

VÉRONIC LANDRY

**REVÊTEMENTS NANOCOMPOSITES À HAUTE
TENEUR EN SOLIDE CUIITS AUX ULTRAVIOLETS
POUR LES COUVRE-PLANCHERS EN BOIS**

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 philosophiæ doctor (Ph.D.)

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DU BOIS ET DE LA FORÊT
FACULTÉ DE FORESTERIE ET DE GÉOMATIQUE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2009

Résumé

Les revêtements à haute teneur en solide cuits aux ultraviolets sont présentement utilisés par la très grande majorité des industries produisant des couvre-planchers en bois pré-vernissés. Leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, de même que leur vitesse de cuisson nettement plus élevée que celle des autres types de revêtements, expliquent leur grande popularité. Or, il est possible d'obtenir des propriétés mécaniques, entre autres, encore plus impressionnantes par l'addition de différents renforts.

Dans ce projet, des oxydes métalliques nanométriques (oxyde d'aluminium et oxyde de zirconium) de même que des argiles modifiées avec des groupements organiques ont été ajoutés à une formulation acrylate typique de l'industrie des revêtements de couvre-planchers en bois.

Les nanoparticules ont été ajoutées et dispersées dans cette formulation à l'aide de différents appareils de dispersion : mélangeur haute vitesse, moulin à billes (bead mill), moulin à balles (ball mill) et moulin trois rouleaux (three roll mill). Suite à la préparation des revêtements nanocomposites, la taille des particules dans la matrice polymère a été étudiée à l'aide de différents appareils. Pour les oxydes métalliques, la diffusion dynamique de la lumière a été utilisée. Pour ce qui est des argiles, la diffraction des rayons X aux petits angles a quant à elle été employée. Dans les deux cas, nous avons eu recours à la microscopie électronique à transmission afin de supporter ces données. Quelques essais supplémentaires tels des mesures de stabilité et de viscosité sont aussi venus supporter les résultats obtenus.

L'addition de nanoparticules affecte généralement la cuisson des revêtements UV. La spectroscopie infrarouge en temps réel (RT-FTIR) de même que la photo-calorimétrie (photo-DSC) ont été employées afin d'étudier les changements apportés à la cuisson suite à l'addition de nanoparticules.

Finalement, les propriétés optiques (brillance, voile, couleur et clarté optique) et mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion, résistance à l'égratignure, résistance à l'impact

et à l'impact inverse) des différentes formulations ont été étudiées. Pour les formulations préparées à base d'argile, une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée afin de vérifier si la concentration de l'argile de même que la façon dont celle-ci a été ajoutée à la formulation de base affectent les propriétés finales des revêtements.

Abstract

Radiation curable coatings are presently the standard in the wood flooring industry. Their great properties paired with their fast curing explain why they are now the most used coatings for prefinished wood flooring. Although important improvements can still be brought to these coatings. During the last years, nanoparticles have gained increasing interest in the thermoplastic industry. It could lead to similar results for the thermoset materials.

In this project, metal oxides (alumina and zirconia) and clay nanoparticles were added in a typical UV acrylate formulation for wood flooring. This formulation was chosen mostly for its wear resistance, low yellowing and fast curing.

Nanoparticles were added in the acrylate formulation by different techniques (high speed mixing, ball milling, bead milling and three roll milling). Then, particle size characterization was performed. Different techniques were employed according to the nanoparticles studied (metal oxides or clay). Microscopic experiments were also performed with an aim of supporting these results.

Then, nanoparticles and coupling agents addition effects on curing (speed and percentage of curing) were studied by photo-calorimetry (photo-DSC) and real-time infrared spectroscopy (RT-FTIR).

Mechanical properties (hardness, adhesion, scratch resistance, wear resistance, direct and reverse impact resistance) were evaluated. Optical properties (color, gloss, haze and optical clarity) were also assessed.

For clay-based coatings, an analysis of variance (ANOVA) was performed in order to determine if clay loading and clay dispersion affect the mechanical and optical properties.

Avant-Propos

Ce projet est le fruit d'une collaboration entre le département des produits à valeur ajoutée de FPInnovations-Division Forintek et le Centre de recherche sur le bois (CRB) de l'Université Laval. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du programme de doctorat en science du bois et ces derniers sont présentés dans cet ouvrage sous la forme d'une thèse de publication. Cette thèse a été conçue selon les critères de présentation adoptés par le comité de programme de deuxième et troisième cycles en sciences du bois de l'Université Laval en 1998. Trois articles scientifiques rédigés en anglais sont présentés dans ce manuscrit.

« Alumina and Zirconia Nanocomposites Coatings for Wood Flooring: Photocalorimetric Characterization » a été soumis pour fins de publication au journal *Progress in Organic Coatings*, a été accepté et publié en 2008.

Le deuxième article s'intitule « Nanoclay Dispersion Effects on UV Coatings Curing ». Il a également été soumis et accepté pour fins de publication au journal *Progress in Organic Coatings* en 2008.

Finalement, un troisième article est présenté dans ce manuscrit. Le titre de ce dernier est « Mechanical and Optical Properties of Clay-based Nanocomposites Coatings for Wood Flooring ». Cet article a également été soumis au journal *Progress in Organic Coatings*.

Ces articles scientifiques ont été rédigés en entière partie par Véronique Landry. Ils ont été corrigés par Monsieur Bernard Riedl, directeur de thèse, et Monsieur Pierre Blanchet, co-directeur de thèse et superviseur chez FPInnovations-Division Forintek.

Les résultats de ce projet ont également été présentés dans le cadre des colloques, séminaires et congrès suivants:

- Colloque annuel du Groupe français d'études et d'applications des polymères : Polymères nanostructurés fonctionnels, 2008, Lyon, France
- Parquet Coatings V, European Coatings Conference, 2008, Berlin, Allemagne

- International Conference on Nanotechnology for Forest Products, 2008, St. Louis, Missouri
- Eastern Canadian Section Spring Conference, Forest Products Society, 2008, Montréal, Canada
- Nanoforum Canada, 2008, Edmonton, Canada
- International Scientific Conference on Hardwood Processing, 2007, Québec
- Colloque du centre de recherche en science et ingénierie des macromolécules (CERSIM), 2007, Université Laval, Québec
- Polymer Nanocomposites 2007, 2007, Boucherville, Canada
- Congrès de l'association francophone sur le savoir (ACFAS), 2007, Université du Québec à Trois-Rivières
- Materials Research Society, Spring Meeting, 2007, San Francisco, États-Unis
- Thrity-Fourth Annual International Waterborne, High Solids, and Powder Coatings Symposium, 2007, La Nouvelle-Orléans, Louisiane, États-Unis
- Colloque de Nanoquébec, 2007, Montréal
- Congrès de l'association francophone sur le savoir (ACFAS), 2006, Université McGill, Montréal
- Thirty-Third Annual International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, 2006, La Nouvelle-Orléans, États-Unis
- Rencontre Nanoquébec-Université Laval, 2005, Université Laval

Ce projet a été financé par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et par FPInnovations-Division Forintek par le biais d'une bourse de doctorat à incidence industrielle.

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'appui et les conseils de plusieurs collaborateurs. Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Bernard Riedl, mon directeur de recherche et professeur à l'Université Laval. Pour vos conseils, votre disponibilité et votre ouverture d'esprit, mille fois merci. J'aimerais également remercier Dr. Pierre Blanchet, codirecteur du projet et chef de groupe chez FPInnovations-Division Forintek. Un grand merci pour ta confiance, pour m'avoir partagé ta vision de la recherche, pour tes conseils toujours pertinents et surtout pour m'avoir aidée à devenir une meilleure chercheuse dans un domaine bien souvent très différent de la chimie. Ta supervision m'aura finalement permis de comprendre l'importance des statistiques, de l'écriture d'articles scientifiques et aura très certainement contribué à me forger le caractère! Je m'en voudrais de passer sous silence la collaboration de plusieurs autres personnes chez Forintek. A tous mes collègues du département de produits à valeur ajoutée, de sincères remerciements pour votre accueil et pour vos encouragements. Un merci tout particulier à Martin O'Connor pour la préparation de mes échantillons et à Marie-France Thibault pour la correction de mes articles, présentations, travaux, etc. Finalement, un grand merci à Monsieur Gérald Beaulieu pour sa confiance.

Une partie importante de ces travaux a été réalisée à la School of Polymers and High Performance Materials à l'Université of Southern Mississippi. Un merci tout particulier à feu Dr. Charles E. Hoyle. Ce fut un réel honneur pour moi d'avoir pu séjourner dans votre laboratoire. Cette expérience fut des plus enrichissantes et elle a contribué significativement à la qualité de cette thèse. Vos qualités de chercheur et d'enseignant, de même que vos qualités humaines ont faits de vous un modèle pour tout jeune chercheur. Un merci sincère aux membres du laboratoire pour votre temps, vos conseils et votre amitié. Ce séjour m'a permis d'accroître mon appréciation de la recherche sur les revêtements.

J'aimerais également remercier le personnel technique et administratif du centre de recherche sur le bois (CRB) de l'Université Laval pour leur bonne humeur, leur aide et leurs encouragements. Un merci particulier à Yves Bédard pour le partage de ses connaissances. Merci également aux étudiants du CRB avec qui j'ai eu la chance de partager ces dernières années.

Merci à Patricia Basque, Rodica Plesu et Richard Janvier pour leur aide et leurs conseils quant à la caractérisation de mes échantillons.

Un grand merci à Denis Blanchette, de chez Akzo Nobel (Chemcraft), pour ses conseils judicieux quant à la formulation des revêtements UV à haute teneur en solide de même que pour son temps si précieux. Aux autres collaborateurs d'Akzo Nobel, mes plus chers remerciements pour votre généreuse collaboration.

A mes amis, merci pour le dépaysement, pour votre énergie et votre présence, malgré mes absences. À ma belle-famille, des gens très positifs et très humains, mes plus sincères remerciements pour votre présence et vos encouragements. Au clan Landry, merci pour votre présence, votre folie, votre soutien. À ma mère, Paulette, mon père, Laurent, et ma sœur, Marie-Claude, les mots me manquent pour vous remercier de vos encouragements. Un projet de longue haleine comme celui-ci ne se réalise pas sans la présence et l'encouragement de gens qui nous sont chers. Finalement, merci à mon amoureux, André, pour tout. Ton soutien, ta compréhension et ton aide durant ces dernières années sont inestimables et ont été réellement appréciés.

Table des matières

RESUME	I
ABSTRACT.....	III
AVANT-PROPOS.....	IV
REMERCIEMENTS	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES	XII
INTRODUCTION	18
1 CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE	21
1.1 L'INDUSTRIE QUÉBÉCOISE DES COUVRE-PLANCHERS EN BOIS	21
1.2 LES PRODUITS DE FINITION UTILISÉS DANS L'INDUSTRIE DU BOIS	21
1.2.1 <i>Les revêtements utilisés dans l'industrie des couvre-planchers en bois</i>	23
1.3 LES REVÊTEMENTS ACRYLATES À HAUTE TENEUR EN SOLIDE CUITS SOUS IRRADIATION ULTRAVIOLETTE	24
1.3.1 <i>Présentation de la technologie</i>	24
1.3.2 <i>Formulation des revêtements acrylates à haute teneur en solide</i>	29
1.3.3 <i>Avantages de la technologie de cuisson UV pour l'industrie des couvre-planchers en bois</i>	31
1.4 LES NANOCOMPOSITES	33
1.4.1 <i>Définition</i>	33
1.4.2 <i>Le cas particulier des nanocomposites avec silicates lamellaires</i>	34
1.5 ÉTUDES SUR LES NANOCOMPOSITES THERMOPLASTIQUES	38
1.5.1 <i>Préparation des nanocomposites thermoplastiques</i>	39
1.5.2 <i>Propriétés des nanocomposites thermoplastiques</i>	42
1.5.3 <i>Stabilité thermique et résistance au feu des nanocomposites thermoplastiques</i>	45
1.6 ÉTUDES SUR LES NANOCOMPOSITES THERMODURCISSABLES.....	47
1.6.1 <i>Études sur les nanocomposites à haute teneur en solide cuits aux ultraviolets</i>	49
1.7 RÉTROSPECTIVE MÉTHODOLOGIQUE.....	68
1.7.1 <i>Retour sur la revue de littérature</i>	68
1.7.2 <i>Plan expérimental</i>	69
1.7.3 <i>Caractérisation des revêtements nanocomposites</i>	74
2 CHAPITRE 2: ALUMINA AND ZIRCONIA NANOCOMPOSITES COATINGS FOR WOOD FLOORING: PHOTOCALORIMETRIC CHARACTERIZATION.....	84
2.1 RÉSUMÉ.....	84
2.2 ABSTRACT	84
2.3 INTRODUCTION	85
2.4 MATERIALS AND METHODS.....	87
2.4.1 <i>Materials</i>	87
2.4.2 <i>Methods</i>	90
2.5 DATA REDUCTION.....	91
2.6 RESULTS AND DISCUSSION.....	93

2.6.1	<i>Zetasiser experiments</i>	93
2.6.2	<i>Photo-DSC Studies</i>	95
2.7	CONCLUSION	101
3	CHAPITRE 3: NANOCLAY DISPERSION EFFECTS ON UV COATINGS CURING	102
3.1	RÉSUMÉ.....	102
3.2	ABSTRACT	102
3.3	INTRODUCTION	103
3.4	EXPERIMENTAL PART.....	105
3.4.1	<i>Materials</i>	105
3.4.2	<i>Processing</i>	107
3.4.3	<i>Characterization</i>	108
3.5	RESULTS AND DISCUSSION	110
3.5.1	<i>Evaluation of the Clay Dispersion</i>	110
3.5.2	<i>Effects of Clay Dispersion and Clay Loading on UV Curing</i>	118
3.6	CONCLUSION	127
4	CHAPITRE 4: MECHANICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CLAY-BASED NANOCOMPOSITES COATINGS FOR WOOD FLOORING	129
4.1	RÉSUMÉ.....	129
4.2	ABSTRACT	129
4.3	INTRODUCTION	130
4.4	METHODS AND MATERIAL	133
4.4.1	<i>Material</i>	133
4.4.2	<i>Methods</i>	135
4.5	RESULTS AND DISCUSSION	138
4.5.1	<i>Mechanical Properties</i>	138
4.5.2	<i>Optical Properties</i>	146
4.6	CONCLUSION	151
	CONCLUSION	153
	BIBLIOGRAPHIE.....	158
	ANNEXE A: ARTICLE PRESENTE DANS LE CADRE DE LA CONFERENCE THIRTY-THIRD ANNUAL INTERNATIONAL WATERBORNE , HIGH-SOLIDS, AND POWDER COATINGS SYMPOSIUM	166
	ANNEXE B: IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES NANOCOMPOSITES AVEC OXYDES METALLIQUES.....	182
	ANNEXE C : AFFICHES PRÉSENTÉES DANS LE CADRE DE CONFÉRENCES.....	191

Liste des tableaux

TABLEAU 1.1 : SECTEURS D'ACTIVITÉ UTILISANT LA TECHNOLOGIE DE CUISSON UV OU DE FAISCEAU D'ÉLECTRONS (EB)	26
TABLEAU 1.2 : UTILISATION COMMERCIALE DES PRINCIPALES RÉSINES PHOTOPOLYMÉRISÉES (ANONYME 3, 2007)	27
TABLEAU 1.3 : COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'UN REVÊTEMENT AQUEUX THERMOPLASTIQUE (A), D'UN REVÊTEMENT AQUEUX THERMODURCISSABLE (B) ET D'UN REVÊTEMENT ÉPOXYDE ACRYLATE CUIT AUX UV (C)	32
TABLEAU 1.4 : RÉSISTANCE À L'ABRASION DE DIFFÉRENTS NANOCOMPOSITES EN COMPARAISON AVEC LE POLYACRYLATE PUR (BAUER <i>ET AL.</i> , 2002)	51
TABLEAU 1.5 : RÉSISTANCE À L'ABRASION, VOILE (HAZE) ET MICRODURETÉ (HARDNESS) DES NANOCOMPOSITES PRÉPARÉS AVEC 25 %P/P DE SILICE NANOMÉTRIQUE ET DIFFÉRENTS AGENTS COUPLANTS (BAUER <i>ET AL.</i> , 2002)	52
TABLEAU 1.6 : CHALEUR DE RÉACTION (ΔH), NIVEAU DE CONVERSION DU SYSTÈME, TEMPS AU MAXIMUM DU PIC, CONSTANTE DE VITESSE (K) ET ORDRE DE RÉACTION DE L'ÉTAPE D'INITIATION (M) (CHO <i>ET AL.</i> , 2006)	59
TABLEAU 1.7 : NANOPARTICULES SÉLECTIONNÉES SUITE À LA REVUE DE LITTÉRATURE INITIALE	70
TABLEAU 1.8 : PRÉSENTATION DES ARGILES SÉLECTIONNÉES AU DÉBUT DU PROJET	72
TABLE 2.1: PROPERTIES OF THE THREE DIFFERENT NANOFILLERS USED IN THIS STUDY: MEAN PARTICLE SIZE, SURFACE AREA AND REFRACTIVE INDEX	88
TABLE 2.2 : COMPOSITION OF THE DIFFERENT FORMULATIONS	90
TABLE 2.3 : MEAN PARTICLE SIZE (Z) OF THE ALUMINA ZIRCONIA DISPERSIONS IN HDODA	95
TABLE 2.4 : HEAT OF REACTION, CONVERSION PERCENTAGE AND INDUCTION TIME OF THE FORMULATIONS	96
TABLE 2.5 : KINETIC PARAMETERS (K, M, N) OF THE AUTOCATALYTIC MODEL FOR EACH NANOCOMPOSITE FORMULATIONS	100
TABLE 3.1: VISCOSITY DATA FOR FORMULATIONS PREPARED AT 1, 3 AND 10%WT OF CLAY WITH THE THREE-ROLL MILL (3-RM), THE BALL MILL (BA-M), THE BEAD MILL (BE-M) AND THE HIGH-SPEED MIXER (HSM)	111
TABLE 3.2 : POLYMERIZATION RATE (Rp), PERCENTAGE CONVERSION AFTER 10 SECONDS (% 10 S) AND TOTAL CONVERSION PERCENTAGE (% TOTAL) OF FORMULATIONS PREPARED AT 1, 3 AND 10%WT OF CLAY WITH THE THREE-ROLL MILL (3-RM), THE BALL MILL (BA-M), THE BEAD MILL (BE-M) AND THE HIGH-SPEED MIXER (HSM)	121
TABLE 3.3 : MAXIMUM HEAT FLOW (H_{MAX}) AND THE AREA UNDER THE CURVE FOR THE FORMULATIONS PREPARED WITH 1, 3 AND 10%WT OF CLAY WITH THE THREE-ROLL MILL (3-RM), THE BALL MILL (BA-M), THE BEAD MILL (BE-M) AND THE HIGH-SPEED MIXER (HSM)	125
TABLE 4.1 : COMPARISON OF CLAY-BASED FORMULATIONS WITH THE NEAT ACRYLATE FORMULATION FOR MECHANICAL PROPERTIES	138
TABLE 4.2 : TWO-FACTOR ANOVA TABLES FOR MECHANICAL PROPERTIES	140
TABLE 4.3 : ANOVA TABLES FOR OPTICAL PROPERTIES	146

Liste des figures

FIGURE 1.1 : (A) PRODUIT PÉNÉTRANT; (B) PRODUIT DE SURFACE (SOURCE : AMERICAN HARDWOOD INFORMATION CENTER, 2008)	22
FIGURE 1.2 : NOMBRE DE PUBLICATIONS PARUES PORTANT SUR LES REVÊTEMENTS UV DEPUIS 1972	25
FIGURE 1.3 : MÉLANGE RÉACTIONNEL UTILISÉ POUR UNE PHOTOPOLYMÉRISATION RADICALE DANS L'INDUSTRIE DES REVÊTEMENTS	27
FIGURE 1.4 : ÉTAPES DE LA POLYMÉRISATION RADICALE	28
FIGURE 1.5 : (A) DIACRYLATE 1,6-HEXANEDIOL; (B) DIACRYLATE DE TRIPROPYLÈNE GLYCOL; (C) DIACRYLATE DE BUTANEDIOL; (D) DIACRYLATE DE NÉOPENTYLE GLYCOL	29
FIGURE 1.6 : PHOTOINITIATEURS LES PLUS COURAMMENT UTILISÉS DANS L'INDUSTRIE DU BOIS (ANONYME 4, 2009)	30
FIGURE 1.7 : (A) NANOTUBE DE CARBONE BI-PAROÏ (B) NANOWHISKERS (WAUTELET <i>ET AL.</i> , 2003).....	34
FIGURE 1.8 : STRUCTURE DE LA MONTMORILLONITE, L'ARGILE SMECTIQUE LA PLUS COURANTE : EN JAUNE, LE SILICIUM; EN ROUGE, L'HYDROGÈNE; EN GRIS, L'OXYGÈNE ET EN NOIR, L'ALUMINIUM. (SITE WEB DU CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHE DU CANADA, 2009; SITE WEB ANSWER.COM, 2009).....	36
FIGURE 1.9 : MORPHOLOGIES POSSIBLE POUR LES COMPOSITES POLYMÈRE-ARGILE	37
FIGURE 1.10 : NOMBRE DE PUBLICATIONS PAR ANNÉE PARUES DANS LES JOURNAUX SCIENTIFIQUES PORTANT SUR LES NANOCOMPOSITES (ANONYME 6, 2009).....	39
FIGURE 1.11 SCHÉMATISATION DU MODÈLE DU CHEMIN SINUEUX (TORTUOUS PATH)	43
FIGURE 1.12 : COEFFICIENTS DE PERMÉABILITÉ OBTENUS SUITE À L'ADDITION DE 2 %P/P DE DIFFÉRENTES ARGILES DANS UN POLYIMIDE (OKADA <i>ET AL.</i> , 2006).....	45
FIGURE 1.13 : EFFET DU TAUX DE CHARGE SUR LA RÉSISTANCE À LA RUPTURE ET LE MODULE D'ÉLASTICITÉ DES NANOCOMPOSITES (PINNAVAIA <i>ET AL.</i> , 1994)	47
FIGURE 1.14 : AGRÉGATS DE FEUILLETS D'ARGILES OBSERVÉS POUR UN NANOCOMPOSITE ÉPOXYDE À 5% D'ARGILE (PINNAVAIA <i>ET AL.</i> , 1994)	48
FIGURE 1.15 : REPRÉSENTATION DU GREFFAGE SILANE-SILICE NANOMÉTRIQUE (BAUER <i>ET AL.</i> , 2000).....	50
FIGURE 1.16 : (A) SURFACE DU POLYMÈRE ACRYLATE SANS CHARGE ET (B) SURFACE DU POLYMÈRE ACRYLATE CONTENANT 35 %P/P DE NANOPARTICULES DE SILICE UNE FOIS LES ESSAIS D'ÉGRATIGNURE RÉALISÉS (GLÄSEL <i>ET AL.</i> , 2000).....	50
FIGURE 1.17 : ARRANGEMENT DES ATOMES DE SILICIUM DE L'AGENT COUPLANT GREFFÉ À LA SURFACE DE LA SILICE (BAUER <i>ET AL.</i> , 2004)	53
FIGURE 1.18 : RÉTENTION DE LA BRILLANCE DE DIFFÉRENTS NANOCOMPOSITES COMPARÉE À CELLE D'UNE RÉSINE ÉPOXY ACRYLATE ET D'UNE RÉSINE POLYESTER ACRYLATE (CELIKER <i>ET AL.</i> , 2006)	54
FIGURE 1.19 : DURETÉS PERSOZ OBTENUES POUR DIFFÉRENTS NANOCOMPOSITES COMPARÉES À CELLES D'UNE RÉSINE ÉPOXY ACRYLATE ET D'UNE RÉSINE POLYESTER ACRYLATE. (CELIKER <i>ET AL.</i> , 2006)	55
FIGURE 1.20 : AMÉLIORATION DE LA RÉSISTANCE AUX ÉGRATIGNURES D'UN REVÊTEMENT ACRYLATE À HAUTE TENEUR EN SOLIDE CUIT AUX ULTRAVIOLETS AUQUEL ONT ÉTÉ AJOUTÉ DIFFÉRENTS POURCENTAGES D'OXYDE D'ALUMINIUM (KOWALCZYK <i>ET AL.</i> , 2004)	56
FIGURE 1.21 : AMÉLIORATION DE LA RÉSISTANCE À L'ÉGRATIGNURE D'UN REVÊTEMENT UV LORS DE L'ADDITION DE DIFFÉRENTS POURCENTAGES D'OXYDE D'ALUMINIUM ET D'OXYDE DE SILICIUM NANOMÉTRIQUE (KOWALCZYK <i>ET AL.</i> , 2004).....	56
FIGURE 1.22 : COURBES DE CONVERSION OBTENUES POUR LES NANOCOMPOSITES PRÉPARÉS À PARTIR DE LA RÉSINE ÉPOXY SU8 (CHO <i>ET AL.</i> , 2006).....	57
FIGURE 1.23 : CONCORDANCE ENTRE LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET LE MODÈLE AUTOCATALYTIQUE (CHO <i>ET AL.</i> , 2006).....	58
FIGURE 1.24 : EXOTHERMES DE POLYMÉRISATION ENREGISTRÉS POUR LES NANOCOMPOSITES ACRYLATE-SILICE ET LE HDODA PUR (CHO <i>ET AL.</i> , 2004).....	60
FIGURE 1.25 : CHALEUR DE RÉACTION (ΔH) ET TEMPS D'INDUCTION EN FONCTION DU POURCENTAGE DE SILICE NANOMÉTRIQUE AJOUTÉ AU 1,6-HEXANEDIOL DIACRYLATE (CHO <i>ET AL.</i> , 2004).....	61
FIGURE 1.26 : IMAGES DE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION ENREGISTRÉES POUR UN NANOCOMPOSITE PUA PRÉPARÉ AVEC 3 %P/P DE MONTMORILLONITE TRAITÉE AVEC LE CTMA. (UHL <i>ET AL.</i> , 2005).....	62

FIGURE 1.27 : VITESSE DE POLYMÉRISATION DU PUA EN FONCTION DU TAUX DE CHARGE DE DIFFÉRENTES ARGILES (UHL <i>ET AL.</i> , 2005).....	63
FIGURE 1.28 : POURCENTAGE DE TRANSMISSION DE LA LUMIÈRE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE DE CETTE DERNIÈRE (350 À 500 NM) POUR UNE RÉSINE ÉPOXYDE ACRYLATE ET UN NANOCOMPOSITE PRÉPARÉ À UN TAUX DE CHARGE DE 3% DE MONTMORILLONITE MODIFIÉE AVEC UN SEL D'AMMONIUM QUATÉNAIRE (UHL <i>ET AL.</i> , 2006).....	64
FIGURE 1.29 : EFFET DU TAUX DE CHARGE ET DU TRAITEMENT RÉALISÉ SUR L' ARGILE SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE (UHL <i>ET AL.</i> , 2006).....	65
FIGURE 1.30 : MODULE DE YOUNG DES NANOCOMPOSITES ET MICROCOMPOSITE À BASE D'ÉPOXY ACRYLATE. (UHL <i>ET AL.</i> , 2006).....	65
FIGURE 1.31 : DURETÉ KONIG DES NANOCOMPOSITES ET MICROCOMPOSITE PRÉPARÉS À BASE D'ÉPOXY ACRYLATE. (UHL <i>ET AL.</i> , 2006).....	66
FIGURE 1.32 : COURBES DE CONVERSION OBTENUES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN TEMPS RÉEL POUR LES NANOCOMPOSITES PRÉPARÉS AVEC L' ARGILE ORGANOPHILE NANOMER I.30E (DECKER <i>ET AL.</i> , 2005).....	66
FIGURE 1.33 : COURBES DE CONTRAINTE-DÉFORMATION POUR UN POLYURÉTHANE ACRYLATE SANS CHARGE (POLYMER), AVEC 3% DE MONTMORILLONITE EXFOLIÉE (NANOCOMPOSITE) ET 3% DE MONTMORILLONITE LAMINÉE (MICROCOMPOSITE) (DECKER <i>ET AL.</i> , 2005).....	67
FIGURE 1.34 : ZETASIZER NANO ZS UTILISÉ DANS CETTE ÉTUDE.....	75
FIGURE 1.35 : PHOTO-CALORIMÈTRE DE METTLER TOLEDO.....	76
FIGURE 1.36 : (A) SCHÉMA DU PHOTO-DSC DE PERKIN ELMER (B); PHOTO DU PHOTO-DSC DE PERKIN-ELMER.....	77
FIGURE 1.37 : SCHÉMA DU SPECTROPHOTOMÈTRE INFRAROUGE COUPLÉ À UNE LAMPE UV.....	78
FIGURE 1.38 : SCHÉMA D'UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION.....	79
FIGURE 1.39 : SCHÉMATISATION D'UN RÉSEAU CRISTALLIN.....	80
FIGURE 1.40 : SCHÉMA DU MICROSCOPE AFM MULTIMODE SPM DE LA COMPAGNIE DIGITAL INSTRUMENT ...	82
FIGURE 2.1: (A) SILANE COUPLING AGENT: 3-(TRIMETHOXSILYL)PROPYL METHACRYLATE; (B) ZIRCONATE COUPLING AGENT: NEOPENTYL(DIALLYL)OXYTRIACRYLATE.....	89
FIGURE 2.2 : SPECTRAL DISTRIBUTION OF THE HAMAMATSU UV LIGHT SOURCE (02 TYPE).....	91
FIGURE 2.3 : REPRESENTATION OF AUTOCATALYTIC MODEL AND EXPERIMENTAL CURE FOR FORMULATION	93
FIGURE 2.4 : SIZE DISTRIBUTION OF NANOPARTICULES FOR HDDA WITH 30%W/W OF NANOPYK 3602.....	94
FIGURE 2.5: EXOTHERMS OBTAINED FROM ALUMINA-ACRYLATE NANOCOMPOSITES WITH THE DIFFERENT ALUMINAS USED IN THIS STUDY.....	97
FIGURE 2.6 : EXOTHERMS OBTAINED FROM ALUMINA-ACRYLATE NANOCOMPOSITES WITH THE SILANE AND ZIRCONATE COUPLING AGENT WITH <i>IN SITU</i> AND <i>EX SITU</i> METHODS.....	98
FIGURE 2.7 : EXOTHERMS OBTAINED FROM ZIRCONIA-ACRYLATE NANOCOMPOSITES.....	98
FIGURE 3.1 : THE ORGANIC MODIFIER OF CLOISITE 30B IS METHYL, TALLOW, BIS-2-HYDROXYETHYL QUATERNARY AMMONIUM SALT WHERE T IS TALLOW (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14), A FATTY ACID MOIETY.....	106
FIGURE 3.2 : COMPARISON OF THE DIFFRACTOGRAMS OBTAINED FOR THE FORMULATIONS PREPARED WITH 1 (A), 3 (B) AND 10%WT (C) OF CLAY BY THREE-ROLL MILLING, BALL MILLING, BEAD MILLING AND HIGH-SPEED MIXING WITH THE DIFFRACTOGRAM OF THE CLOISITE 30B.....	113
FIGURE 3.3 : TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY IMAGES FOR THE FORMULATION PREPARED WITH 1%WT OF CLAY BY (A) THREE-ROLL MILLING (B) BEAD MILLING (C) BALL MILLING AND (D) HIGH-SPEED MIXING.....	116
FIGURE 3.4 : PRESENCE OF CLAY AGGREGATES AND SINGLE CLAY PLATELETS IN THE FORMULATION PREPARED AT 1%WT OF CLAY BY BEAD MILLING (BAR = 50 NM).....	117
FIGURE 3.5 : TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY IMAGES OF THE FORMULATION PREPARED WITH 10%WT OF CLAY BY (A) THREE-ROLL MILLING (B) BEAD MILLING (C) BALL MILLING AND (D) HIGH-SPEED MIXING.....	118
FIGURE 3.6 : ACRYLATE BAND DECREASE BY REAL TIME INFRARED SPECTROSCOPY (RTIR) FOR THE NEAT ACRYLATE FORMULATION FOR A PERIOD OF 1,000 SECONDS.....	120
FIGURE 3.7 : PERCENTAGE CONVERSION VERSUS TIME PLOTS FOR THE FORMULATIONS PREPARED WITH 1, 3 AND 10%WT OF CLAY BY BEAD MILLING.....	121

FIGURE 3.8 : PERCENTAGE CONVERSION VERSUS TIME PLOTS OF THE FORMULATIONS PREPARED WITH (A) 1, (B) 3 AND (C) 10%WT OF CLAY WITH THE THREE-ROLL MILL, THE BALL MILL, THE BEAD MILL AND THE HIGH-SPEED MIXER	123
FIGURE 3.9 : EXOTHERMS OBTAINED FOR THE FORMULATIONS PREPARED BY THREE-ROLL MILLING WITH 1, 3 AND 10%WT OF CLOISITE 30B	126
FIGURE 3.10 : EXOTHERMS OBTAINED FOR THE FORMULATIONS PREPARED WITH 1%WT OF CLOISITE 30B WITH THE THREE-ROLL MILL, THE BALL MILL, THE BEAD MILL AND THE HIGH-SPEED MIXER	126
FIGURE 4.1 : THE ORGANIC MODIFIER OF CLOISITE 30B IS METHYL, TALLOW, BIS-2-HYDROXYETHYL QUATERNARY AMMONIUM SALT WHERE T IS TALLOW (~65 % C18; ~30% C16; ~5% C14), A FATTY ACID MOIETY.	134
FIGURE 4.2 : PERSOZ HARDNESS FOR THE FORMULATIONS PREPARED BY BALL MILLING, BEAD MILLING, HIGH SPEED MIXING AND THREE ROLL MILLING AT 1, 3 AND 10 %WT. (NEAT ACRYLATE FORMULATION : 286 SECONDS)	139
FIGURE 4.3 : MASS LOST OF THE FORMULATIONS PREPARED BY BALL MILLING, BEAD MILLING, HIGH SPEED MIXING AND THREE ROLL MILLING AT 1, 3 AND 10 %WT. (NEAT ACRYLATE FORMULATION : 0.159 G)	142
FIGURE 4.4 : DIRECT IMPACT RESISTANCE OF THE FORMULATIONS PREPARED BY BALL MILLING, BEAD MILLING, HIGH SPEED MIXING AND THREE ROLL MILLING AT 1, 3 AND 10 %WT. (NEAT ACRYLATE FORMULATION ; 71.5 CM*KG)	144
FIGURE 4.5 : REVERSE IMPACT RESISTANCE OF THE FORMULATIONS PREPARED BY BALL MILLING, BEAD MILLING, HIGH SPEED MIXING AND THREE ROLL MILLING AT 1, 3 AND 10 %WT. (NEAT ACRYLATE FORMULATION: 16.3 CM*KG)	145
FIGURE 4.6 : GLOSS OF THE FORMULATIONS PREPARED BY BALL MILLING, BEAD MILLING, HIGH SPEED MIXING AND THREE ROLL MILLING AT 1, 3 AND 10 %WT. (NEAT ACRYLATE FORMULATION: 123 SECONDS)	147
FIGURE 4.7 : DELTA B OF THE FORMULATIONS PREPARED BY BALL MILLING, BEAD MILLING, HIGH SPEED MIXING AND THREE ROLL MILLING AT 1, 3 AND 10 %WT.....	148
FIGURE 4.8 : HAZE OF THE FORMULATIONS PREPARED BY BALL MILLING, BEAD MILLING, HIGH SPEED MIXING AND THREE ROLL MILLING AT 1, 3 AND 10 %WT. (NEAT ACRYLATE FORMULATION: 135).....	150
FIGURE 4.9 : PERCENTAGE OF TRANSMITTANCE OF THE FORMULATIONS PREPARED BY BEAD MILLING WITH 1, 3 AND 10 %WT OF CLOISITE 30B.....	151

*A André, pour sa bonne humeur, sa patience
et sa motivation presque toujours
contagieuse*

*« Une mer calme n'a jamais fait un bon
marin »*

Introduction

Depuis le début des années 2000, l'industrie nord-américaine des couvre-planchers en bois est affectée par la forte compétition provenant de pays tels la Chine et le Brésil (Catalina Report, 2005). Ces derniers possèdent une main d'œuvre peu coûteuse et/ou de vastes forêts d'essences tropicales, des bois très prisés présentement sur le marché mondial. D'autre part, l'importante crise économique ayant débutée à l'automne 2008 rend également très difficile la prise de marché des industries de bois de plancher nord-américaines. L'industrie canadienne de couvre-planchers en bois, traditionnellement très compétitive, est durement affectée par le contexte économique actuel et elle se doit de trouver des alternatives afin de se démarquer et afin de conserver sa part de marché.

Afin de se différencier des nombreux produits de couvre-planchers en bois présents sur le marché mondial, les industries canadiennes doivent se démarquer de leurs concurrents par des moyens innovateurs qui plairont aux consommateurs et qui justifieront l'achat de planchers à prix plus élevés que ceux provenant des pays à économie émergente. Plusieurs avenues ont été proposées et empruntées afin d'y parvenir. La mise en valeur du système de finition utilisé pour les lames de plancher est l'une de celles-ci. Dans le but de faciliter et d'écourter l'installation et la préparation des planchers chez le consommateur, les industries de planchers de bois nord-américaines produisent principalement des lames de planchers pré-vernissés. La finition ultérieure à la pose des planchers est ainsi éliminée, ce qui simplifie considérablement la tâche aux consommateurs et rend le produit proposé plus alléchant. Puisque l'industrie prend en charge la finition des lames de planchers, les revêtements employés doivent présenter une cuisson très rapide afin d'assurer une bonne productivité. Il importe également que les propriétés mécaniques, optiques et physiques des produits choisis soient excellentes. Les fabricants de couvre-planchers utilisent d'ordre général des revêtements à haute teneur en solide cuits aux ultraviolets. Leur cuisson est extrêmement rapide, de plus, la performance mécanique et chimique de ces revêtements est nettement supérieure à celles d'autres types de revêtements utilisés dans l'industrie du bois. Cette technologie est maintenant incontournable et c'est pour cette raison que de plus en plus

d'industries n'hésitent pas à se procurer des lignes de finition UV, malgré les coûts d'investissement élevés reliés à l'implantation de cette technologie.

Le cheval de bataille de la plupart des industries de lames de plancher est la performance des produits de finition utilisés. Bien que les revêtements UV à haute teneur en solide soient très performants, il n'en demeure pas moins qu'ils peuvent encore être améliorés afin d'offrir un produit plus attrayant et qui permettra d'offrir de meilleures garanties aux clients. Dans cette étude, l'avenue privilégiée afin de parvenir à avoir un système de finition plus performant passe par l'amélioration des couches de vernis de surface du système de finition. Ces couches se doivent d'être performantes mécaniquement puisque la durée de vie en service des planchers est étroitement reliée à la qualité de ces dernières. L'introduction de charges inorganiques (SiO_2 , Al_2O_3) est souvent nécessaire afin de conférer aux vernis de surface une bonne résistance à l'abrasion et aux égratignures. Ces charges sont généralement de diamètre variant entre 5 et 30 microns. La substitution de ces charges micrométriques par des nanoparticules pourrait permettre d'améliorer sensiblement les propriétés des couches de vernis de surface.

Des centaines d'études portant sur les nanocomposites thermoplastiques ont été publiées depuis les deux dernières décennies. Ces recherches ont montré, et ce sans équivoque, que l'addition de certaines charges nanométriques dans une matrice polymère peut permettre de bonifier les propriétés mécaniques, optiques, physiques, rhéologiques, électriques, etc. Or, ces études ont été réalisées essentiellement pour des matrices polymères thermoplastiques. Quelques études ont également été publiées pour des matériaux thermodurcissables et des résultats plus qu'encourageants ont été obtenus. L'addition de différentes nanoparticules aux revêtements utilisés pour les produits du bois, tels que les revêtements cuits aux UV, se dessine comme une avenue très prometteuse. Or, l'incorporation de nanoparticules dans une matrice polymère thermodurcissable présente des défis technologiques majeurs.

Puisque les nanoparticules sont plus dispendieuses que leurs homologues de composition chimique de taille micrométrique, ces dernières se doivent d'être employées à leur plein potentiel et de façon judicieuse afin de ne pas engendrer des coûts d'utilisation et de préparation démesurés. Cela étant dit, l'incorporation de ces dernières dans les couches de

vernis de surface seulement pourrait permettre d'améliorer sensiblement la qualité du système de finition des couvre-planchers. Dans ce projet, des charges nanométriques de différente nature ont été dispersées dans une formulation de vernis de surface cuite aux ultraviolets. Des essais ont été réalisés afin de caractériser la cinétique de cuisson des différentes formulations de même que les propriétés mécaniques et optiques.

1 CHAPITRE 1 : Revue de littérature

1.1 L'industrie québécoise des couvre-planchers en bois

Les entreprises québécoises de couvre-planchers en bois produisent la majeure partie de la production canadienne. La capacité de production annuelle québécoise (bois massif et planchers d'ingénierie) représente environ 260 millions de pi² (Dupuis *et al.*, 2007). Selon le Ministère des Ressources naturelles et de la Faune (MRNF), en 2004, les industries québécoises fonctionnaient en moyenne à 85-90 % de leur capacité de production maximale (Giguère, 2008). En 2008, dû au contexte économique peu favorable, elles ne produisaient plus qu'à 60-65 %. Au Québec seulement, près de 60 usines possèdent une capacité de production ou de finition annuelle de 250 000 pi² et plus. Ceci inclut les usines de planchers de bois massif, d'ingénierie, de stratifié, de marqueterie de même que les sous-contractants en finition. Les principaux producteurs sont Lauzon-Planchers de bois exclusifs, Boa-Franc, Bois BSL, Foresbec et Préverco (Catalina Report, 2005; Giguère, 2008). Toujours selon le MNRNF, certaines de ces industries de grande envergure possèdent des activités intégrées allant de la transformation de la bille jusqu'à la préparation et la mise en marché du produit fini.

1.2 Les produits de finition utilisés dans l'industrie du bois

Le bois est un matériau naturellement durable, depuis longtemps reconnu pour sa versatilité ainsi que pour ces propriétés structurales exceptionnelles (Feist, 1983). Néanmoins, afin de conserver l'apparence de même que les propriétés mécaniques du bois, il doit être conservé dans des conditions favorables. Toujours selon Feist (1983), comme tout matériau biologique, le bois est sujet à une dégradation causée entre autres par la lumière, l'humidité et l'oxydation. Pour cette raison, les produits faits en bois doivent généralement être traités afin de préserver leurs propriétés. L'utilisation de produits de finition est souvent l'avenue privilégiée.

Il est possible de séparer les produits de finition en deux grandes catégories: les produits de mise en teinte et les produits de revêtement (Anonyme 1, 2007). Les produits de mise en

teinte comprennent les produits NGR (Non Grain Raising), les teintures (hydro-alcool, à l'huile et à l'eau), les peintures et les encollages teintés. Ces produits sont utilisés dans le but de modifier ou de donner une couleur au bois.

Les produits de revêtement ont pour leur part comme fonction de protéger ou de conserver la mise en teinte du substrat ou plus souvent le substrat lui-même. Selon l'application visée, intérieure ou extérieure, les produits de revêtement permettront de conférer la performance nécessaire à la bonne tenue du matériau. Selon Hosker (2000) et Prior (2006), les produits de revêtements employés pour les produits d'utilisation extérieure (les meubles de jardin, le lambris, bois de patio, etc.) doivent être formulés afin de mener à une résistance accrue aux rayons ultraviolets, aux changements de température et d'humidité, aux insectes de même qu'à la pourriture et à la moisissure.

Les produits de finition utilisés pour les produits intérieurs tels les meubles, les armoires de cuisine et les planchers doivent permettre d'obtenir une bonne résistance mécanique (abrasion, égratignures, impact et dureté), thermique (résistance au feu et aux flammes, stabilité thermique), optiques (faible jaunissement, brillance et voile constants) et chimique (détergent, produits alimentaires, etc.) (Prior, 2006; ANSI/KCMA A161.1-2000). Chaque industrie, que ce soit celle des armoires de cuisine ou des couvre-planchers en bois, possède des besoins en finition qui lui sont propres.

Selon le American Hardwood Information Center (2008), il est possible de regrouper les produits de revêtement utilisés dans l'industrie des produits du bois en deux catégories: les produits pénétrants et les produits de surface (Figure 1.1).

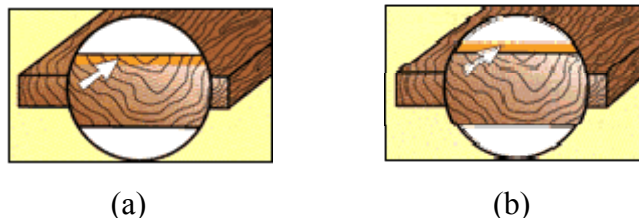


Figure 1.1 : (a) Produit pénétrant; (b) produit de surface (Source : American Hardwood Information Center, 2008)

Les produits pénétrants sont absorbés par les fibres du bois. Il s'agit d'huiles ou de cires. L'utilisation de ces produits mène généralement à une apparence matte et naturelle (Hosker, 2000). Les finis de surface, plus fréquemment utilisés, forment quant à eux une pellicule protectrice ancrée mécaniquement à la surface du substrat.

1.2.1 Les revêtements utilisés dans l'industrie des couvre-planchers en bois

Les couvre-planchers en bois sont sans aucun doute les produits intérieurs nécessitant l'utilisation de produits de revêtement les plus performants au niveau mécanique (Kuczewski, 2008). Ils doivent posséder une excellente résistance à l'abrasion et aux égratignures, de même qu'une excellente résistance chimique (Valdes-Aguilera, 2001; 2005).

Différents types de revêtement sont utilisés actuellement dans l'industrie des couvre-planchers en bois. Le choix du système de finition se fera selon l'aspect désiré, la performance recherchée, le volume de production nécessaire, le budget, de même que selon les appareils d'application et de cuisson disponibles (Garcia, 2008). Certains finis peuvent être appliqués et séchés chez le consommateur, tandis que certains autres, tels les revêtements à haute teneur en solide cuits aux ultraviolets, sont réservés aux lignes de finition industrielles.

Selon Garcia (2008) et selon le site web woodflooringonline.com (2008), les produits filmogènes les plus communément utilisés pour les couvre-planchers en bois sont les vernis polyuréthane monocomposants et bicomposants (1K et 2K) de même que les vernis acrylates cuits sous irradiation ultraviolette. Les vernis polyuréthanes sont disponibles en phase aqueuse et en phase solvant.

Les vernis polyuréthanes sont généralement utilisés pour les couvre-planchers dont la finition est réalisée chez le client (Garcia, 2008). Les uréthanes à l'huile sont les plus communs. Il s'agit de produits faciles à appliquer et la surface résultante possède de bonnes propriétés mécaniques. Leur résistance à l'humidité est également très bonne. Le

désavantage majeur de ces produits est qu'ils présentent une cuisson excessivement lente, environ huit heures de séchage par couche.

Les uréthanes avec cuisson à l'humidité peuvent également être employés. Ce type de fini absorbe l'humidité présente dans l'air, qui amorce la réaction de polymérisation. Bien que leur vitesse de cuisson soit fortement dépendante de l'humidité relative, ces finis sont généralement secs en quelques minutes. Ce système est plus durable que les uréthanes à l'huile et il présente une meilleure résistance à l'humidité. Pour cette raison, ils sont couramment utilisés dans les endroits très passants tels les bureaux ou les magasins. Toutefois, ils sont extrêmement difficiles à appliquer et ils dégagent une forte odeur, raisons pour lesquelles ils sont généralement appliqués par des professionnels. En résumé, les uréthanes, à l'huile, à base de solvant ou d'eau, présentent une bonne résistance mécanique et ils jaunissent très peu. Néanmoins, leur faible vitesse de cuisson ne permet pas leur utilisation en industrie. Pour cette raison, les revêtements UV à haute teneur en solide sont depuis plusieurs années la norme dans les industries de couvre-planchers en bois.

1.3 Les revêtements acrylates à haute teneur en solide cuits sous irradiation ultraviolette

1.3.1 Présentation de la technologie

La première expérience de photopolymérisation (styrène et benzoïne) fut réalisée en 1945 par la compagnie Dupont (Anonyme 2, 2008). Ces travaux valurent à Dupont un brevet américain (US patent 2367670). Près de 20 ans plus tard, soit en 1967, Fuhr (Anonyme 2, 2008; Hoyle, 2006) réalisa les premiers essais de photopolymérisation radicalaire sur le bois (système polyester/styrène). Au cours des décennies qui suivirent, cette technologie s'est rapidement répandue dans l'industrie des revêtements, des encres et des adhésifs et elle continue encore de prendre de l'ampleur de nos jours. La figure 1.2 présente le nombre de publications scientifiques portant sur les revêtements UV parues au cours des 30 dernières années (Thomson's Web of Science, 2009). Cette figure démontre bien l'importance de cette technologie.

