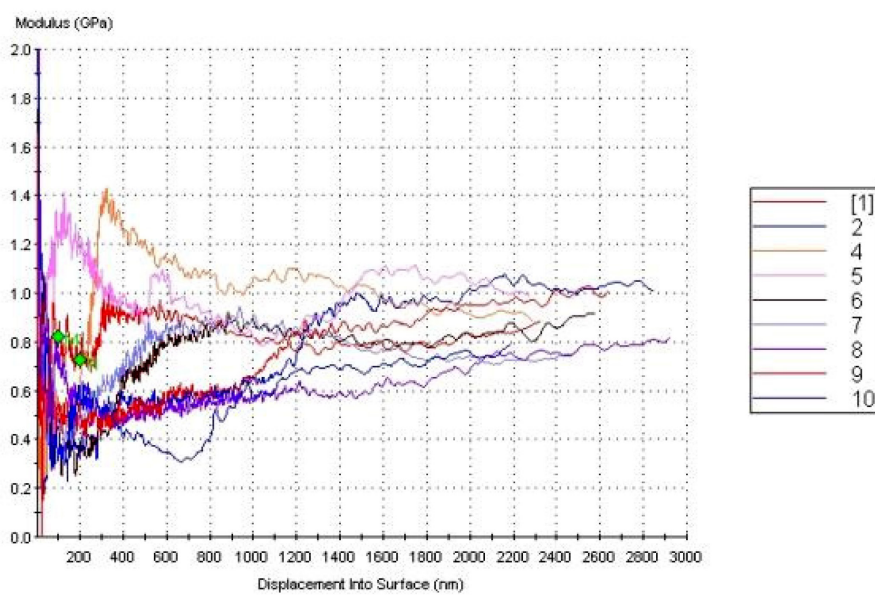


Figure 3. Le module d'élasticité en fonction du déplacement de l'indenteur dans le film pour le revêtement non-vieilli.

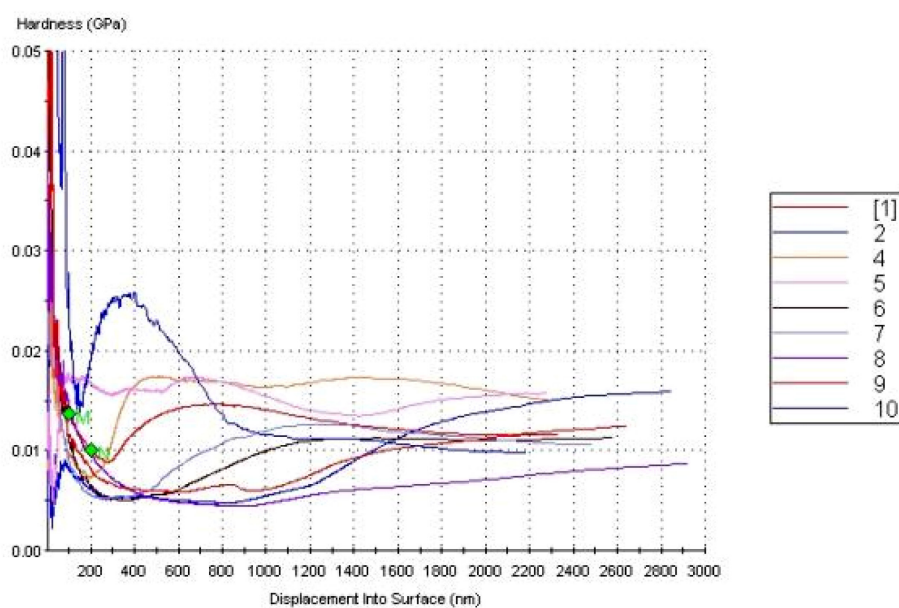


Figure 4. La dureté en fonction du déplacement de l'indenteur dans le film pour le revêtement non-vieilli.

Tableau 1. Les valeurs moyennes du module d'élasticité et de dureté à la profondeur 1000-2000 nm avant et après un vieillissement accéléré avec cycle B pendant 1000 heures.