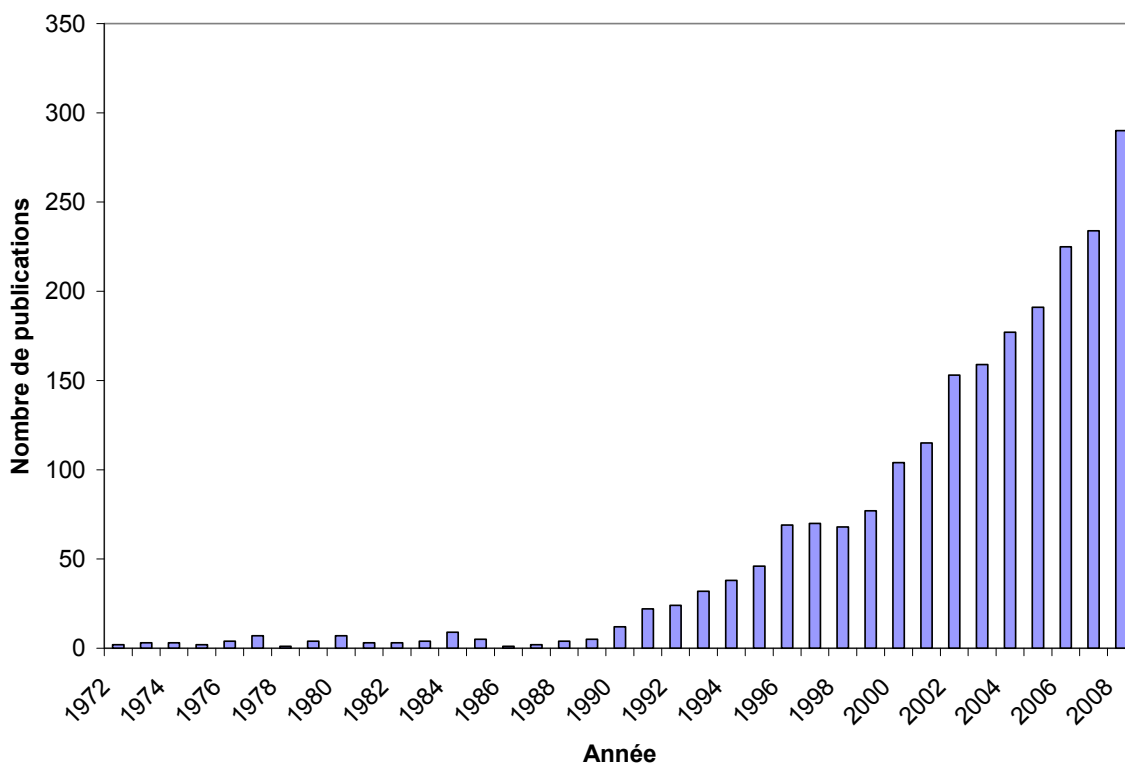


Figure 1.2 : Nombre de publications parues portant sur les revêtements UV depuis 1972

Le tableau 1.1, tiré d'un rapport rédigé par l'Agence de protection de l'environnement américaine (EPA), présente les principaux secteurs d'activité utilisant la technologie de polymérisation sous radiation ultraviolette ou faisceau d'électrons (Anonyme 3, 2007).

Tableau 1.1 : Secteurs d'activité utilisant la technologie de cuisson UV ou de faisceau d'électrons (EB)

Revêtements	
Bois massif et panneaux de particules	Plastiques flexibles
Papier	Métal
Plastiques rigides	Cuir
	Textiles
Encres	
Lithographie	Gravure
Typographie	Copie tramée
Flexographie	
Adhésifs	
Ruban adhésif sensible à la pression	Pelliculage
Étiquettes et décalques	Isolation
Panneaux de bois laminés	Assemblage d'abrasifs
Automobile	Textiles
Chaussures	Grille non-tissée
Encapsulation	Assemblage de lampes
Assemblage de bijoux	Assemblage d'instruments
Assemblage de produits en verre	

Le principe de la technologie de cuisson UV est très simple. Un mélange de monomères et d'oligomères à l'état liquide est polymérisé suite à l'irradiation du mélange dans lequel est présent une molécule fortement réactive appelée photoamorçeur (Hoyle, 2006; Brathwaite *et al.*, 1991). La Figure 1.3 présente le mélange réactionnel composé de molécules de photoinitiateur (P) ou photoamorçeur, de monomères et d'oligomères.

Plusieurs monomères ou mélanges oligomères-monomères peuvent être polymérisés sous l'action des rayons UV. Le type de polymérisation photoamorçée le plus commun est celui radicalaire, mais il peut également s'agir d'une polymérisation cationique (Mueller et Roth, 2003). Selon un rapport de l'agence de protection de l'environnement américaine (Anonyme 3, 2007), l'usage commercial des différentes résines photopolymérisées se divise tel que présenté au tableau 1.2.

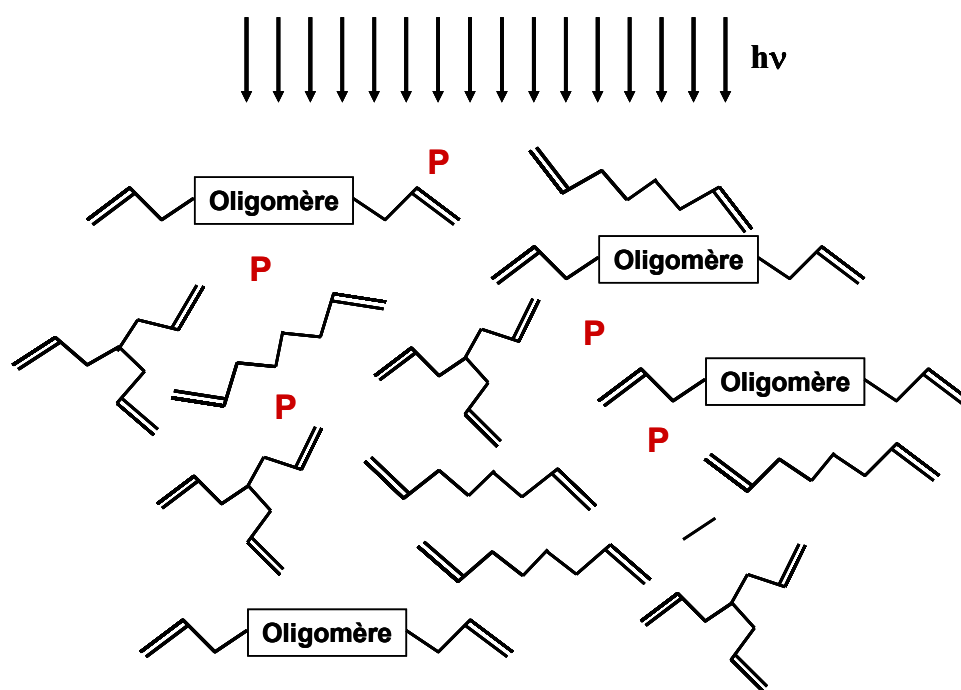


Figure 1.3 : Mélange réactionnel utilisé pour une photopolymérisation radicalaire dans l'industrie des revêtements

Tableau 1.2 : Utilisation commerciale des principales résines photopolymérisées (Anonyme 3, 2007)

Résine	Polymérisation	Utilisation
Polyesters	Radicalaire	< 5%
Acrylates	Radicalaire	>85%
Époxydes	Cationique	< 8%
Autres	Radicalaire ou Cationique	< 2%

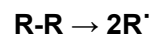
Tout comme pour la majorité des industries, le système que l'on retrouve le plus couramment dans l'industrie des couvre-planchers en bois est celui radicalaire à base de monomères et d'oligomères acrylates. Les principales raisons permettant d'expliquer la grande part de marché des acrylates sont les suivantes (Anonyme 3, 2007):

- grande versatilité de formulation (grand nombre de monomères et oligomères disponibles);
- vitesse de cuisson élevée;
- faible coût;
- point d'éclair élevé.

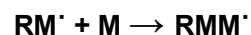
La polymérisation des systèmes radicalaires acrylates se déroule en 3 étapes (Bazuin, 2002 Flory, 1953) (Figure 1.4) :

- L'étape d'amorçage ou d'initiation comprend deux réactions successives. Des espèces réactives, soient des radicaux libres primaires, sont formés par scission homolytique de molécules de photoinitiateur ou de photoamorceur. Au cours d'une deuxième réaction, les radicaux primaires se combinent avec un monomère ou encore un oligomère afin de former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.
- La deuxième étape de la polymérisation radicalaire est celle de la propagation. Au cours de cette étape, les chaînes polymères sont formées par additions successives de monomères et d'oligomères. Cette étape régira la longueur des chaînes macromoléculaires formées.
- La dernière étape est celle de la terminaison. Deux chaînes polymères se combinent pour former une espèce non réactive.

Initiation



Propagation



Terminaison

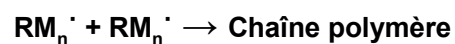


Figure 1.4 : Étapes de la polymérisation radicalaire

1.3.2 Formulation des revêtements acrylates à haute teneur en solide

Les revêtements acrylates à haute teneur en solide sont composés minimalement de monomères acrylates, d'oligomères acrylates (pré-polymères) de même que d'un photoinitiateur ou photoamorçeur. Certains autres additifs pourront être ajoutés afin d'obtenir les propriétés désirées (Zwanenburg, 2008; Brathwaite, 1991).

Les monomères acrylates sont utilisés comme diluant. Leur fonction première est d'abaisser la viscosité de la résine. Puisqu'il s'agit d'un diluant réactif, c'est-à-dire que les monomères prennent part à la réaction de polymérisation au même titre que la résine, les propriétés finales du revêtement seront influencées par le choix du ou des monomères. De plus, comme la concentration en monomères dans la formulation finale varie généralement entre 25 % et 30 % en masse, ces derniers doivent être sélectionnés judicieusement (Hoyle, 2006). Les monomères seront choisis afin de fournir au revêtement une bonne adhésion au substrat, une bonne réactivité ainsi qu'une résistance chimique et mécanique intéressante. Ils permettent également d'accroître la densité de réticulation (Anonyme 3, 2007). Selon Zwanenburg (2008), les paramètres à considérer lors de la sélection des monomères sont les suivants: le nombre de fonctions réactives, le type de squelette chimique, le type de structure chimique ainsi que la masse moléculaire. Le nombre de fonctions réactives dictera la réactivité et le pouvoir diluant des monomères. Les monomères acrylates les plus couramment utilisés dans l'industrie du bois sont présentés à la Figure 1.5.

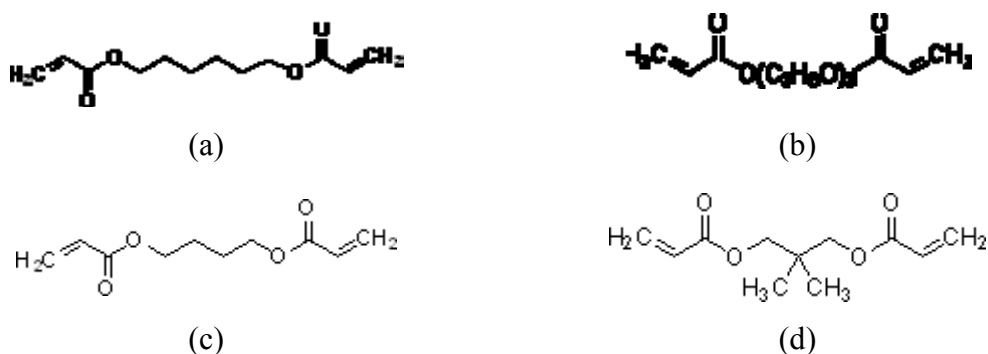


Figure 1.5 : (a) diacrylate 1,6-hexanediol; (b) diacrylate de tripropylène glycol; (c) diacrylate de butanediol; (d) diacrylate de néopentyle glycol

Les oligomères, ou la résine, représentent le corps du revêtement. Il s'agit de la composante en masse la plus importante, soit environ 60 %. Une sélection judicieuse de ces derniers est

cruciale afin d'obtenir les propriétés désirées. Toujours selon Zwanenburg (2008), les caractéristiques finales du revêtement seront dictées par la famille chimique, le nombre de fonctions réactives des oligomères de même que par leur masse moléculaire. Les oligomères acrylates peuvent être regroupés en sept catégories. Les époxydes et les uréthanes acrylates sont les deux structures chimiques les plus couramment rencontrées. Les polyesters et les polyéthers acrylates, les polyéthers modifiés avec des amines et les acrylates acryliques sont également disponibles.

Le dernier composant principal des revêtements UV à haute teneur en solide est l'amorceur de la polymérisation radicalaire, le photoinitiateur ou photoamorceur. Il s'agit de molécules qui, lorsqu'elles sont mises en contact avec les rayons UV, se scindent en deux par scission homolytique et permettent d'amorcer la réaction de polymérisation. Ceux-ci seront choisis selon la nature chimique de la résine, le nombre de fonctions réactives des monomères, le type de lampe UV utilisée (longueur d'onde), l'orientation de cette dernière, le type de substrat, la vitesse de cuisson désirée, la présence ou non de pigments et bien entendu les propriétés finales recherchées (Mueller et Roth, 2003; Anonyme 4, 2009). Pour les revêtements non pigmentés, les photoinitiateurs les plus couramment utilisés sont les α -hydroxycétones (Brathwaite, 1991). Ceux étant les plus couramment utilisés dans l'industrie du bois sont présentés à la Figure 1.6 (Anonyme 4, 2009).

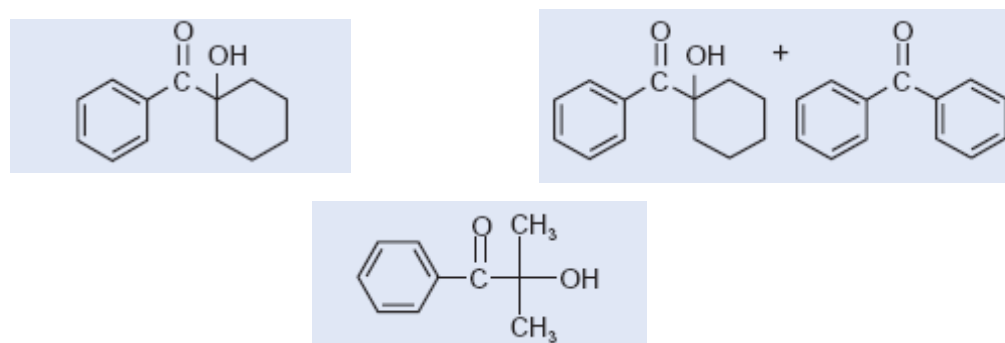


Figure 1.6 : Photoinitiateurs les plus couramment utilisés dans l'industrie du bois (Anonyme 4, 2009)

Certains autres additifs peuvent être ajoutés aux revêtements UV: les agents de suspension, les agents anti-mousse, les agents couplants, les stabilisateurs à la lumière et les pigments

(Hoyle, 2006; Mueller et Roth, 2003; Brathwaite, 1991). Ces additifs sont ajoutés en petite concentration et ils ne prennent pas part à la réaction de polymérisation.

1.3.3 Avantages de la technologie de cuisson UV pour l'industrie des couvre-planchers en bois

L'utilisation d'un diluant réactif est l'une des principales raisons pour lesquelles les revêtements UV à haute teneur en solide sont parfaitement adaptés à l'industrie des couvre-planchers en bois (Modjeski, 1999). Le temps de séchage d'un produit de finition thermodurcissable se définit tel le temps nécessaire afin de s'affranchir du diluant (par évaporation) et le temps de polymérisation des différentes composantes menant à un réseau polymère tridimensionnel avec points de réticulation (Hoyle, 2006). L'étape limitante est en général celle de l'élimination du diluant (flash-off). Elle varie de quelques minutes à quelques dizaines de minutes, selon la nature du diluant (eau, solvants organiques à haut ou faible point d'ébullition) et des équipements de séchage utilisés (four conventionnel, four infrarouge, ventilation, etc.). Dans le cas particulier des revêtements UV à haute teneur en solide, le diluant participe à la réaction de polymérisation, ce qui revient à dire que l'étape d'élimination du diluant est éliminée. Pour ce qui est de la réaction de polymérisation des acrylates, cette dernière se fait en quelques secondes par couche (au maximum 5 secondes) grâce à la puissance des lampes UV disponibles (Van Iseghem, 2006). En plus d'assurer une vitesse de production très élevée (ligne de finition à 90 pieds/minute, Valdes-Aguilera, 2001), ce type de cuisson permet d'éliminer complètement les aires de séchage. Par le fait même, la superficie de l'usine est considérablement diminuée.

Un autre avantage relié à l'utilisation de revêtements UV à haute teneur en solide est la diminution de la consommation d'énergie. L'emploi de fours UV ne requiert qu'une faible consommation d'énergie par rapport aux systèmes de finition nécessitant un long temps passage dans des tunnels à air chaud ou encore des fours à radiation infrarouge (Anonyme 5, 2001). De plus, la cuisson de ces revêtements se fait à basse température, ce qui permet leur utilisation sur des substrats sensibles à la chaleur, tels que le bois. Leur application est aussi extrêmement versatile, elle peut se faire par vaporisation, à l'aide de rouleau applicateur, au rideau, etc. Le nombre important de monomères et oligomères disponibles

permet de formuler un revêtement selon la viscosité désirée (Zwanenburg, 1989; Brathwaite, 1991).

Les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques sont aussi excellentes. Dans son article « *UV curing for Wood Applications* », Modjewski (1999) compare trois types de revêtements utilisés dans l'industrie de la seconde transformation du bois. Le tableau 1.3 résume les résultats obtenus et démontre clairement la supériorité des revêtements acrylates à haute teneur en solide cuits aux UV autant au niveau de la résistance chimique que de la résistance mécanique.

Tableau 1.3 : Comparaison des propriétés physiques d'un revêtement aqueux thermoplastique (A), d'un revêtement aqueux thermodurcissable (B) et d'un revêtement époxyde acrylate cuit aux UV (C).

Propriétés	Revêtement A	Revêtement B	Revêtement C
Adhésion	100%	95%	100%
Essai d'égratignure	40% échec	100% échec	0-10% échec
Usure par frottement avec méthyle éthyle cétone	NR	100% échec	Intact
Résistance aux tâches			
TSP solution	10	NR	0
Huile minérale	4	SE	0
Dissolvant pour vernis à ongles	2	FD	0
Décolorant ménager	10	FD	0
Café	4	FD	0
Éthanol 100 %	5	FD	0
Jus de citron	6	FD	0
Ammoniaque ménager	8	FD	0
Cola	3	FD	0
Rouge à lèvres	4	FD	0
Crayon de couleur	2	NE	0
0= NE = aucun effet, 1-3 = effet léger, 4-6 = effet modéré, 7-8 = FD = effet permanent, 9-10= échec			

En ce qui a trait aux risques d'incendies, ceux-ci sont grandement diminués puisqu'aucun solvant organique n'est utilisé (Hart, 2008). Pour ce qui est de l'excédent de revêtement

recueilli lors des opérations de finition, il peut être réutilisé sans aucun ajustement, ce qui diminue ou élimine les coûts de distillation, recyclage, etc. (Hatch, 2006).

Finalement, l'utilisation des revêtements UV à haute teneur en solide permet bien entendu de diminuer les émissions de composés organiques volatils (COV) (Hart, 2008). Tel que rapporté par Ross (2007), l'association Radtech (Association for UV&EB technology) s'est vue décerner le prix « *Excellence in Advancement of Air Pollution Technology* » par l'agence de protection de l'environnement américaine (EPA). Ce prix démontre bien que l'utilisation des revêtements UV est considérée comme une technologie verte. Cette technologie a aussi été reconnue « super-propre » par l'EPA (Richards, 2005).

1.4 Les nanocomposites

1.4.1 Définition

Les nanocomposites peuvent être définis tels des matériaux multiphasés comprenant minimalement une phase possédant une dimension inférieure à 100 nanomètres. Bien que les gels, colloïdes et copolymères puissent être inclus dans cette définition, le terme nanocomposite réfère généralement à l'addition d'une phase de taille nanométrique à une matrice, les deux présentant des propriétés différentes de même qu'une structure différente. Les nanocomposites peuvent être classés selon le nombre de dimension nanométrique des renforts. On parle alors de nanocomposite à une, deux ou trois dimensions nanométriques (Wautelet *et al.*, 2003). Les agrégats d'atomes, les nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'oxydes, de sulfures, de séléniures et de nitrures sont au nombre des nanoparticules présentant trois dimensions nanométriques. D'ordre général, elles sont employées pour leurs propriétés optiques, magnétiques ou conductrices, davantage que pour leurs qualités de renfort mécanique. Or, certaines nanoparticules telles que celles d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de silice (SiO_2) sont utilisées, à l'image de leurs homologues micrométriques, afin d'améliorer les propriétés mécaniques des matrices polymères. (Ajayan *et al.*, 2003; Nalwa *et al.*, 2003; Ray *et al.*, 2006).

Les nanoparticules à deux dimensions nanométriques, telles que les nanotubes de carbone, ont également faites l'objet de plusieurs études. Dans ce cas-ci, deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième dimension est nettement plus importante, généralement de l'ordre du micromètre. On compte dans cette catégorie, les nanotubes (de carbone, de nitrure de bore, d'aluminosilicates tubulaires), les nanowhiskers (métaux, oxydes, arséniures, silice) et les nanofils (Figure 1.7) (Wautelet *et al.*, 2003).

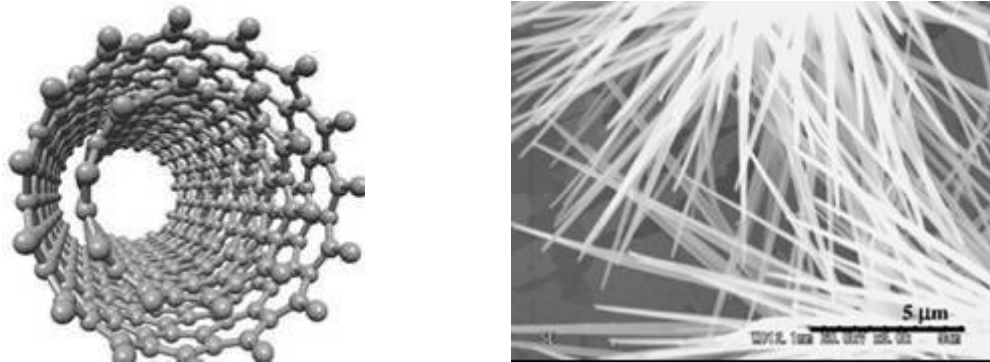


Figure 1.7 : (a) Nanotube de carbone bi-paroi (b) Nanowhiskers (Wautelet *et al.*, 2003)

Finalement, certaines nanoparticules ne présentent qu'une seule dimension nanométrique, les deux autres dimensions étant d'environ 100 nm. Cette structure est dite en feuillet. Plusieurs de ces nanoparticules sont naturelles, comme par exemple le graphite. Les argiles sont les membres de cette famille étant le plus couramment utilisés dans les études sur les nanocomposites (Nalwa *et al.*, 2003).

1.4.2 Le cas particulier des nanocomposites avec silicates lamellaires

Depuis le milieu des années 1980, les nanoparticules lamellaires sont très prisées dans le domaine des nanocomposites. Les halogénures et cyanures métalliques, les oxydes de carbone, les oxydes métalliques, les niobates, les titanates et les phosphates métalliques sont quelques uns des composés lamellaires qui ont été incorporés à des matrices polymères afin de préparer de nouveaux matériaux nanocomposites (Wautelet *et al.*, 2003). Les silicates lamellaires et les hydroxydes à feuillets doubles demeurent les représentants les plus recherchés et étudiés des matériaux lamellaires.

Plusieurs études ont été réalisées sur les argiles, particulièrement celles de la famille des smectites. Les argiles présentent une structure bi-dimensionnelle constituée essentiellement de silicates d'aluminium hydratés en fines particules. Les argiles smectiques sont des phyllosilicates de type 2 :1 dont le principal représentant est la montmorillonite (MMT) présentée à la Figure 1.8 (Sinha Ray, 2003; Saint-Diaz *et al.*, 2000). Un feuillet de MMT est composé d'une couche octaédrique d'alumine disposée entre deux couches tétraédriques de silice. L'épaisseur d'un feuillet de MMT est d'environ 1 nm et la distance interfoliaire varie selon le niveau d'hydratation (0.28 à 0.79 nm). La surface spécifique externe est de 80 m²/g et celle interne est de 750-800 m²/g. La formule chimique de cette argile est (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O. En étudiant cette dernière, on constate que certains atomes d'aluminium (Al³⁺) peuvent être remplacés par le magnésium (Mg²⁺), un atome de taille similaire mais de charge négative inférieure. Il est également possible que cette substitution se fasse par le fer (Fe²⁺). Le silicium (Si⁴⁺) peut quant à lui être substitué par le fer (Fe³⁺) ou par l'aluminium (Al³⁺). Ces substitutions, dites isomorphiques, créent une charge négative globale permanente dans le feuillet de MMT. Afin de contrebalancer ces charges négatives, des cations alcalins ou alcalino-terreux, le plus souvent le sodium et le calcium (Ca²⁺, Na⁺), sont présents dans les espaces interlamellaires appelés galeries. Les interactions électrostatiques entre les feuillets, chargés négativement, et les cations interlamellaires sont très fortes et rendent difficile la séparation des feuillets de MMT. La séparation des feuillets d'argile est à la base de l'intérêt marqué et encore grandissant pour les argiles. En effet, plusieurs études ont démontré qu'une meilleure séparation et dispersion des feuillets d'argile mènent à une amélioration significative des propriétés. Or, tel que mentionné précédemment, l'espace interlamellaire est rempli de cations qui stabilisent fortement la structure. De plus, ces derniers étant fortement hydratés, les espaces interlamellaires présentent un fort caractère hydrophile qui ne facilite pas l'insertion de monomères ou chaînes polymères, essentiellement hydrophobes. Il devient alors nécessaire de modifier la structure de la montmorillonite afin de faciliter l'expansion de cette dernière et la séparation des feuillets (Okada *et al.*, 2006).

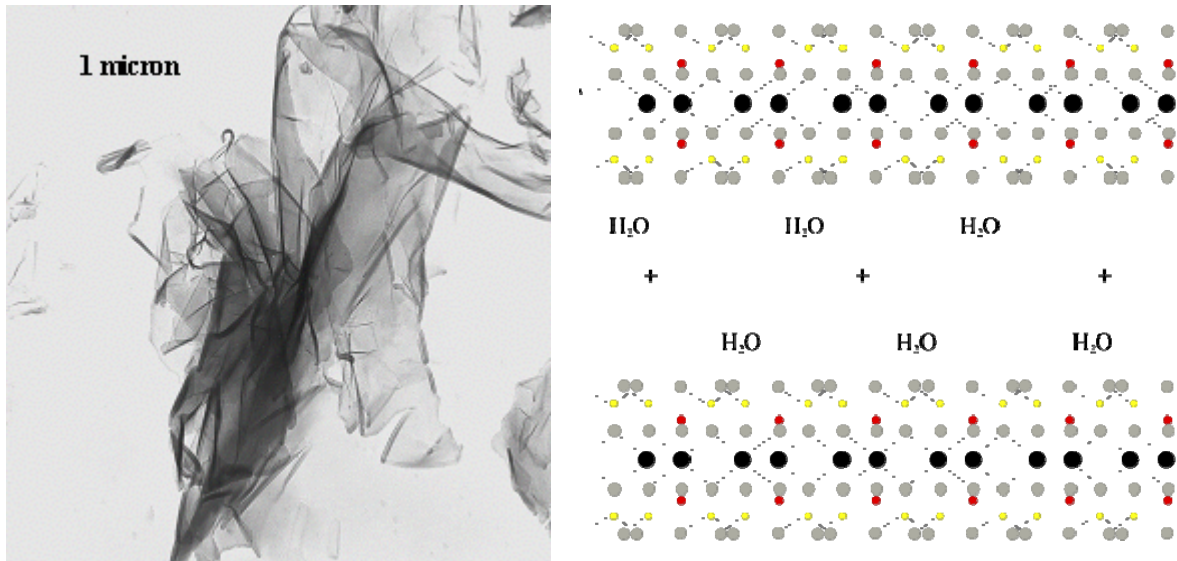


Figure 1.8 : Structure de la montmorillonite, l'argile smectique la plus courante : en jaune, le silicium; en rouge, l'hydrogène; en gris, l'oxygène et en noir, l'aluminium. (Site Web du Conseil National de recherche du Canada, 2009; Site Web Answer.com, 2009)

L'échange cationique demeure la méthode la plus utilisée afin de modifier la montmorillonite. Par ce procédé, les cations inorganiques hydrophiles sont substitués par des cations organiques hydrophobes et organophiles, le plus souvent des ions alkyles d'ammonium quaternaire (sel d'ammonium quaternaire). La montmorillonite est la smectite la plus utilisée puisqu'elle présente le meilleur compromis en terme de capacité d'échange cationique (CEC). En effet, elle présente une CEC suffisante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. Plusieurs montmorillonites présentement sur le marché ont subi des traitements similaires et sont maintenant disponibles afin d'être incorporées dans différentes matrices polymères.

1.4.2.1 Morphologies des composites lamellaires

L'utilisation de la montmorillonite naturelle ou des montmorillonites modifiées peut mener à trois classes de composites selon la qualité de la dispersion de l'argile: les composites polymère-argile, les nanocomposites intercalés ainsi que les nanocomposites exfoliés (Ray *et al.*, 2006; Nalwa *et al.*, 2003). La figure 1.9 rend compte de ces trois morphologies.

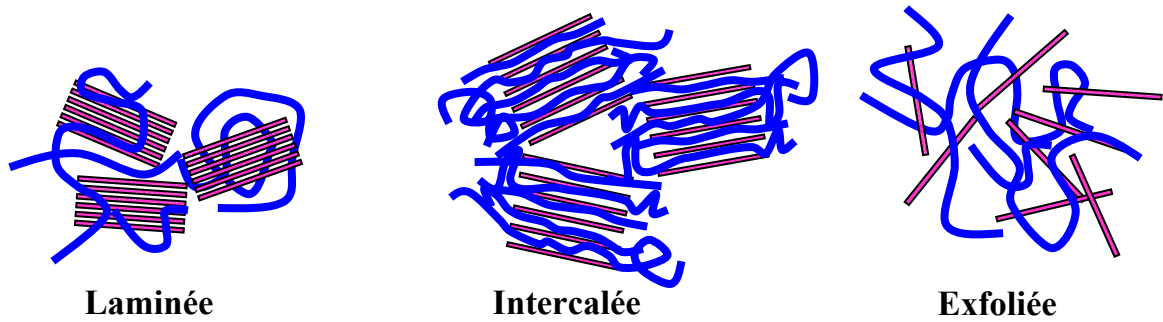


Figure 1.9 : Morphologies possible pour les composites polymère-argile

Les microcomposites (morphologie laminée) sont formés d'agrégats de dimensions micrométriques d'argile, appelés tactoïdes, distribués dans la matrice polymère. Une quantité importante de feuillets, plus de 1000, demeurent liés les uns aux autres grâce aux forces électrostatiques coulombiennes présentes entre les cations interlamellaires et les feuillets de charge négative. Dans le cas des nanocomposites intercalés, les feuillets d'argile demeurent liés ensemble, toujours sous la forme de tactoïdes, mais la distance interfoliaire est plus importante grâce à la présence de chaînes polymères ou de monomères s'étant introduites entre les feuillets. Les nanocomposites exfoliés peuvent être désordonnés ou encore structurés. Dans le premier cas, les tactoïdes se rompent, la distance interfoliaire étant trop importante et les interactions coulombiennes trop faibles. Les feuillets d'argile sont alors distribués aléatoirement dans la matrice de façon désordonnée. Il est finalement possible d'obtenir un nanocomposite exfolié structuré, dans ce cas-ci, les feuillets d'argile présentent une orientation préférentielle mais ne sont plus liés les uns aux autres. Tel que mentionné précédemment, les propriétés les plus intéressantes sont obtenues pour les nanocomposites exfoliés (LePluart, 2002).

1.5 Études sur les nanocomposites thermoplastiques

Le nombre d'études réalisées à partir de matrices thermoplastiques est nettement plus important que pour les matrices thermodurcissables. Les études portant sur les nanocomposites avec argiles smectiques, telle la montmorillonite, sont de loin les plus abondantes. (Ray *et al.*, 2003; Ray *et al.*, 2006; Okada *et al.*, 2006; Nalwa *et al.*, 2003; Utracki, 2004).

En 1985, Okada et Usuki, de Toyota Central R&D Labs, ont préparé le premier nanocomposite à base d'argile (Okada *et al.*, 1987; Okada *et al.*, 2006). Ce dernier, préparé à partir de Nylon-6, mena à une telle amélioration des propriétés mécaniques, et ce à de très faibles taux de charge (< 5 %), que quatre ans à peine après cette découverte la première application industrielle était lancée (automobile). Suite à la publication de ces travaux, un nombre impressionnant d'études ont été réalisées avec le Nylon-6, de même qu'avec plusieurs autres polymères thermoplastiques. Si bien qu'en 2008, selon le Thomson's Web of Science, le nombre de publications portant sur les nanocomposites se chiffraient à plus de 2600 (Figure 1.10). Ces nombreuses études ont permis de mener à l'amélioration de plusieurs propriétés des matrices polymères thermoplastiques. Celles ayant été les plus étudiées sont les suivantes:

- Module d'élasticité (MOE)
- Module de rupture (MOR)
- Limite d'élasticité
- Stabilité thermique
- Résistance aux flammes
- Inflammabilité
- Biodégradabilité
- Imperméabilité des gaz

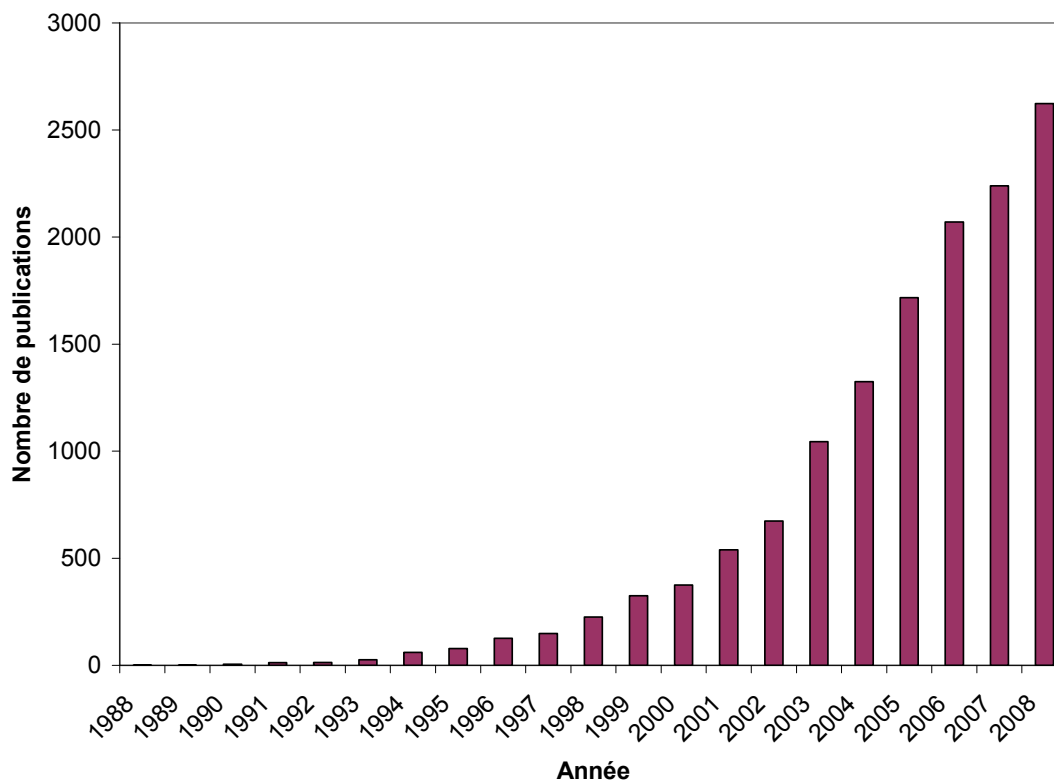


Figure 1.10 : Nombre de publications par année parues dans les journaux scientifiques portant sur les nanocomposites (Anonyme 6, 2009)

Afin de bien saisir l'importance et la diversité des travaux réalisés dans le domaine des nanocomposites thermoplastiques, quelques uns des nombreux travaux réalisés à ce sujet seront présentés dans cette section. Il ne s'agit que d'un bref survol d'une quantité importante d'études, le but étant de démontrer le potentiel de ces matériaux et l'intérêt d'appliquer une telle technologie aux polymères thermodurcissables, tels les revêtements.

1.5.1 Préparation des nanocomposites thermoplastiques

La préparation des nanocomposites est bien entendu plus complexe que celle des composites (charges de taille micrométrique). La surface spécifique élevée des nanoparticules fait qu'il est extrêmement ardu d'enrayer l'agrégation et de maintenir une bonne dispersion. En travaillant avec une faible concentration de nanoparticules dispersées uniformément dans la matrice polymère, l'interface entre ses dernières et la matrice

polymère est très importante. Les interactions entre les deux phases sont donc nombreuses et très fortes et c'est ce qui mène aux propriétés surprenantes souvent observées (Okada *et al.*, 2006).

Les procédés de mise en œuvre des nanocomposites peuvent être séparés en trois grandes catégories (Ray *et al.*, 2003) :

1. Intercalation d'un polymère ou d'un prépolymère à partir d'une solution;
2. Polymérisation *in situ* du polymère en présence des nanoparticules;
3. Méthode d'intercalation dans le fondu.

1.5.1.1 Intercalation d'un polymère ou d'un pré-polymère à partir d'une solution

De nombreuses études ont porté sur la synthèse de nanocomposites préparés en solution. Quelques nanocomposites ont été préparés à partir de polymères solubles dans l'eau. Aranda *et al.* (1992) ont travaillé avec le polyoxyde d'éthylène, Zhao *et al.* (1989) ont pour leur part préparé des nanocomposites à partir de copolymère éthylène-acétate de vinyle. La majorité des polymères étant hydrophobes, plusieurs de ces travaux ont été réalisés en milieu organique. Jimenez *et al.* (1997) ont préparé des nanocomposites à partir de poly(ϵ -caprolactone), Jeon *et al.* (1994) ont pour leur part travaillé avec un polyéthylène de haute densité (HDPE) et Ogata *et al.* (1997) avec le poly(L-lactide). Cette méthode peut être couplée à l'utilisation d'un mélangeur haute vitesse ou à l'utilisation des ultrasons (Burnside *et al.*, 1995). Dans la plupart des cas, une intercalation partielle du polymère entre les feuillets d'argile est observée. La faible efficacité de cette technique est attribuable au fait que le polymère se retrouve en compétition avec le solvant. La perte d'entropie amenée par le confinement conformationnel du polymère entre les feuillets d'argile ne favorise pas la pénétration de ce dernier entre les feuillets. Les solvants organiques sont des molécules de petite taille, la perte d'entropie est donc inexistante, ce qui fait qu'il pénètre préférentiellement entre les feuillets (Vaia *et al.*, 1997). Cette technique demeure limitée aux matrices polymères thermoplastiques, puisque les thermodurcissables, de par leurs propriétés intrinsèques, ne peuvent être dissous une fois polymérisés.

1.5.1.2 Polymérisation *in situ* en présence des nanoparticules

Le groupe de Okada (*et al.*, 1990) a été l'un des premiers à utiliser la polymérisation *in situ*. Ils rapportent qu'une MMT modifiée avec différents acides aminés a pu être intercalée par le monomère servant à la formation du Nylon-6, le ϵ -caprolactame. Ces acides aminés ont été sélectionnés puisqu'une fois l'intercalation obtenue, ils permettent de lancer la polymérisation du ϵ -caprolactame afin d'obtenir le Nylon-6. La mise en œuvre des nanocomposites par polymérisation *in situ* mène généralement à de très bons résultats, c'est-à-dire à l'exfoliation de l'argile. Il est plus aisé d'atteindre l'exfoliation grâce à cette technique puisque les monomères, de petite taille, peuvent plus aisément pénétrer dans l'espace interfoliaire. Pour cette raison, cette technique est maintenant couramment utilisée, et ce autant pour les matrices thermoplastiques que thermodurcissables.

1.5.1.3 Méthode d'intercalation dans le fondu

Cette technique de préparation des nanocomposites lamellaires a été mise au point en 1995 et a été développée essentiellement par Vaia *et al.* (1993, 1995, 1997, 1997). Le premier nanocomposite à avoir été préparé par cette technique est à base de polystyrène (PS). Depuis la publication de cette étude, des nanocomposites ont été préparés avec une panoplie de polymères: Nylon-6 (VanderHart *et al.*, 2001; Hasegawa *et al.*, 2003), polyoxyde d'éthylène (Vaia *et al.*, 1995), polypropylène (Usuki *et al.*, 1997; Kawasumi *et al.*, 1997; Hasegawa *et al.*, 1998), polylactide (PLA) (Ray *et al.*, 2002; 2002), etc.

Cette méthode est assez simple. Au lieu de dissoudre le polymère dans un solvant dont on devra ensuite s'affranchir, les charges nanométriques sont ajoutées et mélangées au polymère à l'état fondu. Cette technique donne généralement des résultats plus satisfaisants que la mise en solution. De plus, cette méthode de préparation est considérée environnementale puisqu'elle ne fait pas intervenir l'utilisation de solvants organiques. Tout comme pour la mise en solution, cette méthode est réservée aux polymères thermoplastiques. Il est à noter que cette technologie est utilisée afin de préparer les nanocomposites bois-plastiques.

1.5.2 Propriétés des nanocomposites thermoplastiques

1.5.2.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites thermoplastiques

De nombreuses études ont été publiées sur l'amélioration des propriétés mécaniques grâce à l'addition de nanoparticules. Pour les nanocomposites avec argile, les propriétés en tension ont été les propriétés les plus étudiées.

La plupart des études sur les nanocomposites réalisées avec la montmorillonite rapportent une dépendance marquée des propriétés en tension en fonction du taux de charge. Selon Ray *et al.* (2003), une amélioration importante des propriétés en tension peut être obtenue à de très faibles taux de charges en MMT. Les auteurs expliquent ce résultat par la formation de liens hydrogènes entre la matrice polyamide et les feuillets d'argiles. Kojima *et al.* (1993) ont quant à eux démontré que l'augmentation du module d'élasticité est fortement liée au facteur de forme, soit à la longueur des feuillets du renfort lamellaire utilisé. Une étude de Fornes *et al.* (2001) a démontré que les propriétés mécaniques finales des nanocomposites (le module de Young, la limite d'élasticité, l'élongation au bris et la résistance à l'impact) dépendent également de la masse moléculaire de la matrice polymère. Cette étude révèle que pour les trois polyamides de masses moléculaires différentes étudiés, le module d'élasticité (MOE) augmente en fonction du taux de charge de MMT (0 à 7% en masse). Pour ce qui est de la limite d'élasticité, elle croît aussi en fonction du taux de charge. Toutefois, l'augmentation est plus prononcée pour les polymères de plus haute masse moléculaire. L'élongation au bris, quant à elle, diminue drastiquement à de faibles taux de charge pour le polyamide de faible masse moléculaire. Pour les polymères de masses moléculaires plus élevées, cette diminution est moins prononcée.

Des études similaires ont été réalisées pour les nanocomposites bois-plastiques. Lei *et al.* (2007) ont préparé des nanocomposites à base de polyéthylène de haute densité (HDPE), de farine de pin et d'argile. A un taux de charge de 1% en masse, ils ont obtenu une augmentation de la résistance à la flexion et à l'impact respectivement de 19.6 % et 24.2 %. Ils ont également démontré qu'un taux de charge supérieur à 3% menait à une diminution des propriétés mécaniques.

1.5.2.2 Effet barrière des nanocomposites thermoplastiques

La diminution de la perméabilité aux gaz est une propriété ayant suscité un intérêt majeur dans le domaine des thermoplastiques. Il a été démontré que l'ajout de particules lamellaires à une matrice polymère peut mener à la diminution de la perméabilité aux gaz et aux liquides. La qualité de la dispersion de l'argile, le pourcentage de cette dernière ajoutée à la matrice polymère de même que son facteur de forme (longueur/largeur, L/W) sont les principaux facteurs influençant la perméabilité. Le modèle du chemin sinueux permet d'expliquer ce phénomène (Tortuous Path) (LeBaron *et al.*, 1999; Okada *et al.*, 2006). Ce modèle, développé par Nielsen (1967), stipule que la perméabilité relative aux gaz ou aux molécules d'eau est fonction du facteur de forme (L/W) et de la fraction volumique (V_f) des feuilletts d'argiles. En d'autres termes, le modèle de Nielsen suggère que l'importante diminution de perméabilité apportée par l'addition d'argile dans une matrice polymère est attribuable à l'augmentation du chemin que doivent parcourir les molécules diffusantes dans le matériau (Figure 1.11). Le parcours effectué par les molécules diffusantes ne dépend plus seulement du coefficient de diffusion de cette molécule dans la matrice polymère, il est également proportionnel au facteur de forme du renfort et à la proportion d'argile ajoutée au polymère. Les feuilletts d'argile étant totalement imperméables aux molécules diffusantes, ces dernières doivent les contourner, ce qui accroît sensiblement le chemin qu'elles doivent parcourir afin de se frayer un chemin à travers le polymère.

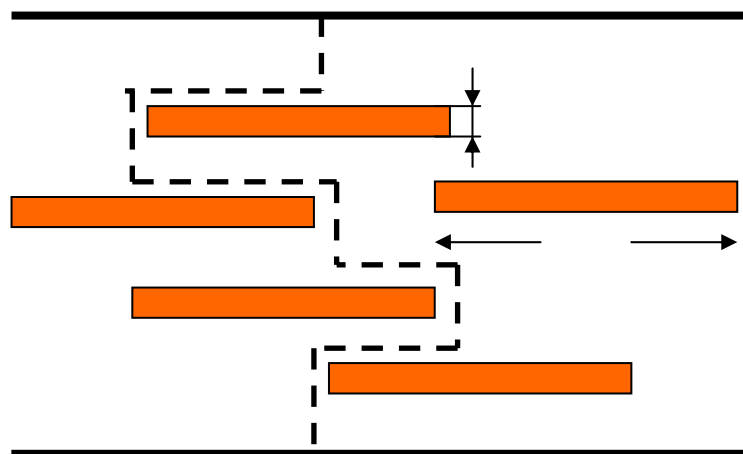


Figure 1.11 Schématisation du modèle du chemin sinueux (Tortuous Path)

Le modèle de Nielsen est défini par l'équation 1.1, qui présente le coefficient de perméabilité relative (P_c/P_p) d'un matériau nanocomposite.

$$P_c/P_p = 1 / (1 + (L/2W)V_f) \quad \text{équation 1.1}$$

P_c est le coefficient de perméabilité du composite et P_p celui du polymère. Le dénominateur de cette équation est le facteur de tortuosité (τ), qui peut être défini tel la distance qu'une molécule doit parcourir afin de traverser un film divisé par l'épaisseur de ce même film. Cette équation ne tient toutefois pas compte de la dispersion de l'argile, qui tel que discuté ultérieurement, modifie la perméabilité de la matrice. Par souci de rigueur, il est possible d'inclure dans cette équation un terme, μ , tenant compte de la qualité de la dispersion des argiles. On retrouve alors l'équation suivante :

$$P_c/P_p = 1 / (1 + \mu(L/W)^2(V_f^2/(1-V_f))) \quad \text{équation 1.2}$$

Le groupe de Yano (Okada *et al.*, 2006) a comparé l'équation 1.2 à des données expérimentales recueillies pour des matériaux nanocomposites à base de polyimide préparés avec différents matériaux lamellaires. L'hectrite, la saponite, la montmorillonite ainsi que le mica synthétique ont été ajoutés et dispersés dans un polyimide. Les silicates utilisés pour cette étude présentent tous une épaisseur foliaire de 1 nm, toutefois, la longueur des feuillets passe de 46 nm pour l'hectrite à 1230 nm pour le mica synthétique. La longueur des feuillets de saponite et de montmorillonite est intermédiaire avec respectivement 165 et 218 nm. Le facteur de forme du mica synthétique étant le plus important, il est logique de s'attendre à une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau plus importante. Le modèle de Nielsen s'est avéré exact puisque la diminution la plus notable de perméabilité a été trouvée pour le mica synthétique et la plus faible pour l'hectrite (Figure 1.12). La concordance des résultats expérimentaux à l'équation 1.2 s'est avérée bonne en dépit de faibles variations au modèle dans le cas du mica synthétique, étant donné son caractère hydrophobe dû à la substitution des molécules de fluor.

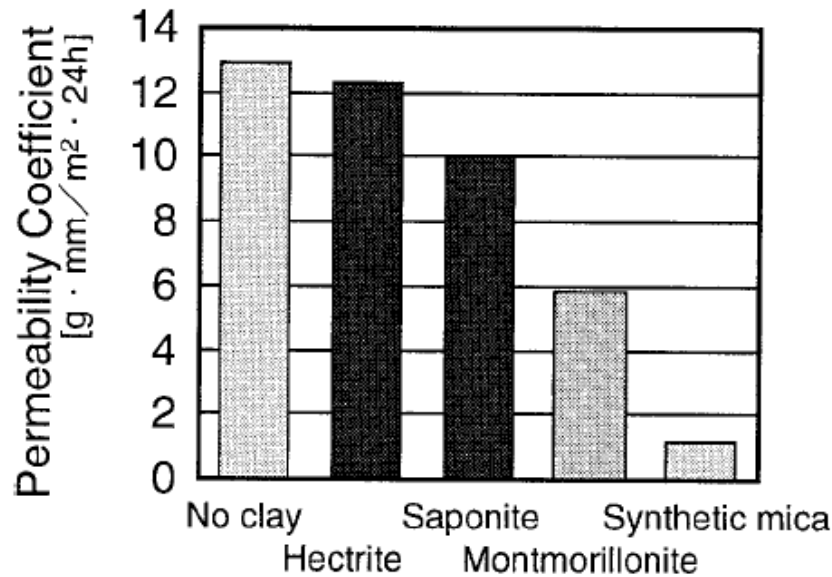


Figure 1.12 : Coefficients de perméabilité obtenus suite à l'addition de 2 %p/p de différentes argiles dans un polyimide (Okada *et al.*, 2006)

1.5.3 Stabilité thermique et résistance au feu des nanocomposites thermoplastiques

La dégradation thermique, la résistance au feu ainsi que les températures de transition vitreuse et de fusion sont les propriétés ou transitions thermiques ayant été les plus étudiées.

De nombreuses études ont démontré que l'addition d'argile mène à une stabilité thermique plus importante. L'argile agit comme isolant et comme barrière de transport de masse vers les produits volatils durant la décomposition (Ray *et al.*, 2003). Blumstein (1965) a pour la première fois rapporté l'augmentation de la stabilité thermique. Il a démontré qu'un nanocomposite PMMA-argile résiste à des températures menant à une dégradation complète du PMMA pur. Tout récemment, Lee *et al.* (2008) ont étudié la dégradation thermique de nanocomposites de farine de bois/polypropylène/argile. La température à laquelle la perte de masse correspond à 50% de la masse initiale s'est vue augmentée de 67°C pour un taux de charge de 5% d'argile. De même façon, la température de fusion augmente significativement avec le taux de charge en MMT.

De nombreux travaux ont également été réalisés sur la résistance au feu et aux flammes des nanocomposites lamellaires. Les principaux paramètres permettant de quantifier la résistance au feu sont : le débit calorifique, la chaleur libérée cumulée, le volume de production de fumée et le dégagement de monoxyde (CO) et dioxyde de carbone (CO₂). Ces derniers peuvent être calculés à l'aide d'un calorimètre à cône. Plusieurs études ont démontré que les nanocomposites exfoliés diminuent le volume de production de fumée et le dégagement de CO et CO₂. Deux hypothèses ont été avancées afin d'expliquer ce phénomène. La première est reliée à l'effet barrière aux gaz, qui, tel que discuté précédemment, limite la pénétration de l'oxygène et par conséquent la dégradation du matériau. Le deuxième phénomène permettant d'expliquer l'amélioration de la résistance au feu est la réorganisation des feuillets lors de la dégradation du matériau. En effet, lorsque le polymère brûle et se dégrade, la structure en feuillets s'effondre et forme une croûte de nanofeuillets superposés en surface de l'échantillon. La matière en décomposition ou dégradation est ainsi piégée en dessous des feuillets et ne subit plus une thermo-oxidation efficace. La couche de nanofeuillets agit comme une couche de protection ou un isolant thermique (Gilman *et al.*, 1997; Dabrowski *et al.*, 1999; Bourbigot *et al.*, 2000; Gilman *et al.*, 2000).

Guo *et al.* (2007) ont étudié l'effet de l'addition d'argile dans les bois-plastiques préparés à partir de HDPE. Ils ont constaté que l'addition d'à peine 0.1 % d'argile permet de diminuer de 18% la vitesse de combustion des bois-plastiques, à la condition que l'argile soit exfoliée. De plus, leur étude a également révélé que la vitesse de combustion diminue en fonction du taux de charge en argile. Cette étude laisse présager des retombées très intéressantes pour l'industrie des bois-plastiques. L'ininflammabilité de ces matériaux limite leur pénétration sur le marché de la construction. Les agents anti-feu utilisés jusqu'ici dans ces matériaux sont des composés halogénés. Ces derniers engendrent une combustion incomplète et augmentent la production de fumée et de monoxyde de carbone. L'aluminium trihydrate (AlH₆O₃) et l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂) sont aussi utilisés comme agents ignifuges, or ils doivent être utilisés à des taux de charge allant jusqu'à 60 % afin d'arriver aux résultats escomptés (Beyer, 2002).

1.6 Études sur les nanocomposites thermodurcissables

Les principales matrices polymères à avoir été utilisées jusqu'ici afin de préparer des matériaux nanocomposites sont les suivantes : époxyde, phénoliques, mélamine-urée-formaldehyde et polyester. Pinnavaia *et al.* (1994) ont préparé le tout premier nanocomposite à partir d'une matrice époxyde. Par l'addition de 5 % de MMT, ils ont obtenu une limite d'élasticité et un module d'élasticité près de 3 fois supérieurs à ceux de la matrice époxyde sans renfort. Hussain *et al.* (2007) ont eux aussi caractérisé le module d'élasticité de même que la limite d'élasticité de différents nanocomposites époxydes. Les résultats obtenus sont différents de ceux trouvés par le groupe de Pinnavaia. Bien que le module d'élasticité ait été amélioré par l'addition d'argile, la limite d'élasticité s'est trouvée considérablement diminuée. La figure 1.13 présente les résultats obtenus. Selon les auteurs, la diminution de la limite d'élasticité peut être expliquée par la présence d'agrégats (Figure 1.14) qui confèrent un caractère cassant aux nanocomposites. Plusieurs autres articles ont été publiés sur les nanocomposites époxydes-argile. Outre les propriétés en tension, celles à avoir été étudiées sont la stabilité thermique ainsi que la température de transition vitreuse (Messersmith *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 1996; Zilg *et al.*, 1999).

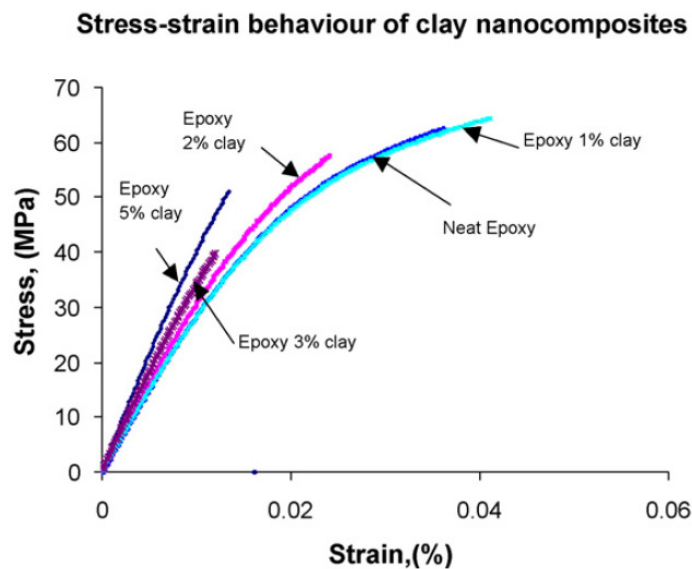


Figure 1.13 : Effet du taux de charge sur la résistance à la rupture et le module d'élasticité des nanocomposites (Pinnavaia *et al.*, 1994)

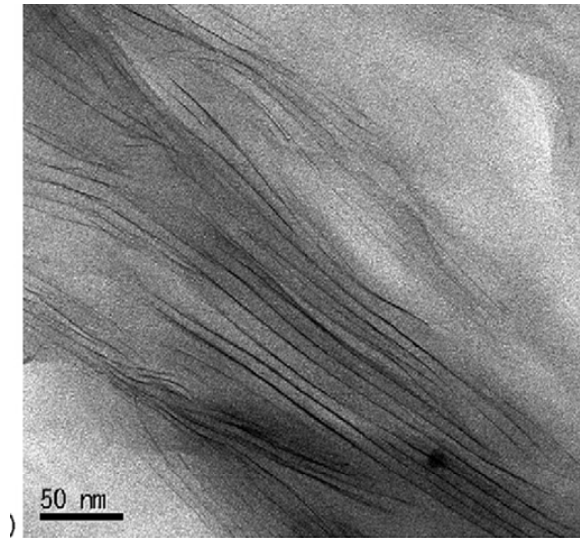


Figure 1.14 : Agrégats de feuillets d'argiles observés pour un nanocomposite époxyde à 5% d'argile (Pinnavaia *et al.*, 1994)

Cai *et al.* (2006, 2007a, 2007b, 2007c, 2007d) ont travaillé sur des nanocomposites à base de MMT et de résine mélamine urée formaldéhyde (MUF). Cette résine fut imprégnée dans le bois afin d'en améliorer les propriétés. L'addition de résine MUF mène à une diminution de l'absorption d'humidité en bloquant les sites de sorption, l'intérieur des lumens et les parois cellulaires. Différentes argiles (hydrophobes et hydrophiles) ont été ajoutées à la résine MUF et ont permis de diminuer encore davantage l'absorption d'humidité. L'absorption d'eau a été diminuée et la stabilité dimensionnelle augmentée par l'addition de nanoargiles à la résine MUF. Ces travaux ont permis de démontrer, entre autres, que l'addition de 1% d'argile hydrophobe permet d'améliorer significativement la dureté Brinell (jusqu'à 64 %). De plus, ces essais ont révélé que la résistance à l'abrasion peut être améliorée par l'addition d'argile à la résine MUF.

Les nanocomposites polyesters ont également fait l'objet de quelques études. Les polyesters sont des polymères couramment utilisés dans l'industrie du bois, entre autres à titre de vernis. Jawahar *et al.* (2006) ont comparé la résistance à l'abrasion de même que le coefficient de friction d'un polyester auquel a été ajoutée une argile naturelle et une argile modifiée organiquement. Ils ont démontré que l'addition de l'argile naturelle mène à la formation d'un composite et l'addition de l'argile organophile ou hydrophobe, à un nanocomposite. Les expériences de résistance à l'abrasion ont permis de démontrer que la

charge exfoliée mène à une perte de masse moins importante et diminue le coefficient de friction. L'amélioration de résistance à l'abrasion pour le nanocomposite par rapport au composite a atteint un maximum de 85 % et le coefficient de friction 30 %. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un taux de charge de 3 %.

1.6.1 Études sur les nanocomposites à haute teneur en solide cuits aux ultraviolets

Cette section se veut un récapitulatif des principales études réalisées jusqu'ici sur les nanocomposites cuits aux UV.

1.6.1.1 Propriétés des nanocomposites avec oxydes métalliques

Traditionnellement, la silice (SiO_2) et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) sont employés à l'échelle micrométrique afin d'obtenir une bonne résistance à l'abrasion et à l'égratignure dans les revêtements. Toutefois, l'addition de charges micrométriques diffracte la lumière de façon importante, ce qui mène à une diminution de la transparence du revêtement.

Déjà un certain nombre d'études ont été menées sur les nanocomposites acrylates cuits aux ultraviolets avec l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de silicium. Le groupe de Bauer a réalisé une quantité importante de travail à ce sujet et de nombreux articles ont découlés de ces travaux. Une série de cinq articles portant sur la préparation de nanocomposites résistants à l'égratignure et à l'abrasion par le greffage de monomères à la surface des nanoparticules a été publiée (*Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles*).

Dans le premier article de cette série, Bauer *et al.* (2000) présentent les essais réalisés afin de déterminer la nature du greffage du silane, le 3-(méthacryloxy)propyle triéthoxysilane (MEMO), à la surface des nanoparticules de silice et d'alumine nanométrique. Les essais de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN), du carbone, du silicium et de l'aluminium ont démontré que la nature des liens entre le silane et la silice est telle que présentée à la figure 1.15.

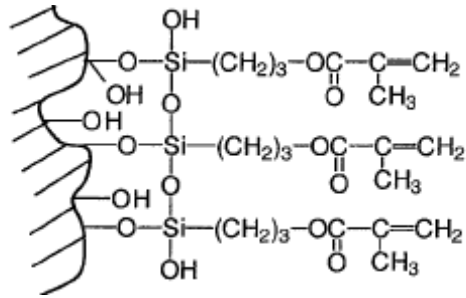


Figure 1.15 : Représentation du greffage silane-silice nanométrique (Bauer *et al.*, 2000)

Le second article (Gläsel *et al.*, 2000) traite quant à lui de la caractérisation mécanique de nanocomposites préparés à partir des charges modifiées selon le protocole présenté au premier article, et de tétrahydroxyéthyle pentaerythritol triacrylate. L'addition de 35 % en masse de nanoparticules modifiées à ce monomère a mené à une augmentation significative de la résistance aux égratignures (Figure 1.16). Le polymère sans charge et le nanocomposite ont tous deux été soumis à des essais de frottement avec une laine d'acier (60 cycles). Tel qu'il est possible de le constater, le revêtement nanocomposite présente une résistance mécanique nettement supérieure à la surface sans charge. Ce dernier est demeuré intact alors que le revêtement non modifié a été durement affecté par ces essais. Des résultats similaires ont été obtenus pour les essais de micro-dureté à la pointe de diamant. La dureté du revêtement est donnée par le poids minimum à appliquer sur une pointe de diamant afin qu'elle puisse tracer une entaille dans le revêtement. Pour le polyacrylate non modifié, le poids minimal est de 4 N, soit la moitié de celui nécessaire pour le nanocomposite.

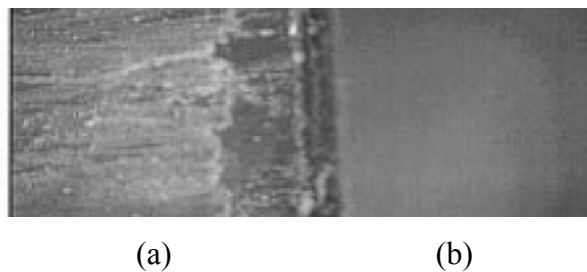


Figure 1.16 : (a) Surface du polymère acrylate sans charge et (b) surface du polymère acrylate contenant 35 %p/p de nanoparticules de silice une fois les essais d'égratignure réalisés (Gläsel *et al.*, 2000)

Dans leur troisième article, Bauer *et al.* (2002) ont élargi l'éventail de renforts et d'agents couplants ajoutés aux polyacrylates. Ils ont comparé aux nanocomposites préparés avec le MEMO (articles 1 et 2), des nanocomposites préparés avec deux autres agents couplants, soit le vinyle triméthoxysilane (VTMO) et le propyle triméthoxysilane (PTMO). Ces agents couplants ont été greffés sur des nanoparticules de silice (SiO_2), d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de zirconium (ZrO_2) et de titane (TiO_2). Le tableau 1.4 présente les pertes de masse engendrées par des essais de résistance à l'abrasion avec une plateforme rotatoire Taber. Ces essais ont été réalisés avec l'utilisation de l'agent couplant VTMO seulement. Pour tous les nanocomposites préparés, il est possible de noter une augmentation appréciable de la résistance à l'abrasion. Selon ce que rapportent les auteurs, les résultats obtenus sont étroitement reliés à la dureté de la charge nanométrique de même qu'à son indice de réfraction. Les indices de réfraction élevés des oxydes de zirconium et de titane mènent à une diminution de l'efficacité de la cuisson due à une pénétration des rayons ultraviolets moins importante.

Tableau 1.4 : Résistance à l'abrasion de différents nanocomposites en comparaison avec le polyacrylate pur (Bauer *et al.*, 2002)

Propriété	Acrylate pur	Al_2O_3 (35 %p/p)	SiO_2 (35 %p/p)	ZrO_2 (29 %p/p)	TiO_2 (27 %p/p)
Abrasion (mg)	53	13	15	14	38

Dans le cadre de la même étude, l'efficacité des différents agents couplants a été évaluée. Des nanocomposites polyacrylates ont été préparés à partir de la silice nanométrique non modifiée et à partir de cette même silice modifiée à l'aide des trois agents couplants (MEMO, VTMO et PTMO). Des essais de résistance à l'abrasion, de dureté et de voile ont par la suite été réalisés (Tableau 1.5).

Tableau 1.5 : Résistance à l'abrasion, voile (haze) et microdureté (hardness) des nanocomposites préparés avec 25 %p/p de silice nanométrique et différents agents couplants (Bauer *et al.*, 2002)

Propriété	Silice non-modifiée	MEMO	VTMO	PTMO
Abrasion (mg)	53.1	21.1	16.4	19.8
Haze (%)	85	14.4	3.2	8.5
Hardness (N)	1	1.5	2.5	1.7

Le nanocomposite préparé avec le VTMO a mené aux meilleurs résultats. En plus de présenter des propriétés mécaniques de loin supérieures au nanocomposite sans agent couplant et aux autres nanocomposites avec agent couplant, ce dernier conserve de bonnes propriétés optiques en ne présentant qu'un très faible voile (3.2 %).

Les articles 4 et 5 de cette série (Bauer *et al.*, 2003, 2004) sont consacrés à la caractérisation de la surface des oxydes métalliques modifiés avec les organosilanes. Différentes techniques analytiques ont été employées dont la spectroscopie de masse de désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI TOF), la RMN du silicium à l'angle magique (^{29}Si MAS) et celle du carbone à l'état solide. Ces essais ont permis de déterminer que la structure adoptée par les atomes de silicium greffés à la surface de la silice nanométrique est de type échelle (Figure 1.17).

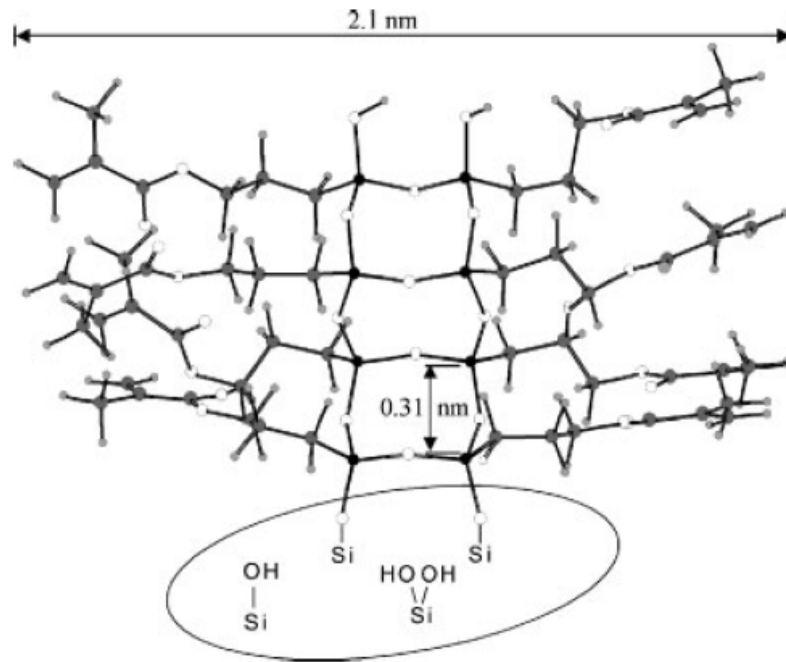


Figure 1.17 : Arrangement des atomes de silicium de l'agent couplant greffé à la surface de la silice (Bauer *et al.*, 2004)

Dans le cadre de la conférence Radtech 2005, le groupe de Bauer a présenté pour la première fois des résultats portant sur le renforcement des polyacrylates par l'addition à la fois de nanoparticules mais aussi de microparticules. Des essais de résistance à l'abrasion ont été réalisés et ont démontré que le mélange des deux types de particules mène à une augmentation significative la résistance à l'abrasion. En effet, la résistance à l'abrasion est nettement supérieure à celle d'une formulation avec la même concentration de nanoparticules ou microparticules. Dans un second article publié sur le sujet, le groupe de Bauer (Bauer *et al.*, 2007) s'est arrêté sur l'importance de la taille de l'oxyde d'aluminium micrométrique. En utilisant les mêmes proportions de silice et d'alumine que pour l'article précédent, ils ont fait varier la taille de l'oxyde d'aluminium et ont déterminé la résistance à l'abrasion. Les résultats obtenus montrent que l'addition d'un oxyde d'aluminium de 16 microns de diamètre et d'une silice nanométrique à un polyuréthane acrylate mène à une excellente résistance à l'abrasion. Les travaux de Bauer ont donc permis de démontrer l'importance de la composition chimique, de la taille des nanoparticules et microparticules choisies, de même que de la nature de l'agent couplant.

Celiker *et al.* (2006) ont pour leur part comparé la résistance à l'égratignure de différents nanocomposites (Figure 1.18).

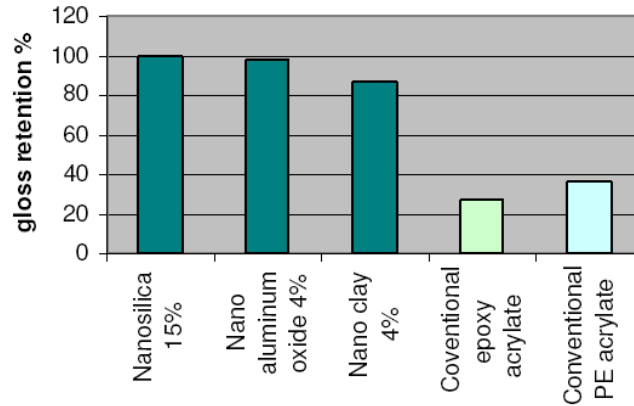


Figure 1.18 : Rétention de la brillance de différents nanocomposites comparée à celle d'une résine époxy acrylate et d'une résine polyester acrylate (Celiker *et al.*, 2006)

Le revêtement utilisé en est un à base d'acrylate, toutefois la composition de ce dernier est gardée secrète. Les essais d'égratignure ont été réalisés selon le protocole de rétention de la brillance (Biehler *et al.*, 2001). Les différentes charges nanométriques ayant été incorporées dans la formulation acrylate ont été la silice nanométrique, l'oxyde d'aluminium nanométrique, ainsi qu'une montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire. Les taux de charge en silice, alumine et argile sont respectivement de 15 %p/p, 4%p/p et 4 %p/p. La résistance à l'égratignure des nanocomposites a été comparée à celle de deux résines UV, l'une époxyde acrylate et l'autre de polyester acrylate. Les résultats obtenus illustrent qu'un faible taux de charge d'oxyde d'aluminium et d'argile mène à une résistance à l'égratignure similaire à celle du nanocomposite avec 15 % en masse de silice. Des essais de dureté Persoz ont également été réalisés et ont montré des résultats similaires à ceux de résistance à l'égratignure (Figure 1.19).

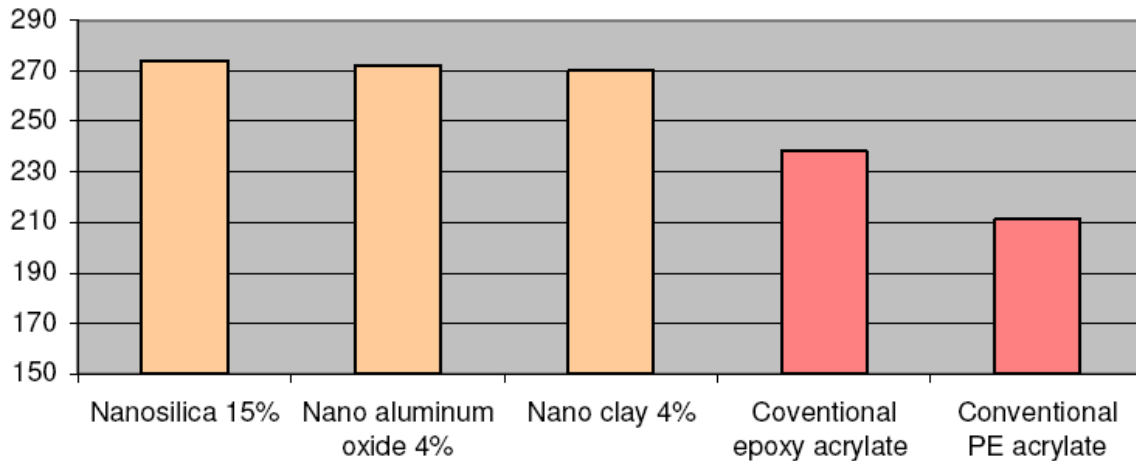


Figure 1.19 : Duretés Persoz obtenues pour différents nanocomposites comparées à celles d'une résine époxy acrylate et d'une résine polyester acrylate. (Celiker *et al.*, 2006)

Kowalczyk *et al.* (2004) ont quant à eux incorporé à plusieurs revêtements transparents (polyuréthane en émulsion, polyacrylate, polyuréthane deux composants en phase solvant, mélamine-polyol et revêtement UV 100% solide) deux nanoparticules d'oxyde d'aluminium différentes: l'une possédant une surface spécifique de $35 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui correspond à un diamètre de 48 nm (Nanotek), et l'autre présentant une surface spécifique de $45 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui correspond à un diamètre de 37 nm (Nanodur). Des essais de résistance à l'égratignure ont dans un premier temps été réalisés sur les formulations préparées à partir du revêtement 100% solide cuit aux ultraviolets et de différents pourcentages de nanoparticules d'oxyde d'aluminium (entre 0.2 % et 2%). La figure 1.20 présente les résultats obtenus pour la charge NanoDur. Tel qu'il est possible de le constater, l'addition d'alumine nanométrique améliore fortement la résistance aux égratignures de ce revêtement. En effet, en ajoutant à peine 2 % en masse d'alumine nanométrique, il est possible d'obtenir une résistance aux égratignures neuf fois supérieure à celle du revêtement sans charge et ce tout en gardant une bonne transparence. Des essais ont aussi été menés afin de comparer la résistance à l'égratignure d'un revêtement UV auquel on a ajouté différents pourcentages d'oxyde d'aluminium (Nanodur) et de silice nanométrique (Nanocryl). Comme il est possible de le constater à la figure 1.21, la résistance à l'égratignure est nettement supérieure lors de l'addition d'oxyde d'aluminium. Cet écart peut être expliqué par la différence de dureté entre les deux nanoparticules. L'alumine

présente une dureté de 9 sur l'échelle de Mohs alors que la silice ne présente qu'une dureté de 6.

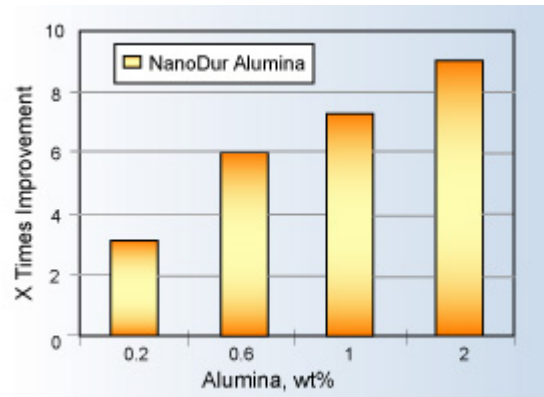


Figure 1.20 : Amélioration de la résistance aux égratignures d'un revêtement acrylate à haute teneur en solide cuit aux ultraviolets auquel ont été ajouté différents pourcentages d'oxyde d'aluminium (Kowalczyk *et al.*, 2004)

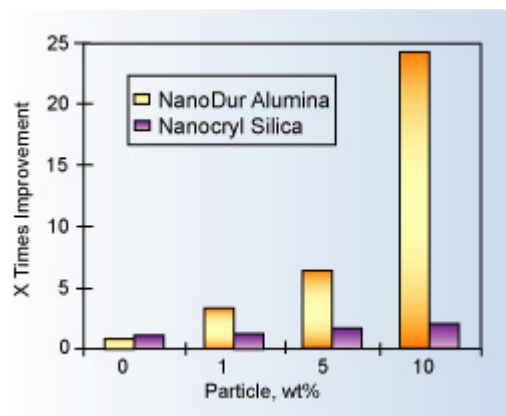


Figure 1.21 : Amélioration de la résistance à l'égratignure d'un revêtement UV lors de l'addition de différents pourcentages d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de silicium nanométrique (Kowalczyk *et al.*, 2004).

1.6.1.2 Étude de la cinétique de cuisson des nanocomposites

Cho et ses collègues (2006) ont étudié la cuisson de deux systèmes nanocomposites différents. Ils ont dans un premier temps travaillé sur la préparation de nanocomposites

cuits aux ultraviolets à partir d'une résine époxyde de haute fonctionnalité (8 groupements réactifs). À cette dernière, ils ont ajouté une silice nanométrique hydrophile, l'Aerosil TT600, à des taux de charge variant entre 0 et 10 %p/p. La polymérisation de ce système est de nature cationique.

Des analyses de photo-calorimétrie (photo-DSC) et de spectroscopie infrarouge en temps réel (RT-FTIR) ont été réalisées sur ces formulations. La figure 1.22 présente les courbes de conversion obtenues grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ces essais démontrent que l'addition d'un faible pourcentage de silice nanométrique (inférieur à 2,5 %p/p) mène à une cuisson plus rapide et plus complète de la résine. A l'inverse, lorsqu'une importante quantité de silice est ajoutée (plus de 5 %p/p), on observe une décroissance du niveau et de la vitesse de polymérisation.

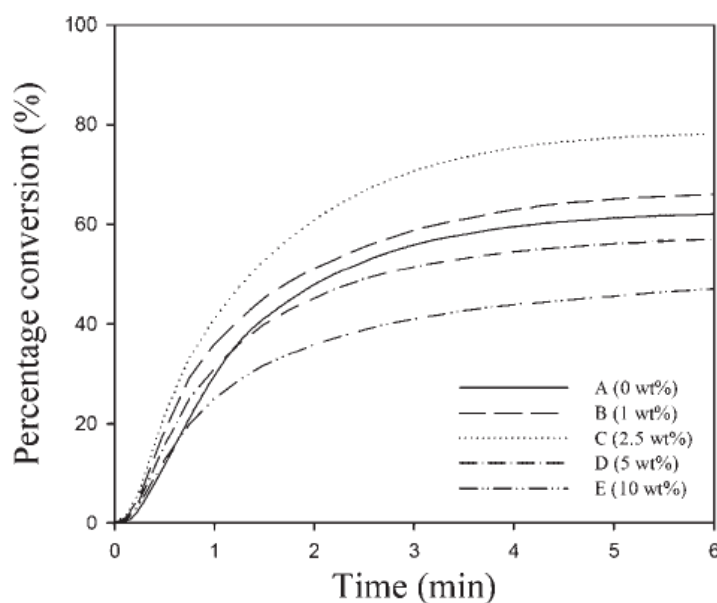


Figure 1.22 : Courbes de conversion obtenues pour les nanocomposites préparés à partir de la résine époxy SU8 (Cho *et al.*, 2006)

Les essais de photo-calorimétrie ont quant à eux permis de constater que la cuisson des revêtements UV époxyde étudiés ici suit le modèle autocatalytique (Figure 1.23).

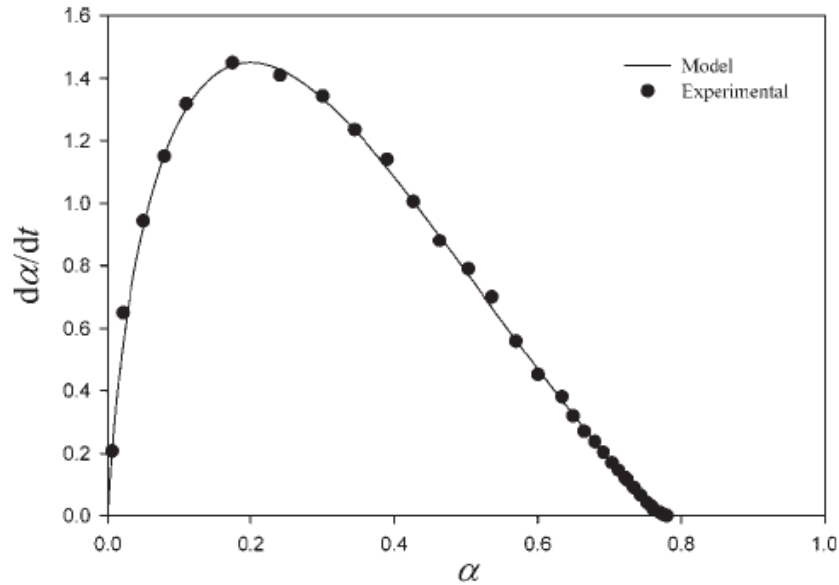


Figure 1.23 : Concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle autocatalytique (Cho *et al.*, 2006)

Le modèle autocatalytique suit l'équation 1.3 :

$$d\alpha/dt = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad \text{équation 1.3}$$

où α est le degré de conversion, k est la constante de vitesse tel que définie par Arrhenius, m est l'ordre de la réaction d'initiation et n celui de l'étape de propagation. À partir de cette équation et des exothermes expérimentaux enregistrés, la constante de vitesse (k) a pu être déterminée de même que l'ordre de réaction de l'étape d'initiation (m). Ces résultats sont présentés au tableau 1.6, de même que les valeurs de chaleur de réaction (ΔH), de pourcentage de conversion et le temps au maximum du pic.

Tableau 1.6 : Chaleur de réaction (ΔH), niveau de conversion du système, temps au maximum du pic, constante de vitesse (k) et ordre de réaction de l'étape d'initiation (m) (Cho *et al.*, 2006)

Formulation	ΔH J/g	Conversion %	Peak maximum min	k min^{-1}	m
0 %p/p	188	62	0.544	6.36	0.502
1 %p/p	201	66	0.39	7.15	0.525
2.5 %p/p	236	78	0.367	7.82	0.548
5 %p/p	172	57	0.38	6.84	0.521
10 %p/p	143	47	0.407	6.59	0.513

Ces résultats démontrent, à l'instar des courbes de conversions présentées à la figure 1.22, que l'addition d'une faible concentration de silice mène à une augmentation du niveau de conversion (l'obtention d'un ΔH plus élevé signifie que le pourcentage de cuisson est plus élevé) et à une augmentation de la vitesse de réaction (k plus élevée, maximum du pic à un temps plus faible, m plus élevé). Les auteurs expliquent l'augmentation de la vitesse de cuisson et l'accroissement de la densité de réticulation du système par deux facteurs. Les nanoparticules de silice agissent comme un promoteur de la réaction de polymérisation cationique en améliorant la mobilité des chaînes polymères. Deuxièmement, les groupements silanols présents à la surface des particules de silice agissent comme un co-catalyseur donneur de protons, ce qui mène à une initiation de la polymérisation cationique plus rapide.

Une seconde publication de Cho *et al.* (2004) porte sur la cinétique de cuisson de la réaction de polymérisation radicalaire des acrylates. Différentes concentrations de nanoparticules de silice (0-20 %p/p) ont été ajoutées à un monomère acrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate. Des analyses de photo-calorimétrie ont par la suite été réalisées. Les exothermes enregistrés pour les différents nanocomposites sont présentés à la Figure 1.24. Tel qu'il est possible de le constater, l'ajout de silice nanométrique au 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) améliore la cuisson du monomère acrylate. Les exothermes enregistrés pour les nanocomposites à 5, 10 et 15 %p/p montrent une chaleur de réaction (aire sous la courbe, niveau de cuisson) croissante avec le taux de charge de silice. La vitesse de cuisson est également plus importante avec l'augmentation de la concentration de silice (jusqu'à 15 %p/p).

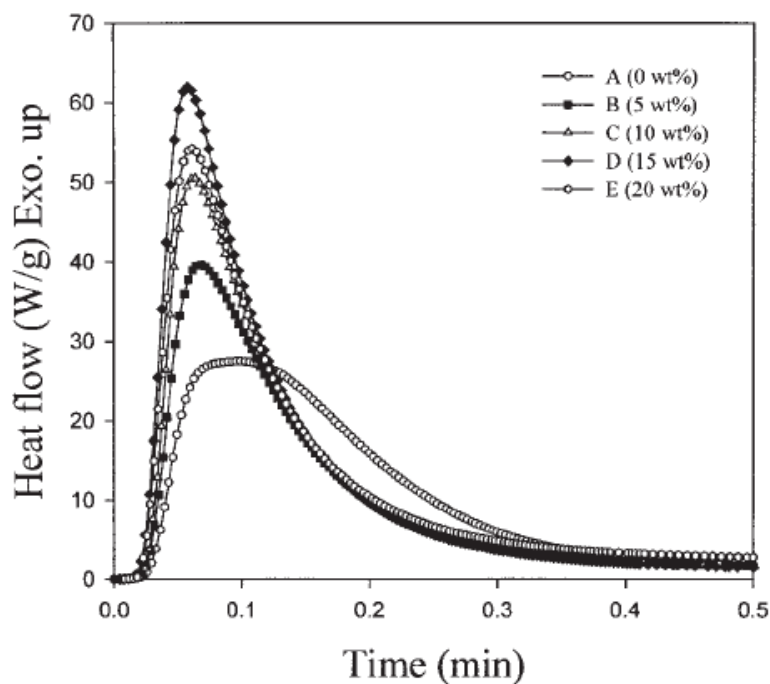


Figure 1.24 : Exothermes de polymérisation enregistrés pour les nanocomposites acrylate-silice et le HDODA pur (Cho *et al.*, 2004)

La figure 1.25 résume bien l'effet des nanoparticules de silice sur la cuisson du 1,6-hexanediol diacrylate. La chaleur de réaction, représentée par l'aire sous la courbe de l'exotherme, est liée au niveau de cuisson ou de polymérisation de la résine. Celle-ci augmente du monomère sans charge au nanocomposite avec 15 %p/p d'argile. Selon Cho, l'accroissement du degré de polymérisation peut être attribué à l'effet synergique de la silice nanométrique. Le temps d'induction, définit tel le temps nécessaire afin d'amorcer la réaction ou encore le temps requis afin que 1 %p/p des espèces réactives ait été consommées, diminue avec la concentration de silice jusqu'à 15 %p/p et augmente légèrement à 20 %p/p. En général, plus ce dernier est faible et plus la vitesse de cuisson est importante.

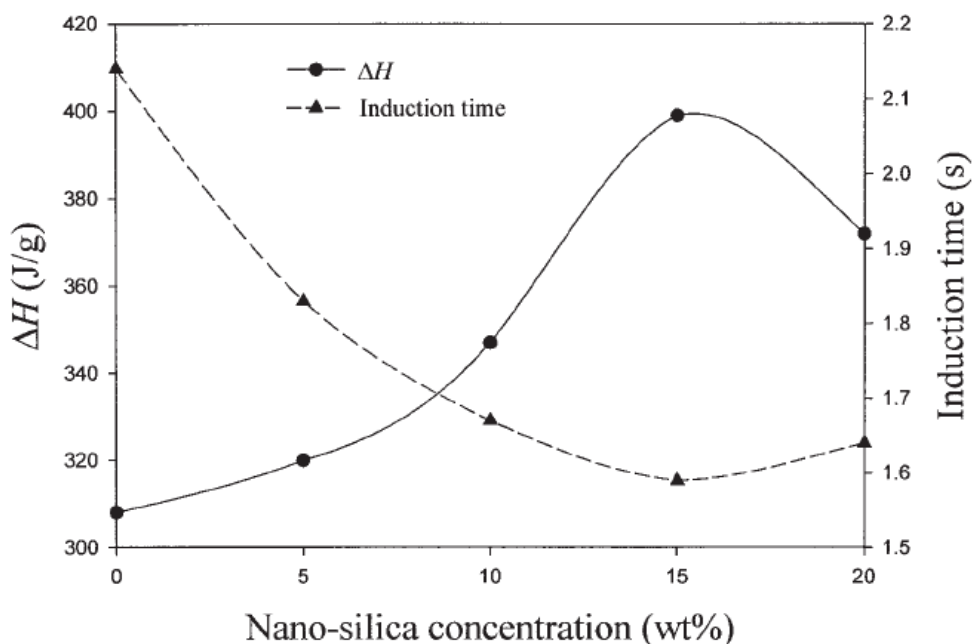


Figure 1.25 : Chaleur de réaction (ΔH) et temps d'induction en fonction du pourcentage de silice nanométrique ajouté au 1,6-hexanediol diacrylate (Cho *et al.*, 2004)

1.6.1.3 Propriétés des nanocomposites avec argile

Le groupe de Webster a travaillé avec trois polyacrylates différents (époxyde, polyuréthane et polyester) auxquels ont été ajoutées différentes montmorillonites.

Dans une première étude, quatre différentes montmorillonites ont été ajoutées à un polyuréthane acrylate (PUA) (Uhl *et al.*, 2005). Dans un premier temps, une montmorillonite naturelle a été employée. Ensuite, cette dernière a été traitée avec le bromure de cetyltriméthylammonium (CTMA), le bromure de [(2-acryloyloxy)éthyle](4-benzoyl-benzyle) diméthylammonium] (AEBBDMA) et avec un mélange de ces deux composés. Les argiles ont été ajoutées à 1, 3 et 5 % en masse au PUA. Afin de parvenir à une bonne dispersion des argiles, le mélange a été traité pendant huit heures aux ultrasons. Les essais de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à transmission ont permis de démontrer que l'exfoliation de l'argile n'a pu être atteinte, et ce peu importe le pourcentage de montmorillonite ajouté au PUA et le traitement réalisé sur cette dernière.

Toutefois, les auteurs ont pu démontrer que les chaînes polymères pénètrent entre les feuillets d'argile lorsqu'une montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire est utilisée, c'est-à-dire qu'il a été possible d'intercaler cette dernière. Dans le cas des échantillons préparés avec une montmorillonite naturelle, cette dernière demeure laminée, il s'agit donc d'un composite. La figure 1.26 présente les images obtenues pour un nanocomposite préparé à partir de 3% en masse de montmorillonite traitée avec le CTMA.

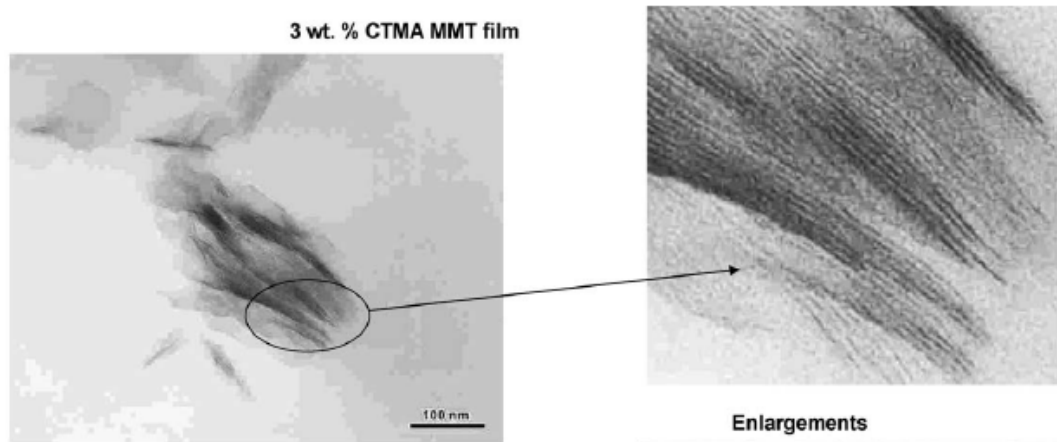


Figure 1.26 : Images de microscopie électronique à transmission enregistrées pour un nanocomposite PUA préparé avec 3 %p/p de montmorillonite traitée avec le CTMA. (Uhl *et al.*, 2005)

Des essais de spectroscopie infrarouge en temps réel (RT-FTIR) ont ensuite été réalisés pour tous ces échantillons (Figure 1.27). Ces analyses ont permis de démontrer que la vitesse de cuisson des revêtements (R_p) est étroitement liée à la nature du traitement réalisé sur la montmorillonite. Il a été démontré que la montmorillonite menant à la vitesse de cuisson la plus élevée est celle non-modifiée, donc celle présentant la moins bonne dispersion. La montmorillonite modifiée avec le AEBBDMA n'a pour sa part modifié que très légèrement la vitesse de polymérisation du PUA.

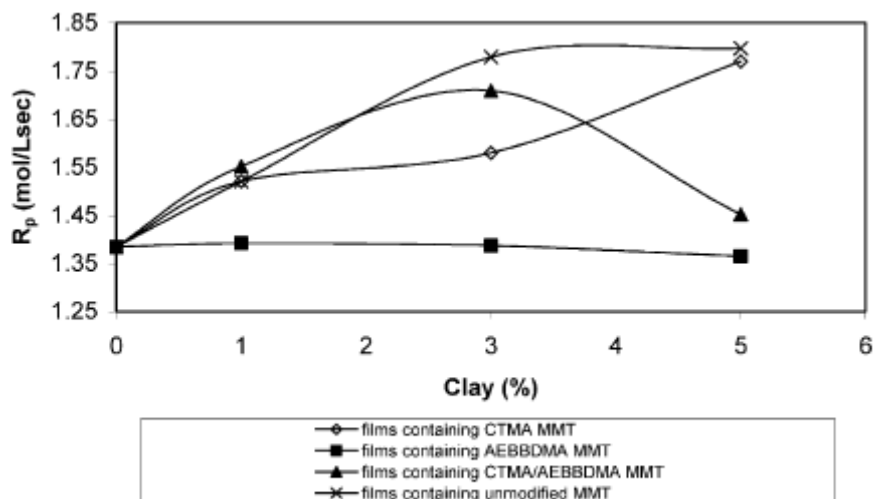


Figure 1.27 : Vitesse de polymérisation du PUA en fonction du taux de charge de différentes argiles (Uhl *et al.*, 2005)

Dans un deuxième article, Webster et ses collègues (Uhl *et al.*, 2006) ont préparé des nanocomposites à base de d'époxyde acrylate bi-fonctionnels. À ce polymère, ils ont ajouté trois montmorillonites. Une première non modifiée (Na^+ clay), ainsi que deux montmorillonites traitées avec des sels d'ammonium quaternaire différents (ORG 1 et ORG 2). Les taux de charge utilisés ont encore une fois été de 1, 3 et 5%.

Cette étude a permis de démontrer que l'addition d'une organo-montmorillonite (à un pourcentage en masse de 3 %) à une formulation composée essentiellement d'un oligomère époxyde acrylate menait à une faible décroissance de la clarté optique, c'est-à-dire du pourcentage de transmission de la lumière visible (Figure 1.28). Des spectres ont été enregistrés dans l'UV-visible et ces derniers montrent que l'addition de l'argile, lorsqu'elle est bien dispersée, diminue très faiblement la transmission de la lumière entre 350 et 500 nm. Des résultats similaires ont été obtenus dans l'étude présentée précédemment (Uhl *et al.*, 2005). Toutefois, les mêmes essais réalisés pour un polyester acrylate ont démontré une diminution de la transmission de la lumière nettement plus prononcée. Ces trois études ont donc permis de conclure que la transmission de la lumière à travers les films d'acrylates est étroitement reliée à la qualité de la dispersion de l'argile.

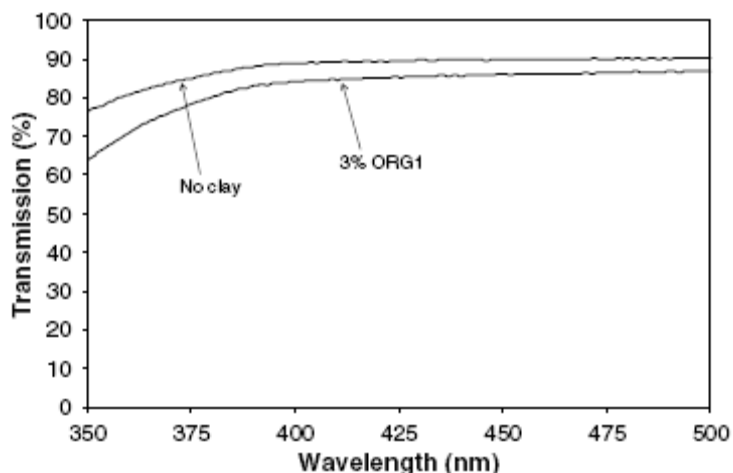


Figure 1.28 : Pourcentage de transmission de la lumière en fonction de la longueur d'onde de cette dernière (350 à 500 nm) pour une résine époxyde acrylate et un nanocomposite préparé à un taux de charge de 3% de montmorillonite modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire (Uhl *et al.*, 2006)

La température de transition vitreuse (T_g) des échantillons a également été mesurée et comparée à celle de l'époxyde acrylate sans charge (Figure 1.29). La montmorillonite ORG 1 mène à une augmentation significative de la température de transition vitreuse et ce à un faible taux de charge, soit à 1% en masse de MMT. Pour ce qui est de la charge ORG 2, une augmentation de la température de transition vitreuse est également observée en fonction du taux de charge. Finalement, pour l'argile naturelle, on note une augmentation de la T_g à de faibles taux de charge, suivie d'une décroissance à un taux de charge plus élevé, allant même à des valeurs inférieures à la T_g de l'époxyde acrylate sans charge. Ces essais ont clairement démontré que la nature des traitements réalisés sur les charges argileuses influence le comportement thermique des nanocomposites.