Revêtement	Avant le vieillissement		Après le vieillissement	
	$E_{1000-2000}$ (GPa)	$H_{1000-2000}$ (GPa)	$E_{1000-2000}$ (GPa)	$H_{1000-2000}$ (GPa)
0% nanoparticules	0.847 ± 0.143	0.012 ± 0.004	0.504 ± 0.168	0.007 ± 0.005
2% nano-ZnO modifié avec SiO_2	0.852 ± 0.137	0.004 ± 0.001	0.925 ± 0.134	0.004 ± 0.001

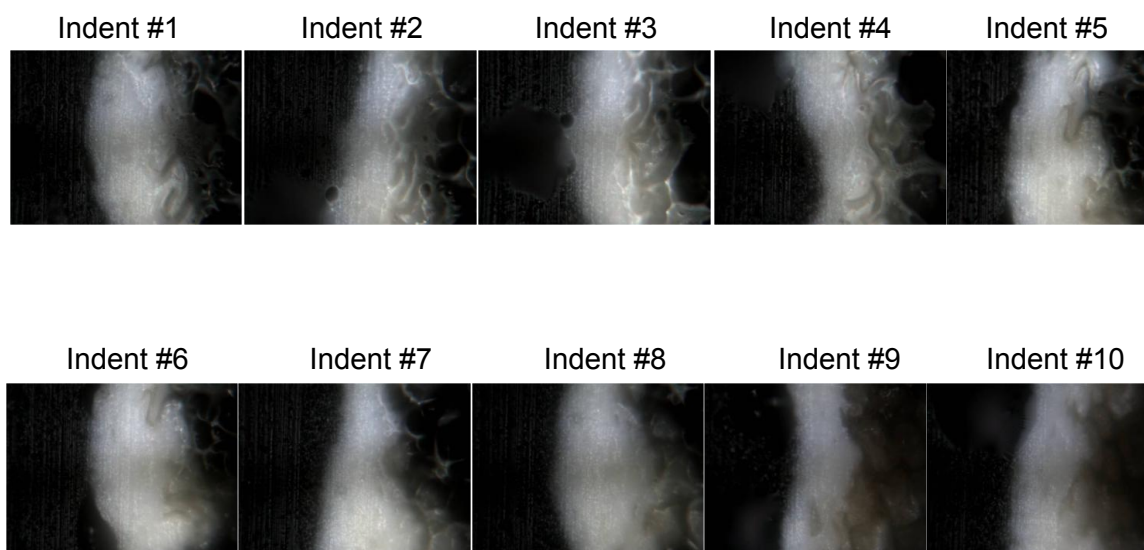


Figure 5. Les images de zones indentées pour le revêtement vieillis sans nanoparticules.

Annexe 5. Thermogrammes des revêtements aqueux nanocomposites.

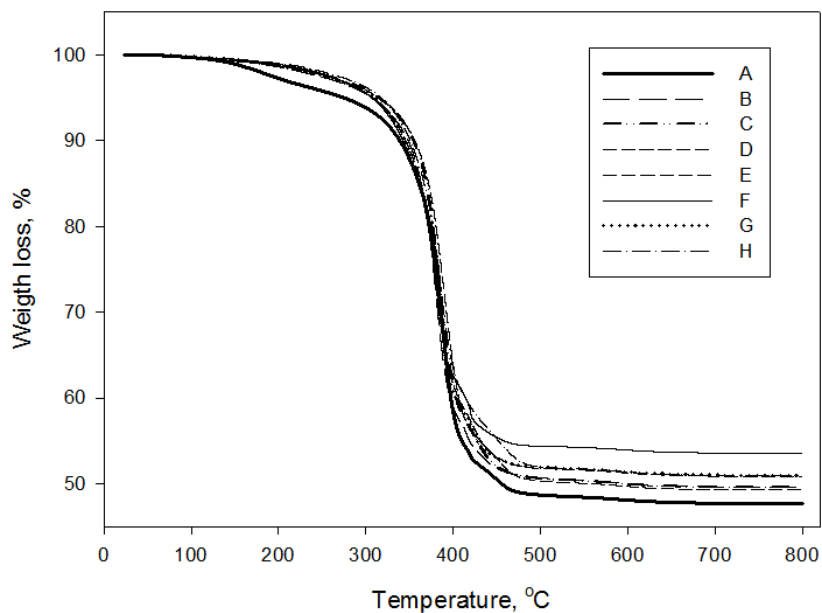


Figure 6. Les courbes de la dégradation thermique (TGA) de revêtements nanocomposites étudiés au Chapitre 3.