Finalement, cette étude a permis d'investiguer le comportement mécanique des nanocomposites préparés. Le module de Young (Figure 1.30) et la dureté König (Figure 1.31) ont été mesurés. Dans les deux cas, des performances mécaniques supérieures ont été obtenues pour le microcomposite (argile non modifiée). Les deux argiles traitées avec des

sels d'ammonium quaternaire mènent à des propriétés supérieures à celles de l'époxyde acrylate sans charge, mais tout de même inférieures à celle du microcomposite.

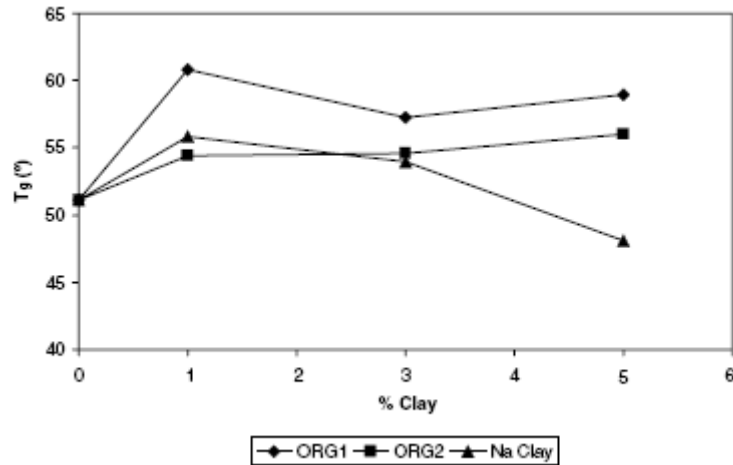


Figure 1.29 : Effet du taux de charge et du traitement réalisé sur l'argile sur la température de transition vitreuse (Uhl *et al.*, 2006)

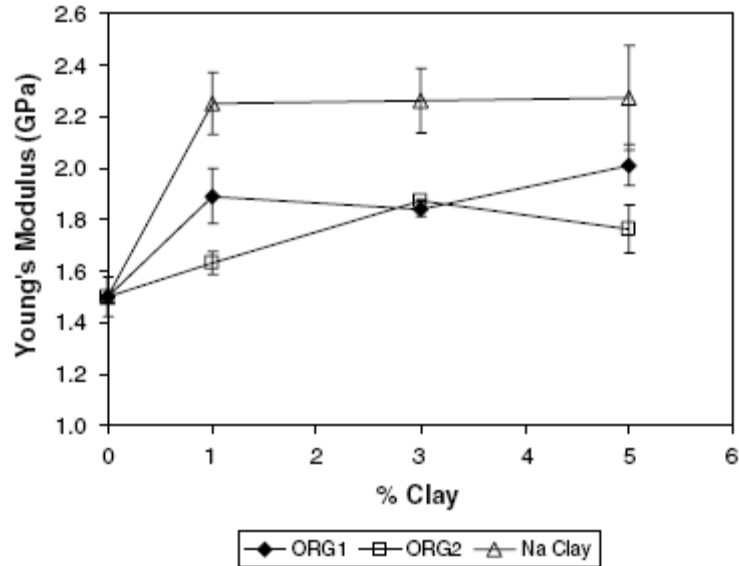


Figure 1.30 : Module de Young des nanocomposites et microcomposite à base d'époxy acrylate. (Uhl *et al.*, 2006)

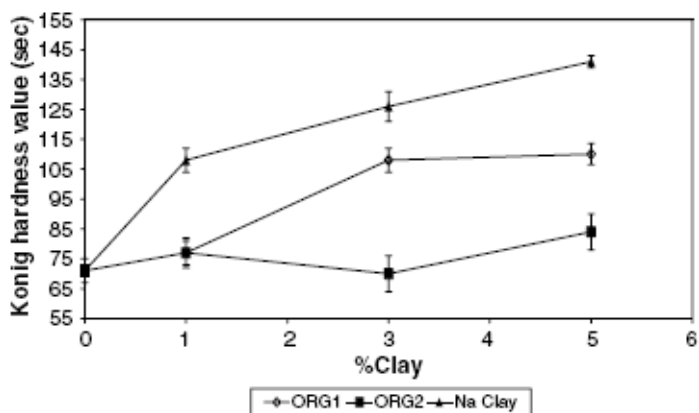


Figure 1.31 : Dureté Konig des nanocomposites et microcomposite préparés à base d'époxy acrylate. (Uhl *et al.*, 2006)

Le groupe de Decker a également travaillé sur des nanocomposites polyacrylate-argile (Decker *et al.*, 2005). Tout comme le groupe de Webster, ils ont réalisé une étude sur un polyuréthane acrylate (PUA) auquel a été ajouté différentes argiles. Une seule des argiles utilisées a été modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire, il s'agit de la Nanomer I.30E. Deux montmorillonites naturelles hydrophiles ont été utilisées (K10, KSF), de même qu'une beidellite naturelle. Des essais de RT-FTIR ont été réalisés. Il a été démontré que le taux de charge en Nanomer 1.30E est inversement proportionnel à la vitesse et au niveau de cuisson (Figure 1.32)

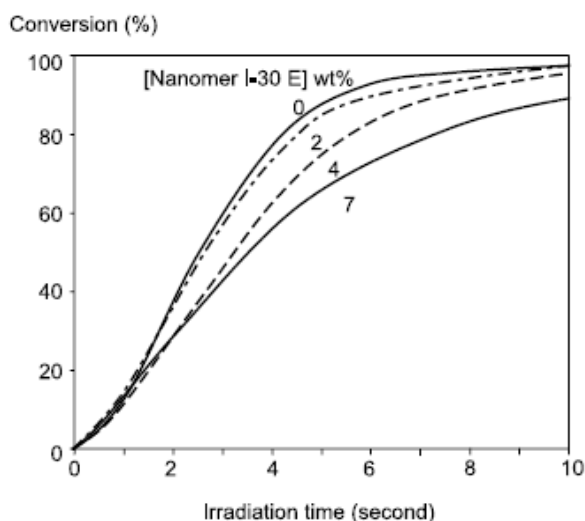


Figure 1.32 : Courbes de conversion obtenues par spectroscopie infrarouge en temps réel pour les nanocomposites préparés avec l'argile organophile Nanomer I.30E (Decker *et al.*, 2005)

Des essais de contrainte-déformation ont également été réalisés. Les courbes sont présentées à la figure 1.33. L'une de celles-ci a été obtenue pour le polymère seul, une autre pour ce même polymère auquel a été ajouté 3 %p/p d'argile dispersée à l'échelle micrométrique, et finalement la dernière courbe est obtenue pour le PUA dans lequel a été dispersé 3% de la même argile mais cette fois-ci à l'état nanométrique, c'est-à-dire que l'exfoliation a été atteinte. Tel qu'il est possible de le constater sur cette figure, le module d'élasticité et l'élongation au bris les plus importants ont été obtenus pour le nanocomposite, suivi par le polymère sans charge puis le microcomposite.

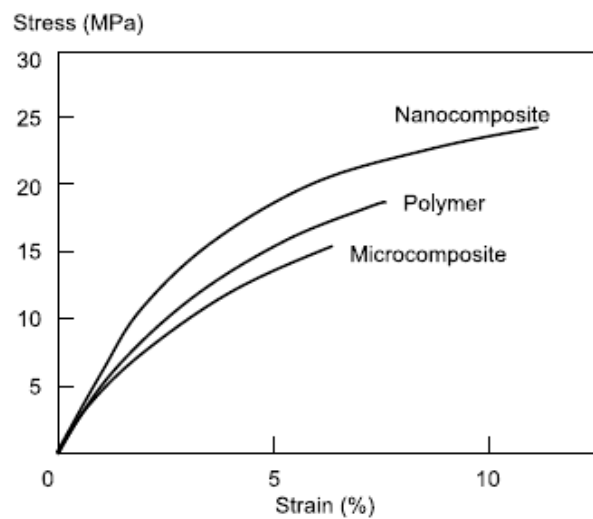


Figure 1.33 : Courbes de contrainte-déformation pour un polyuréthane acrylate sans charge (Polymer), avec 3% de montmorillonite exfoliée (Nanocomposite) et 3% de montmorillonite laminée (Microcomposite) (Decker *et al.*, 2005)

1.7 Rétrospective méthodologique

1.7.1 Retour sur la revue de littérature

Les travaux présentés à la section 1.6 ont montré qu'il était possible d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des revêtements acrylates, tout en conservant des propriétés optiques acceptables. Ces travaux permettent également de tirer les conclusions suivantes quant aux travaux réalisés jusqu'à présent sur les revêtements acrylates et sur la possibilité d'utiliser ces derniers dans l'industrie des couvre-planchers en bois.

- Les formulations acrylates utilisées dans ces études ne sont pas adaptées à l'industrie des couvre-planchers en bois. Les formulations acrylates utilisées dans cette industrie sont parmi les plus performantes et elles ne peuvent pas être endommagées à l'aide de laine d'acier comme les réactifs acrylates utilisés dans certaines de ces études;
- Le taux de charge en nanoparticules doit être faible afin que cette technologie soit viable dans l'industrie des couvre-planchers en bois. Il est impossible d'utiliser des taux de charge très élevés, par exemple 35 % en masse. Ces revêtements seraient trop coûteux. Idéalement, le taux de charge devrait être inférieur à 5 % en masse;
- L'introduction des agents couplants doit se faire le plus rapidement et simplement possible afin de minimiser les coûts;
- Le temps de procédé doit être maintenu au minimum afin de minimiser les coûts et maintenir une productivité élevée. L'utilisation des ultrasons nécessite des temps de traitement considérables. Les appareils de dispersion utilisés doivent permettre une bonne dispersion en un temps minimum;
- Aucune étude n'a été réalisée avec une formulation complète telle qu'utilisée dans l'industrie des couvre-planchers en bois;
- Aucune de ces études ne présente d'études de stabilité, ce qui est essentiel pour l'industrie des revêtements;

- Pour les études réalisées avec les nanoparticules isométriques, aucun essai n'a été réalisé afin de démontrer la bonne dispersion des charges.

À la lumière de ces constatations, les critères qui ont été fixés afin de définir ce projet sont les suivants :

- La dispersion des charges doit être réalisée à l'aide d'un appareil pouvant aisément être utilisé dans l'industrie des revêtements et qui permet une dispersion de courte durée;
- Un faible taux de charge en nanoparticules doit être employé, si possible inférieur à 5 % en masse;
- Une formulation complète, telle qu'utilisée dans l'industrie des revêtements, doit être utilisée comme matrice de dispersion;
- La caractérisation mécanique, thermique, et cinétique des nanocomposites doit être réalisée.

1.7.2 Plan expérimental

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse peuvent être séparés en deux parties bien distinctes: l'étude des revêtements nanocomposites avec argile et l'étude des revêtements nanocomposites avec oxydes métalliques nanométriques. Les techniques de dispersion de même que celles de caractérisation de la dispersion des charges qui ont été utilisées sont différentes pour les deux parties de ce projet. Pour cette raison, le plan expérimental de cette thèse sera divisé en deux parties.

Avant de présenter le plan du projet, il est toutefois essentiel de discuter de la sélection des réactifs de la formulation de base. Le choix des différents produits contenus dans cette formulation a été réalisé à l'aide de Monsieur Denis Blanchette, directeur technique chez Akzo Nobel Canada. Les composants ont été sélectionnés afin d'obtenir une formulation présentant certaines caractéristiques essentielles pour les couvre-planchers en bois:

1. Résistance à l'abrasion et aux égratignures élevées;

2. Résistance chimique (aux tâches et aux détergents) élevée;
3. Vitesse de cuisson élevée;
4. Faible jaunissement.

1.7.2.1 Revêtements nanocomposites avec oxydes métalliques nanométriques

Lors de la revue littéraire réalisée au début du projet, les nanoparticules isométriques présentées au tableau 1.7 ont été sélectionnées:

Tableau 1.7 : Nanoparticules sélectionnées suite à la revue de littérature initiale

Nom commercial	Composition chimique	Diamètre (nm)	Indice de réfraction	Surface spécifique (nm)
Aerosil 200	SiO ₂	12	1.46	170 ± 25
Aeroxid Alu C	Al ₂ O ₃	13	1.7-1.8	100 ± 15
Nanobyk 3602	Al ₂ O ₃	40	1.7-1.8	inconnu
Nano Zirconia Powder	ZrO ₂	30-60	2.13-2.20	15-40

Suite à la sélection de ces nanoparticules, des essais préliminaires ont été réalisés afin de permettre de discriminer certaines de ces charges. Des formulations ont été préparées à différents taux de charge. Les essais ayant ensuite été menés sont les suivants :

1. Mesures de la viscosité en fonction du taux de charge;
2. Résistance à l'égratignure (rétention de la brillance);
3. Résistance à l'abrasion (perte de masse, abrasimètre Taber);
4. Changement de couleur et de brillance,

Ces essais ont permis d'éliminer la silice nanométrique. Une augmentation de la viscosité très importante, soit plus du double de la viscosité initiale, a été mesurée suite à l'ajout de 4 % de silice. Il aurait été possible de limiter l'augmentation de viscosité en utilisant des méthodes de dispersion offrant un meilleur taux de cisaillement. Toutefois, puisque plusieurs charges ont permis d'obtenir des résultats préliminaires nettement plus prometteurs, les nanoparticules de silice n'ont pas été retenues pour la suite du projet. Par ailleurs, les valeurs de résistance à l'abrasion de même que celles de résistance à

l'égratignure obtenues pour les formulations préparées à partir de silice étaient nettement inférieures à celles obtenues pour certaines autres charges, particulièrement l'oxyde d'aluminium.

Pour la suite du projet, il a été décidé de travailler avec un taux de charge en nanoparticules de 4 % en masse par rapport aux réactifs acrylates. La décision a également été prise d'utiliser des agents couplants afin de permettre une meilleure adhésion des charges nanométriques à la résine acrylate, de même qu'une meilleure dispersion. Les agents couplants ayant été sélectionnés sont les suivants :



Figure 1.34 : (a) Agent couplant de type silane, le 3-(triméthoxysilyl)propyle méthacrylate ; (b) agent couplant de type zirconate, le néopentyl(diallyl)oxytriacyrylate zirconate

Ces agents couplants ont été ajoutés de deux façons différentes: *in situ* et *ex situ*. Les travaux relatifs à l'effet des différentes nanoparticules, des agents couplants et la méthode d'introduction des agents couplants ont fait l'objet de la première publication présentée dans cette thèse (Chapitre 2). Un article rédigé pour le Thirty-Third Annual International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium a également été placé en annexe. Ce dernier contient des résultats qui ne sont pas présents au Chapitre 2, notamment des résultats portant sur la résistance aux égratignures des nanocomposites préparés avec des oxydes d'aluminium et sur l'étude de la cuisson de la formulation acrylate sans charge. Ces derniers sont présentés à l'Annexe 1. À l'Annexe 2, on retrouve des images de microscopie électronique à transmission des formulations acrylates avec oxyde d'aluminium.

1.7.2.2 Revêtements nanocomposites avec argile

Suite à la revue de littérature réalisée au début du projet et en fonction des recommandations des fournisseurs, nous avons sélectionné les argiles présentées au tableau 1.8 afin de réaliser les travaux préliminaires.

Tableau 1.8 : Présentation des argiles sélectionnées au début du projet

Compagnie	Nom commercial	Modifiant organique
Nanocor	Nanomer 1.30 E	alkyl dimethyl benzyl ammonium
Nanocor	Nanomer 1.33 M	Octadecylamine
Southern Clay Products	Cloisite 30B	methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium chloride

Les essais suivants (pourcentage d'argile de 1%) ont été réalisés avec les argiles présentées au tableau 1.8. Le but étant d'obtenir l'exfoliation ou du moins l'intercalation de cette charge:

- Dispersion des argiles dans la formulation acrylate à l'aide d'un mélangeur haute vitesse;
- Broyage de l'argile et ensuite dispersion dans la formulation acrylate à l'aide d'un mélangeur haute vitesse;
- Dispersion des argiles dans la formulation acrylate à l'aide d'un bain ultrasons;
- Dispersion des argiles dans la formulation acrylate à l'aide d'une sonde ultrasons;
- Dispersion des argiles dans le monomère 1 (diacrylate 1,6-hexanediol) à l'aide de la sonde ultrasons;
- Dispersion des argiles dans le monomère 2 (diacrylate de tripropylène glycol) à l'aide d'une sonde ultrasons.

Suite à ces essais, les formulations liquides et les formulations polymérisées ont été analysées par diffraction des rayons X (SAXS) aux petits angles. Des analyses de stabilité ont également été réalisées. Ces analyses ont démontré que la seule argile ayant permis d'obtenir une morphologie intercalée est la Cloisite 30B. La décision a donc été prise de continuer les travaux avec cette charge.

Afin d'obtenir une meilleure dispersion de cette argile, nous avons sélectionné des appareils de dispersion utilisés dans l'industrie des revêtements et qui développent un fort cisaillement. Ainsi, pour la suite du projet, l'argile a été dispersée à l'aide des appareils suivants:

- Mélangeur à haute vitesse (high speed mixer);
- Moulin à balles (ball mill);
- Moulin à billes (bead mill) ;
- Moulin trois rouleaux (Three roll mill).

Pour chaque appareil de dispersion, des formulations ont été réalisées aux concentrations suivantes: 1, 3 et 10 % en masse par rapport aux réactifs acrylates. Ces trois concentrations ont été choisies pour les raisons suivantes :

- Suite à la revue de littérature réalisée, nous avons constaté que les concentrations optimales en argile varient généralement entre 1 et 3 % en masse. Nous avons donc choisi ces deux concentrations.
- De plus, toujours selon la revue de littérature, une concentration élevée en argile, soit 10 % en masse, diminue les propriétés mécaniques à cause de l'agrégation. Le but était donc d'observer ce phénomène.

Une fois ces formulations préparées, nous avons procédé à la caractérisation de la dispersion des argiles. Pour ce faire, nous avons employé différentes méthodes dont la microscopie électronique à transmission (TEM), la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) de même que la microscopie à force atomique (AFM). Ensuite, afin d'étudier les effets de la dispersion de l'argile et du pourcentage d'argile sur le niveau et la vitesse de cuisson des revêtements, des études en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR) de même qu'en photo-calorimétrie (photo-DSC) ont été réalisées. Ces essais ont permis de mieux comprendre l'importance de la dispersion de l'argile. Afin de réaliser cette étude photo-calorimétrique, un stage de quatre mois a été réalisé à la School of Polymers and High Performance Materials de la University of Southern Mississippi. Les études de dispersion et de cuisson réalisées ont menées au

deuxième article scientifique présenté dans cette thèse (Chapitre 3).

Ce stage a également permis de faire la caractérisation mécanique et optique des formulations préparées avec l'argile. Ainsi, la résistance à l'abrasion, à l'impact, à l'impact inverse et la dureté ont pu être étudiées. Pour ce qui est de la caractérisation optique; la brillance, la couleur, le voile et la clarté optique ont été étudiées. La caractérisation mécanique et optique de ces formulations fait l'objet du troisième article présenté dans ce manuscrit (Chapitre 4).

Deux affiches présentées à l'annexe 3 présentent des résultats de microscopie à force atomique et de stabilité ne se retrouvant pas aux chapitres 3 et 4.

1.7.3 Caractérisation des revêtements nanocomposites

1.7.3.1 Analyseur de particules de type Zetasizer Nano ZS

L'analyseur de particules Zetasizer Nano ZS (Figure 1.34) a été utilisé afin de déterminer la taille des particules d'oxydes métalliques ajoutées aux revêtements acrylates dans les formulations. Cet appareil permet de déterminer le rayon hydrodynamique moyen (R_H) des nanoparticules en suspension dans un liquide et ce grâce à l'étude du mouvement Brownien de ces dernières. Le rayon hydrodynamique peut être défini comme la taille effective de la molécule ou particule détectée à partir de son mouvement brownien. Cette valeur tient compte de la taille de la particule mais aussi de sa couche d'hydratation. Le mouvement brownien est une description mathématique du mouvement aléatoire d'une particule en suspension dans un solvant et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des collisions avec les molécules de solvant environnantes. Lors de l'illumination de ces particules par un laser, l'intensité de la lumière diffusée fluctue en fonction de la taille des particules. Les particules de plus petite taille se déplaceront plus rapidement suite à un impact avec les molécules de solvant. L'intensité de la lumière diffusée diminuera donc très rapidement pour de très petites particules. L'étude de la fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée permet de tracer des fonctions de corrélation (G_1). En réalisant une

régression polynomiale sur le logarithme naturel de la fonction de corrélation, il est possible d'obtenir le coefficient de diffusion à utiliser dans l'équation de Stokes-Einstein. Il s'agit en effet du terme b de la fonction de corrélation. Il est également possible de tirer de cette régression polynomiale l'indice de polydispersité, qui est $2c/b^2$.

$$\ln(G_1) = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 + \dots$$

Une fois le coefficient de diffusion obtenu, la taille des particules est mesurée grâce à l'équation de Stokes-Einstein. Cette dernière permet de calculer le rayon hydrodynamique moyen (R_H) des particules.

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

k représente la constante de Boltzmann, T la température, η est la viscosité du solvant utilisé et D le coefficient de diffusion.



Figure 1.34 : Zetasizer Nano ZS utilisé dans cette étude

1.7.3.2 Photo-calorimétrie différentielle à balayage

La photocalorimétrie permet de mesurer la chaleur dégagée lors de polymérisations et de réactions photo-amorcées. Lors d'une expérience de photo-calorimétrie, l'échantillon à l'étude et la référence sont irradiés par une source lumineuse ultraviolette jusqu'à ce que l'échantillon soit cuit. Ensuite, l'échantillon cuit et la référence sont irradiés une seconde fois. Finalement, la différence de signal enthalpique entre la première et la seconde illumination est calculée et permet de déterminer la chaleur de réaction de la réaction photo-amorcée. De cette façon, il est

possible de s'affranchir de la chaleur dégagée par la lampe UV et de conserver uniquement la chaleur dégagée par la réaction de photopolymérisation.

Deux photo-calorimètres ont été utilisés dans ce projet, l'un de la compagnie Mettler-Toledo et un second de Perkin Elmer. Le photo-calorimètre de Mettler Toledo est présenté à la Figure 1.35. L'intensité lumineuse utilisée fut de 40 mW/cm^2 . Le photo-calorimètre Perkin Elmer utilisé est quant à lui présenté à la Figure 1.36. Il s'agit d'un calorimètre conventionnel ayant été modifié afin de réaliser l'étude de réactions photo-amorcées. La tête de mesure du DSC fut modifiée afin d'y installer des fenêtres de quartz pouvant laisser passer la lumière UV. Une lampe au mercure à pression moyenne (Ace Glass) a été utilisée comme source lumineuse. Un obturateur électrique a été ajouté afin de cacher l'échantillon analysé de la lumière UV.



Figure 1.35 : Photo-calorimètre de Mettler Toledo

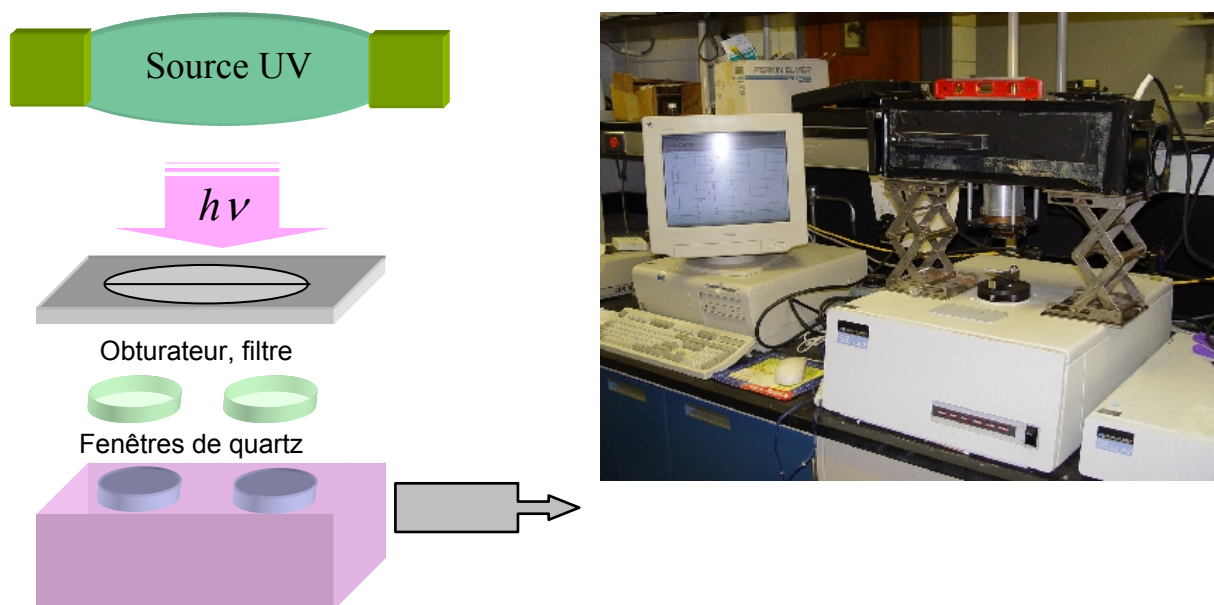


Figure 1.36 : (a) Schéma du photo-DSC de Perkin Elmer (b); photo du photo-DSC de Perkin-Elmer

1.7.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR)

La portion du spectre électromagnétique dans l'infrarouge peut être séparée en trois parties: le proche, le moyen et le lointain infrarouges. L'infrarouge moyen correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (4000 à 400 cm^{-1}). 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 de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques (élongation, cisaillement, etc.), d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge Perkin-Elmer 781. Un schéma de ce dernier est présenté à la Figure 1.37. Il a été modifié de façon à ce que le porte-échantillon soit placé à l'horizontale. De cette façon, les échantillons liquides d'une épaisseur de 15 microns peuvent aisément être analysés. Les échantillons sont placés entre deux fenêtres de NaCl. Ces derniers sont ensuite irradiés pendant mille secondes à une intensité de 18.7 mW/cm^2 par une lampe au mercure à pression moyenne (HOYA-SCHOTT-UV-200) via

une fibre optique. Les bandes d'absorption ayant permis de suivre la réaction de polymérisation des nanocomposites acrylates sont celles à 812 cm^{-1} et 1625 cm^{-1} .

Le degré de conversion de chaque échantillon a pu être calculé en suivant la décroissance de l'aire de l'une de ces bandes. Le pourcentage de conversion a été calculé en utilisant l'équation 1.4 où A_0 est l'absorbance (aire sous la bande) avant l'irradiation et A_t est l'absorbance au temps t .

$$\% \text{ conversion} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

équation 1.4

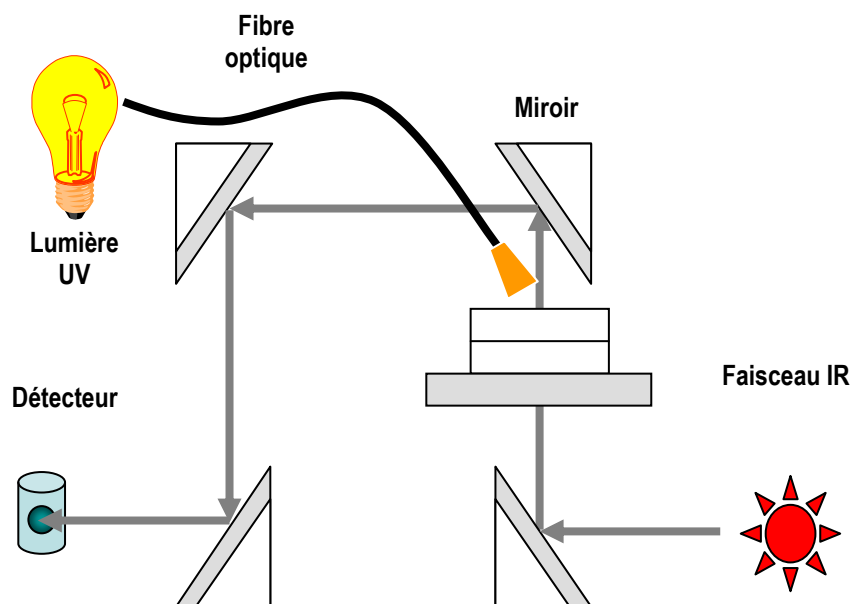


Figure 1.37 : Schéma du spectrophotomètre infrarouge couplé à une lampe UV

1.7.3.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique consiste à placer un échantillon mince (quelques dizaines de nanomètres) sous un faisceau d'électrons et à utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent transformant l'image électronique en image optique. Le schéma d'un microscope électronique à transmission est présenté à la figure 1.38.

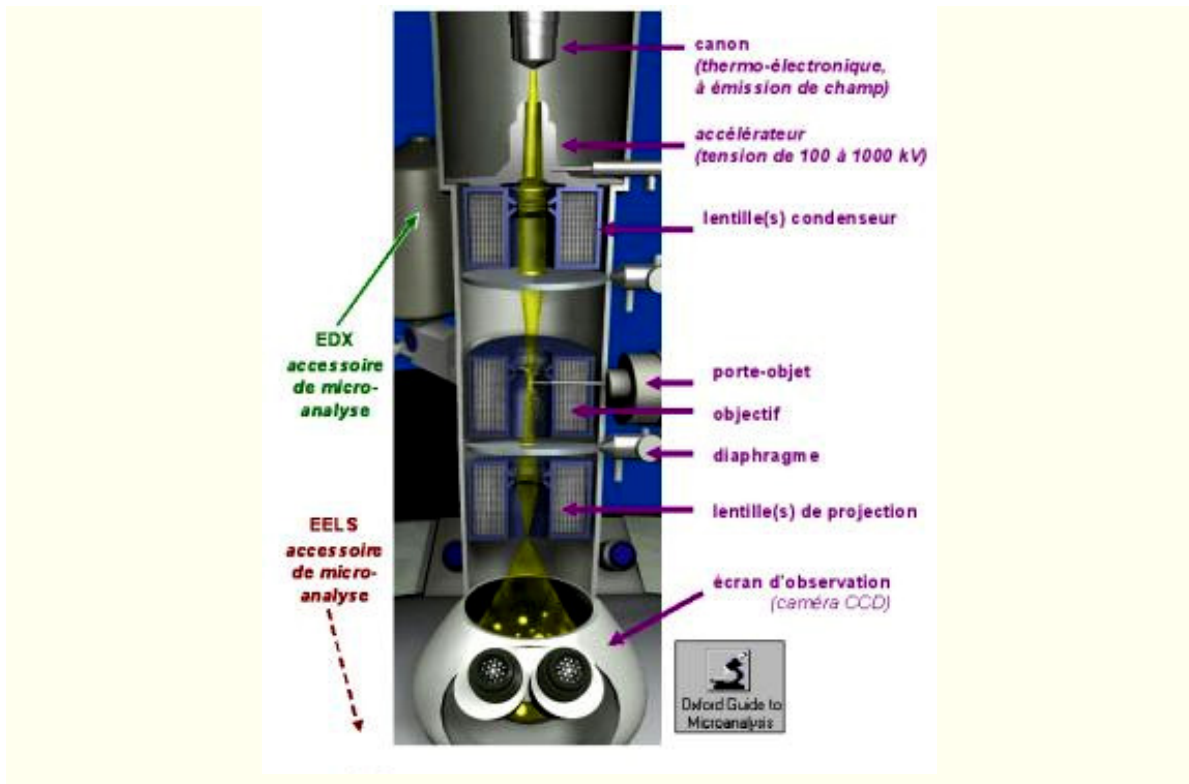


Figure 1.38 : Schéma d'un microscope électronique à transmission

Suivant l'épaisseur, la densité et la nature chimique du matériel analysé, les électrons seront plus ou moins absorbés par l'échantillon et les différences d'absorption créeront le contraste sur les images. Cette technique permet d'atteindre un grossissement de 100 000X, toutefois la résolution est limitée par les aberrations chromatiques des lentilles. Afin de réaliser ces essais, des films des revêtements nanocomposites d'une épaisseur de 150 microns ont été préparés. Ils ont ensuite été coupés à l'aide d'un ultramicrotome (Reichert-Jung, modèle Ultracut E) dans le but d'obtenir des films de 80 nanomètres d'épaisseur. Ces films ont été teints avec de l'acétate d'uranyle et du citrate de plomb afin d'en améliorer le contraste. Les images ont été enregistrées à un voltage de 80 kV.

1.7.3.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique permettant d'étudier la matière cristalline. Une expérience de diffraction des rayons X consiste à bombarder l'échantillon à l'étude avec des rayons X, à récolter les rayons X diffractés par la matière et à analyser ces derniers.

Un réseau cristallin (Figure 1.39) est un arrangement tridimensionnel régulier des atomes composant un corps cristallin. Les atomes sont arrangés en plans parallèles les uns par rapport aux autres.

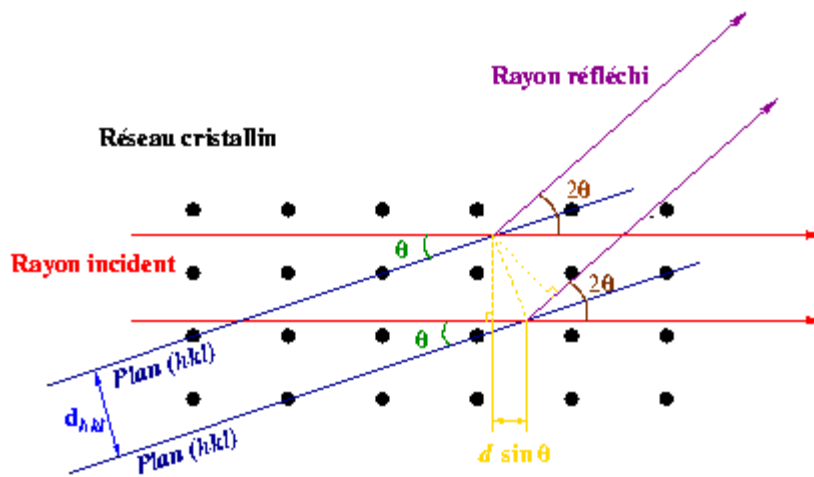


Figure 1.39 : Schématisation d'un réseau cristallin

La distance entre ces derniers (d) varie selon la nature du matériel. Pour chaque matériau, des plans existent selon différentes orientations. Lorsqu'un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde λ est envoyé sur un matériau cristallin à un angle theta (θ), le phénomène de diffraction se produit lorsque la distance parcourue par les rayons X diffractés par des plans successifs diffère par un multiple entier (n) de la longueur d'onde. On parle alors d'interférence constructive. Le phénomène de diffraction est décrit par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

L'utilisation de la loi de Bragg permet de déterminer la distance interréticulaire (d) entre les feuillets d'argile. L'obtention de cette valeur a permis de déterminer si l'argile demeure

laminée ou encore si sa structure est intercalée par des monomères ou oligomères acrylates (augmentation de d) ou encore exfoliée (absence de pic, d est impossible à calculer).

1.7.3.6 Microscopie à force atomique

Le principe de 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 est d'un rayon de quelques nanomètres, et à lui faire balayer ligne par ligne la topographie de la surface en évitant de la déformer. La figure 1.40 présente un schéma de l'appareil utilisé, le microscope AFM Multimode SPM de la compagnie Digital Instrument. La position du cantilever est suivie grâce à un faisceau laser projeté sur la face supérieure de ce dernier. Ce même faisceau est ensuite réfléchi sur un miroir, puis finalement sur un photodétecteur. Celui-ci est divisé en quatre cadrans et permet de suivre la déflexion du cantilever si l'on travaille en mode contact, ou encore la variation de l'amplitude pour une étude en mode tapping. Les images obtenues tout au cours de cette étude ont été effectuées en mode tapping ou intermittent. Ce mode de travail exploite en quelque sorte le meilleur des deux autres modes de travail communs en microscopie à force atomique, soit le mode contact et le mode non-contact. En effet, le mode tapping ou intermittent permet d'obtenir, d'une part, une très bonne résolution latérale contrairement au mode non-contact. De plus, très peu de dommages sont encourus lors d'études en mode tapping puisque les forces latérales sont moins importantes qu'en mode contact.

L'échantillon est déposé sur un tube, dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de 0.1 Å. Cet arrangement de cristaux piézoélectriques est nommé scanner. À l'aide d'un autre piézoélectrique placé sur le support de la pointe, on fait osciller le cantilever tout près de sa fréquence de résonance (~300 kHz dans l'air) avec une grande amplitude d'oscillation (10-100 nm) afin de dépasser la force d'adhésion de la pointe sur la surface. Lors de chaque oscillation, la pointe entre en contact avec la surface.

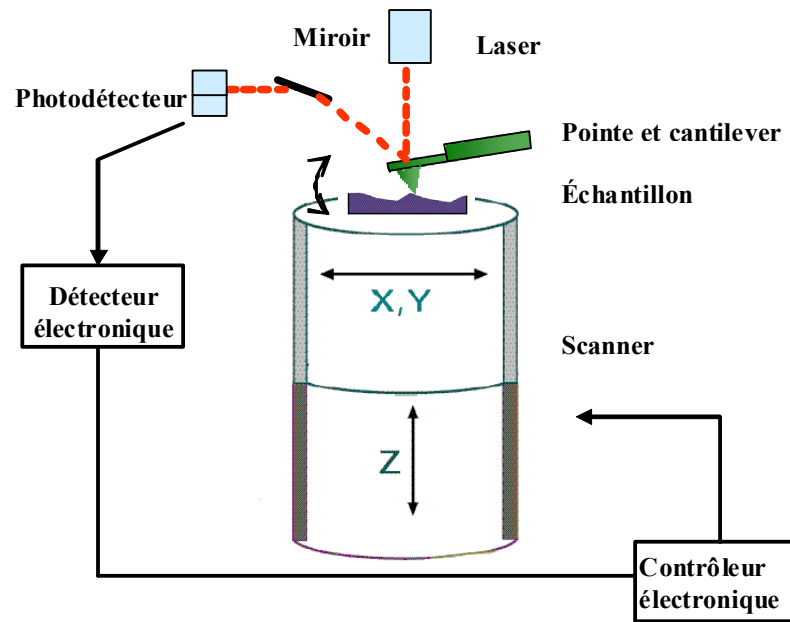


Figure 1.40 : Schéma du microscope AFM Multimode SPM de la compagnie Digital Instrument

Le mode tapping ou intermittent permet d'obtenir trois types d'images, soit en hauteur, les plus couramment présentées, en amplitude et en phase. Chaque type d'images apporte des informations différentes et complémentaires à propos de la surface analysée.

Les images en hauteur reproduisent la topographie de l'échantillon, le contraste étant dû aux différences de hauteur sur l'échantillon. Pour ce qui est des images en amplitude, elles représentent la dérivée de la hauteur. Les contrastes observés sont donc dus à des changements de hauteur. Une dérivée positive, due à une augmentation de la hauteur, apporte une teinte plus pâle. À l'inverse, une diminution de la hauteur, qui entraîne une dérivée négative, génère l'apparition d'une couleur plus prononcée. Ces ombrages créent un effet tridimensionnel qui permet de mieux visualiser l'aspect de la surface. Finalement, les images en contraste de phases rendent accessibles plusieurs informations impossibles à obtenir en hauteur et en amplitude. Cette extension du mode tapping permet d'apprécier les propriétés viscoélastiques locales via un signal de phases corrélé à la dissipation de l'énergie lors de chaque contact transitoire. En effet, le contraste observé est dû aux

changements de topographie, mais aussi aux variations de composition, d'adhésion, de friction et des propriétés viscoélastiques à la surface de l'échantillon étudié.

2 CHAPITRE 2: Alumina and Zirconia Nanocomposites Coatings for Wood Flooring: Photocalorimetric Characterization

2.1 Résumé

Les revêtements UV à haute teneur en solide sont présentement la norme dans l'industrie des couvre-planchers en bois. Bien que très performants, il est toutefois encore possible d'en améliorer considérablement les propriétés. Dans cet article, il sera question des revêtements nanocomposites pour les couvre-planchers en bois préparés à partir de différents réactifs acrylates. Des nanoparticules ont été ajoutées à une formulation acrylate de base composée de deux monomères acrylates, deux oligomères acrylates, un agent anti-mousse de même qu'un photoinitiateur. L'évaluation de la taille des particules a été réalisée à l'aide d'une technique de diffusion de la lumière dynamique. L'effet de l'addition des nanoparticules et des agents couplants sur la cuisson UV a été étudié grâce à la photocalorimétrie (photo-DSC). Pour chaque nanocomposite, la chaleur de réaction de même que le temps d'induction ont été déterminés à partir des exothermes de cuisson. Les essais de photo-DSC ont démontré que les nanoparticules et les agents couplants affectent considérablement la cuisson de la formulation acrylate. En effet, les nanoparticules d'oxyde de zirconium diminuent la cuisson (niveau de cuisson et vitesse de cuisson) des revêtements acrylates. Les nanoparticules d'oxyde d'aluminium pour leur part ne nuisent pas à la cuisson des revêtements UV. Pour ce qui est des agents couplants, les silanes affectent positivement la cuisson des acrylates et les zirconates tendent à gêner cette cuisson.

2.2 Abstract

Radiation curable coatings are presently the standard in wood flooring industries, although important improvements can still be brought to these coatings. In this work,

nanocomposites coatings for wood flooring were prepared from various acrylate reactives. Nanoparticles were added in the neat acrylate formulation prepared from two acrylate monomers, two acrylate oligomers, a defoming agent and a photoinitiator. Particle size characterization was performed by a dynamic light scattering technique. Reinforcing agents and coupling agents addition effects on acrylate resin conversion were studied by photocalorimetry (photo-DSC). For each nanocomposite sample, heat of reaction and induction time were determined from exotherms and these datas were used to study the effects of reinforcing agents and coupling agents on curing kinetics of radiation curable nanocomposite coatings. Photo-DSC studies show that nanoparticles and coupling agent clearly affect coatings polymerization. In fact, zirconia nanoparticles tend to decrease polymerization. Alumina nanoparticles do not affect negatively curing coatings. Silane coupling agent affect positively the curing of acrylate coatings, although zirconate coupling agent tend to decrease it.

2.3 Introduction

Many nanocomposites studies were published in the last decade. Thermoplastic polymers like polyolefins (PP. and PE), polyurethanes, polyimides and nylons are among the most studied matrices (Ray *and al.*, 2006). Their uses in the automotive and aerospace industries explain the widespread interest for new and improved products. In many cases, fillers and coupling agents are added in polymers to enhance properties. The most used fillers are aluminum oxide (Al_2O_3), clay, calcium carbonate (CaCO_3), silica (SiO_2) and titanium dioxide (TiO_2). Studies show that their addition in polymers is often related to a great improvement of mechanical properties. Improved scratch and impact resistance, Young's modulus, modulus of rupture are among the most researched properties for thermoplastic nanocomposites. Flame, fire and moisture resistance seem to be improved by clay introduction and exfoliation in thermoplastic polymers (Utracki *and al.*, 2004). Thermoset nanocomposites studies are fewer then those performed for thermoplastic matrices. Processes with the first ones are more difficult to develop and applications, even if they cover a wide range of industries, are less diversified than for thermoplastics. Adhesives and

coatings are two very widespread industries who are both under continuous development and use large quantities of thermoset polymers, especially epoxies and acrylates. The uses of reinforcing agents in these industries are quite important and this is one of the reasons why nanocomposite studies are popular presently. Epoxy nanocomposites studies in the last few years showed a strong increase. Montmorillonite exfoliation in epoxy polymer was one of the major interest (Chen *and al.*, 2003; Chin *and al.*, 2001). Exfoliated nanocomposites were shown to increase the Young's modulus (Yu *and al.*, 2004) and fracture toughness (Liu *and al.*, 2004). Nanocomposites were also prepared with carbon fiber and silica (Zheng *and al.*, 2005). Those prepared with carbon nanofiber presented higher temperature performance capability, better mechanical performance, an extreme environment corrosion resistance and an improved dimensional control compared to neat epoxy. Epoxy-silica nanocomposites showed elastic modulus improvement and epoxy glass transition increased.

Acrylate thermoset nanocomposites studies started to be published in 2000 (Glasel *and al.*, 2000). These studies are largely due to the growth of UV radiation curable coatings in many industries. These coatings, developed in the last '70s, now have a wide market share in all the important coatings areas (metal, plastic and wood) and are still under development. UV curing is an important technology for printing inks, overprint varnishes, adhesives, food packaging and in the electronic devices industries. UV coatings present an important advance for the finishing technology. In fact, their curing rate and mechanical performance make the UV coating technology very popular for many wood industries (Van den Branden, 2000). While wood flooring industries have switched to UV technology ten years ago, they are still looking for mechanical resistance improvement, especially with regard to scratch and wear resistance. To obtain a strong and resistant coatings, curing has to be well done. The photo-calorimetry technique is certainly among the best ways to evaluate and to quantify UV curing.

In the last five years this technique appeared to be a state of the art technique to study radiation curable coatings. A small number of studies have been published on photo-DSC technique, and the technique already has shown a great analytical potential. Popular topics studied with photo-DSC are oxygen inhibition (Bentivoglio Ruiz *and al.*, 2004; Uhl *and al.*,

2004; Lee *and al.*, 2004) of photocured systems, acrylate polymerization kinetics (Lee *and al.*, 2003), influence of monomers and oligomers structure on photocuring rate and new photoinitiators efficiency (Cavitt *and al.*, 2004; Davidenko *and al.*, 2003). Recently, a few studies on acrylate nanocomposite were reported. Cho and al (2004) have studied the effects of different loadings of silica nanoparticles in acrylate formulations. They studied the heat of reaction and curing rate as a function of silica loading. Similar studies were performed for clay nanocomposites coatings (Shemper *and al.*, 2004). In this study, nanoclay particles were added in the formulation as well as alumina and zirconia nanoparticles in a typical wood UV curing formulation. Coupling agents were also considered in those formulations. Photo-DSC was used to study the effect on polymerization rate and amount. The effects of nanoparticles and coupling agents introduction on curing of radiation curable coatings were investigated by the aim of Photo-DSC.

2.4 Materials and Methods

2.4.1 Materials

Basic formulation was prepared from two acrylate monomers and oligomers. The acrylate monomers which were used are 1,6 hexanediol diacrylate (HDODA, SR 238, 9 cps) and tripropylene glycol diacrylate (TRPGDA, SR 306, 15 cps), two bifunctional monomers. HDODA is a low viscosity and fast curing monomer. TRPGDA has a low volatility and viscosity. The oligomers chosen are an aliphatic polyester-based urethane hexaacrylate oligomer (CN 968, 18000 cps) and a difunctional bisphenol A based epoxy acrylate blended with TRPGDA (CN 104A80, 36000 cps). CN 968, an hexafunctional oligomer which shows good abrasion and heat resistance, is also a fast cure response monomer. CN 104A80, a high reactivity bifunctional acrylate, is the lowest color bisphenol A based epoxy acrylate. Moreover, it provides a good balance of water properties and high reactivity. All acrylate products were provided by Sartomer. The free-radical photoinitiator chosen is 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (Darocur 1173) from Ciba Specialty Chemicals. This one decomposes in a benzoyl radical and an isopropanol radical, both able

to initiate and propagate quickly the free radical polymerisation. Darocur 1173 is a liquid photoinitiator with good solvency properties so it is easy to incorporate in acrylate formulation and is recommended for minimal yellowing. This photoinitiator presents UV absorption peaks in methanol at 245, 280 and 331 nm.

Four different reinforcing agents were added in the basic formulation, three nanofillers and one comparative micrometric filler. The last was a 5 microns alumina, mostly used in UV topcoat for wood flooring applications. The three nanofillers chosen were two aluminas and one zirconia. The first nanometric alumina was received in powder form and the second was received already dispersed at 30%w/w in one of the acrylate monomers used in this study, TRPGDA. Zirconia was also received in powder form. Table 2.1 compares the properties of the nanofillers: mean particle size, surface area and refractive index in visible light.

Table 2.1: Properties of the three different nanofillers used in this study: Mean particle size, Surface area and Refractive index

Properties	1-Al ₂ O ₃	2-Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Hardness (Mohs Scale)	9	9	6.5
Surface Area (m ² /g)	100 ±15	unknown	15-40
Mean Particle Size (nm)	13	40	30-60
Refractive Index	1.7-1.8	1.7-1.8	2.13-2.20

Two coupling agents were also added into the different formulations in order to enhance the coupling between the metal oxide fillers and the acrylate matrix. Silanes are the most used coupling agents in radiation curable coatings and in paint and coatings in general. A methacrylfunctional silane that can be used as adhesion promoter, surface modifier, comonomer for polymer synthesis and crosslinker was our first choice (a trimethoxysilylpropylmethacrylate, Dynasytan MEMO, from Degussa). The alkoxy group undergoes hydrolysis then reactive silanol groups produced can bond to a variety of inorganic substrates with hydroxyl groups, like alumina. A zirconate coupling agent was

also used, neopentyl(diallyl)oxytriacylatezirconate, NZ 39, from Kenrich Petrochemicals. Due to proton reactivity of zirconate, mixer and all laboratory accessories were beforehand washed with isopropanol solution of zirconate. Silane coupling agent was added at 1%w/w of nanoparticles and zirconate coupling agent at 2%w/w of nanoparticles, following manufacturer's specifications. These coupling agent were added in two different ways in the neat acrylate formulation, as described in the following section. Figure 2.1 shows the structure of both coupling agents.

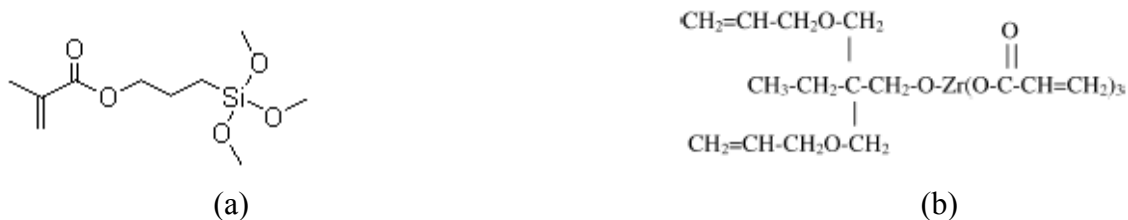


Figure 2.1: (a) Silane coupling agent: 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate; (b) Zirconate coupling agent: neopentyl(diallyl)oxytriacylate

Neat acrylate formulation

Basic acrylate formulation was prepared from acrylate monomers and oligomers, defoaming agent and photoinitiator. The two acrylate oligomers were first mixed together, then defoaming agent was added. Mixing was performed for five minutes. Then, monomers were added and mixed again for five minutes. If needed, fillers and coupling agent can be added, as explained in the following section. Photoinitiator was always added at the end of the mixing process to prevent as much as possible the evaporation of this reactant.

Nanocomposites preparation

Nanocomposites were prepared by *in situ* and *ex situ* method. Both methods are presented in the literature, despite only the first one being used in industry. In the first case, nanoparticles were added into basic acrylate formulation, and then coupling agent was added. Formulations were mixed for 10 minutes with high speed mixer in order to favour coupling between filler and coupling agent. Photoinitiator was the last component added. For *ex situ* method, fillers were first refluxed under nitrogen atmosphere for eight hours in

ethanol. Coupling agents were added at the beginning of the reflux. Once this treatment was completed, solvent was evaporated and the treated particles were washed three times with fresh ethanol. Table 2.2 presents the composition of the different formulations.

Table 2.2 : Composition of the different formulations

Name	Monomer g ± 0.1	Oligomer g ± 0.1	Filler			Coupling agents	
			g ± 0.1	Filler	Addition	type	g ± 0.01
B	27.7	68	0				0.00
A1	26.3	64.7	8	Al ₂ O ₃ 5 µm	<i>in situ</i>		0.00
A2	26,3	64.7	8	2-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>		0.00
A3	26.3	64.7	8	1-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>		0.00
A4	26.3	64.7	8	1-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>	silane	0.08
A5	26.3	64.7	8	1-Al ₂ O ₃	<i>ex situ</i>	silane	0.08
A6	26.3	64.6	8	1-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>	zirconate	0.16
A7	26.3	64.6	8	1-Al ₂ O ₃	<i>ex situ</i>	zirconate	0.16
Z1	26.3	64.7	8	ZrO ₂	<i>in situ</i>		0.00
Z2	26.3	64.7	8	ZrO ₂	<i>in situ</i>	silane	0.08
Z3	26.3	64.6	8	ZrO ₂	<i>in situ</i>	zirconate	0.16

2.4.2 Methods

Metal oxide dispersion was assessed by a particle analyser, Zetasizer Nano ZS, from Malvern instruments. This apparatus allows the determination at higher particle concentration than conventional light scattering techniques. Back scatter technology increased the concentration limits and the sensitivity of the technique. In a conventional light scattering apparatus, detection angle is 90°, the maximum sample concentration is affected by the multiple scattering. NIBS detection is performed at 173°, which is very helpful to decrease multiple scattering. Then, sample concentrations can be as high as 5%w/w, depending of particle size. Zetasizer Nano ZS allows to determine particle size

distribution of highly concentrated solutions. Metal oxide dispersions were prepared in HDODA in a ball mill for two hours. Z-average diameter and polydispersity index (PDI) are presented in this paper.

The impact of nanoparticles addition on curing behaviour was evaluated with a Photo-DSC (DSC822e from METTLER-Toledo). The UV source used is Lightningcure™ L8333, which is a Mercury-Xenon lamp (240 nm to 400 nm) from Hamamatsu with a maximum absorption at 360 nm. Figure 2.2 presents the output curve of the UV lamp used. Nanocomposites samples prepared for these experiments were prepared at 2.0 ± 0.1 mg and they were cured at an intensity of 40 mW/cm^2 at a thickness of $200 \mu\text{m}$. Experiments were performed under air flow of 50 ml/min at 30°C . Heat of reaction and induction times are obtained from exotherms. Kinetic parameters of the different formulations like reaction orders and rate constant were determined.

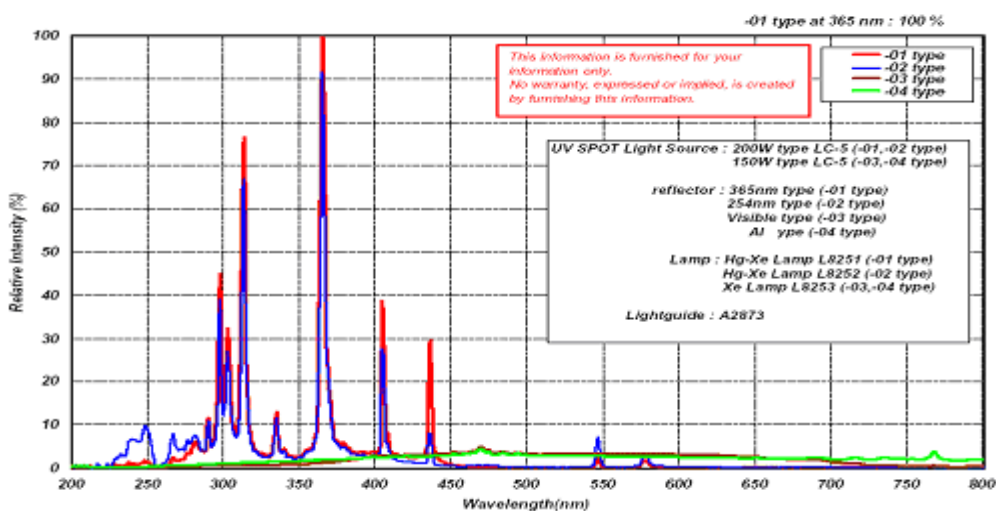


Figure 2.2 : Spectral distribution of the Hamamatsu UV light source (02 type)

2.5 Data reduction

Photo-DSC allows the obtention of an exotherm related to the radiation curing of the acrylate coatings. Thermosetting resins have two general kinetics models: n th-order and autocatalytic models. The first one can be expressed by the following equation:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad \text{Equation 2.1}$$

Where $d\alpha/dt$ is the reaction rate given in sec^{-1} , α is the extent of reaction or the fraction conversion after time t , k is the specific rate constant and n is the reaction order. The radiation curable coatings studied here follow an autocatalytic model. This model was first introduced by Kamal (*and al.*, 1973), processes following the autocatalytic model can be represented by equation 2.2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad \text{Equation 2.2}$$

k_1 is the externally catalyzed rate constant and k_2 is the autocatalyzed rate constant with Arrhenius temperature dependency. The reaction orders m and n represented respectively the initiation and propagation step. If the initial rate of the reaction is negligible, eq. 2.2 can be reduced to:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad \text{Equation 2.3}$$

For both models, temperature dependence of the specific constant rate, k , was assumed to follow the Arrhenius equation presented below:

$$k = A \exp(-E / RT) \quad \text{Equation 2.4}$$

Where A is the frequency or the pre-exponential factor which is a constant, E_a is the activation energy of the system, R is the universal gas constant ($8.31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) and T the temperature. Parameters $d\alpha/dt$ and α can be both obtained from the DSC curves. The

reaction rate, da/dt , is given by $(dH/dt)/\Delta H_0$ and α , the extent of reaction, by $\Delta H_p/\Delta H_0$. ΔH_p is the curing enthalpy after time t and ΔH_0 is the maximum enthalpy, calculated from the area under the DSC curve.

Autocatalytic model data fit is presented in Figure 2.3. Points represent the experimental data obtained for our basic formulation and full line is for the autocatalytic model.

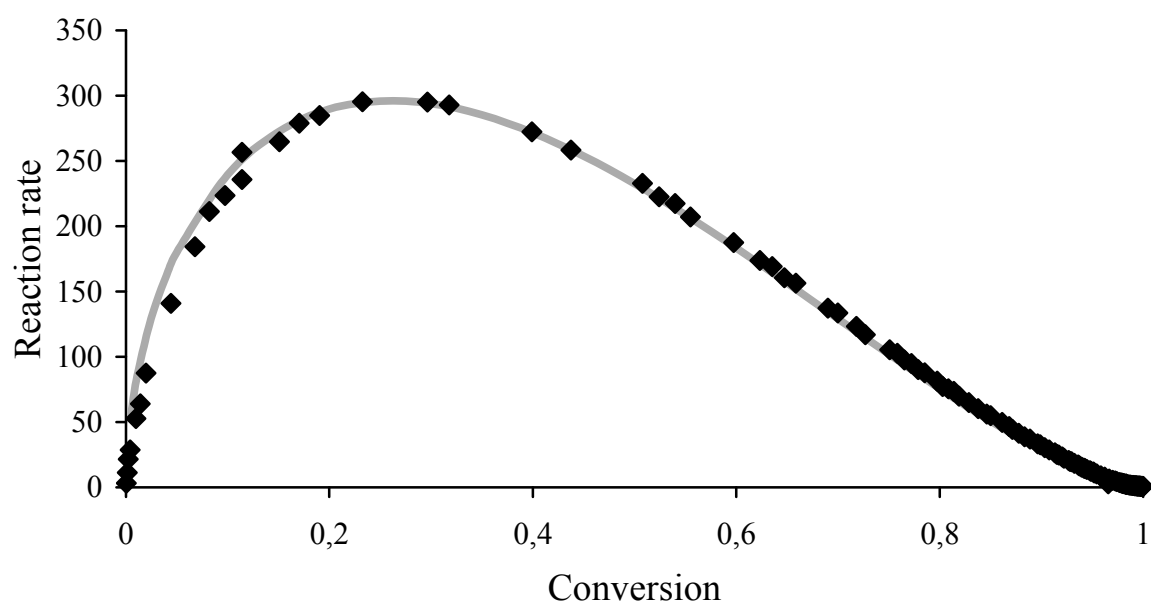


Figure 2.3 : Representation of autocatalytic model and experimental cure for formulation

2.6 Results and discussion

2.6.1 Zetasiser experiments

Figure 2.4 presents an example of the results obtained with zetasizer Nano ZS for a dispersion of Nanobyk in HDODA, one of the monomer used in this study. In this case, particle size distribution is relatively sharp so only one peak is present on the resulting graph and the absence of peaks at higher sizes shows absence of aggregation.

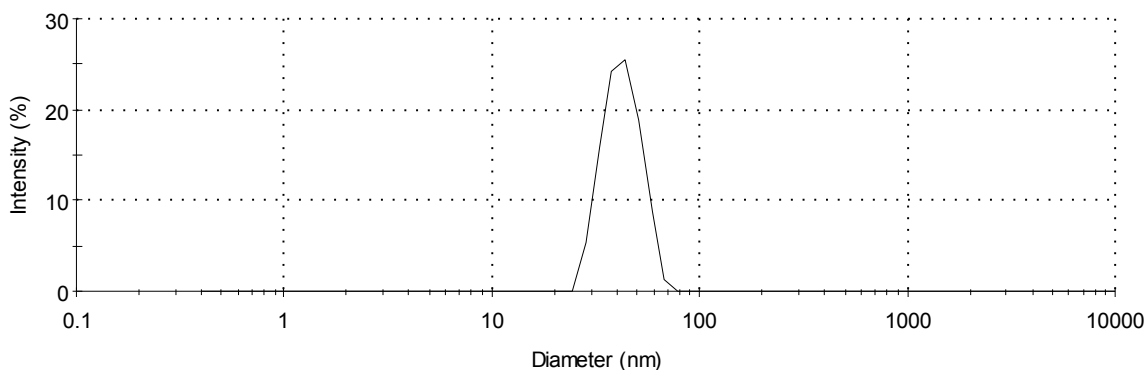


Figure 2.4 : Size distribution of nanoparticules for HDDA with 30%w/w of Nanobyk 3602

Table 2.3 presents the results obtained for the different nanofillers in HDODA monomer at different concentrations. Mean particle size (nm) is presented in this table. Dispersions of 2- Al_2O_3 were done from 0.5 to 30%w/w and no aggregation was observed, even at 30%w/w. 2- Al_2O_3 is a commercial dispersion of nanometric alumina. Particle size given by the manufacturer for those nanoparticles is 40 nm. Zetasizer studies give particle size (Z) from 35.5 to 37.2 nm, which are very close to company values. This means that aggregation is not important in this case. 1- Al_2O_3 and ZrO_2 dispersions concentrations are 0.1, 1 and 1.5%w/w. Zetasizer apparatus allows analysis of very concentrated samples, up to 30%w/w, but strong aggregation prevents good analysis and results obtained are often incorrect. Polydispersity index (PDI) is a mesasure of the width of the particles dispersion. Polydispersity index (PDI) inferior at 0.2 is related of a narrow dispersion and PDI values superior at 0.2 represent a broad dispersion. Polydispersity indexes of 1 were found for concentration dispersions up to 1.5%w/w of nanoparticles. These results mean that strong aggregation occurred for Al_2O_3 and ZrO_2 dispersions as performed in our laboratory. PDI values of 1 also revealed that the distribution of particle size in those formulations is very broad, single nanoparticule and aggregates of different sizes being both present. Zetasizer experiments showed that for a concentration of more than 1.5%w/w, the nanoparticles can easily form aggregates in acrylate formulations. As the formulations studied in photo-DSC were prepared at 4%w/w of nanoparticles, aggregates and also nanoparticles at single state were present in formulation.

Table 2.3 : Mean particle size (Z) of the alumina zirconia dispersions in HDODA

Name	%w/w	Z (nm)
2-Al ₂ O ₃	0.5	35
2-Al ₂ O ₃	1	35
2-Al ₂ O ₃	5	36
2-Al ₂ O ₃	10	35
2-Al ₂ O ₃	20	37
2-Al ₂ O ₃	30	37
1-Al ₂ O ₃	0,1	40
1-Al ₂ O ₃	1	42
1-Al ₂ O ₃	1.5	129
ZrO ₂	0,1	62
ZrO ₂	1	101
ZrO ₂	1,5	210

2.6.2 Photo-DSC Studies

Table 2.4 shows the results obtained from the exotherms of the different formulations. Heats of reaction, induction times and conversion percentages are presented in this table. For a thermoset material, the heat of reaction represents the curing amount which is proportional to consumption of double acrylate bonds and crosslinking density. Heats of reaction obtained for the different formulations go from 329 J/g to 401 J/g. Formulation A2, prepared with 2-Al₂O₃, presents poor heat of reaction. It means that a higher percentage of acrylate moieties in formulation remains unreacted. Zirconia nanocomposite coatings showed poor heats of reaction compared to neat acrylate formulation and alumina nanocomposite coatings. The high value of zirconia refractive index can explain these results. In fact, light scattering by zirconia can decrease the reactivity of the formulations.

Table 2.4 : Heat of reaction, conversion percentage and induction time of the formulations

Formulations	ΔH (J/g)	% _{conv.}	t_{ind} seconds
A1	379	87.1	0.21
A2	333	76.5	0.27
A3	372	85.5	0.27
A4	401	92.18	0.21
A5	361	82.9	0.24
A6	369	84.8	0.22
A7	359	82.5	0.24
Z1	341	78.4	0.26
Z2	350	80.5	0.25
Z3	329	75.6	0.25
Neat	370		

The formulations prepared with 1- Al_2O_3 (A3 to A7) gave better results but the heat of reaction values vary a lot depending of the coupling agent used and the addition technique employed. In fact, *in situ* preparation gives better results than *ex situ* preparation for both coupling agents. For trimethoxysilylpropylmethacrylate, the silane coupling agent used, heat of reaction drops from 401 J/g to 361 J/g and for NZ 39, the zirconate coupling agent, from 369 J/g to 359 J/g. For the same preparation technique, silane coupling agent shows better results than zirconate. This situation is observed for alumina and also for zirconia nanocomposites. Silane and zirconate coupling agents have different ways to form bonds between molecules, although silanes are sometimes preferred because their chemistry is more simple than that of zirconates. Although some comparative studies were performed between silanes and titanates/zirconates coupling agent, in some cases, titanates and zirconates have shown good results. Like silica, alumina and zirconia used in this study are two metal oxides who can easily react with silane. Exotherms obtained for all the formulations prepared in this study are shown on Figure 2.5, 2.6 and Figure 2.7

respectively for the alumina and the zirconia nanocomposites. It is possible to see the difference between the curing of the different formulations.

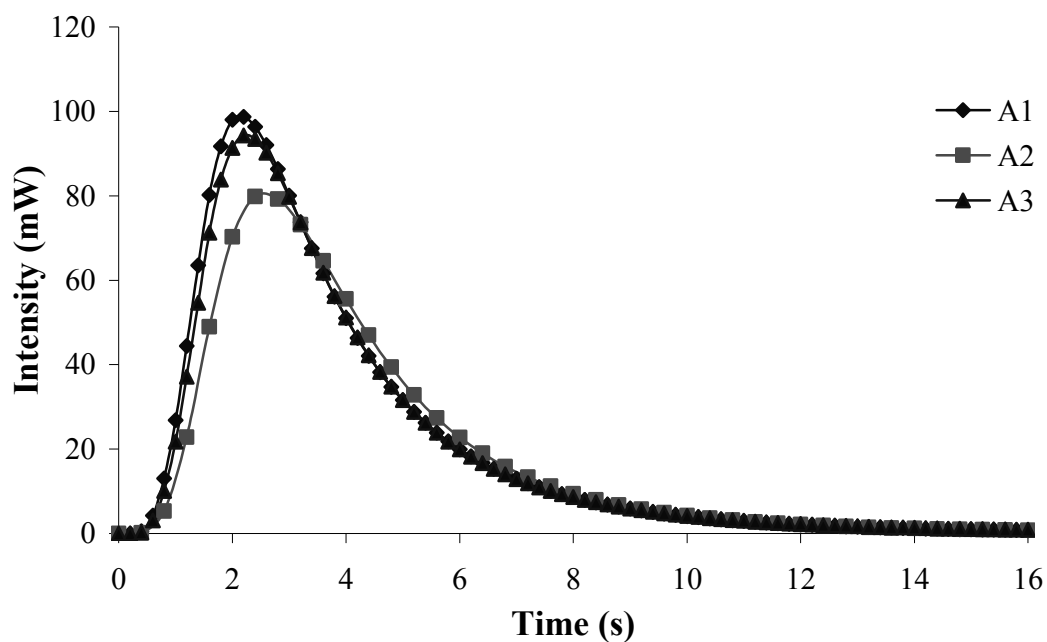


Figure 2.5: Exotherms obtained from alumina-acrylate nanocomposites with the different aluminas used in this study

The induction time is the time necessary to attain 1% of conversion. The induction time can be influenced by many factors including photoinitiator efficiency and oxygen inhibition. In this study, experiments were performed under air flow, so oxygen inhibition occurs. Still, results presented in Table 2.4 show that filler and additive type can also influence the induction time. Induction times found here are related to heat of reaction. In fact, the more complete is the reaction, the higher the heat of reaction and the shorter the induction time are. It means that the length of the induction period is closely related to the final state of the coatings.

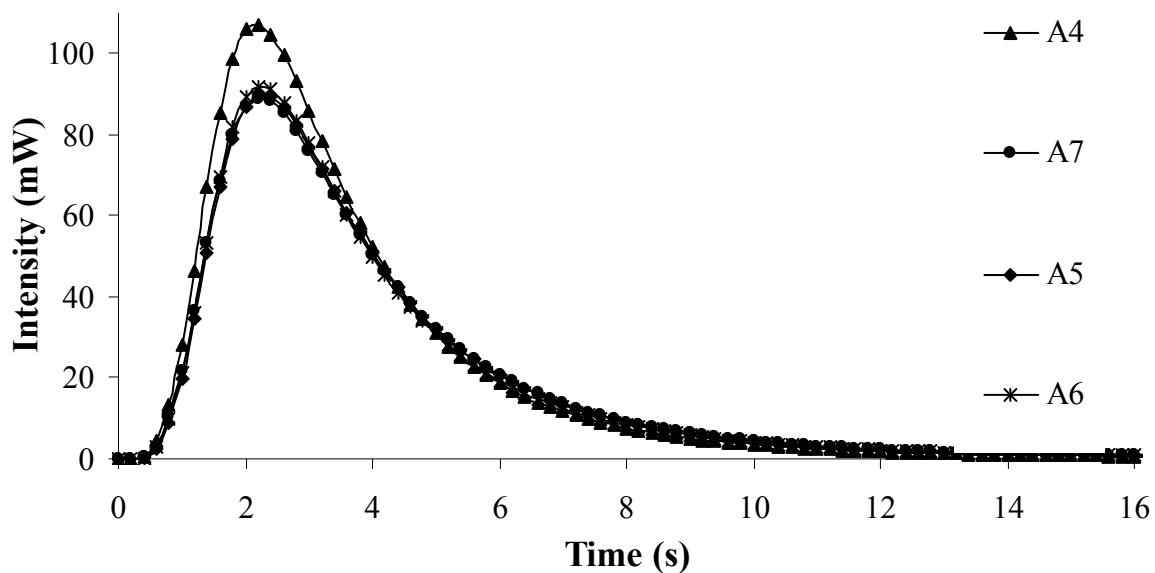


Figure 2.6 : Exotherms obtained from alumina-acrylate nanocomposites with the silane and zirconate coupling agent with *in situ* and *ex situ* methods

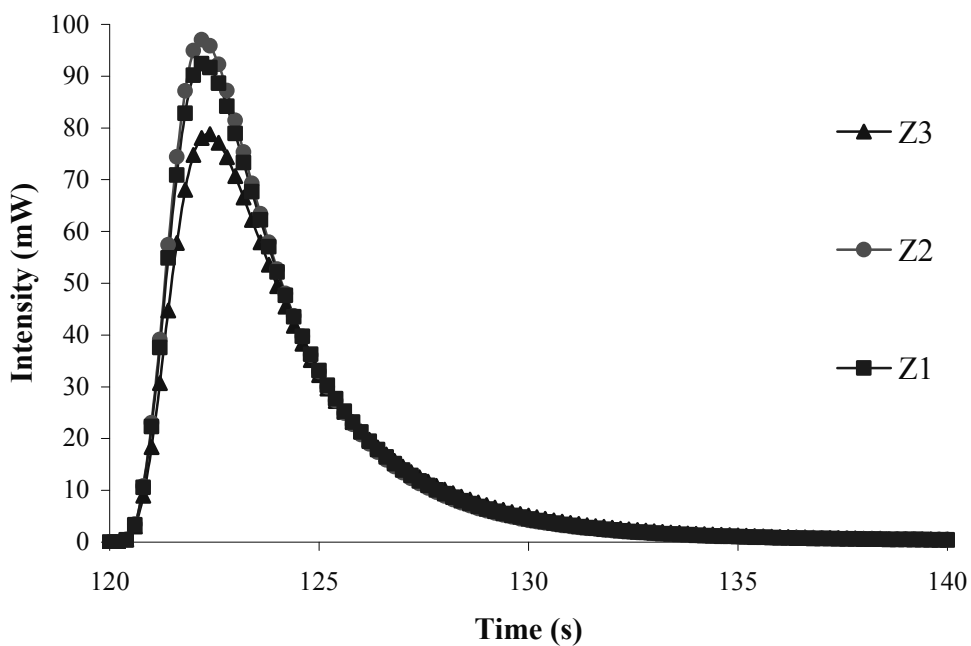


Figure 2.7 : Exotherms obtained from zirconia-acrylate nanocomposites

Table 2.5 presents the reaction orders and the rate constant of the autocatalytic model for the different nanocomposite formulations. Main differences between formulations came

from the rate constant. Neat formulation present a rate constant of 0.92 s^{-1} . Addition of 4%w/w of micrometric alumina (A1) did not change the rate constant of the radiation curing. Nanobyk addition, though, change drastically the curing rate of the coatings. In fact, reaction is highly slowed down by the addition of 4%w/w of these nanoparticles which were already dispersed. Formulations prepared from nanoparticles powder showed a completely different behavior. In fact, no decrease in the reaction rate was observed. A slight increase was actually observed for all the samples. The higher rate constant value is for A4 sample, where silane coupling agent was added by *in situ* technique. This sample also shows the higher conversion percentage and heat of reaction. Sample prepared with silane coupling agent by *ex situ* technique shows a reaction rate slightly inferior than A4 sample. The same situation was observed for the heat of reaction and conversion percentage. Zirconate coupling agent addition shows basically the same behavior than silane. In fact, *in situ* preparation technique gives higher reaction rate and conversion than *ex situ* preparation.

According to results obtained for aluminum oxide formulations, *in situ* preparation method only was used for formulations prepared with zirconium oxide only. In this case, silane still shows a conversion and reaction rate higher than zirconate coupling agent. If we compare the zirconium oxide formulation with silane with any others formulations prepared with aluminium oxide, except the one with 2- Al_2O_3 , the rate constant is very low. An hypothesis for the explication of this result is the increase of light scattering caused by the high refractive index of zirconia, around 2.14. This one is really high compared to those of alumina and acrylate resin. In order to keep transparency of the acrylate coatings, particles added have to present a refractive index close to the one of the acrylate resin. The different acrylate components of the formulation used in this study present refractive index from 1.456 to 1.534. These values are smaller than the refractive index of zirconia. On the other hand, alumina presents a refractive index near that of the acrylate products. In fact, the alumina refractive index is between 1.7 to 1.8, depending of the particle size of alumina. Thus, refractive indexes values can explain the lower curing of the radiation curable coatings studied here.

Table 2.5 : Kinetic parameters (k, m, n) of the autocatalytic model for each nanocomposite formulations

Formulations	m	n	k(s ⁻¹)
neat			
formulation	0.53	1.46	0.92
A1	0.53	1.42	0.92
A2	0.48	1.5	0.74
A3	0.52	1.47	0.94
A4	0.57	1.47	0.99
A5	0.53	1.44	0.96
A6	0.52	1.52	0.97
A7	0.53	1.44	0.94
Z1	0.47	1.55	0.73
Z2	0.52	1.48	0.80
Z3	0.51	1.50	0.85

However, refractive index hypothesis cannot explain the rate constant reduction observed for formulation prepared from Nanobyk dispersion. Silane and zirconate coupling agents give very different results. For zirconia and alumina nanocomposites, silane improves the heat of reaction. Silanes are the most studied and used coupling agents in the paint and coatings industry. They have been used in the past majoritarily with silica particles, even if some studies reported enhancement of mechanical properties when silanes are added to alumina and zirconia composites. Silica shows a higher density of hydroxyl groups than alumina and zirconia and good improvement have been observed in this study. Zirconate molecules are highly different from silane. According to literature, zirconate could react in different ways with fillers. Neoalkoxy type zirconate, like the one used in this study, has been reported to react with surface protons at the inorganic interface of the particles resulting in the formation of matrix compatible/reactive monomolecular layers on the inorganic surface. Although results obtain in this study did not show curing improvement with zirconates addition.

2.7 Conclusion

Coatings formulations were prepared with 4%w/w alumina and zirconia nanoparticles. Two coupling agents were added in these formulations, silane and zirconate. They were added by *in situ* and *ex situ* technique. Zetasizer experiments show that commercial dispersion of alumina nanoparticles present a very narrow particle size distribution compared to dispersions performed in our laboratory. From the exotherms obtained for each formulation, heat of reaction and induction times were determined. They follow the same trend, a higher conversion associated with a shorter induction time. Photo-DSC shows that acrylate coatings of this study follow the autocatalytic model. The kinetic parameters (k , m , n) of the autocatalytic model allow the comparison of the rate consumption of the acrylate bond for the different formulations. *In situ* preparation clearly shows better results in terms of rate of reaction and conversion than results obtained with *ex situ* preparation. The formulation which has presented the higher level of curing and the higher rate of reaction is the formulation A4, prepared with alumina nanoparticles with silane *in situ* preparation. Silane addition gives better results than zirconate addition. For both alumina and zirconia nanocomposites, conversion of acrylate resin is faster and more important with silane. Addition of zirconia decreased the quality of the curing. The conversion and the rate are both decreased by this filler. Silane improves slightly the curing quality but the heat of reaction and the rate constant remain lower than for neat formulation and the major part of the formulation prepared from alumina.

3 CHAPITRE 3: Nanoclay Dispersion Effects on UV Coatings Curing

3.1 Résumé

Les nanocomposites à base d'argile ont d'ores et déjà démontré leur grand potentiel. Dans cette étude, des revêtements nanocomposites à base d'argile, pour le bois, ont été préparés selon quatre méthodes différentes. Le mélangeur à haute vitesse, le moulin à billes, le moulin à balles de même que le moulin à trois rouleaux ont été utilisés afin de disperser l'argile dans une formulation acrylate typiquement utilisée pour les couvre-planchers en bois. La viscosité de ces différentes formulations a tout d'abord été déterminée. Afin de bien caractériser la dispersion de l'argile, la diffusion des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique à transmission (TEM) ont été employées. La photo-calorimétrie et la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR) ont été utilisées afin d'investiguer les effets du pourcentage d'argile et la qualité de la dispersion de l'argile sur la cuisson des formulations acrylates. Ces études ont permis de démontrer que la cuisson des revêtements est reliée à la qualité de la dispersion de l'argile. La présence d'agrégats de grosse taille mène à une conversion des groupements fonctionnels acrylates moins importante, même à un faible taux de charge. Cependant ces études ont également démontrée que la présence d'une faible quantité d'argile, bien dispersée, peut aider la cuisson des revêtements.

3.2 Abstract

Clay based nanocomposites have already shown their great potential. In this study, clay-acrylate nanocomposite formulations, for wood finishes, were prepared in 4 different ways. High-speed mixing, ball milling, bead milling and three roll milling were used to disperse clay into the neat acrylate formulation. The viscosity of the formulations was determined. Small Angle X-ray Scattering and Transmission Electron Microscopy experiments were performed on these samples in order to study the quality of the

dispersion. Then, photo-calorimetry and real time infrared spectroscopy were used in order to investigate the effects of clay loading and clay dispersion on the ultraviolet curing. These studies have shown that UV curing is related to the quality of clay dispersion. Presence of large clay aggregates decreases the conversion of the acrylate functional groups, even at a small clay loading. However, a small amount of clay, well dispersed, can help UV curing.

3.3 Introduction

UV radiation curing is a technique widely used to prepare transparent coatings with good properties. The widespread interest for UV systems can be explained by several reasons such as their rapid polymerization, which can be controlled by light intensity, and their very low energy consumption. Moreover, UV curing technology allows low temperature operation, application versatility and good viscosity control. This technology is also very attractive from the environmental point of view since no organic solvents are required. The greatest advantage of UV coatings comes from the general properties improvement. Polymers cured by UV light usually exhibit superior mechanical, chemical and heat resistance because of their higher crosslinking density. All these advantages make UV curing an excellent choice for the wood product industries, especially for wood flooring where coatings have to remain in good conditions over their lifetime to meet warranties (up to 35 years). Despite the superiority of UV coatings over other coatings systems, reinforcing agents must be used to increase the properties of neat polymers. Most of the time, fillers like alumina and silica are mixed with polymers at the micron scale. Recently, polymer nanocomposites appeared to be the most promising hybrid-organic materials. Even if usual fillers, like alumina and silica, were added successfully at the nanometric scale (Bauer *and al.*, 2002, 2003, 2004, 2005), laminate plate-like particles like mica and clay have shown the most promising results. Their aspect ratio, higher than those of spherical particles, can explain the widespread interest for the clay-based nanocomposites. Clay addition may result in great properties improvement (Leszczynska *and al.*, 2007; Utracki *and al.*, 2004; Yu *and al.*, 2004; Liu *and al.*, 2004) including thermal stability and chemical resistance. Rheological, mechanical and physical properties were also enhanced by low clay loading (1-5%wt). Clay-based nanocomposites have been mostly prepared from

thermoplastic polymers (Seyhan *and al.*, 2007; Ray *and al.*, 2006) like polyolefins (Picard *and al.*, 2007; Fedullo *and al.*, 2007), polyurethanes (Chen-Yang *and al.*, 2007), polyimides (Agag *and al.*, 2001) and nylons (Liu *and al.*, 2003). In fact, nanocomposites preparation is easier with thermoplastic matrices but it still leads to materials with lower chemical and mechanical resistance than those prepared from thermoset matrices. For this reason, the number of clay-based nanocomposites studies with thermoset matrices increased considerably in the last few years. Good clay dispersion appeared to be the key issue to the achievement of good properties. Over the last decade, clay exfoliation was the main concern in clay-based nanocomposites. The most widely used phyllosilicate in organic-inorganic hybrid materials is montmorillonite, a 2:1 phyllosilicate (Saint-Diaz *and al.*, 2000). Clay is composed of platelets stacked together. One montmorillonite platelet is made from two Si tetrahedral sheets separated by one Al octahedral sheet. Isomorphic substitution of Al^{3+} by Mg^{2+} generates permanent negative charge within the layers. Thus, to counterbalance the negative charge, inorganic cations like Ca^{2+} and Na^+ are located between the layers. To achieve great properties improvement, many studies have shown that clay layers have to be separated. However, clay platelets exfoliation is difficult to achieve due to strong ionic bonding between the negatively charged clay layers and the intergallery inorganic cations. Substitution of Ca^{2+} and Na^+ ions by organic cations leads to a more organophilic filler than the original hydrophilic clay and facilitates the separation of the clay layers. Alkylammonium salts have been used to treat unmodified clay. This process allows resin penetration between the clay layers, thus clay exfoliation can be achieved. However, even if cations exchange facilitates exfoliation, clay still has to be added in polymer matrix by mechanical way. Decker *and al.* (2005) have used seven hours ultrasound treatment to disperse montmorillonite in their acrylate and epoxy functionalized resin. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) have shown that ultrasound treatment leads to exfoliated structures when modified clay is used and to intercalated structures for unmodified clay. Similar treatments were performed by Uhl *and al.* (2006). In this case, clay-oligomer/monomer mixtures were sonicated for eight hours and intercalated morphology was observed, no matter a modified or unmodified clay was added.

Many studies have demonstrated that sonication can affect polymer chains (Lost *and al.*, 1989). In fact, ultrasound treatments often lead to a substantial degradation or scission of the polymer matrices. In addition, sonication treatments performed in many clay-based nanocomposites studies are too time-consuming for some industries like wood flooring where production times have to be as short as possible. Shorter mechanical treatments can be more suitable for this kind of industries. Three-roll milling, bead milling and ball milling treatments are among those. These treatments are shorter than those performed with ultrasound and they are also more appropriate for large volumes. Yasmin and al (2003) have demonstrated that the use of three-roll mill results to a good clay dispersion in a short period of time. These results can be explained by the intensive shear forces which are applied on compounds when three-roll mill equipment is used properly. Moreover, Gojny *et al.* (2007) have demonstrated that this technique is more effective to disperse carbon nanotubes in an epoxy resin than sonication.

Bead milling and ball milling are two others processes used in industrial processing for grinding or dispersing agglomerates of particles which have a primary particle size in the submicrometer range. They are usually employed for low viscosity formulations.

In this paper, we have studied the effect of three-roll milling, bead milling, ball milling and high-speed mixing treatments on clay dispersion in an acrylate formulation used for wood flooring varnishing. The general objective is to determine which treatment is more effective for montmorillonite dispersion. The study of the effect of clay dispersion on UV curing was also carried out.

3.4 Experimental Part

3.4.1 Materials

Basic formulation was prepared from two acrylate monomers and oligomers. The acrylate monomers which were used are 1,6 hexanediol diacrylate (HDODA, SR 238, 9 cps) and tripropylene glycol diacrylate (TRPGDA, SR 306, 15 cps), two bifunctional monomers. HDODA is a low viscosity and fast curing monomer. TRPGDA has a low volatility and

viscosity. The oligomers chosen are an aliphatic polyester-based urethane hexaacrylate oligomer (CN 968, 18000 cps) and a difunctional bisphenol A based epoxy acrylate blended with TRPGDA (CN 104A80, 36000 cps). CN 968, an hexafunctional oligomer which shows good abrasion and heat resistance, is also a fast cure response monomer. CN 104A80, a high reactivity bifunctional acrylate, is the lowest color bisphenol A based epoxy acrylate. Moreover, it provides a good balance of water properties and high reactivity. All acrylate products were provided from Sartomer. The free-radical photoinitiator chosen is 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (Darocur 1173) from Ciba Specialty Chemicals. This one decomposes in a benzoyl radical and an isopropanol radical, both able to initiate and propagate quickly the free radical polymerization. Darocur 1173 is a liquid photoinitiator with good solvency properties so it is easy to incorporate in acrylate formulation and is recommended for minimal yellowing. This photoinitiator presents UV absorption peaks in methanol at 245, 280 and 331 nm. The montmorillonite used is Cloisite 30B from Southern Clay products. This is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt. The organic modifier used is presented at Figure 3.1.

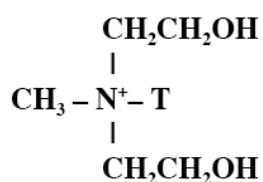


Figure 3.1 : The organic modifier of Cloisite 30B is methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl quaternary ammonium salt where T is tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14), a fatty acid moiety

The distance between clay platelets, as reported in the literature (Anonymus 8, 2009) is 18.5 Å and the cation exchange capacity is 90 mequiv/100 g of montmorillonite. A coupling agent was used in order to help the separation of clay platelets. The selected coupling agent is a methacrylfunctional silane that can be used as adhesion promoter, surface modifier, co-monomer for polymer synthesis and crosslinker (a trimethoxysilylpropylmethacrylate, Dynasylan MEMO, from Degussa). The alkoxy group

undergoes hydrolysis, then reactive silanol groups produced can bond to a variety of inorganic substrates with hydroxyl groups. Formulations were prepared with 1, 3 and 10%wt of Cloisite 30B. Basic acrylate formulation was prepared from acrylate monomers and oligomers, defoaming agent and photoinitiator. The two acrylate oligomers were first mixed together, then defoaming agent was added. Mixing was performed for five minutes. Then, monomers were added and mixed again for five minutes. The ratio monomer/oligomer used is 0.4. Silane coupling agent was added before the clay at 1%wt of clay. Clay was added before or after the addition of the monomers according to the dispersing equipment used. Formulations were prepared with 1, 3 and 10%wt of clay. Photoinitiator was added at 4%wt of the acrylate reactives (monomers and oligomers). Photoinitiator was always added at the end of the mixing process to prevent as much as possible the evaporation of this reactant.

3.4.2 Processing

Clay was dispersed in acrylate formulation by four different methods; high-speed mixing, ball milling, bead milling and three-roll milling.

3.4.2.1 High-speed Mixing

High-speed mixing was performed on clay-acrylate formulations for 15 minutes at approximately 1,000 rpm. The high-speed mixer used is from Gast MFG Corp.; the model was 4AM FRV 13C. The shear created by this kind of equipment is low, and a good dispersion is generally difficult to obtain even at micrometric scale.

3.4.2.2 Ball Milling

In this case, the high-speed mixer presented previously was used with the addition of small glass beads. The mixer was put in rotation in the formulation/glass beads media. Long treatment times are usually required in order to achieve a good dispersion. For each formulation, ball mill processing was performed for two hours. Once the mixing was completed, formulation was filtered in order to remove glass beads and photoinitiator was added.

3.4.2.3 Bead Milling

Bead mill equipment usually allows a good dispersion. A spinning rotor inside the bead mill chamber activates the beads. Particles aggregates are broken by the high liquid and shear gradients and collision with the beads. In this study, a self-contained horizontal bead mill was used to disperse clay. The apparatus used is a Laboratory MINI mills model 250-VSE-EXP from Eiger. Zirconium beads of 0.8-1.0 mm were used. Bead mill processing was performed at 2,000 rpm for five minutes followed by five minutes at 3,500 rpm and a last 5 minutes at 5,000 rpm.

3.4.2.4 Three-roll Milling

Three-roll milling is mainly used for materials of high viscosity. The pressure between the rolls is important and it leads to a strong shear. The ideal processing viscosity for this equipment is higher than 10 000 cP. The viscosity of the neat formulation used in this study is about 400 cP, so clay was first dispersed in the oligomer mix only. A fully hydraulic three-roll mill from Bühler, model SDY 200, was used to disperse clay. For the formulations with 1 and 3%wt of clay, 2 passes were performed and for the formulation with 10%wt, 3 passes were performed. For the first pass, the pressure between rolls was fixed at 40N/mm and for the second and third passes, the pressure was elevated at 48 N/mm. All passes were performed at 34 °C. After three-roll milling, monomers and photoinitiator were added.

3.4.3 Characterization

3.4.3.1 Dynamic Viscosity

The viscosity of the neat acrylate formulation and the different acrylate/clay formulations were determined using a Viscolab 4000 from Cambridge Applied Systems. Three measurements were performed on each formulation and the average is presented here.

3.4.3.2 Real Time Infrared Spectroscopy (RTIR)

The sample was placed in the compartment of a Perkin-Elmer 781 infrared spectrophotometer where it was exposed for 1,000 seconds to the UV radiation of a medium pressure mercury lamp (HOYA-SCHOTT-UV-200) via a fiber optic light pipe. The light intensity used for these experiments was 18.7 mW/cm². The polymerization was followed *in situ* using RTIR spectroscopy. The degree of conversion of the UV-exposed sample was evaluated by infrared spectroscopy through the decrease of the IR band at 812 cm⁻¹ or 1,625 cm⁻¹ of the acrylate double bond. Percentage conversion was calculated using equation 3.1 where A₀ is the absorbance before irradiation and A_t is the absorbance at time t.

$$\% \text{ Conversion} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 \quad \text{Equation 3.1}$$

Polymerization rates were determined from the initial linear portion of the conversion curve (% conversion versus time plot).

$$R_p = [(A_{1625})_{t1} - (A_{1625})_{t2}] / (t_2 - t_1) \quad \text{Equation 3.2}$$

3.4.3.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Transmission electron microscopy (TEM) was used for visual observation of the level of exfoliation of the silicate platelets. One hundred fifty microns films were prepared for each formulation. They were cured with a UV equipment from Waymar Manufacturing Co., Model EC 801 Serial 8101. These ones were cutted using a Reichert-Jung ultramicrotome, model Ultracut E (Vienna, Austria). Films of 80 nanometers were obtained and they were dyed with uranyl acetate and lead citrate. Images were recorded at an acceleration voltage of 80 kV.

3.4.3.4 Photo-calorimetry (Photo-DSC)

A photo-differential scanning calorimeter was used to collect the photopolymerization exotherms. From these exotherms, peak maximum height and area under the curve were determined. The photo-DSC was constructed from a Perkin-Elmer DSC 7 by modifying the DSC head with quartz windows. A 450 W medium pressure mercury lamp from Ace Glass served as the light source and was shielded from the DSC head by an electric shutter. 2.0 ± 0.1 mg of sample was placed inside an aluminum pan previously washed with acetone for 24 hours. The light intensity used in this study is 10 mW/cm^2 .

3.4.3.5 Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

Small Angle X-ray Scattering was used to study the distance between clay platelets of the different nanocomposites. Experiments were performed using a X-ray diffractometer (Siemens/Bruker). The source used is a graphite monochromatized copper radiation ($K\alpha = 1.5458 \text{ \AA}$). The instrument consists of a Kristalloflex 760 generator, a 3-circle goniometer, a hi-star area detector and is equipped with GADDS software. The operation power is 40 K and 40 mA. The uncured samples were inserted in thin walled (0.01 mm) glass capillary tubes (1.0 mm diameter) and diffractograms of all samples were recorded.

3.5 Results and Discussion

3.5.1 Evaluation of the Clay Dispersion

In order to evaluate the clay dispersion, small angle X-ray diffraction (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) were employed. Viscosity and stability measurements were performed to complete the information on the dispersions.

3.5.1.1 Viscosity Measurements

Viscosity was determined for each formulation and the data obtained are presented in Table 3.1. For each treatment, viscosity increases with clay loading. Although viscosity increase

differs from one treatment to another. Many studies reported that exfoliation or even intercalation of clay leads to a strong viscosity increase. In fact, the viscosity change was reported to be highly related to the degree of exfoliation achieved. Gopakumar *and al.* (2002) have demonstrated that exfoliation of their clay/polypropylene composites leads to a more important increase of complex viscosity compared to composites who remain unexfoliated.

Table 3.1: Viscosity data for formulations prepared at 1, 3 and 10%wt of clay with the three-roll mill (3-rm), the ball mill (ba-m), the bead mill (be-m) and the high-speed mixer (hsm)

Treatments	Viscosity (cP)		
	1%wt	3%wt	10%wt
Neat Polymer		432	
3-roll mill	610	902	1212
ball mill	490	542	769
bead mill	530	658	950
High-speed mixer	439	487	624

According to them, this viscosity change is an evidence of improved surface area/adhesion between the polymer matrix and the exfoliated clay. Yudin *et al.* have shown that a significant viscosity increase of their oligoimide/MMT was observed after the application of the strong shear flow fields which led to a partial exfoliation of the MMT. According to these studies, hypothesis was made that formulations prepared with lower shear equipment, high-speed mixer and ball mill, must show lower viscosity than formulations prepared with high shear equipment like three-roll mill and bead mill. Indeed, the lowest viscosities were found for formulations prepared by high-speed mixing. Formulations with 1%w of clay exhibit a smaller viscosity increase than formulation with 3%w and 10%w. This result was expected since the neat formulation presents a relatively low viscosity. The addition of rigid nanoparticles into this system inherently raised the viscosity as in any suspension of particles in fluid matrix. Viscosities obtained for ball milled formulations are slightly higher than those found for formulations prepared with the high-speed mixer. The addition of balls to the high-speed mixer increased the shear, and this should allow a more important

breaking-up of the aggregates. Viscosities obtained for formulations prepared with bead mill and three-roll mill are significantly higher. When only 1%w of clay is added, important increase can be observed. In comparison to the formulation without clay, the viscosity of the formulation prepared by bead milling is doubled when 10%wt of clay is added and, for 3-roll mill processing, the viscosity is tripled. Viscosity seems to increase with the force of the processing equipment. These results suggest that clay is dispersed at a greater extent with bead mill and three-roll mill processes. Transmission electron microscopy and small angle X-ray diffraction presented hereafter were used to confirm these results.

3.5.1.2 Small Angle X-ray Diffraction

Small angle X-ray experiments were performed to determine the quality of the clay dispersion into the different formulations. With X-ray experiments, it is possible to determine the mean distance between the clay platelets. Figure 3.2 presents the diffractograms for the formulations prepared with 1%wt of clay and the one of the Cloisite 30B. The peak of the Cloisite 30B is at 4.6° which means, according to the Bragg's law, that the distance between the clay platelets is 1.85 nm. In Figure 3.2(a), no peak can be observed at 4.6 for all the formulations prepared with 1%wt of clay. The disappearance of the d_{001} peak means that polymer chains have penetrated between the clay platelets and the exfoliation is achieved. However, at a low clay loading, it is possible that the peak of the Cloisite 30B is simply too small. In order to confirm or infirm if exfoliation was really achieved for all the formulations prepared at 1%wt, transmission electron microscopy was performed and the results will be presented in the next section. Figure 3.2(b) presents the diffractograms obtained for the 3%wt formulations. The results are quite similar for all the formulations. The presence of the peak at 4.6° reveals that part of the clay or all the clay platelets remain unexfoliated and unintercalated. As no other peak can be observed, it is difficult to know only on the basis of these experiments if all the clay platelets remain unexfoliated or only a fraction of the clay. No important difference is observed between the formulations prepared with the different dispersing equipment at 3%wt. Still, the diffractograms obtained for the formulations prepared with 10%wt of clay are very

different from one to another. For the formulations prepared with the high-speed mixer, we can observe a peak at 4.6 slightly higher, i.e. more intense, than the same peak for the other formulations (three-roll mill, bead mill and ball mill).

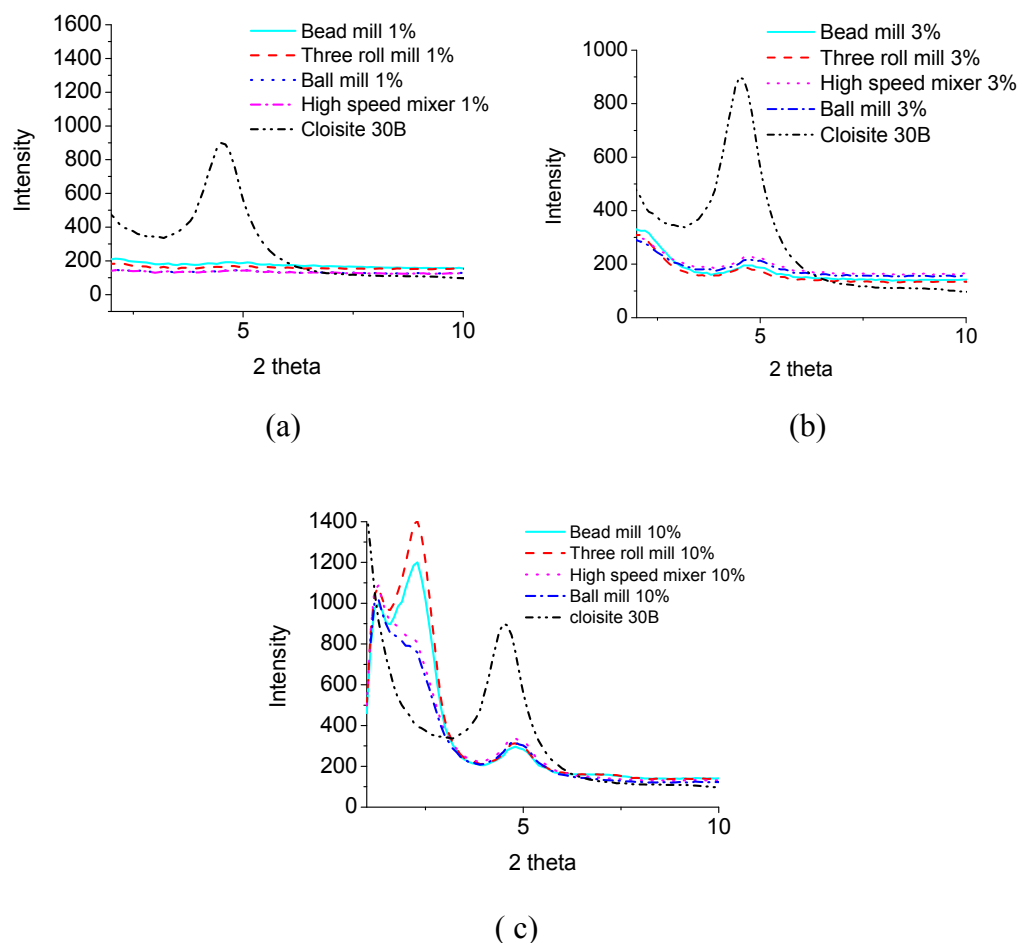


Figure 3.2 : Comparison of the diffractograms obtained for the formulations prepared with 1 (a), 3 (b) and 10%wt (c) of clay by three-roll milling, ball milling, bead milling and high-speed mixing with the diffractogram of the Cloisite 30B.

The height difference between the four formulations for the peak at 5° is very small. The formulations prepared with the three-roll mill and the bead mill present a peak at 2.3° . This peak cannot be observed for the formulations prepared with the two lowest shear equipments. This peak reveals that part of the clay is intercalated by the polymer chains or monomers. This intercalation leads to a space between the platelets which is more

important than the space between the clay platelets of the Cloisite 30B powder. The distance between two clay platelets goes from 1.85 nm to 3.83 nm. Finally, for all the formulations prepared with 10%wt (Figure 3.2(c)), a peak can be observed at 1.3° . This means that for all the formulations, intercalation of part of the clay was achieved. This intercalation leads to a distance of 6.78 nm between the clay platelets. In brief, the diffractograms of the 10%wt formulations revealed that a part of the clay is intercalated and another part remains unchanged for all the formulations. It is impossible to say at this point if a portion of the clay for the formulations prepared at 10%wt is exfoliated. Transmission electron microscopy was used to support and clarify the X-ray experiments and to image the composites prepared in this study.

3.5.1.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Transmission electron microscopy was employed to evaluate the dispersion of clay into the different formulations and to probe the structure of the clay-acrylate nanocomposites. Pictures taken by TEM revealed that for all formulations, even at low clay loading with an high shear dispersion equipment, aggregates can be observed. This means that for formulations prepared with 1%wt of clay, even if we can observe the disappearance of the peak on the diffractograms, a portion of the clay remains unexfoliated. In some cases, few platelets remain stacked together, but for low shear treatments, important micrometer-size particles were mainly observed. Figure 3.3 shows the formulations with 1%wt of clay prepared respectively with three-roll mill, bead mill, ball mill and the high-speed mixer equipment. Formulations prepared with more energetic equipment, like three-roll mill and bead mill, present aggregates of less important size. For the formulation prepared at 1%wt of clay by three-roll milling, almost no aggregates were observed, although at high magnification, even if the dispersion performed by three-roll milling is very good, very small stacks can be observed. Bead milling dispersion is also good, although bigger aggregates can be found. Figure 3.4 presents an image of the formulation prepared with 1%wt of clay by bead milling. It is possible to see that aggregates are present and also single platelets. On the other hand, the dispersion obtained by ball milling and high-speed mixing is really unsatisfactory compared to the one obtained by the two first dispersion equipments. A very small number or none of the clay platelets observed are single and they

are all stacked together in micrometric-size particles of MMT. Moreover, high-speed mixing dispersion leads to clay particles of a length of more than 20 microns in some cases. These results are coherent with the viscosity values obtained previously. As observed in the literature before, the better is the dispersion, the more important is the viscosity increase. Figure 3.5 presents the morphology of the formulations prepared with 10%wt of clay. One more time, it is possible to see that the best dispersion can be achieved by the use of the three-roll mill and bead mill. For the ball milling and the high-speed mixing dispersion, large aggregates were observed. In this case, this morphology is the one of a microcomposite. Single platelets were not observed and important micrometric aggregates were observed only. The pictures taken for the formulations with 3%wt show the same results, high shear equipment (three-roll mill and bead mill) lead to a good dispersion. At 3%wt, we can still observe single platelets, but the presence of aggregates is important.

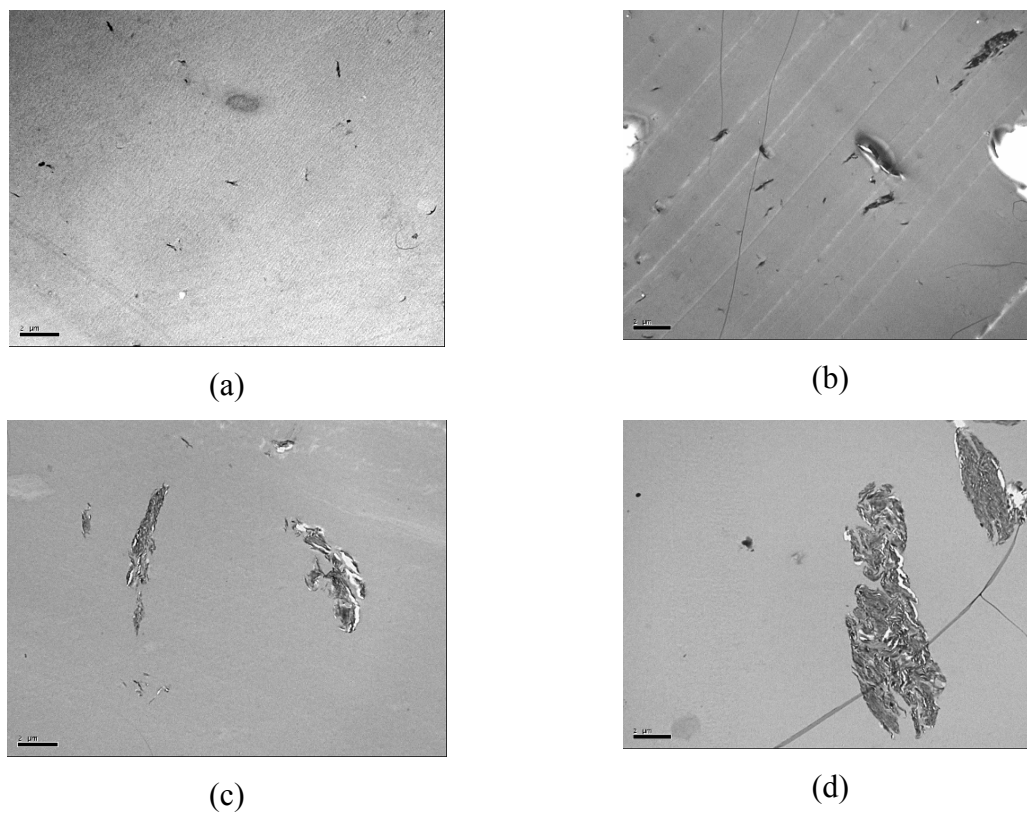


Figure 3.3 : Transmission electron microscopy images for the formulation prepared with 1%wt of clay by (a) three-roll milling (b) bead milling (c) ball milling and (d) high-speed mixing

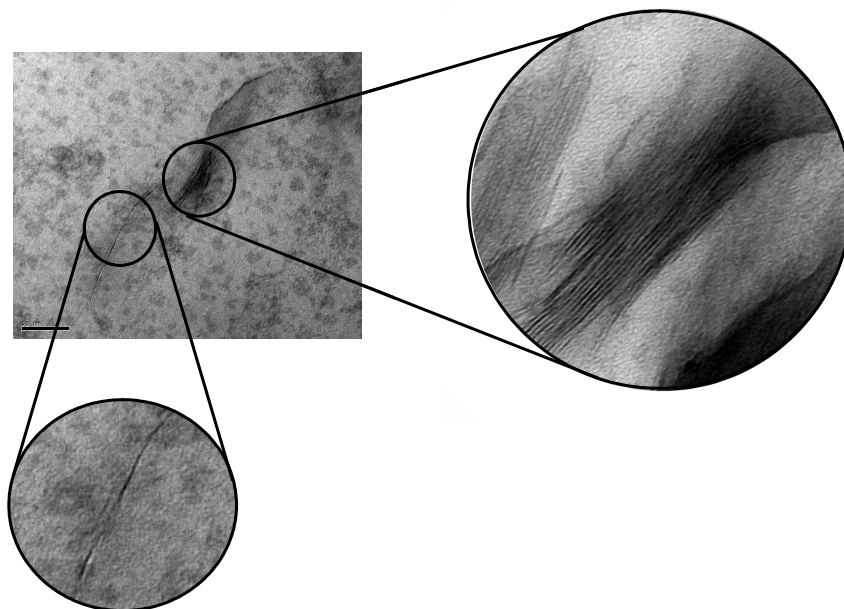


Figure 3.4 : Presence of clay aggregates and single clay platelets in the formulation prepared at 1%wt of clay by bead milling (bar = 50 nm)

Clay dispersion studies have shown that the morphology of the different formulations depends of the clay loading and also of the dispersion equipment used. We found that three-roll milling leads to the best dispersion, followed by bead milling. Ball milling and high-speed mixing were not found to be suitable to disperse the clay in the acrylate resin. Even at 1%wt of clay, important micrometric aggregates were observed. Viscosity increase is directly related to the level of exfoliation and intercalation of the clay. The smaller are the aggregates, the more important is the viscosity increase. However, we found that even if three-roll milling treatment leads to an higher dispersion extent than bead milling treatment, the stability of the formulations prepared with the three-roll mill is less than for those prepared with the bead mill. As explained earlier, the destruction of the organic functional groups at the surface of the nanoclay platelets can decrease the hydrophobicity of the clay, thus decrease the compatibility with the acrylate resin. This could explain the decrease of stability of the clay suspension.

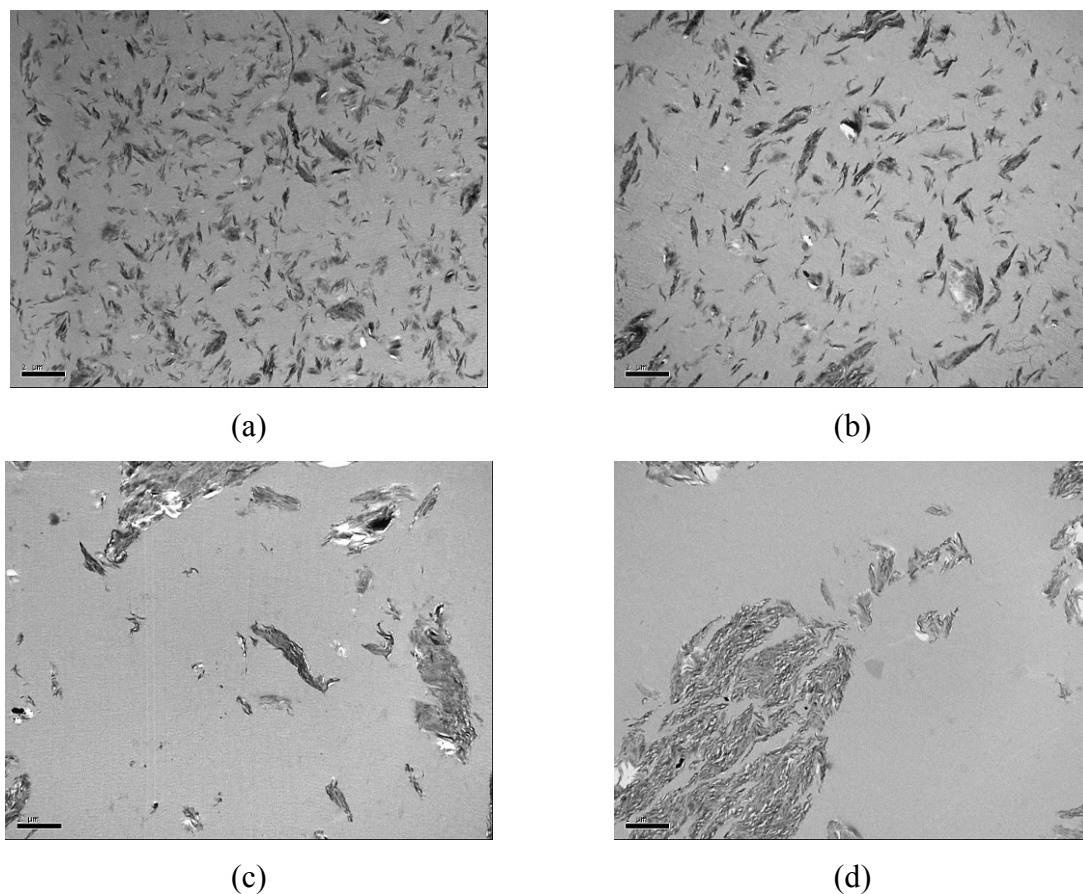


Figure 3.5 : Transmission electron microscopy images of the formulation prepared with 10%wt of clay by (a) three-roll milling (b) bead milling (c) ball milling and (d) high-speed mixing.

3.5.2 Effects of Clay Dispersion and Clay Loading on UV Curing

Real time infrared spectroscopy (RTIR) and photo-DSC were both used to study the effect of clay dispersion and clay loading on UV curing process. Those techniques follow the conversion of the liquid formulation to a highly cross-linking system.

3.5.2.1 Real Time Infrared Spectroscopy (RT-FTIR)

The percentage conversion of the coating formulation was determined by following the change in IR absorbance of the C=C stretching band of the acrylate bond (1625 cm^{-1}) and the =C-H out of plane band at 812 cm^{-1} . Figure 3.6 shows the absorbance decrease of the 812 cm^{-1} band upon UV light exposure for the formulation without nanoparticles. For each formulation, from the intensity of the acrylate band on the IR spectras recorded before and until 1000 s of UV irradiation, the percentage conversions were calculated every second and percentage conversion versus time plots were traced. The rate of reaction determined by the initial slope of the percentage conversion versus time plots, the percentage conversion after 10 seconds and the final percentage conversion are presented in the Table 3.2 for all the formulations prepared in this study. Figure 3.7 shows the curves obtained for the three formulations prepared by bead milling. Similar results were obtained for each dispersing equipment. From these curves, we can see that after a fast start, the cross-linking of the acrylate slows down. This deceleration can be attributed to the mobility restrictions. The viscosity increase of the system after the beginning of the polymerization leads to a slower reaction rate. The oxygen inhibition is also another factor which is well known to slow down reactions. From the comparison of the three formulations prepared with the bead mill, we found that the formulation prepared with 1%wt of clay leads to a faster curing than the formulations prepared with 3%wt and 10%wt of cloisite 30B. Moreover, the final percentage conversion obtained is more important for a low clay loading. Some research groups found that the addition of clay can enhance the polymerization rate to a certain extent, and some others found that it can decrease significantly the rate of polymerization (Yuelin *and al.*, 2005; Keller *and al.*, 2004). In this study, we found that the effect of the clay on the polymerization rate and percentage conversion is related to the clay loading and also to the quality of the dispersion.

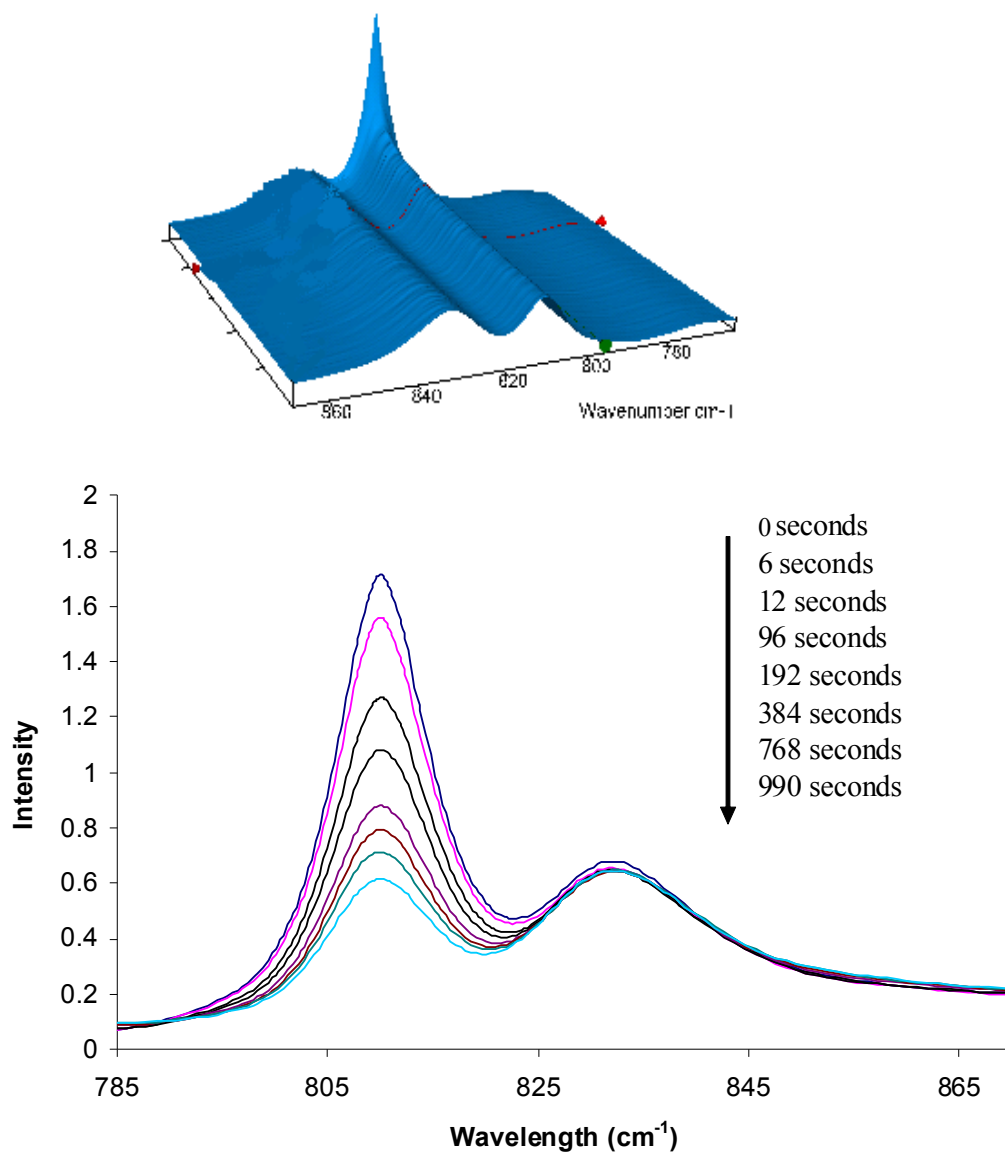


Figure 3.6 : Acrylate band decrease by real time infrared spectroscopy (RTIR) for the neat acrylate formulation for a period of 1,000 seconds.

Table 3.2 : Polymerization rate (R_p), percentage conversion after 10 seconds (% 10 s) and total conversion percentage (% total) of formulations prepared at 1, 3 and 10%wt of clay with the three-roll mill (3-rm), the ball mill (ba-m), the bead mill (be-m) and the high-speed mixer (hsm)

Formulations	R_p	% 10 s	% total
Neat Polymer	5.7	27.0	75.3
3-rm 1%wt	5.3	30.3	76.3
3-rm 3%wt	3.0	18.7	73.8
3-rm 10%wt	1.8	8.3	72.2
ba-m 1%wt	4.3	26.6	75.7
ba-m 3%wt	4.1	25.7	75.47
ba-m 10%wt	3.1	19.3	72.1
be-m 1%	6.5	38.3	85.0
be-m 3%	4.9	31.4	77.4
be-m 10%	3.7	23.5	73.0
Hsm 1%	3.5	25.4	75.1
Hsm 3%	2.6	18.3	74.8
Hsm 10%	2.5	15.0	72.9

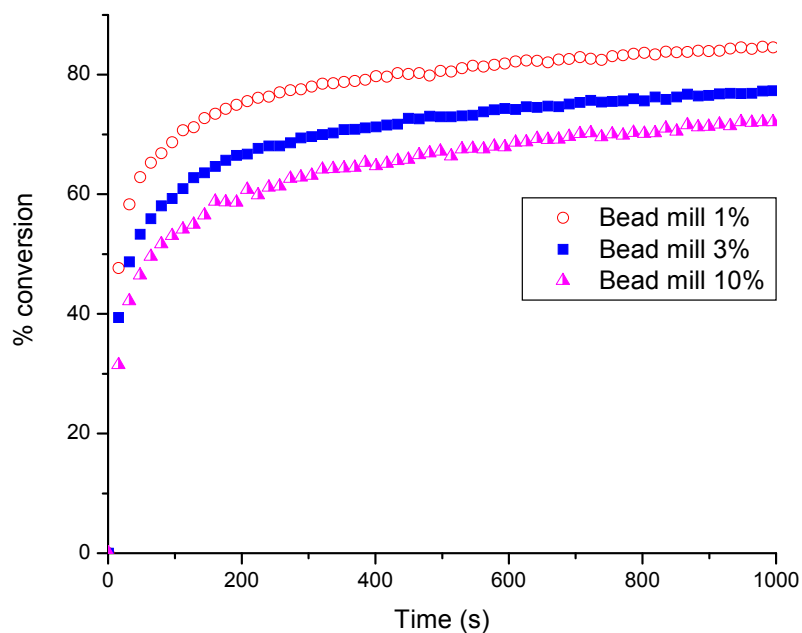


Figure 3.7 : Percentage conversion versus time plots for the formulations prepared with 1, 3 and 10%wt of clay by bead milling

Figure 3.8(a) presents the formulations prepared with 1%wt of clay with the different dispersing equipment. As we can see in this Figure and in Table 3.2, bead milling treatment gives a faster curing formulation than the formulations prepared with the other equipments. The clay dispersion obtained by bead milling is not as good as the one obtained by three-roll milling, although the curing is a lot better. An hypothesis to explain this result is the viscosity change related to the clay dispersion. The very good dispersion obtained with the three-roll mill leads to a very strong viscosity increase even at 1%wt of clay. Viscosity has been known for a long time to have a determining role on free radical polymerization kinetics. In fact, viscosity changes can lead to a decrease in mobility of the monomers and oligomers molecules and to a lower curing. Curing has to be high enough if a good scratch and wear resistance, which are necessary for wood flooring applications, want to be achieved. The two others processing equipment, the ball mill and the high-speed mixer, give similar results than for the neat formulation, which means that the penetration of UV light into these thin samples is not reduced significantly by the presence of 1%wt of clay. If we look at the polymerization rate (Table 3.2), we can see that for the 1%wt formulations, except for the one prepared by bead milling, present similar curves to neat formulation. Conversion curves related to the 3%wt formulations are presented at Figure 3.8(b). Bead milling formulation still leads to the faster and more complete curing. At 3%wt of clay, the dispersion is still good and the viscosity increase is small compared to the one obtained by three-roll milling. So, the curing can still proceed quickly and the good dispersion of the clay did not slow down the reaction. Neat formulation curing is quite slower and less efficient than for the formulation prepared at 3%wt of clay by bead mill processing, although if we compare the neat formulation conversion curves with those obtained for formulations prepared with the three-roll mill, ball mill and high-speed mixer equipment, we can see that the addition of 3%wt of clay leads to a curing speed and conversion decrease.

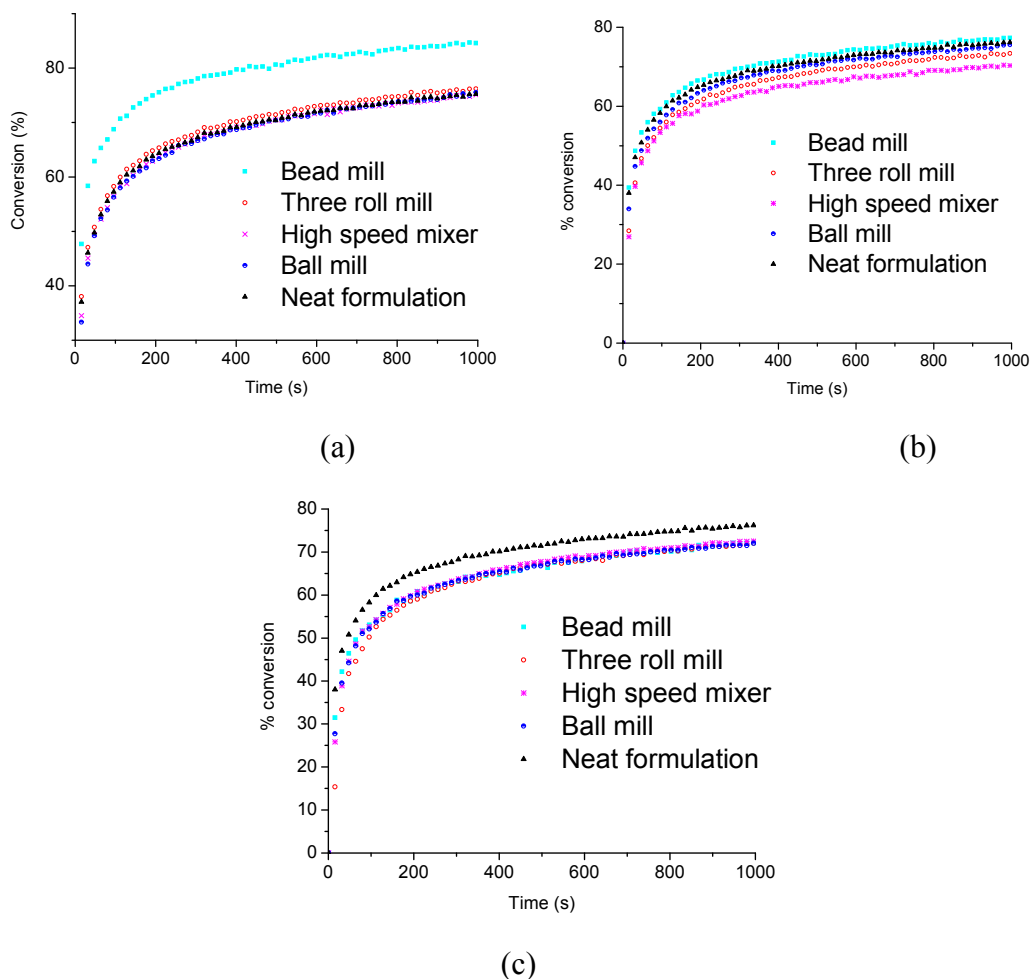


Figure 3.8 : Percentage conversion versus time plots of the formulations prepared with (a) 1, (b) 3 and (c) 10%wt of clay with the three-roll mill, the ball mill, the bead mill and the high-speed mixer

High-speed mixing equipment leads to a very poor dispersion and with the addition of 3%wt of clay, the curing begins being affected. The presence of big aggregates can reduce the penetration of the UV light. The three-roll mill formulation curing amount was found to be between the one with the ball mill and that of the high-speed mixer treatment. For the three-roll milling treatment, at 3%wt of clay content, the viscosity is more than doubled if we compare with the one of the neat formulation. Finally, 3.8(c) presents the conversion curves obtained for the 10%wt formulations. It is possible to see that all formulations are slowed down by the addition of clay. The final percentage conversion is strongly decreased.

At 10%wt of clay, the differences between the formulations is less important than for the 1%wt and 3%wt formulations. Lower cure rate and cure amount may be offset by better mechanical properties.

3.5.2.2 Photo-DSC Experiments

Photo-DSC experiments were performed on each formulation. The heat flow evolution in function of time was monitored. Even if photo-DSC is also a technique which allows the study of the UV curing, results found with photo-DSC are quite different to those obtained with RT-FTIR. Table 3.3 presents the maximum heat flow and the area under the curve for each nanocomposite. The maximum heat flow is proportional to the rate of polymerization and the area under the curve is related to the conversion extent. From this table and from the Figure 3.9 we can see that the area under the curve decreases with the clay loading. Figure 3.9 presents the exotherms for the formulations prepared by three-roll milling. As for the RT-FTIR experiments, the three other dispersing equipments lead to the same results. These results were expected since the fraction of polymerizable chemicals, the acrylate, decreases with the addition of a higher clay loading. Although this change is not proportional to the clay loading. If we look at the formulations prepared with 1%wt of clay (Figure 3.10), we found that in two cases (bead mill and three-roll mill), the area under the curve is more important than the one of the neat formulation (Table 3.3). The heat flow determined for these two formulations is also higher than the one of the neat formulation. These results mean that the addition of a small amount of well-dispersed clay can increase the curing speed and the conversion of the acrylate function. When strong aggregates of clay are present, the curing is less efficient, probably because of the absorption of UV light. As it was observed with the RT-FTIR, the viscosity increase of the formulation prepared with the three-roll mill seems to influence the curing if we compare with the bead mill formulation, although the difference between the two formulations seems to be less important here. When we add more than 1%wt of clay, the heat flow and the area under the curve drop under the values found for the neat formulation, except for the 3% bead mill formulation. For the three others formulations prepared with 3%wt of clay, the heat flow and the area under the curve are smaller than the values obtained for the neat formulation.

Table 3.3 : Maximum heat flow (H_{\max}) and the area under the curve for the formulations prepared with 1, 3 and 10%wt of clay with the three-roll mill (3-rm), the ball mill (ba-m), the bead mill (be-m) and the high-speed mixer (hsm)

Formulations	Hmax (W)	Area under curve (J)
Neat Polymer	11.1	91.7
3-rm 1%	11.6	97.8
3-rm 3%	10.7	91.4
3-rm 10%	10.3	76.8
ba-m 1%	11.0	87.0
ba-m 3%	10.8	85.3
ba-m 10%	10.3	77.0
be-m 1%	11.4	104.5
be-m 3%	11.2	89.4
be-m 10%	10.3	78.5
Hsm 1%	11.2	90.1
Hsm 3%	10.7	94.3
Hsm 10%	10.3	73.6

These results are consistent with the RT-FTIR measurements. The formulations prepared with 10%wt of clay, as it was observed by RT-FTIR, present a much slower and less important curing time than the neat formulation. In all cases, the decrease of conversion or curing is more important than 10% relative to the neat formulation. Since 10% is the clay fraction, which does not cure, this means that the presence of clay leads to a less efficient penetration of the UV light or it somehow interferes with the cure. This result was expected because the photo-DSC experiments are performed with thick samples, almost 200 μm , which is much thicker than for real-time infrared spectroscopy samples. Thinner films are generally used for UV coatings applications.

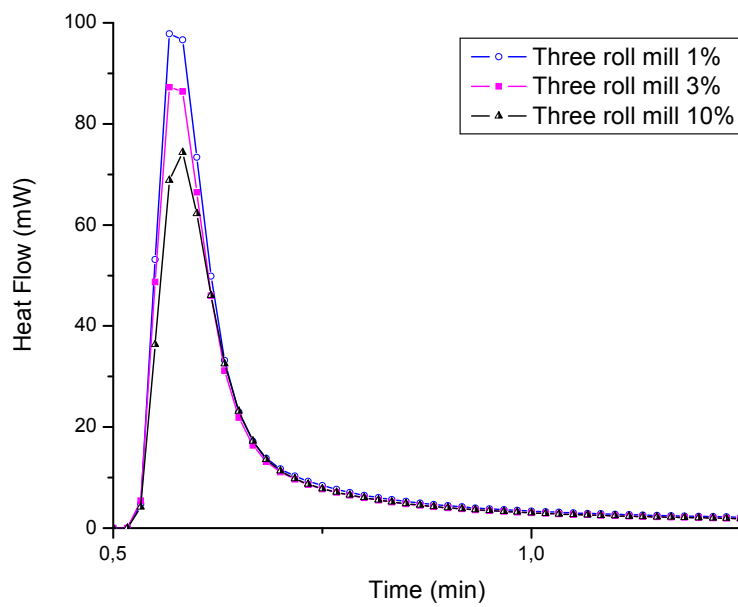


Figure 3.9 : Exotherms obtained for the formulations prepared by three-roll milling with 1, 3 and 10%wt of Cloisite 30B

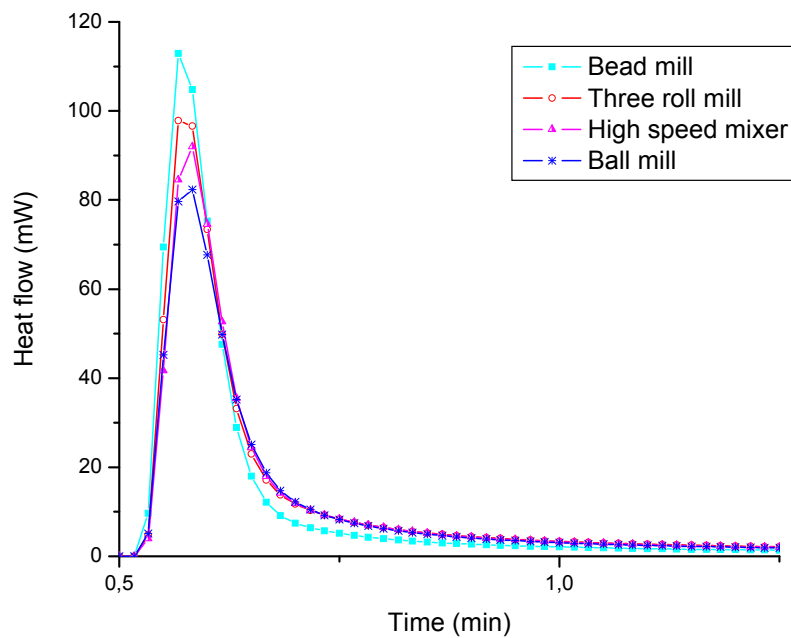


Figure 3.10 : Exotherms obtained for the formulations prepared with 1%wt of Cloisite 30B with the three-roll mill, the ball mill, the bead mill and the high-speed mixer

3.6 Conclusion

In this paper, clay-based acrylate nanocomposites were prepared for low clay loading with the use of high shear equipment. Small angle X-ray diffraction and transmission electron microscopy have shown that the addition of 1%wt and 3%wt of Cloisite 30B in the neat acrylate formulation by three-roll milling and bead milling leads to a good dispersion. In all cases, aggregates were observed, although for these formulations many single platelets are present. For the dispersions performed by the ball milling and the high-speed mixing, at any loading, strong clay aggregates are present and this is the same situation for the formulations prepared with the high shear equipment at 10%wt of clay. TEM shows clearly the dispersion efficiency of each dispersing equipment. On the other side, SAXS shows that high shear and low shear equipment both lead at a certain extent to the intercalation of the clay platelets by the polymer chains or monomers. The more important is the clay loading, the more important is the clay fraction which remains unexfoliated or intercalated. Viscosity measurements were also realized and the results showed that viscosity increase is related to the clay dispersion. A better dispersion or an increase of the clay exfoliation/intercalation leads to a more important viscosity.

The effect of the clay dispersion on the ultraviolet curing was investigated in this study. RT-FTIR and photo-DSC measurements were performed on each formulation and they showed that the speed and the level of UV curing is related to the quality of the dispersion and to the viscosity increase of these formulations. It was found that a better clay dispersion increases the curing speed and the total conversion of the acrylate band. For the three-roll mill treatment, the good clay dispersion leads to an important increase of the viscosity and slows down the curing process. The mobility restrictions decreased the total/final dispersion.

Thus, we found that the best dispersion was obtained with the three-roll mill equipment. The bead mill treatment gives a better and faster curing than the three roll treatment. The viscosity increase in the formulations prepared with three-roll milling is so high that the curing is affected by mobility restrictions. Moreover, the destruction of the functional groups on the surface of the clay platelets (due to the high shear force during the three-roll

milling treatment) could lead to unfavorable interactions between the clay platelets and the acrylate resin. Further work was performed to relate these results to the mechanical performance of the varnish films and results will be published elsewhere.

4 CHAPITRE 4: Mechanical and Optical Properties of Clay-based Nanocomposites Coatings for Wood Flooring

4.1 Résumé

Des revêtements nanocomposites cuits par radiation ultraviolette ont été préparés à l'aide de quatre appareils de dispersion différents : le mélangeur haute vitesse, le moulin à balles, le moulin à billes et le moulin trois rouleaux. Trois formulations ont été préparées avec chaque appareil. Une première 1 %p/p, une deuxième à 3 %p/p et une dernière à 10 %p/p d'argile. Une étude publiée précédemment compare l'efficacité de chaque appareil afin de disperser l'argile, de même que l'effet de la dispersion de l'argile et de la concentration d'argile sur la cuisson de la formulation acrylate. Cet article présente quant à lui l'effet de la dispersion de l'argile et de la concentration en argile sur les propriétés mécaniques et optiques de la formulation acrylate. Les propriétés mécaniques qui ont été étudiées sont la résistance à l'abrasion, la résistance à l'impact direct et à l'impact inverse, de même que la dureté Persoz. Les propriétés optiques étudiées sont le voile, la brillance, la couleur de même que la clarté optique. Une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée afin d'évaluer l'effet du pourcentage d'argile et du procédé de dispersion utilisé sur les propriétés mécaniques et optiques. Cette analyse statistique révèle que chaque propriété varie en fonction de l'argile et ce pour chaque traitement. Il a aussi été trouvé que la qualité de la dispersion de l'argile affecte fortement les propriétés mécaniques et optiques.

4.2 Abstract

Clay-based nanocomposites coatings cured by UV light were prepared by four different dispersing equipments: high speed mixer, ball mill, bead mill and three roll mill. For each treatment, formulations were prepared at 1, 3 and 10 % wt of clay. A previous study presented dispersion efficiency of each treatment and the effect of clay dispersion on UV

curing. The present study relates the effect of clay dispersion on mechanical and optical properties. Mechanical properties studied are abrasion resistance, direct and reverse impact resistance as well as Persoz hardness. Optical properties, such as haze, gloss, color and optical clarity were assessed. An analysis of variance (ANOVA) has been used to evaluate the effect of clay loading and process on mechanical and optical properties. Statistical analysis reveals that each property varies with the percentage of clay loading in every treatment. It was found that the quality of the clay dispersion strongly affects the mechanical and optical properties.

4.3 Introduction

Quality of wood flooring products is closely related to the finishing process. Proper selection of a coating system is very important in order to obtain maximum mechanical, optical and chemical performance.

UV radiation curing is a technique widely used to prepare transparent coatings with good mechanical properties. In 1998, wood products held 50% of the European market for radiation curable coatings, while only 14% of the North American market was held by wood. Many North American wood industries have since then moved to radiation curing technology, especially those in the wood flooring industry. Radiation curable coatings were first introduced to the wood flooring industry in the 80's. In 2005, their use reached 84% of the wood flooring market (Anonyme 7, 2005). Wood flooring industries are looking for fast curing and wear resistant coatings. UV cured coatings lead to a very fast curing and show very good mechanical, thermal and chemical resistance. Moreover, UV curing is characterized by low energy consumption and low operation temperature, all of which make UV curable high solid coatings a judicious choice for the wood flooring industry (Mosjewski, 1999; Ross *and al.*, 2006) Despite all the advantages of this technology and its superiority over other coating systems, flooring industries are still looking to improve the attributes of their products with efficient topcoats.

In the eighty's, the increasing use of nanoparticles led to a new class of materials; the polymer nanocomposites (LeBaron *and al.*, 1999; Ray *and al.*, 2003; LePluart, 2002).

Thermoplastic nanocomposites studies have shown that the addition of nanoparticles can significantly enhance the properties of polymer matrices. Flexural and tension properties, barrier effect, fire and flame resistance were, and still are, among the most studied properties. Radiation curable high solid content coatings are thermoset polymers. Those polymers, infusibles and insolubles, were far less studied than the thermoplastics nanocomposites. A few studies were published on epoxy-clay nanocomposites. Clay was by far the most studied particle in epoxy matrices. Malucelli *and al.* (Okda *and al.*, 2006) have prepared epoxy nanocomposites by the addition of a modified montmorillonite containing quaternary ammonium salts having two hydroxyethyl functionalities into an epoxy matrix. Their studies have shown that the addition of a nanoclay modified with maleinized polybutadienes increases the storage modulus, Young's modulus, as well as the pencil hardness and the glass transition temperature. Few acrylate nanocomposites cured by UV light have already been prepared. Bauer *and al.* (Bauer *and al.*, 2002; 2002; 2003; 2004; 2005; 2004) have dispersed alumina, silica, titania and zirconia nanoparticles into tetraethoxypentaerythritol tetraacrylate. Metal oxide nanoparticles were beforehand treated with silane coupling agent. Their studies revealed that the addition of 35 % wt of those nanoparticles, especially when they are modified by silane coupling agent, lead to an improved scratch/abrasion resistance and microscratch hardness. Radiation curable clay-based acrylate nanocomposites have also been prepared and those studies have shown that the addition of a small clay loading can increase the mechanical properties. Uhl *and al.* (2005; 2005) have prepared acrylate nanocomposites by ultrasonication treatment from urethane, epoxy and polyester acrylate oligomers. They showed that the quality of the dispersion varied according to the acrylate oligomer employed. Their experiments revealed that clay modification and clay loading affect the curing efficiency and the coating properties. Decker *and al.* (2005) also found similar results. They dispersed clays of different polarities by ultrasonication treatment into a mix of 1,6 hexanediol acrylate and polyurethane acrylate. They found that curing efficiency decreases with increased clay loading. Even then, break elongation and tensile strength increased with the addition of clay. Although the studies published by Decker and Uhl lead to improved acrylate coatings, the preparation is quite long and these processes are difficult to transpose in the industry.

In a previous study, clay-acrylate nanocomposites were prepared by mechanical treatments that can be easily transposed in the industry and which are efficient (Landry *and al.*, 2007). The quality of dispersion of organomodified clay and its effect on the curing extent or acrylate conversion was evaluated. Results obtained by transmission electron and atomic force microscopy revealed that the quality of clay dispersion increases from high speed mixing to ball milling, bead milling and three roll milling. Curing efficiency (speed and level) was found to be related not only to the quality of the dispersion, but also to the homogeneity of the formulations. In fact, a better dispersion can lead to a more important curing extent for the treatments performed on the complete formulation (high speed mixing, ball milling and bead milling). Three roll milled formulations presented different results: Even if the use of the three roll mill leads to very good clay dispersion, better than bead milled formulations, the curing extent was found to be lower than for bead milled formulations. One hypothesis enounced to explain those results was that it could be due to the fact that the clay dispersion was performed in the oligomer mix only. In fact, as three roll milling requires a minimal viscosity of 10 000 cP, clay dispersion was performed into the oligomers mix; the monomers were added afterwards. For the three others processes, clay was dispersed directly into the oligomers and monomers mix. This difference in the preparation procedure can lead to a different curing, less important for the three roll mill as the homogeneity is less effective than for the three other treatments. Another hypothesis is that the strong viscosity found in the three roll milled formulations decreases the polymer chain mobility and hinders the curing of the formulation.

As mentioned earlier, nanoparticles incorporation in acrylate systems have shown promising results. Treatments used to obtain good nanoparticle dispersion are generally long and difficult to transpose in the industry. In this study, the goal was to disperse clay with the help of four different dispersing equipments used in the paint and coating industry, and compare the mechanical and optical properties of the different nanocomposites. Dispersing processes chosen are relatively short and can easily be used in the industry. Moreover, nanocomposites were prepared from a typical acrylate formulation used in the wood flooring industries. Experiments were performed at relatively low clay loadings (1-10 % wt) in order to keep costs competitive.

4.4 Methods and Material

4.4.1 Material

Neat formulation was prepared from two acrylate monomers and two acrylate oligomers. Reactives were selected according to their resistance to the aggressions that usually undergo wood flooring. The acrylate monomers which were used are: 1,6 hexanediol diacrylate (HDODA, SR 238, 9 cps) and tripropylene glycol diacrylate (TRPGDA, SR 306, 15 cps) as well as two bifunctional monomers: HDODA, which is a low viscosity and fast curing monomer and TRPGDA, which has a low volatility and low viscosity. The oligomers chosen were: aliphatic polyester-based urethane hexaacrylate oligomer (CN 968, 18000 cps) and a difunctional bisphenol A-based epoxy acrylate blended with TRPGDA (CN 104A80, 36000 cps). CN 968, a hexafunctional oligomer which shows good abrasion and heat resistance is also a fast cure response monomer. CN 104A80, a high reactivity bifunctional acrylate, is the lowest color bisphenol A-based epoxy acrylate. It also provides a good balance of water properties and high reactivity. All acrylate products were provided by Sartomer. The free-radical photoinitiator chosen is 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (Darocur 1173), from Ciba Specialty Chemicals. It decomposes into a benzoyl radical and an isopropanol radical, both able to initiate and propagate quickly the free radical polymerization. Darocur 1173 is a liquid photoinitiator with good solvency properties; it is therefore easy to incorporate in an acrylate formulation and is recommended for minimal yellowing. This photoinitiator presents UV absorption peaks in methanol at 245, 280 and 331 nm. The montmorillonite used is Cloisite 30B from Southern Clay Products. It is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt. The organic modifier used is presented in Fig. 4.1. The distance between clay platelets is 18.5 Å and the cation exchange capacity is 90 mequiv/100 g of montmorillonite. In order to help the separation of clay platelets, a coupling agent was used. The selected coupling agent is a methacrylfunctional silane, which can be used as adhesion promoter, surface modifier, co-monomer for polymer synthesis and crosslinker (a trimethoxysilylpropylmethacrylate, Dynasytan MEMO, from Degussa). The alkoxy group undergoes hydrolysis, and then the reactive silanol groups produced can bond to a variety of inorganic substrates with hydroxyl groups.

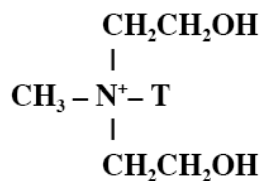


Figure 4.1 : The organic modifier of Cloisite 30B is methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl quaternary ammonium salt where T is tallow (~65 % C18; ~30% C16; ~5% C14), a fatty acid moiety.

4.4.1.1 Preparation of the acrylate formulation

Neat acrylate formulation was prepared from acrylate monomers and oligomers, defoaming agent and photoinitiator. The two acrylate oligomers were first mixed together and then the defoaming agent was added. Mixing lasted 5 minutes. Monomers were then added and mixed for another 5 minutes. The ratio monomer/oligomer used was 0.4. Silane coupling agent was added before the clay at 1% wt of clay. Clay was added before or after the addition of the monomers, according to the dispersing equipment used. Formulations were prepared with 1, 3 and 10 % wt of clay. Photoinitiator was added at 4 % wt of the acrylate reactives (monomers and oligomers). Photoinitiator was always added at the end of the mixing process to prevent its evaporation.

4.4.1.2 Nanocomposites Processing

Clay was dispersed in acrylate formulation by four different methods: high-speed mixing, ball milling, bead milling and three roll milling. High-speed mixing was performed for 15 minutes at approximately 1000 rpm. The high-speed mixer used is from Gast MFG Corp.; model 4AM FRV 13C.

Ball-milled formulations were also prepared. In this case, the high-speed mixer presented previously was used in addition of small glass beads (1 mm) in the formulation. Long

treatment times are usually required in order to achieve a good dispersion. Ball mill processing was performed for two hours for every formulation.

Two more powerful dispersing equipments were employed; a bead mill and a three roll mill. A self-contained horizontal bead mill was first chosen to disperse clay. This apparatus is a Laboratory MINI mills model 250-VSE-EXP from Eiger. A spinning rotor inside the bead mill chamber activates the beads. Zirconium beads of 0.8-1.0 mm were selected. Bead mill processing was performed at 2000 rpm for 5 minutes followed by 5 minutes at 3500 rpm and another 5 minutes at 5000 rpm.

Three roll milling is mainly used for mixing of high viscosity materials. The pressure between the rolls is important; it leads to a strong shear. The ideal processing viscosity for this equipment is higher than 10 000 cP. The viscosity of the neat formulation used in this study was about 400 cP, so the clay was first dispersed in the oligomer mix only. A fully hydraulic three roll mill from Bühler, model SDY 200, was used to disperse clay. For formulations with 1 and 3 % wt of clay, 2 passes were performed and for the formulation with 10 % wt of clay, 3 passes were performed. For the first pass, the pressure between rolls was fixed at 40 N/mm and for the second and third passes; the pressure was increased to 48 N/mm. All passes were performed at 34°C. Monomers and photoinitiator were added after three roll milling.

4.4.2 Methods

All the samples prepared in this study, except those used for abrasion resistance measurements, were applied with a square multiple clearance applicator and were cured using an EQIP 6000, Fusion DEMO equip. No. 583 from Fusion Systems Corporation. The lamp system was equipped with a D bulb (400-W/in. input, 3.0 W/cm²). The line speed used was 12.2 m/min.

4.4.2.1 Film Hardness

The hardness of 150 microns (6 mil) coating films was measured by monitoring the damping time of the oscillations of a pendulum swinging in a vertical plane from an initial angle of 12° to a final angle of 4°. UV-cured samples were coated onto an horizontal glass

plate. Glass was chosen in order to decrease the effects of the substrate. Experiments were performed according to ASTM standard D 4366 “*Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests*”.

4.4.2.2 Abrasion Resistance

Abrasion resistance was determined using the Taber Rotary Platform Abraser. The abrasives selected for this study are the S-42 sandpaper strips attached to the periphery of the CS-0 resilient rubber wheels. Mass loss was determined after 100 rotations and was compared amongst all the other nanocomposites formulations. These tests were performed according to ASTM standard D 4060. Samples were applied on sugar maple. Rough wood was ripped and planed. The wood was then sanded with 80, 100 and 120 aluminum grit sandpaper. Four layers of sealer were applied at a loading of 15-20 g/m² each (15 microns). Sealer was sanded with 320 aluminum grit sandpaper before topcoat application. Nanocomposite formulations were used as topcoat layers only. Two layers were applied at a loading of 8 g/m² (7 microns).

4.4.2.3 Impact and Reverse Impact Resistance

Impact and reverse impact resistance were determined according to ASTM standard D 2794 “*Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation*”. Direct impact (coatings side) and reverse impact (steel plates side) resistance were determined using the falling weight test. 150 microns films were applied on steel plates. Samples were subjected to the impact of a 4 lbs weight at different height. The height at which cracking or loss of the coating was observed was noted as the impact resistance for each formulation.

4.4.2.4 Color

Optical properties measurements were also performed. Color, gloss and haze measurements were performed on coating films applied on steel plates and were cured using a EQIP 6000, Fusion DEMO equip. No. 583 from Fusion Systems Corporation. Coatings were applied on steel plates in order to minimize the variation of substrate. Color of the acrylate

formulations was determined by means of a color-guide 45/0 from BYK-Gardner. The CIELAB color scale was used for color measurements. Three basic coordinates (L^* , a^* and b^*) were determined for each sample. They were compared with parameters found for the neat acrylate formulation. Delta values (ΔL^* , Δa^* and Δb^*) were calculated for each coordinate. Tests were performed according to ASTM standard D 2244.

4.4.2.5 Gloss and Haze

Influence of clay on the gloss and haze of the coatings was determined by the haze-gloss equipment from BYK Gardner. This instrument determines simultaneously the gloss at three different geometries, 20° , 60° and 85° , as well as the haze. Gloss and haze measurements were performed on coating films applied on steel plates and they were cured using an EQIP 6000, Fusion DEMO equip. No. 583 from Fusion Systems Corporation. These tests were performed according to ASTM standards D 523 and E 430.

4.4.2.6 Optical Clarity

Transparency or optical clarity of the coating films was determined by means of a UV-visible spectrophotometer (Cary 500 Scan UV-vis spectrophotometer). The percentage of transmittance between 400 and 800 nm was measured and compared with the nanocomposite formulations and the formulation prepared without charge. Free standing coating films were used for those experiments. No standard was followed; all experiments were performed according to an in-house method.

4.4.2.7 Statistical analysis

In order to evaluate the effect of clay loading and treatment on mechanical and optical properties, a factorial analysis of variance (ANOVA 2 x 2) was performed. Moreover, one-factor ANOVA was performed in order to compare clay-based formulations with the neat acrylate formulation.

4.5 Results and Discussion

4.5.1 Mechanical Properties

Table 4.1 presents qualitative mechanical properties results compared to the neat acrylate formulation (more specific comparisons follow). Table 4.2 presents the effect of the treatment, the clay loading as well as the effect of the treatment coupled with clay loading for each mechanical property.

Table 4.1 : Comparison of clay-based formulations with the neat acrylate formulation for mechanical properties

Formulations	Hardness	Abrasion	Impact	Reverse Impact
Ball mill 1%	—	↑	↓	↓
Ball mill 3%	—	—	↓	—
Ball mill 10%	—	↑	↓	—
Bead mill 1%	—	↑	↑	↑
Bead mill 3 %	↑	—	—	↑
Bead mill 10%	—	↑	—	—
High speed mixer 1%	—	↑	↓	—
High speed mixer 3%	↑	↑	↓	—
High speed mixer 10%	—	↑	↓	—
Three roll mill 1%	—	—	↓	—
Three roll mill 3%	—	↑	—	—
Three roll mill 10%	—	—	—	—

4.5.1.1 Persoz Pendulum Hardness

Pendulum hardness measurements were first performed. Results obtained are presented in Fig. 4.2. Clay-based formulations have shown hardness values dispersed around control formulation. This one leads to a Persoz hardness of 286 seconds. However, according to the two-factor ANOVA performed, only two formulations gave significantly different hardness than the formulations prepared without clay (Table 4.1). Those formulations are

prepared at 3 % wt of clay by bead milling (405 seconds) and high speed mixing (318 seconds). The formulation prepared by bead milling presents a particularly high level of hardness. This result can be explained by the strong acrylate conversion found in this formulation. In fact, real-time infrared spectroscopy measurements revealed that the percentage of conversion of the acrylate functions for this formulation is 85.03 %. For the other formulations prepared with a clay loading of 3 % wt, the percentage of conversion is significantly lower (73.78 %, 75.47 % and 74.82 %). The good clay dispersion of this formulation twinned with the good homogeneity brought by this process led to a good extent of cure.

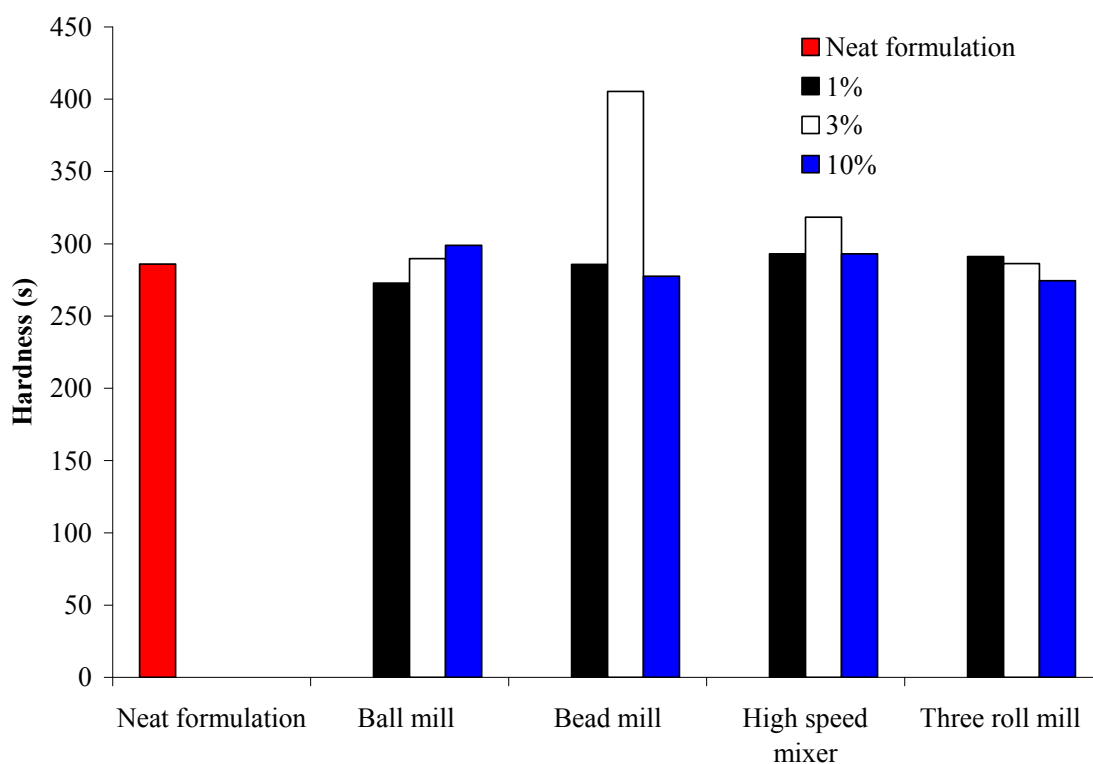


Figure 4.2 : Persoz hardness for the formulations prepared by ball milling, bead milling, high speed mixing and three roll milling at 1, 3 and 10 %wt. (Neat acrylate formulation : 286 seconds)

As reported in 4.2, ANOVA reveals that hardness varies accordingly with clay loading, depending on the dispersing equipment used. The two-factor ANOVA sliced by treatment reveals that ball milled, bead milled and high speed mixed formulations present different

hardness values according to clay loading. Three roll milled formulations hardness remains unchanged no matter which clay loading is being used. The analysis sliced by clay loading (% nano) also reveals that hardness of the formulations prepared at 3 and 10 % wt of clay change according to the process employed. Although at 1 % wt, the choice of the dispersing equipment is not important, hardness remains unchanged. For bead milled and high speed mixed formulations, we found a maximum hardness at 3 % wt of clay. As reported in literature, a clay loading of 3 % wt often leads to the best mechanical properties. Wang and Sheng performed yield stress and Izod impact strength measurements on their polypropylene/org-attapulgitite (Wang *and al.*, 2004). Their experiments demonstrated that the addition of 3 % wt of organically modified attapulgitite to polypropylene leads to an improvement of Izod impact strength of 70 %. On the other hand, yield stress went to 32 Mpa to 36 Mpa with the addition at equal clay loading. At a higher clay loading, they found that a good dispersion is difficult to obtain. It leads to a weaker adhesion between the matrix and the inorganic reinforcing agent. A drop in the mechanical properties is observed.

Table 4.2 : Two-factor ANOVA tables for mechanical properties

Property	Source	DF	F value	Pr > F
Abrasion	Treatment	3	7.11	0.0014
	% nano	2	1.16	0.3312
	Treatment * % nano	6	4.82	0.0023
Impact	Treatment	3	240,07	<.0001
	% nano	2	6,89	0.0043
	Treatment * % nano	6	19,63	<.0001
Reverse Impact	Treatment	3	96.73	<.0001
	% nano	2	6.45	0.0057
	Treatment * % nano	6	26.18	<.0001
Hardness	Treatment	3	40,16	<.0001
	% nano	2	86,4	<.0001
	Treatment * % nano	6	50,55	<.0001

4.5.1.2 Taber Abrasion Resistance

Abrasion resistance measurements were also done. Fig. 4.3 presents mass losses observed after 100 rotations of S-42 sandpaper strips on formulation films with a Taber abraser. Control formulation led to a mass loss of 0,159 mg. According to mass losses found in the different clay-based formulations, control formulation showed the lowest abrasion resistance of all, although, according to the one-factor ANOVA performed (Table 4.1), only few formulations were found to be significantly different than the neat acrylate formulation (p value < 0.01). These formulations were those prepared with 1 % wt of clay by ball milling, high speed mixing and bead milling, at 3 % wt of clay by high speed mixing and 10 % wt of clay by all the treatments. Each top coat layer is roughly 7 microns thick. This means that for high speed mixed formulations, clay aggregates stands out at the surface of the films and it could be the reason why abrasion resistance is significantly higher for this formulation. In the case of the formulations with important aggregates, sandpaper strips have to destroy the big clay aggregates before removing part of the coating film. The results were quite surprising, as clay is not a material as hard as alumina or silica, additives traditionally used to improve abrasion resistance. Adhesives and coatings are multiphase material. In our case, the rigid non-rubbery phase is the clay. Even if clay hardness is not a very hard material, a micro mechanism called crack pinning can be observed. Cracks that are generated by wear abrasion testing can be impeded by well bonded clay particles. In this case, fracture propagation requires a more important energy and the abrasion process is slowed down. Thus, the addition of clay leads to a more important abrasion resistance (Mohan *and al.*, 2006).

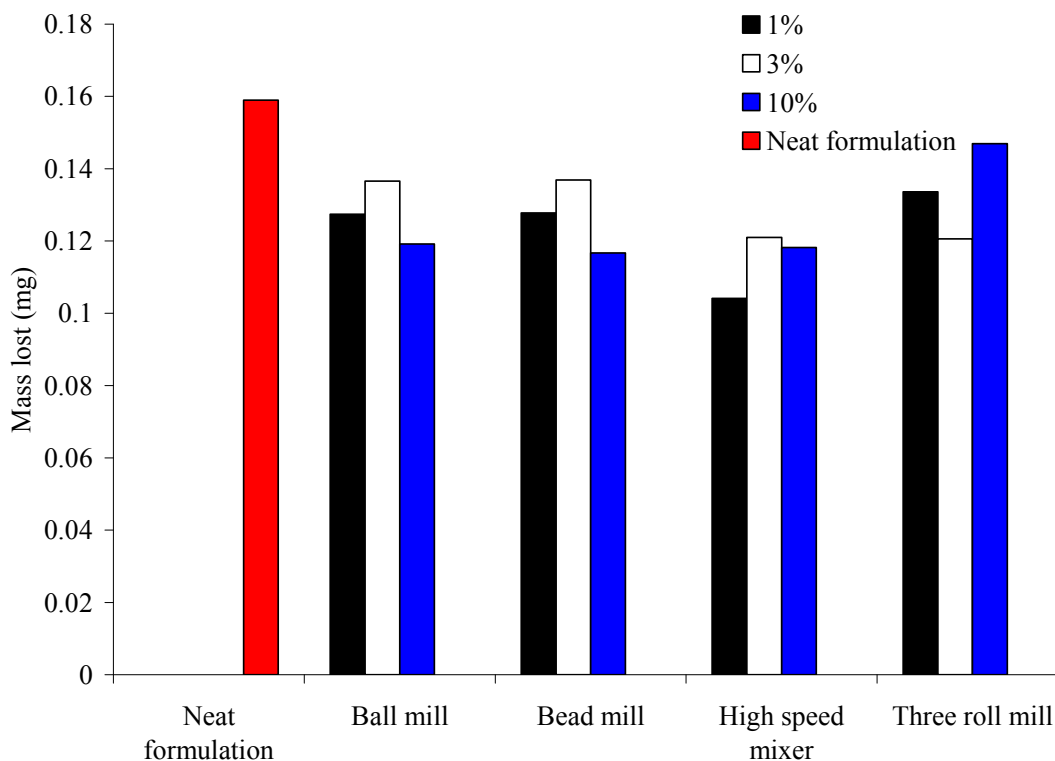


Figure 4.3 : Mass lost of the formulations prepared by ball milling, bead milling, high speed mixing and three roll milling at 1, 3 and 10 %wt. (Neat acrylate formulation : 0.159 g)

Statistical analysis reveals that the effect of clay loading on abrasion resistance is related to the dispersion equipment used. Two-factor ANOVA sliced by treatment shows that three roll milling is the only process that leads to a difference in abrasion resistance according to clay loading. The three other dispersing methods lead to statistically similar abrasion resistance no matter which clay loading used. Moreover, ANOVA sliced by clay loading reveals that all treatments lead to the same abrasion resistance for a clay loading of 3 % wt. On the other hand, clay-based formulations prepared with 1 and 10 % wt of clay, treatment choice is important as abrasion resistance varies upon the equipment used. In fact, for clay loading of 1 % wt, high speed mixing was found to be the best way to disperse clay. As mentioned earlier, crack pinning can explain the increase of abrasion resistance for clay-based formulations. Still, particle size seems to be the predominant factor in order to obtain a good abrasion resistance. At 1 % wt of clay, high speed mixed formulations show clay aggregates of more than 10 microns in length as observed by transmission electron

microscopy [17]. At 10 % wt, it was observed that ball milling, bead milling and high speed mixing lead to the same abrasion resistance. Three roll milling leads to a less effective resistance. It could be explained by the combination of the poor cure found by real-time infrared spectroscopy for this formulation and the small size of the clay aggregates in comparison with the others treatments. Bead milling also leads to relatively small clay aggregates compared to ball milled and bead milled formulations, although cure is more effective than for three roll milling.

4.5.1.3 Impact and Reverse Impact

Impact results are presented in Fig. 4.4. Control formulation carries out an impact resistance of 71.5 cm*kg. As reported in Table 4.1, eight formulations were found to be different than the control. The only formulation that is more impact resistant is the one prepared by bead milling at 3% wt of clay. All formulations prepared by high speed mixing, ball milling and three roll milling at 1% wt of clay were found to be statistically less resistant to direct impact than the formulation prepared without clay.

The two-factor ANOVA reveals that the effect of clay loading on the impact resistance varies according to the treatment performed (Table 4.2). Bead milled and three roll milled formulations exhibit different impact resistance according to clay loading. High speed mixing and ball milling lead to statistically identical impact resistance whichever clay loading used. ANOVA sliced by clay loading demonstrated that at least one treatment leads to a different abrasion resistance than the other treatments at each clay concentration. At 1 and 3 % wt of clay, bead milled formulations clearly lead to a higher impact resistance than the other clay-based formulations. At 10 % wt of clay, bead milled formulations still present a slightly higher impact resistance than the other formulations, but is not statistically significant. Once again, the important extent of the cure of bead milled formulations seems to lead to improved mechanical properties. The decrease in impact resistance observed when clay is added into an acrylate formulation (high speed mixed and ball milled formulations) could be explained by the fact that large clay aggregates (more than 10 microns for high speed mixing and 5 microns for ball milling) serve as stress concentrators, which lead to premature and brittle fracture. In order to achieve crack

pinning, a good dispersion must be achieved. Large aggregates do not positively affect direct impact resistance as it was observed for abrasion resistance.

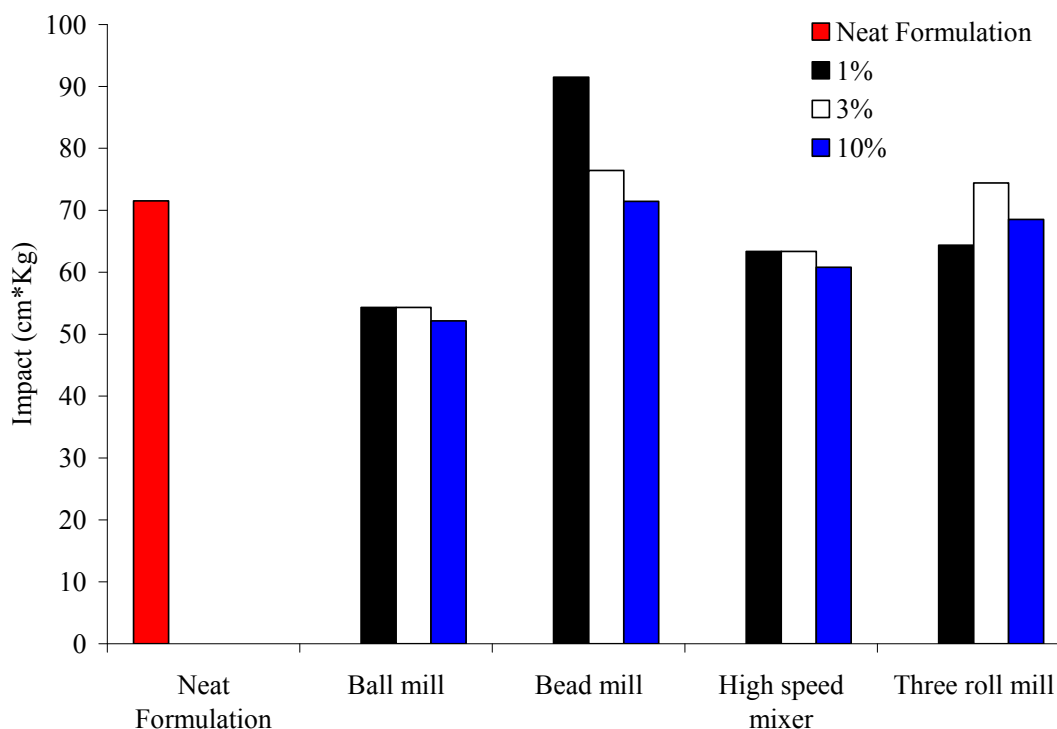


Figure 4.4 : Direct impact resistance of the formulations prepared by ball milling, bead milling, high speed mixing and three roll milling at 1, 3 and 10 %wt. (Neat acrylate formulation ; 71.5 cm*kg)

Reverse impact experiments were also performed (Fig. 4.5). This test is often related to adhesion as we measure the impact at which coating will detach from the steel plate. Reverse impact results found are slightly different than the results obtained for direct impact tests. Control formulation presents a reverse impact resistance of 16.3 cm*kg. Formulations prepared by bead milling at a clay loading of 1 and 3 % wt lead to a more important reverse impact resistance than the control formulation (Table 4.1). Conversely, the formulation prepared at 1 % wt of clay by ball milling leads to an inferior reverse impact resistance. All other formulations were found to be statistically similar to the control formulation. As for direct impact testing, reverse impact varies with clay loading in different ways depending on the treatment performed (Table 4.2). High speed mixing, the method which presents the lower dispersion efficiency, is the only treatment that shows no

significant difference in reverse impact resistance upon clay loading. The three other processes showed different behaviors with clay loading variation. For clay-based formulations prepared with 1 and 3 % wt of clay, different behaviors were observed depending on the dispersing method used. As for direct impact testing, bead milled formulations present a higher impact resistance at any loading, although, at 10 % wt, the difference between the bead milled formulation and the others formulations is not statistically significant. Bead milled formulations exhibit a more important extent of cure or acrylate conversion than the other formulations at any clay loading. A good clay dispersion that limits the stress concentrations in the films was also achieved. This could explain the good reverse impact resistance. Formulations prepared by three roll milling showed a different behavior than the formulations prepared by the other techniques, as a decrease in reverse impact resistance was observed from 1 to 3 % wt. Three roll milling leads to good clay dispersion, but the homogeneity of these formulations, as explained earlier, is not as good as the three other processes.

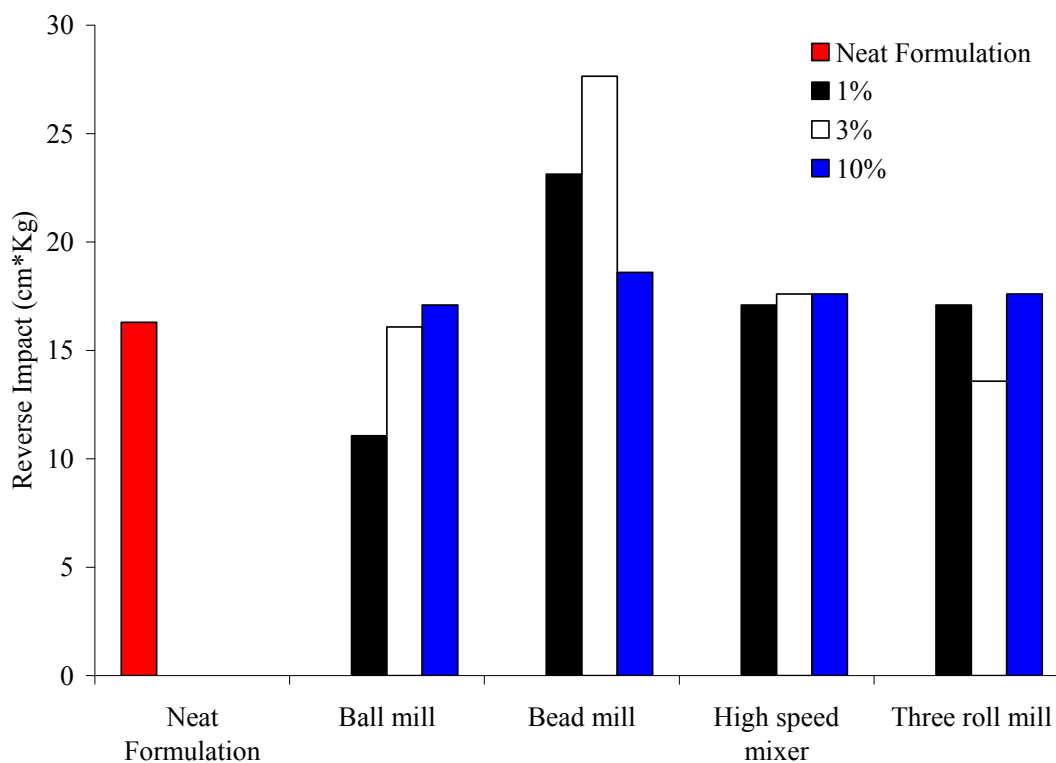


Figure 4.5 : Reverse impact resistance of the formulations prepared by ball milling, bead milling, high speed mixing and three roll milling at 1, 3 and 10 %wt. (Neat acrylate formulation: 16.3 cm*kg)

4.5.2 Optical Properties

Optical properties were also studied. Even if mechanical properties are improved by the addition of well dispersed clay nanoparticles, it is important to maintain good optical properties in terms of gloss, color change and haze. Table 4.3 presents the effects of the treatment, of the clay loading and the effect of the treatment coupled with clay loading for each optical property.

Table 4.3 : ANOVA tables for optical properties

Property	Source	DF	F value	Pr > F
60° Gloss	Treatment	3	97.53	<.0001
	% nano	2	294.86	<.0001
	Treatment * % nano	6	22.65	<.0001
Δb	Treatment	3	354.47	<.0001
	% nano	2	5164.89	<.0001
	Treatment * % nano	6	227.64	<.0001
Haze	Treatment	3	43128.0	<.0001
	% nano	2	87993.8	<.0001
	Treatment * % nano	6	4773.81	<.0001

4.5.2.1 Gloss

Gloss measurements were first performed. 60 degrees gloss results are shown in Fig. 4.6. According to the one-factor analysis of variance carried out, all the formulations present a gloss significantly different than the one found for the control formulation. This control formulation leads to a gloss of 123. Clay addition into acrylate formulation was found to decrease significantly the gloss at any clay loading no matter which treatment was performed. As for mechanical properties experiments, 60° gloss depends on clay loading and varies depending on the dispersing equipment employed (Table 4.3). The two-factor analysis of variance sliced by treatment showed that for each process, gloss values are

statistically different at the three studied clay loadings. In a similar way, for each clay loading, gloss was statistically different from one treatment to another. Bead milled formulations lead to slightly lower gloss values than the three other processes at 1 and 3 % wt. While comparing with literature, it was found that the gloss decrease observed in this study is not that important. Decker *and al.* [16] found a gloss decrease of roughly 75 % with the addition of 3 % wt of clay in their acrylate resin. In the present study, a gloss decrease of 11 % was found at the same clay loading. All formulations studied here can be considered as high gloss coatings, even those at 10 % wt of clay.

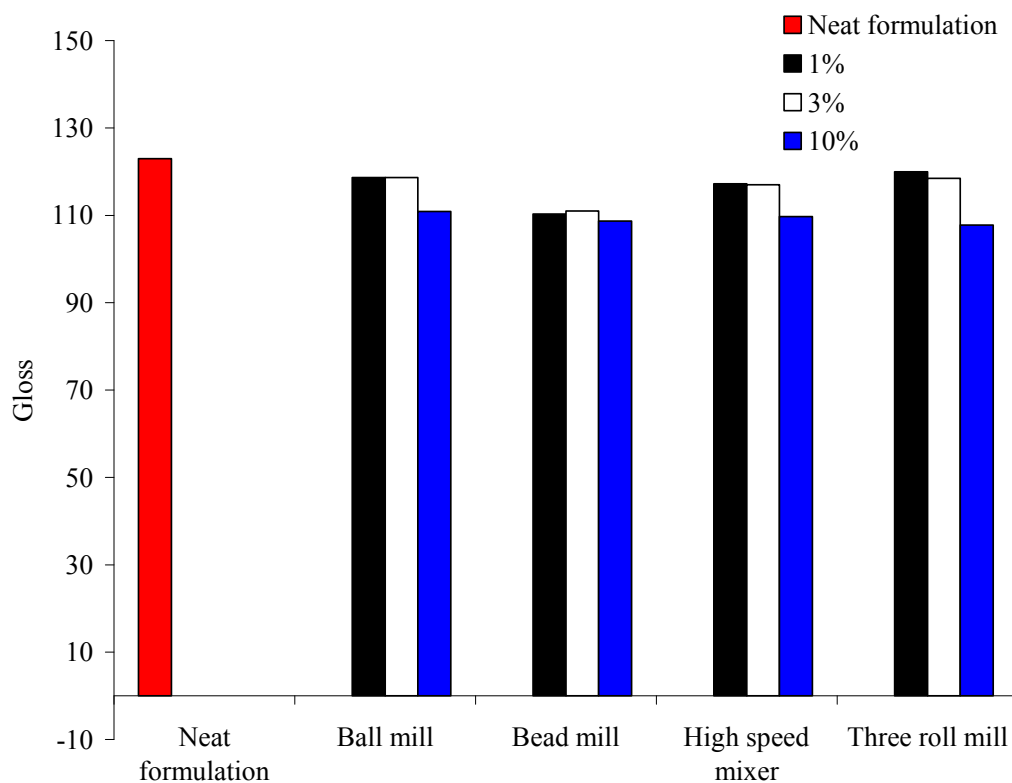


Figure 4.6 : Gloss of the formulations prepared by ball milling, bead milling, high speed mixing and three roll milling at 1, 3 and 10 %wt. (Neat acrylate formulation: 123 seconds)

4.5.2.2 Color

Color measurements were performed. L^* , a^* and b^* parameters were determined. Δb^* values are presented in Fig. 4.7. As mentioned earlier, b is the yellowness-blueness coordinate. The goal was to determine if clay addition leads to an important yellowing as

Cloisite 30B is a slightly yellow montmorillonite. Statistical analysis indicates that Δb^* values are all different (Figure 4.7). At 1 and 3 % wt of clay, except for three roll milled formulations, significant change was observed in the clay-based formulations. However, as reported in literature, it is possible for the naked eye to perceive a difference in color when the difference in a^* , b^* and L^* parameters are higher than 2. Difference in color for formulations prepared with 1 and 3 % wt of clay compared with the neat acrylate formulation should not be judged too importantly by coatings manufacturers. Clay-based formulation should not be judged too importantly by coatings manufacturers. Clay-based formulations prepared with 10 % wt of clay leads to different results. Whereas bead milled formulations lead to very small changes in the formulations prepared with 1 and 3 % wt of clay, smaller than other treatments, it is not the case at 10 % wt of clay. In fact, bead milling leads to a very important yellowing at a clay loading of 10 % wt. Other delta values (L^* and a^*) are not presented in this research, since they are not affected as much as the b^* values. As it happens, delta E gives similar results that delta b^* .

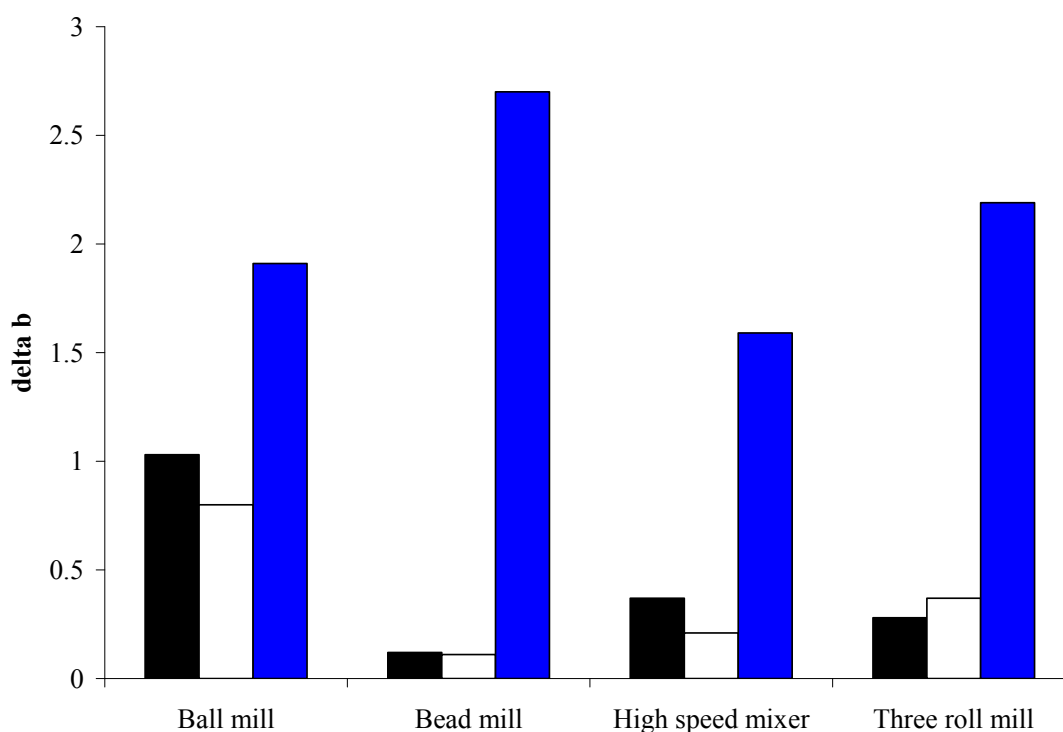


Figure 4.7 : Delta b of the formulations prepared by ball milling, bead milling, high speed mixing and thee roll milling at 1, 3 and 10 %wt.

4.5.2.3 Haze

Haze was found to change with the addition of clay (Fig. 4.8). Control formulation led to a haze of 135. All the clay-based formulations presented a statistically higher haze than the control formulation. As for gloss experiments, the analysis of variance has shown that for each treatment, the haze values at 1, 3 and 10 % wt of clay are different. A strong increase in haze values was observed from 1 to 10 % wt of clay. Moreover, ANOVA sliced by treatment reveals that for each clay loading, the four processes showed different haze values. High speed mixed and ball milled formulations presented very similar results according to clay loading. Three roll milled formulations presented a smaller increase in haze values. In fact, the haze found for the three roll milled formulations at 10 % wt of clay was less than half the haze found in the other formulations at the same clay loading level. According to literature, the haze of a coating decreases with a better particle dispersion. Results found for three roll milled, high speed mixed and three roll milled formulations are conformed to this statement. Bead milled formulations presented particularly important haze values which suggest poor dispersion. This result is surprising, as bead milled formulations lead to a clay dispersion definitely better than the high speed mixed and ball milled formulations. It would have been logical to find lower haze values for the bead milled formulations compared to the high speed mixer and the ball milled formulations. However, as reported in literature, haze changes according to many factors, not only the particle dispersion. Surface roughness due to large size of crystallites, a wide range in crystallite sizes and/or particulates embedded in the film surface are among the parameters that increase the haze. Haze can also be due to voids or pinholes, fine orange peel, Benard cells, material that has exuded to the surface (as excess of photoinitiator or defoaming agent), absorption or trapping of moisture, overbaking, etc. It is difficult to find the exact cause of haze as it covers a large number of defects. Though, as the formulations prepared for this study were prepared from the same reactants, it limits the number of causes that can generate a hazy aspect. Bead milled formulations lead to a more important cure than the other formulations, which can explain the dulling of the coating. Thermoset resins undergo shrinking at the end of their cure. Domains of different shrinkage or a higher shrinkage density can lead to orange peel and decrease the haze of the coating.

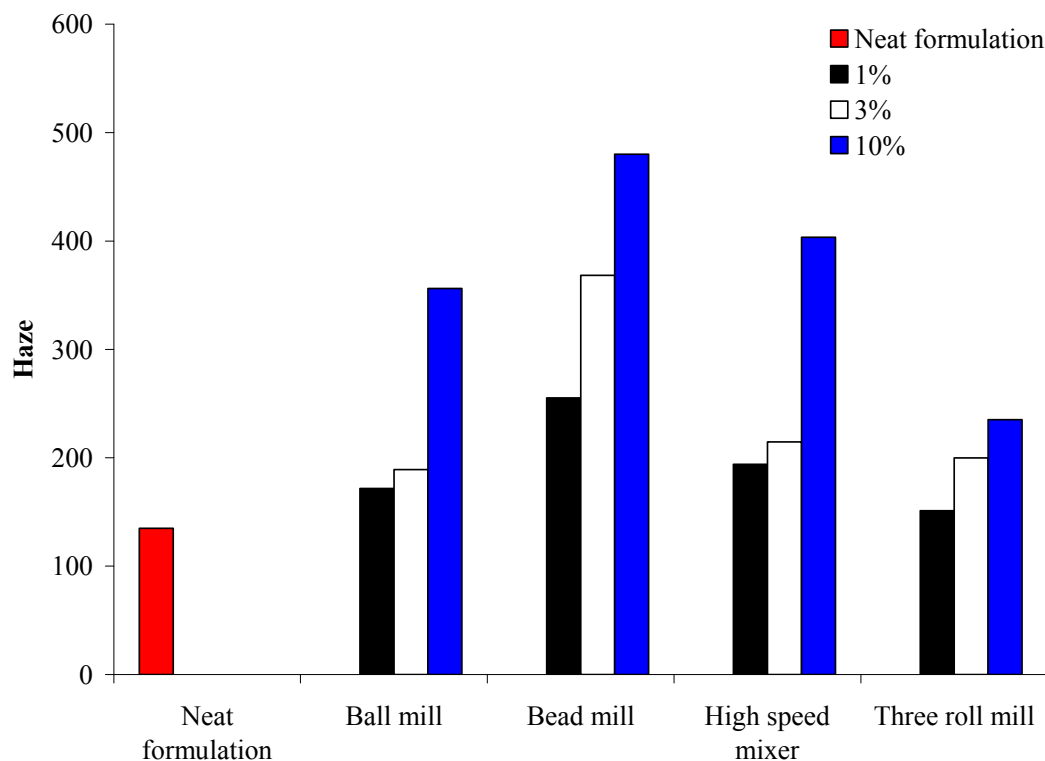


Figure 4.8 : Haze of the formulations prepared by ball milling, bead milling, high speed mixing and three roll milling at 1, 3 and 10 %wt. (Neat acrylate formulation: 135)

4.5.2.4 Optical Clarity

To find out if the hazy aspect of bead milled formulations is really important and can limit the use of this process, optical clarity was finally assessed. Important haze leads to a decrease in visible light transmission or optical clarity through coating films. Fig. 4.9 presents the curves obtained for the neat formulation and the clay-based formulations prepared by bead milling. As it can be seen, optical clarity decreases from 1 to 10 % wt. This means that the % of transmittance decreases with clay loading. Still, in comparison with the Decker study, very good optical clarity results were found whichever clay loading used. In fact, Decker observed a minimal decrease of 10 % for a nanocomposite prepared with 3 % wt of clay compared to the neat polyurethane acrylate. In the present case, similar results were obtained for all treatments, which mean that a decrease in optical clarity was

observed from 1 to 10 % wt of clay not only for the bead milled formulations, but for all the dispersion techniques.

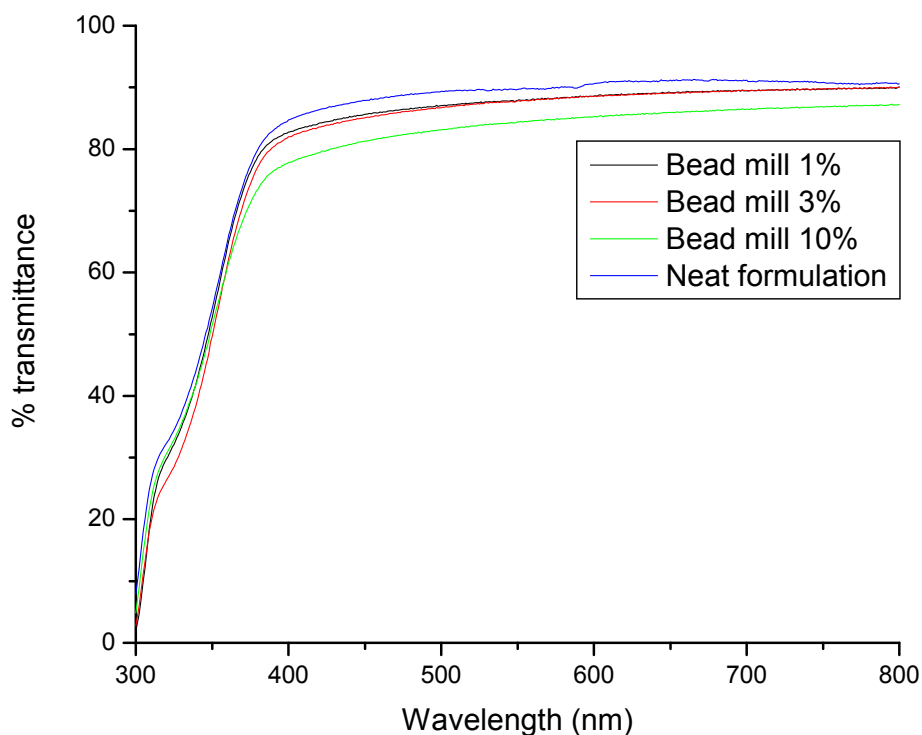


Figure 4.9 : Percentage of transmittance of the formulations prepared by bead milling with 1, 3 and 10 %wt of cloisite 30B

4.6 Conclusion

Clay-based formulations were prepared with four different dispersing equipments. Mechanical properties were found to be significantly different according to clay loading and the dispersing equipment employed. Persoz hardness was found to be better for the bead milled formulation prepared at 3 % wt. Similar results were obtained for the reverse impact measurement. For direct impact measurement, bead milling also lead to very performant formulations, though the one prepared with 1 % wt of clay leads to superior result. Abrasion resistance was found to be dictated predominantly by particle size. In fact, high speed mixed formulation prepared with 1 % wt of clay shows a very low mass loss

comparatively to the other formulations. Optical properties were also affected by clay addition.

Bead milled formulations, even if they present good clay dispersion and a higher cure than formulations prepared by the other processes, were found to decrease the gloss and increase the haze. The superior cure of bead milled formulations is suspected to be the cause of these optical properties changes. Yellowing of the formulations was also assessed. It was found that the introduction of small clay loading (1 and 3 % wt) does not significantly change the color of the coating; except for the three roll milled formulations.

Bead milling seems to be the equipment which allows the preparation of the best clay-based acrylate formulations. High speed mixing and ball milling treatment lead to poor clay dispersion. Ball milling is a treatment that is much longer than high speed mixing and it did not improve the properties. The use of ball mill is not suggested as it is time consuming and it requires the use of glass beads. Three roll milling, even if it leads to very good clay dispersion, did not lead to mechanically performant formulations. This can be due to the heterogeneousness of the formulations. Clay-based formulations could be used in the wood flooring industries as good properties were found at low clay loading. This would allow low costs formulations with good mechanical properties and good optical properties.

Conclusion

L'objectif général de ce projet était de déterminer si les nanoparticules d'oxydes métalliques et les nanoargiles peuvent permettre d'améliorer les propriétés des vernis acrylates utilisés dans l'industrie des couvre-planchers en bois.

Dans un premier temps, des formulations ont été préparées avec des oxydes métalliques (4 %p/p). Des oxydes de zirconium et d'aluminium micrométrique et nanométrique ont été sélectionnés pour ce projet. Un agent couplant de type silane et un autre de type zirconate ont été ajoutés à ces formulations de façon *in situ* et *ex situ* afin de favoriser l'interaction entre les oxydes métalliques et la matrice acrylate. L'étude de ces formulations a permis de démontrer les résultats suivants :

- La dispersion commerciale d'oxyde d'aluminium dans le HDDA (Nanobyk 3602) présente une très bonne dispersion, bien meilleure que pour les formulations préparées à partir de nanoparticules d'oxyde d'aluminium ou de zirconium en poudre.
- Les essais de photo-calorimétrie ont permis de démontrer que la polymérisation des revêtements acrylates suit le modèle autocatalytique.
- La comparaison des paramètres cinétiques de cuisson (k , m et n) a permis de comparer efficacement la cuisson des différentes formulations préparées. Il a été démontré que les paramètres m et n varient en fonction de la charge ajoutée et de l'agent couplant ajouté. La variation des ordres de réaction ne peut pas être attribuée seulement à une diminution de la vitesse de cuisson mais bien à des modifications dans le mécanisme réactionnel. Ceci signifie par exemple que les agents couplants contribuent au mécanisme réactionnel de la polymérisation des acrylates.
- L'addition des nanoparticules et des agents couplants par la méthode *in situ* a mené à une meilleure cuisson, c'est-à-dire à une vitesse de cuisson plus élevée de même qu'à un degré de polymérisation plus important. Dans le même ordre d'idées, l'obtention d'ordres de réaction plus élevés pour les formulations préparées avec agent couplant ajoutés selon le procédé *in situ*, témoigne de l'efficacité de ce procédé et de sa supériorité par rapport au procédé par addition *ex situ*.

- Les essais de photo-calorimétrie ont également permis de démontrer que les silanes améliorent la cuisson, contrairement aux zirconates qui diminuent le degré de polymérisation.
- L'addition de nanoparticules d'oxyde d'aluminium ne gêne pas la cuisson, toutefois l'addition de nanoparticules d'oxyde de zirconium diminue le degré de polymérisation. L'indice de réfraction de l'oxyde de zirconium est plus important que celui de l'oxyde d'aluminium, ce qui peut expliquer une diminution du niveau et de la vitesse de cuisson. En effet, une diffusion de la lumière plus importante est généralement observée lors de l'utilisation de charges à indice de réfraction élevé.
- Afin d'obtenir une bonne résistance à l'égratignure, il serait préférable de travailler avec un oxyde d'aluminium nanométrique et un agent couplant de type silane à ajouter par la méthode *in situ*. Ceux-ci permettent d'augmenter à la fois la chaleur de réaction (degré de cuisson) et les ordres de réaction, ce qui signifie la cuisson de ces formulations est plus complète et plus rapide.

Des vernis acrylates ont également été préparés avec une argile modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire. L'étude des différentes formulations préparées ont permis de démontrer les résultats suivants:

- La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission ont permis de constater que l'addition de 1 et de 3 % en masse d'argile (Cloisite 30B) dans la formulation acrylate à l'aide du moulin à billes et du moulin trois rouleaux mène à une bonne dispersion. Plusieurs feuillets d'argile séparés ont pu être observés lors de l'étude de ces formulations. Des agrégats ont également été observés mais ceux-ci sont de petite taille.
- Les formulations préparées avec le moulin à balles et le mélangeur haute vitesse présentent des agrégats de forte taille et ce peu importe la concentration en argile dans le vernis acrylate. Les essais réalisés en microscopie électronique à transmission ont démontrés que ces deux techniques ne permettent pas de disperser efficacement l'argile utilisée.
- Les essais de diffraction des rayons X ont pour leur part démontré que le niveau d'intercalation des feuillets d'argile varie selon le cisaillement créé par l'appareil de

dispersion utilisé. De plus, ces essais ont permis de démontrer que plus la concentration en argile est importante et plus la fraction d'argile demeurant laminée est importante. Bref, le pourcentage d'argile et le taux de cisaillement sont deux facteurs très importants qui dicteront la bonne dispersion de l'argile.

- Les essais de viscosité réalisés démontrent pour leur part que l'augmentation de la viscosité est directement proportionnelle à la qualité de la dispersion. En effet, il a été démontré que l'utilisation du mélangeur haute vitesse n'affecte pratiquement pas la viscosité des formulations. À l'opposé, l'utilisation du moulin trois rouleaux mène à des viscosités très élevées.
- Les essais de photo-calorimétrie et de spectroscopie infrarouge en temps réel ont permis de constater que la qualité de la dispersion de même que la concentration en argile affectent considérablement la vitesse et le niveau de cuisson. Une bonne dispersion et une faible concentration en argile favorise la cuisson. Toutefois, l'utilisation du moulin trois rouleaux mène à une augmentation de la viscosité très importante affectant la qualité de la cuisson. Il aurait été intéressant de réaliser des essais avec cet appareil avec un taux de charge plus faible afin de constater quels auraient été l'effet sur la cuisson.
- L'étude des propriétés mécaniques des différentes formulations a permis de constater des changements importants de dureté, de résistance à l'abrasion et de résistance à l'impact en fonction du pourcentage et de la méthode de préparation des différentes formulations.
- La dureté Persoz est plus élevée lors de l'addition de 3 % d'argile (moulin à billes). La résistance à l'impact inverse a permis de démontrer des résultats similaires. Pour ce qui est de la résistance à l'impact direct, l'utilisation de formulations préparées à l'aide du moulin à billes doit être privilégiée et l'utilisation d'une concentration de 1 % en argile mène à des résultats optimaux. L'obtention d'une bonne dureté et d'une bonne résistance à l'impact est étroitement reliée à une bonne dispersion et à une cuisson élevée.
- La résistance à l'abrasion est quant à elle dictée par la taille des particules et la cuisson des revêtements. La formulation préparée avec 1 % d'argile à l'aide du mélangeur haute vitesse mène à la meilleure résistance à l'abrasion. Cette

formulation montre des agrégats de forte taille et une bonne cuisson. Les formulations préparées avec le même appareil mène à des résultats inférieurs en terme de résistance à l'abrasion malgré la présence d'agrégats de forte taille.

- Pour ce qui est des propriétés optiques, il a été démontré que la brillance, la couleur, le voile et la clarté optique changent en fonction du taux de charge.
- Les formulations préparées à l'aide du moulin à billes, même si elles présentent une bonne dispersion de l'argile et un degré de cuisson supérieure aux autres formulations pour le même taux de charge, mènent à une diminution significative de la brillance et du voile. Le degré de polymérisation plus important de ces formulations peut permettre d'expliquer les changements dans les propriétés optiques.
- Finalement, le moulin à billes permet d'obtenir les formulations acrylates/argile les plus performantes. L'utilisation du mélangeur à haute vitesse et du moulin à balles mène à une dispersion de piètre qualité. Par ailleurs, l'utilisation du moulin à billes n'est pas recommandée puisqu'elle nécessite des temps de mélange très importants.
- L'utilisation du moulin à trois rouleaux permet d'obtenir une bonne dispersion des charges, toutefois les formulations préparées à l'aide de cet appareil sont peu performantes au point de vue mécanique.
- Les formulations acrylates peu concentrées en argile (1 et 3 %p/p) pourraient être utilisés dans l'industrie des couvre-planchers en bois afin d'améliorer les propriétés mécaniques des revêtements.

Deux types de formulations ont donc été préparés dans le cadre de ce projet, des formulations avec oxydes métalliques et avec argile. Dans les deux cas, la cuisson des formulations a été étudiée. Bien que les essais de cuisson n'aient pas été réalisés à l'aide des mêmes appareils d'analyse et que les pourcentages de charge utilisés pour les deux types de formulation ne sont pas les mêmes, il est possible de tirer quelques conclusions en comparant les résultats obtenus. Premièrement, pour les deux types de formulations, il a été démontré que l'addition d'argile par la méthode *in situ* peut mener à une augmentation de la chaleur de réaction et à une modification du mécanisme réactionnel (modification des ordres de réaction). Il a également démontré dans les deux cas que la qualité de la

dispersion influence considérablement la qualité de la cuisson. Dans le cas des argiles, il a été démontré qu'il est important d'avoir une bonne dispersion de l'argile de même qu'une faible viscosité afin d'avoir une bonne cuisson. Du côté des oxydes nanométriques, la tendance est moins claire étant donné que les formulations n'ont été préparées qu'avec un seul appareil et ce à un seul taux de charge. Toutefois, il est possible de mentionner que l'addition de tensioactifs ou d'agent de suspension, utilisés afin de maintenir les particules en suspension, peut gêner la cuisson des revêtements cuits aux ultraviolets.

Finalement, cette étude a permis de démontrer qu'il était possible d'ajouter efficacement des nanoparticules aux revêtements acrylates cuits aux ultraviolets utilisés pour les couvre-planchers en bois et ce à de faibles taux de charge. Ces résultats pourraient permettre aux industriels oeuvrant dans ce secteur de se démarquer de leurs concurrents en utilisant des revêtements performants, possédant des propriétés différentes de celles des revêtements utilisés présentement. Toutefois, il est important de reconnaître les limitations de cette étude. Les revêtements utilisés présentement dans l'industrie des couvre-planchers en bois présentent une très bonne résistance à l'abrasion et aux égratignures. Il serait intéressant de jumeler les nanoparticules utilisées dans ce projet et les microparticules d'oxyde d'aluminium utilisées présentement dans l'industrie afin de voir s'il serait possible de conserver certaines des propriétés très intéressantes obtenues dans cette étude (ex. :résistance à l'impact) et l'excellente résistance à l'abrasion et à l'égratignure des revêtements utilisés présentement. Bref, certains travaux sont encore à réaliser avant que des formulations telles que celles préparées dans cette étude puissent percer le marché. Toutefois, cette étude a permis de démontrer le potentiel des nanoparticules pour l'industrie des couvre-planchers en bois.

Bibliographie

- Agag, T., Koga, T. et T. Takeichi, 2001, Studies on thermal and mechanical properties of polyimide–clay nanocomposites. *Polymer* 42, No. 8: 3399-3408
- Ajayan, P.M., Schadler, L.S. et P.V. Braun, 2003, *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley, 223 pp.
- American Hardwood Information Center, <http://www.hardwoodinfo.com>, consulté le 1^{er} février 2008
- American Society for Testing and Material, 1995, Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation, ASTM D 2794 – 93, Annual book of standards, Vol 06.01
- American Society for Testing and Material, 1995, Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser, ASTM D 4060 – 07, Annual book of standards, Vol 06.01
- American Society for Testing and Material, 1995, Standard Test Method for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests, ASTM D 4366-95, Annual book of standards, Vol 06.01
- American Society for Testing and Material, 1995, Standard Test Method for Pull-pff Strength of Organic Coatings Using Portable Adhesion Testers, ASTM D 4541-02, Annual book of standards, Vol 06.01
- American Society for Testing and Material, 1995, Standard Test Method for Specular Gloss, ASTM D 523, Annual book of standards, Vol 06.01
- American Society for Testing and Material, 1995, Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Color Coordinates, ASTM D 2244, Annual book of standards, Vol 06.01
- Anonyme, 2008, <http://www.woodfloorsonline.com/>
- Anonyme 1, Guide d'apprentissage peintre-finisserieur, 2005, Comité sectoriel de main-d'œuvre des industries des portes et fenêtres, du meuble et des armoires de cuisine, 150 pp.
- Anonyme 2, 2008, <http://cpm.ndsu.nodak.edu/croll/HistoryofPaintSGC.htm>, Site web de North Dakota State University
- Anonyme 3, 2007, Emission Scenario Document on the formulation of radiation Curable coatings, Inks, and Adhesives, U.S. Environmental Protection Agency, 90 pages
- Anonyme 4, 2009, Photoinitiators for UV curing : Formulator's guide for Coatings, www.cibasp.com, consulté le 20 janvier 2009
- Anonyme 5, 2001, Technical Bulletin: Ultraviolet and Electron Beam (UV/EB) Cured Coatings, inks and adhesives, United States Environnemental Protection Agency Air, 99 pp.
- Anonyme 6, 2009, Thomson's Web of Science, consulté le 4 février 2009
- Anonyme 7, 2005, Hardwood Market Flooring Study, National Floor Trends
- Anonyme 8, 2009, Product bulletin Cloisite 30B, www.scprod.com, consulté le 15 octobre 2009
- American National Standard, 2000, Performance & Construction Standard for Kitchen and Vanity Cabinets, ANSI/KCMA A161.1-2000

- Aranda, P. et E. Ruiz, 1992, Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chem Mater.* Vol. 4: 1395–403
- Bauer, F., Decker, U., Findeisen, M., Gläsel, H.J., Langguth, H., Hartmann, E., Mehnert, R. et C. Peuker, 2000, Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles: FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting. *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 201, No. 18: 2654-2659
- Bauer, F., Sauerland, V., Gläsel, H.J., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Marquardt, B. et R. Mehnert, 2002, Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles: Effect of Filler Particles and Grafting Agents. *Macromol. Mater. Eng.* Vol. 287, No. 8: 546-552
- Bauer, F., Sauerland, V., Gläsel, H.J., Ernst, H., E., Naumov, S. et R. Mehnert, 2003, Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles: Application of MALDI-TOF Mass Spectrometry to the Characterization of Surface Modified Nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 204, No. 3: 375-383
- Bauer, F., Ernst, H., Hirsch, D., Naumov, S., Pelzing, M., Sauerland et R. Mehnert, 2004, Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles: Application of MALDI-TOF Mass Spectrometry and Atomic Force Microscopy to the Characterization of Silane-Modified Silica Surface. *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 205: 1587-1593
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Gläsel, H.J., Hartmann, E. et R. Mehnert, 2005, Nano/Micro Particle Reinforced Polyacrylates for Flooring Applications. Radtech Europe 2005 Conference and Exhibition
- Bauer, F., Gläser, H.-J., Decker, U., Ernst, H., Freyer, A., Hartmann, E., Sauerland, V. Et R. Mehnert, 2004, Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Progr. Org. Coat.* Vol. 47: 147-153
- Bauer, F., Gläsel, H.-J., Hartmann, E., Bilz, E. et R. Mehnert, 2003, Surface Modification of nanoparticles for radiation curable acrylate clear coatings. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* Vol. 208: 267-270
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Ernst, H., Naumov, S. et M.R. Buchmeiser, 2007, UV-Curing of Nanoparticle Reinforced Acrylates. *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B*, sous presse
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R. et M.R. Buchmeiser, 2007, UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles. *Progr. Org. Coat.*, sous presse
- Bazuin, G. 2002 Notes de cours Chimie des polymères, Département de chimie, Université Laval, 150 pp.
- Bentivoglio Ruiz, C.S., Macholo, L.B.D., Volponi, J.E. et E.Segura Pino, 2004, Oxygen Inhibition and Coating Thickness Effects on UV Radiation Curing of Weatherfast Clearcoats Studied by Photo-DSC. *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 75, No. 2: 507-512
- Beyer, G., 2002, Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate. *Fire Mater.* Vol. 25, No. 5: 193-197

- Biehler, M., Bankowsky, H.H., Enenkel, P. et K. Menzel, 2001, Influence of different parameters on the scratch resistance of UV. Radtech Europe Report
- Bourbigot, S., LeBras, M., Dabrowski, F., Gilman, J.W. et T. Kashiwagi, 2000, PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. *Fire Mater* 2000; Vol. 24, No. 8: 201–208.
- Brathwaite, M., Davidson, S., Holma, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Salin, M.S. et C., 1991, Chemistry and technology of UV & EB formulation for Coatings, Inks and Paints. Vol. 4, 592 pp.
- Burnside, S.D., et E.P., Giannelis, 1995, Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem Mater*. Vol. 7: 1597–600.
- Catalina Research, 2005, The Wood Flooring Industry. 215 pp.
- Cai, X., Riedl, B., Zhang, S.Y. et H. Wan, 2006, Effect of nanofiller on the performance of wood/melamine-urea-formaldehyde nanocomposites. *BioPlastics Montreal 2006*, September 27-29.
- Cai, X., Riedl, B., Zhang, S.Y. et H. Wan, 2007a, Formation and properties of nanocomposites made up from solid aspen wood, melamine-urea-formaldehyde, and clay. *Holzforschung*. Vol. 61: 148-154.
- Cai, X., Riedl, B., Zhang, S.Y. et H. Wan, 2007b, Effects of nanofillers on water resistance and dimensional stability of solid wood modified by melamine-urea-formaldehyde resin. *Wood Fiber Sci*. Vol. 39, No. 2: 307-318.
- Cai, X., Riedl, B., Zhang, S.Y. et H. Wan, 2007c, The impact of interphase between wood, melamine-urea-formaldehyde and layered silicate on the performance of wood polymer nanocomposites. Submitted to *Composites Part A: applied science and manufacturing*.
- Cavitt, T.B., Hoyle, C.E., Kalyanaraman, V. et S. Jönsson, 2004, Initiation of 1,6-hexanedioldiacrylate polymerization by three component photoinitiators incorporating 2,3-dimethylmaleic anhydride. *Polymer* Vol. 45, No. 4: 1119-1123
- Celiker, G., Yücel, D., Berber, A. et S. Sidar, UV curing High Scratch Resistant Nanocomposites, publication web, www.dyo.com.tr, consulté le 12 septembre 2008
- Chen, C. et D. Curliss, 2003, Processing and morphological development of montmorillonite epoxy nanocomposites. *Nanotechnology* Vol. 14: 643-648
- Chin, I.J., Thurn-Albrecht, T., Kim, H.-C. et T.P. Russell, 2001, On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*. Vol. 42, No. 13: 5942-5947
- Chen-Yang, Y.W., Lee, Y.K., Chen, Y.T. et J.C. Wu, 2007, High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by the alternative swelling process. *Polymer*. Vol. 48, No. 10: 2969-2979
- Chen, H., Zheng, M., Sun, H. et Q. Jia, 2007, Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* Vol. 445-446: 725-730
- Cho, J.-D., Ju, H.-T. et J.-W. Hong, 2005, Photocuring Kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. Vol. 43: 658-670
- Cho, J.-D., Ju, H.T., Park, Y.-S. et J.W. Hong, 2006, Kinetics of Cationic Photopolymerizations of UV-Curable Epoxy-Based SU8-Negative Photoresists With and Without Silica Nanoparticles. *Macromol. Mater. Eng*. Vol. 291: 1155-1163
- Ciba Specialty Chemicals, www.cibasc.com, consulté le 12 octobre 2008

- Dabrowski, F., Bras, M., Bourbigot, S., Gilman, J.W. et T. Kashiwagi, 1999, PA-6 montmorillonite nanocomposite in intumescent fire retarded EVA. Proceedings of the Eurofillers' 99, Lyon-Villeurbanne, France
- Davidenko, N., Garcia, O. et R.Sastre, 2003, The efficiency of titanocene as photoinitiator in the polymerization of dental formulations. *J.Biomater.Sci.* Vol. 14, No. 7: 733–746
- Decker, C., Keller, L., Zahouily, K., et S. Benharfi, 2005, Synthesis of nanocomposite polymers by UV-radiation curing. *Polymer.* Vol. 46: 6640-6648
- Dupuis, J. et Boudreault, A. 2007, Parquets en bois massif, multicouche et stratifié, Ministère des Ressources Naturelles et la Faune
- Francis, C.W., 1973, Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals. *Soil Sci.* Vol. 115: 40–54.
- Fedullo, N., Sorlier, E., Schavens, M., Bailly, C., Lefebvre, J.-M. et J. Devaux, 2007, Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives. *Progr. Org. Coat.* Vol. 58: No. 2-3: 87-95
- Feist, W.C., 1983, Weathering and Protection of Wood, American Wood Preservers Association, pp.195-205
- Flory, P., 1953, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 672 pp.
- Fornes, T.D., Yoon, P.J., Hunter, D.L., Keskkula, H., et D.R. Paul, 2002, Effect of organoclay structure on nylon-6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer* 2002 Vol. 43: 5915–33.
- Garcia, J.M., 2008, Fundamentals of parquet coatings for site applied: Basic materials and chemistries, Berlin, 61 pp.
- Giguère, M., 2008, Communication personnelle
- Gilman, J.W., Jackson, C.L., Morgan, A.B., Harris, Jr R., Manias, E., Giannelis, E.P., Wuthenow, M. Hilton, D. et S.H. Phillips, 2000, Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites: Propylene and polystyrene nanocomposites. *Chem Mater.* Vol. 12: 1866–73.
- Gläsel, H.J., Bauer, F., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R. et R. Schubert, 2000, Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles: Characterization of radiation-cured polymeric nanocomposites. *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 201, No. 18: 546-552
- Gläsel, H.-J., Bauer, F., Hartmann, E., Mehnert, R., Möbus, H. et V. Ptatschek, 2003, Radiation-cured polymeric nanocomposites of enhanced surface-mechanical properties. *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, vol. 2008: 303-308
- Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M. et J.S. Parent, 2002, Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites *Polymer* Vol. 43, No.1: 5483-5491
- Greenland, D.J., 1963, Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite. *J. Colloid. Sci.* Vol. 18: 647–64.
- Guo, G., Park, C.B., Lee, Y.H., Kim, Y.S. et M. Sain, 2007, Flame retarding effects of nanoclay on wood-fiber composites. *Plym. Eng. Sci.* Vol. 47, No. 3: 330-336
- Hatch, D., 2006, UV or not UV – A small American manufacturer takes a technological leap, Radtech Report
- Hart, D., 2008, Clear UV Spray Finishes for Wood, Radtech Report

- Hasegawa, N., Okamoto, H., Kato, M., Usuki, A. et N. Sato, 2003, Nylon 6–montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon with Na-montmorillonite slurry. *Polymer*. Vol. 44: 2922-2927
- Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., et A. Okada, 1998, Preparation and mechanical properties of polypropylene–clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 67: 87–92.
- Hosker, I. *Complete Woodfinishing*, 1993, Sterling, 192 pp.
- Hoyle, C. E., 2006, *Radiation curable Systems*, 47 pp.
- Jeon, H.G., Jung, H.T., Lee, S.W. et S.D. Hudson., 1998, Morphology of polymer silicate nanocomposites. High density polyethylene and a nitrile. *Polym. Bull.* Vol. 41: 107–13.
- Jimenez, G. Ogata, N., Kawai, H. et T. Ogihara, 1997, Structure and thermal/mechanical properties of poly(1-caprolactone)–clay blend. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 64: 2211–20.
- Kamal, M.R., 1973, Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.* Vol. 13, No. 1: 59-64
- Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., et A. Okada, 1997, Preparation and mechanical properties of polypropylene–clay hybrids. *Macromolecules* Vol. 30: 6333–6338.
- Kawasumi, M., Hasegawa, N., Usuki, A., et A. Okada, 1998, Nematic liquid crystal/clay mineral composites. *Mater Sci Eng. C* Vol. 6: 135–143.
- Kojima, ., Usuki, A., Kawasumi, M., Fukushima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. et O.Kamigaito, 1993, Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid. *J. Mater. Res.* Vol. 8: 1179–84.
- Kost, J., Leong, K. et R. Langer, 1989, Ultrasound-enhanced polymer degradation and release of incorporated substances. *Proc. Natl. Acad. Sci.* Vol. 86: 7663-7666
- Kowalczyk, R., 2004, *Nanoparticle Composites for Coatings Applications*, Paint and Coatings Industry, www.pcimag.com, consulté le 12 septembre 2007
- Kuczewski, H, 2008, *Fundamentals of Radiation Curing Systems for Parquet Coatings*, Berlin, 75 pp.
- Landry, V., Riedl, B. et P. Blanchet, 2008. Alumina and zirconia acrylate nanocomposites coatings for wood flooring: Photocalorimetric characterization. *Progr Org Coat*, Vol. 61, No. 1: 76-82
- Landry, V., Riedl, B. et P. Blanchet, 2008, Nanoclay dispersion Effects on UV Curing, *Progr Org Coat*, Vol. 62, No. 4: 400-408
- Leszczynska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K. et J.R. Banenjee, 2007, *Thermochim. Acta* Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement Vol. 453, No. 2: 75-96
- Lee, T.Y., Guymon, C.A., Jönsson, E.S. et C.E.Hoyle, 2004, The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization. *Polymer* Vol. 45, No. 18: 6155-6162
- Lee, T.Y., Roper, T.M., Jonsson, E.S., Kudyakov, I. , Viswanathan, K., Nason, C., Guymon, C.A. et C.E.Hoyle, 2003, The kinetics of vinyl acrylate photopolymerization. *Polymer*. Vol. 44, No. 10: 2859-2865
- LeBaron, P.C., Wang, Z. Et T.J. Pinnavaia, 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15: 11-29

- LePluart, L., 2002, Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat, 251 pp.
- Liu, W., Hoa, S.V. et M.Pugh, 2004, Morphology and performance of epoxy nanocomposites modified with organoclay and rubber. *Polym. Eng. Sci.* Vol. 44, No. 6: 1178-1186
- Liu, T., Lim, K.P., Tiju, W.C., Pramoda, K.P. et Z.-K. Chen, 2003, Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites *Polymer* Vol. 44, No. 12: 3529-3535
- Messersmith, P.B. et E.P. Giannelis, 1994, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Chem Mater* Vol. 6: 1719–1725.
- Modjewski, R., 1999, UV Curing for Wood Applications, Radtech Report
- Mohan, T.P., Ramesh Kumar, M., et R. Velmurugan, 2006, Mechanical and barrier properties of epoxy polymer filled with nanolayered silicate clay particles *J.Mat.Sci.* Vol. 41, No. 10: 2929-2937
- Müeller, B. et U. Roth, 2003, Formulation des peintures et vernis. Eurocol Editions, 317 pp.
- Nalwa, H.S., 2003, Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Vol. 2: 386 pp.
- Nielsen, J.E., 1967, Models for the Permeability of Filled Polymer Systems *J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem.* Vol.1, No. 5: 929-942
- Ogata, N., Jimenez, G., Kawai, H. et T. Ogihara, 1997, Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)–clay blend. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* Vol. 35: 389–96.
- Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T. et O. Kamigaito, 1990, Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. *Polymer based molecular composites*. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, Vol. 171: 45–50.
- Okada, A. et A. Usuki, 2006, Twenty years of Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromol. Mat. Eng.* Vol. 291: 1449-1476
- Picard, E., Gauthier, J., Gérard, J.-F. et E. Espuche, 2007, Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 307: 364-376
- Prior, R., 2006, Architectural Coatings, *Modern Coatings-Current and Emerging Technology*, 40 pp.
- Rawlins, J.W. et S.F. Thames, 2006, *Modern Coatings – Current & Emerging Technologies*, Short Course, La Nouvelle-Orléans
- Richards, B., 2005, EPA Announces Green Chemistry Award for UV primer, Radtech Report
- Ross, J.S. et G.A. Sigel, 2006, Armstrong's World Coatings Quality Journey, Radtech Report
- Ross, J.S., 2007, UV & EB in the flooring Industry – Reducing greenhouse gas emissions and HAPs, Radtech Report
- Southern Clay Products, www.scprod.com, consulté le 20 septembre 2007

- Seyhan, A.T., Gojny, F., H., Tanoglu, M. et K. Schulte, 2007, Rheological and dynamic-mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester- polyester suspensions and their nanocomposites. *Eur. Polym. J.* Vol. 43: 374-379
- Shremper, B.S., Morizur, J.-F., Alirol, M., Domenech, A., Hukin, V. et L.J. Mathias, 2004, Synthetic clay nanocomposite-based coatings prepared by UV-cure photopolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 93, No. 3: 1252-1263
- Ray, S. S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., et K. Ueda, 2002, New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties. *Macromol.* Vol. 35: 3104–3110
- Ray, S. S. et M. Bousmina, 2006, *Polymer Nanocomposites and their Applications*, Department of Chemical Engineering, Université Laval, Québec, 600 pp.
- Ray, S. S. et M. Okamoto, 2003, Polymer/Layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 28: 1539-1641
- Ray, S. S., Okamoto, K., Yamada, K., et M. Okamoto Novel porous ceramic material via burning of polylactide/layered silicate nanocomposite. *Nano Lett* Vol. 2: 423–426.
- Verger, L., 2004, Les nanocomposites aux États-Unis: vers une émergence des premières applications, *Etats-Unis Sciences Physiques, Ambassade de la France aux Etats-Unis*, Vol. 11, www.france-science.org
- Uhl, F.M., Davuluri, S. P., Wong, S.-C. et D.C. Webster, 2005, Organically modified montmorillonites in UV curable urethane acrylate films. *Polymer.* Vol. 45 : 6175-6187
- Uhl, F.M., Webster, D.C., Davuluri, S. P. et S.-C. Wong, 2006, UV curable epoxy acrylate-clay nanocomposites. *Polymer.* Vol. 42: 2596-2605
- Usuki, A., Kato, M., Okada, A. et T. Kurauchi. Synthesis of polypropylene–clay hybrid. *J Appl Polym Sci.* Vol. 63: 137–138.
- Utracki, L.A., 2004, *Clay-containing polymeric nanocomposites*, Rapra Technology Limited, Vol. 1 et 2: 765 pp.
- Vaia, R.A., Jandt, K.D., Kramer, E.J. et E.P. Giannelis, 1995, Kinetics of polymer melts intercalation. *Macromol.* Vol. 1, No. 28: 8080–8085.
- Vaia, R.A., et E.P. Giannelis, 1997, Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromol.* Vol. 30: 7990–9.
- Vaia, R.A. et E.P. Giannelis, 1997, Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromol.* Vol. 30: 8000–8009.
- Vaia, R.A., Ishii, H. et E.P. Giannelis, 1993, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem Mater* Vol. 5: 1694–2006.
- Valdes-Aguilera, O., 2001, Aliphatic Urethanes for UV/EB curable wood flooring, *Paint and Coatings Journal*
- Valdes-Aguilera, O., 2005, Acrylated Performance Products for Floor Coatings With High Scratch and Abrasion Resistance. November, *Paint and Coatings Journal*
- VanderHart, D.L., Asano, A. et J.W. Gilman, 2001, Solid-state NMR. Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 1. Crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe³⁺ on nuclear spins. *Chem Mater* Vol. 13: 3781–3795.

- Vaia, R.A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L.G. et E.P. Giannelis, 1995, New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Adv Mater.* Vol. 7: 154–156.
- Van Iseghem, L.C., 2006, Wood Finishing with UV-curable Coatings, Radtech Report
- Wang, L., Sheng, J., et S. Wu, 2004, Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Attapulgite Nanocomposites *J. Macromol. Sci. B Phys.* Vol. 43: 935-946
- Wang, Z., Lan, T. et T.J. Pinnavaia, 1996, Hybrid organic–inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and a layered silicic acid (Magadiite). *Chem Mater*; Vol. 8: 2200–2204.
- Wautelet, M., Beljonne, D., Cornil, J., Dubois, P., Gillis, P., Gossuin, Y., Hecq, M., Lazzaroni, R., Muller, R., Ouakssin, A., Roch. A., Alexandre, M., Gouttevaron, R., Leclère, P., Monteverde, F. et J.-L. Brébas, 2003, *Les Nanotechnologies*, Dunod, Paris, 224 pp.
- Yasmin, A., Abot, J.-L. et I.M. Daniel, 2003, Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. *Scr. Mater.* Vol. 49, No. 1: 81-86
- Yu, Z.Z., Yan, C., Yang, M. et Y.-W. Mai, 2004, Mechanical and dynamic mechanical properties of nylon 66/montmorillonite nanocomposites fabricated by melt compounding. *Polym. Int.* Vol. 53, No. 8: 1093-1098
- Yudin, V.E. , Divoux, G.M., Otaigbe, J.U. et V.M.Svetlichnyi, 2005, Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites *Polymer* Vol. 46, No. 24: 10866-10872
- Zheng, Y., et R. Ning J., 2005, Study of SiO₂ Nanoparticles on the Improved Performance of Epoxy and Fiber Composites *Reinf. Plast. Compos.* Vol. 24: 223-233
- Zhao, X., Urano, K., et S. Ogasawara, 1989, Adsorption of poly(ethylene vinyl alcohol) from aqueous solution on montmorillonite clays. *Colloid Polym. Sci.* Vol. 267: 899–906.
- Zilg, C., Mulhaupt, R. et J. Finter, 1999, Morphology and toughness/ stiffness balance of nanocomposites based upon anhydridecured epoxy resins and layered silicates. *Macromol Chem Phys* Vol. 200: 661–70.
- Zwanenburg, R.C.W., How to formulate UV-curing coatings, Radcure Corner, www.coatings.de

**Annexe A: Article présenté dans le cadre de la
conférence Thirty-Third Annual International
Waterborne , High-Solids, and Powder Coatings
Symposium**

NANOCOMPOSITE COATINGS FOR WOOD FLOORING

Véronique Landry

Research Assistant

Université Laval, Département des sciences du bois et de la forêt
Québec, Canada, G1P 7P4

Bernard Riedl

Professor

Université Laval, Département des sciences du bois et de la forêt
Québec, Canada, G1P 7P4

Pierre Blanchet

Group Leader

Forintek Canada Corp., Value-added department
Québec, Canada, G1P 4R4

and

Adjunct Professor

Université Laval, Département des sciences du bois et de la forêt
Québec, Canada, G1P 7P4

Presented at the

International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium

February 22-24, 2006

New Orleans, LA, USA

Symposium Sponsored by

The University of Southern Mississippi

Department of Polymer Science

ABSTRACT

UV nanocomposites topcoats used in multilayer coatings for wood flooring were studied. Formulations were made of two acrylate monomers and two acrylate oligomers specially chosen for their scratch and wear resistance. Nano-size aluminum oxide (Al_2O_3) and zirconium oxide (ZrO_2) were added to acrylate formulations under different methodologies. Quality of nanoparticles dispersion was characterized by a particle analyser, a zetasizer. Cure behaviour was studied by Photo-DSC and correlated to scratch resistance data. Studies of coupling agents effects on properties were also performed.

Introduction

In the last decade, hybrid organic-inorganic nanocomposites have been studied frequently in plastic and elastomers. Polymer like polyurethaneⁱ, polyamidesⁱⁱ and polyolefinsⁱⁱⁱ are now being widely used in hybrid nanocomposites. Among others, electronic, automobile, aerospace and food packaging industries are involved in nanocomposites development.

These materials are often viewed as the future of materials science because they offer considerable improvement of many properties^{iv}. Fire and flame resistance, vapour permeability, scratch and wear resistance, elasticity and rupture modulus are among those properties which can be significantly enhanced by nanoparticles addition.

Although thermoset nanocomposites are being used in many industries like adhesives, paints and coatings, thermoset nanocomposites have been neglected compared to thermoplastic nanocomposites. UV acrylate coatings are now widely used in many industries, the growth is particularly strong in the wood industry. Wood flooring needs coatings with wear, scratch, humidity, fire and UV resistance. Nanoparticles addition in UV acrylate coatings could help to improve the global resistance and quality of wood flooring coatings.

In order to validate this hypothesis, studies were made to understand the effects of nanoparticles and coupling agents addition in acrylate coatings. Photo-DSC was used to help understand the effects of different fillers on curing process and also to establish a relation between scratch resistance and cure of liquid formulations.

Experimental part:

Products.

The acrylate monomers used were 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) and tripropylene glycol diacrylate (TRPGDA). They were chosen for their low viscosity and volatility and because they are fast curing monomers. The oligomers chosen were an aliphatic polyester-based urethane hexaacrylate oligomer and a difunctional bisphenol A based epoxy acrylate blended with TRPGDA. The urethane acrylate oligomer shows good abrasion and heat resistance. The epoxy urethane acrylate shows a high reactivity with the lowest color for a bisphenol A based epoxy acrylate. The photoinitiator chosen was 2-hydroxy-2-methyl-1-

phenyl-1-propanone which is easy to incorporate in acrylate formulation and is recommended to prevent yellowing.

Two types of nanofillers were used in this study: aluminium oxide (1-Al₂O₃) and zirconium oxide (ZrO₂). A commercial dispersion of 30 %w/w Al₂O₃ (40 nm) in HDDA was also studied (2- Al₂O₃). Table 1 presents the properties of the three nanometric fillers. Aluminum oxide micrometric particles (5 µm), which are presently used in wood topcoats, were also used for comparison. Two coupling agents were used, a silane (3-trimethoxysilylpropylmethacrylate) and a zirconate (neopentyl(diallyl)oxy triacrylatezirconate). Ethanol was used for reflux. Marginal quantities of other proprietary additives were used in formulations.

Table 1: Properties of three nanometric fillers used in this study.

Properties	1-Al ₂ O ₃	1-Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Hardness (Mohs Scale)	9	9	6.5
Surface Area (m ² /g)	100 ±15	unknown	15-40
Mean Particle size (nm)	13	40	30-60
Refractive Index	1.7-1.8	1.7-1.8	2.13-2.20

Nanocomposites preparation.

Acrylate formulations studied were made of four main components: monomers, oligomers, defomer and photoinitiator. Fillers and coupling agents could have been used in the formulations. For every formulations, acrylate monomers and oligomers were first mixed for ten minutes at high intensity. Coupling agent was added afterward and mixed for an additional ten minutes at high intensity. Silane was then added at 1%w/w of nanoparticles and titanate at 2 %w/w of nanoparticles. Coupling agents concentrations were determined according to suppliers' advice. Fillers and coupling agents were added following two methods. One was an *in situ* addition, ball milling was started after nanoparticles were added to resin and the formulation was mixed during two hours at high intensity. The other method consist of nanoparticles refluxed during eight hours in ethanol with the appropriate coupling agent. Solvent was evaporated and nanoparticles were washed three times with ethanol. Photoinitiator (4%w/w) was added last and complete formulation was mixed

during ten minutes at low intensity. The composition of all studied formulations is reported in Table 2. Suspending agent (when a filler was used), photoinitiator and defomer are not indicated in this table as they were always added at 4, 0.3 and 0.6 %w/w, respectively.

Table 2: Composition of 200 g acrylate formulation.

Name	Monomer (for each)	Oligomer (for each)	Filler			Coupling agents	
	g ± 0,1	g ± 0,1	g ± 0,1	Filler	Addition	type	g ± 0,01
B	27.7	68	0				0,00
A1	26.3	64,7	8	Al ₂ O ₃ 5 µm	<i>in situ</i>		0,00
A2	26,3	64,7	8	2-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>		0,00
A3	26.3	64,7	8	1-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>		0,00
A4	26.3	64,7	8	1-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>	silane	0,08
A5	26.3	64,7	8	1-Al ₂ O ₃	<i>ex situ</i>	silane	0,08
A6	26.3	64,6	8	1-Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>	zirconate	0,16
A7	26.3	64,6	8	1-Al ₂ O ₃	<i>ex situ</i>	zirconate	0,16
Z1	26.3	64,7	8	ZrO ₂	<i>in situ</i>		0,00
Z2	26.3	64,7	8	ZrO ₂	<i>in situ</i>	silane	0,08
Z3	26.3	64,6	8	ZrO ₂	<i>in situ</i>	zirconate	0,16

Dispersion characterization.

Dispersion of metal oxide was evaluated by a particle analyser, zetasizer Nano ZS, from Malvern instruments. Metal oxide dispersions were done in HDDA during 2 hours in a ball mill.

Nanocomposites application

The formulations prepared for this study were evaluated as top-coat only (8-12 microns). Five layers of other coatings formulation specially formulated to improve coating adhesion were applied by roller coater. These formulations were not studied.

Nanocomposites evaluation.

Scratch resistance experiments were performed. Scratch resistance was determined by gloss retention based on standard DIN 53778 and Biehler^v studies. The abrasive used was a maroon 7447 scotch brite pad which was loaded with a 1 Kg weight and pulled 200 times across the coated surface being tested.

Cure behaviour.

The effects of nanoparticles addition on curing behaviour were evaluated by Photo-DSC (DSC822e from METTLER-Toledo). The UV Spot light source used was LightningcureTM L8333, which is a Mercury-Xenon lamp (240 nm to 400 nm) from Hamamatsu. Nanocomposites samples prepared for these experiments weighed from 2 to 5 mg and they were cured at an intensity of 40 mW/cm². Experiments were done under an air flow of 40 ml/min.

Results and discussion**Zetasizer studies.**

Zetasizer Nano ZS allows us to obtain the mean particle size of nanometric dispersion in an organic media or in water. Table 3 presents the mean particle size of 1-Al₂O₃, ZrO₂ and 2-Al₂O₃ in HDDA. Dispersions of different concentrations were prepared by vigorous mechanical mixing during 2 hours each. Dispersions of 2-Al₂O₃ were done from 0.5 to 30 %w/w, no aggregation was observed, even at 30%w/w. 2-Al₂O₃ is a commercial dispersion of nanometric alumina, particle size given by the manufacturer is 40 nm. Zetasizer studies give particle size (Z) from 35.5 to 37.2 nm, which are very close to company values. 1-Al₂O₃ and ZrO₂ dispersions concentrations are 0.1, 1 and 1.5 %w/w. More concentrated dispersions were done but the particle analyser was unable to make measurements on these dispersions. Zetasizer tests allow analysis of very concentrated samples, up to 30 %, but strong aggregation prevents good analysis and results obtained are often incorrect. These results would allow to evaluate what would be the nanoparticle dispersion in acrylate formulation. As the formulations were prepared at 4 %w/w of nanoparticles, aggregates were present in formulation.

Table 3: Mean particle size (Z) from Zetasizer results from dispersions of 2-Al₂O₃, 1-Al₂O₃ and ZrO₂

Name	%w/w	Z (nm)
2-Al ₂ O ₃	0,5	35,5
2-Al ₂ O ₃	1	35,6
2-Al ₂ O ₃	5	36,7
2-Al ₂ O ₃	10	35,7
2-Al ₂ O ₃	20	37,7
2-Al ₂ O ₃	30	37,2
1-Al ₂ O ₃	0,1	40,8
1-Al ₂ O ₃	1	42,2
1-Al ₂ O ₃	1,5	129,9
ZrO ₂	0,1	62,8
ZrO ₂	1	101,5
ZrO ₂	1,5	210,0

Scratch resistance.

Scratch resistance experiments were performed for all nanocomposites formulations. Table 4 presents results obtained for the different formulations. Results indicate that formulation prepared with zirconium oxide (Z1, Z2 and Z3) obtained lower scratch resistance than those done with aluminium oxide (except for A2). Formulations prepared with the silane coupling agent by *in situ* method were A4 and Z2 for aluminum and zirconium oxide respectively. Those prepared with the zirconate coupling agent by *in situ* method were A6 and Z3. In both cases, for Al₂O₃ and ZrO₂, silanes (A4 and Z2) obtained better scratch resistance than zirconates (A6 and Z3). *In situ* and *ex situ* formulations for aluminium oxide nanocomposites were also compared for silane (A4 and A5) and zirconate (A6 and A7). *In situ* method obtained in both cases the highest scratch resistance. This method is also the simplest and fastest way to add nanoparticles. In brief, scratch resistance is better when silane coupling agent is used and *in situ* method is preferred to *ex situ* method.

Table 4: Scratch resistance of the aluminum and zirconium oxide formulations (described in table 2).

Formulations	% gloss retention
A1	90
A2	11
A3	88
A4	95
A5	80
A6	82
A7	70
Z1	49
Z2	63
Z3	41

Photo-DSC studies.

Photo-DSC was first used to determine appropriate photoinitiator concentration. Photoinitiators are very expensive chemicals so their concentrations have to be optimized to achieve good curing at a lower price. Photo-DSC was also used to study curing behavior of the different nanocomposites formulations. Percentage conversion of the acrylate formulation, based on heat of reaction $(\Delta H)^{vi}$, was determined for each formulation. Studies of the basic formulation, B (see table 2), at different temperatures, were performed to determine total heat, ΔH , of cure for fully cured formulation. The maximum value found for formulation B is an approximation of the heat of reaction for a formulation fully cured (100% conversion). Table 5 summarizes the heat of reaction and the conversion percentage for the different formulations without fillers and with different photoinitiator loadings and curing temperatures.

Table 5: Heat of reaction (ΔH) and conversion percentage ($\%_{\text{conv.}}$) for formulations with different photoinitiator concentrations (B-1% to B-10%), at different curing temperatures and with different fillers and coupling agents.

Formulations	ΔH (J/g)	$\%_{\text{conv.}}$	Formulations	ΔH (J/g)	$\%_{\text{conv.}}$
B-1%	337	77,5	A1	379	87,1
B-2%	347	79,7	A2	333	76,5
B-3%	352	80,9	A3	372	85,5
B-4%	371	85,2	A4	401	92,18
B-5%	372	85,5	A5	361	82,9
B-6%	373	85,7	A6	369	84,8
B-10%	372	85,5	A7	359	82,5
B-30°C	371	85,2	Z1	341	78,4
B-50°C	415	95,4	Z2	350	80,5
B-70°C	435	100	Z3	329	75,6
B-90°C	435	100			

Effect of photoinitiator concentration.

Figure 1 shows percentage conversion profiles derived from photo-DSC exotherms for an acrylate formulation without fillers. Formulations with concentrations of photoinitiator from 1 to 10 % were prepared. Formulations with 1, 2 and 3 %w/w show lower conversion percentages than the formulations with 4 %w/w of photoinitiator or more. This shows that a minimal concentration of photoinitiator is necessary to obtain optimal curing at 30°C. Photoinitiator at a 4%w/w concentration was then chosen for a better curing at a lower price.

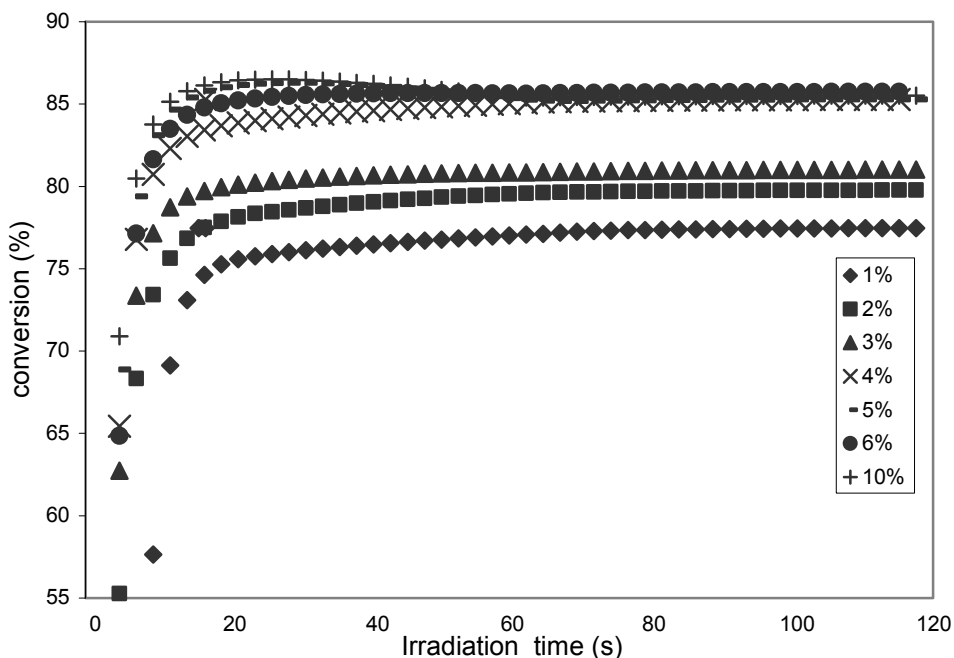


Figure 1: Percentage conversion profiles for acrylate formulation A with different photoinitiator concentrations (%w/w)

Effect of irradiation temperature.

Figure 2 presents the curing behaviour of formulation B at different temperatures. Curing temperature was found to be proportional to percentage conversion. The highest exothermic heat of reaction, 435 J/g, was obtained at 90°C. This value was chosen for approximation of 100 % conversion of the acrylate formulation. All further percentage conversion profiles presented in this paper are calculated relative to this value. Studies have been made with different light intensities, although yellowing is observed, intensities higher than 40 mW/cm² give a slight improvement of the percentage conversion,.

Studies of Nanocomposite curing behaviour.

Percentage conversion profiles of nanocomposites prepared with aluminum and zirconium oxide are presented at Figures 3 and 4. Important differences were obtained with the various aluminum oxide nanocomposites. Formulation A2, done with 2-Al₂O₃, obtained the poorest percentage conversion (76 %). The formulations done with 1-Al₂O₃ (A3 to A7) obtained better results but the variations of percentage conversion are very important

depending on the coupling agents and the addition method used. Formulation A3, which was prepared without coupling agents gives the same heat of reaction than formulation B. Formulation A4 (silane coupling agent-*in situ* addition) obtained the highest conversion profile, 92 %. Formulation A5, which was also prepared with silane coupling agent but with the *ex situ* method, obtained a lower amount of cure. For formulations done with zirconate coupling agent, A6 and A7, the same situation happened; addition of coupling agent using *in situ* method obtained better curing than the *ex situ* addition method. Formulation A1, which was prepared with micrometric particles, obtained good results (87.1 %) but still lower than results of formulation A4.

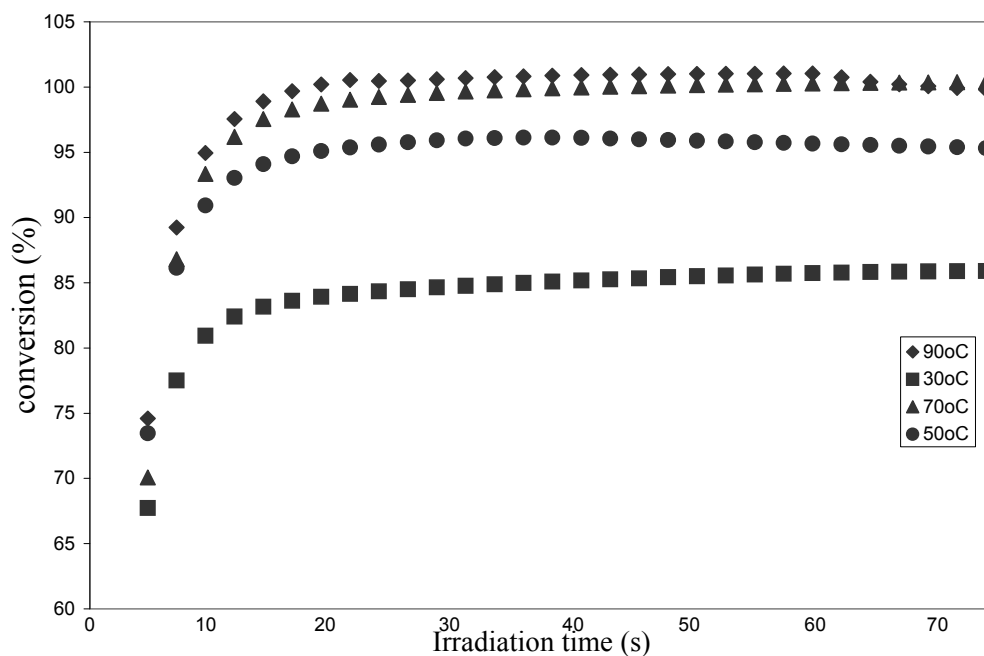


Figure 2: Percentage conversion profiles for acrylate formulation A at different temperatures.

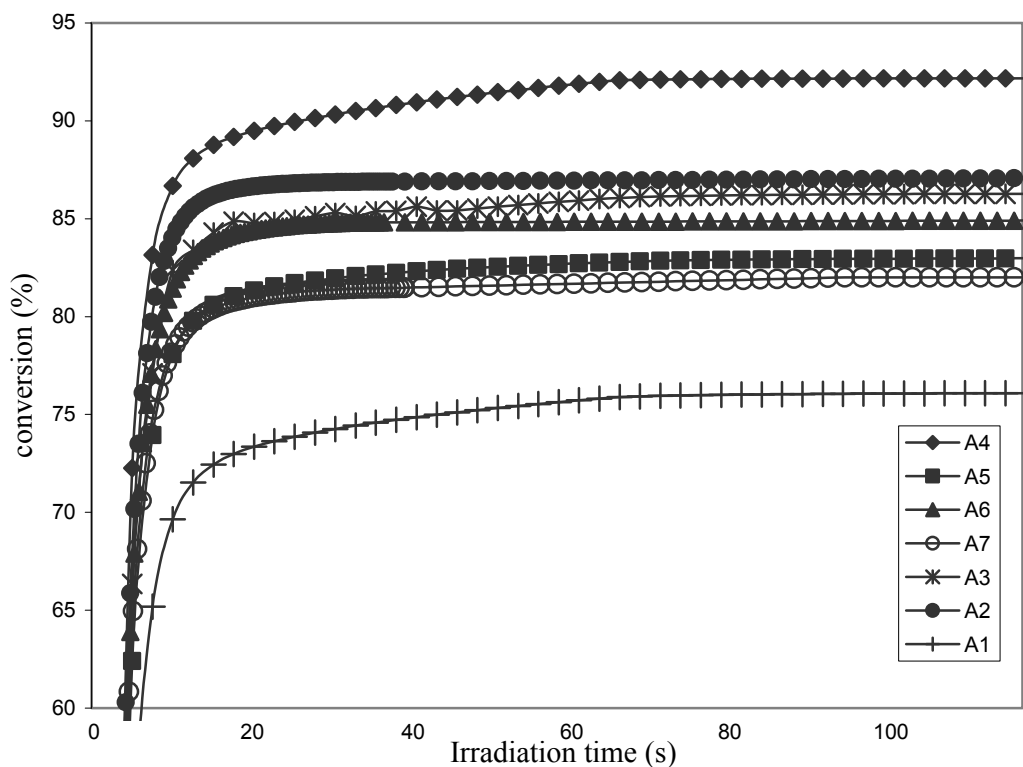


Figure 3: Percentage conversion profiles for nanocomposites done with different aluminum oxide and coupling agents.

Nanocomposite with nano-ZrO₂ was prepared only by *in situ* method according to the results obtained with aluminium oxide nanocomposites (Figure 4). All the nanocomposites formulations done with ZrO₂ obtained very low percentage conversions (73.7 to 81.4 %) compared to nanocomposites with Al₂O₃. ZrO₂ has a high refractive index (approximately 2.15) compared to Al₂O₃ (approximately 1.70, depending on particle size), which could explain the poor conversion percentage. Thus, ZrO₂ addition interferes with curing. Silane addition seems to help the curing of ZrO₂ nanocomposite (formulation Z2), although zirconate addition decreases percentage conversion of the liquid formulation. Al₂O₃ nanocomposites indicate that *ex situ* method did not increase conversion of the acrylate formulation. Nanocomposites prepared with ZrO₂ and Al₂O₃ present similar behaviour with silane and zirconate coupling agents. Silane improves the conversion of the acrylate formulation into a thermoset coating. In fact, heat of reaction goes from 371 J/g for the formulation without fillers and coupling agents to 401 J/g for 1-Al₂O₃ and silane.

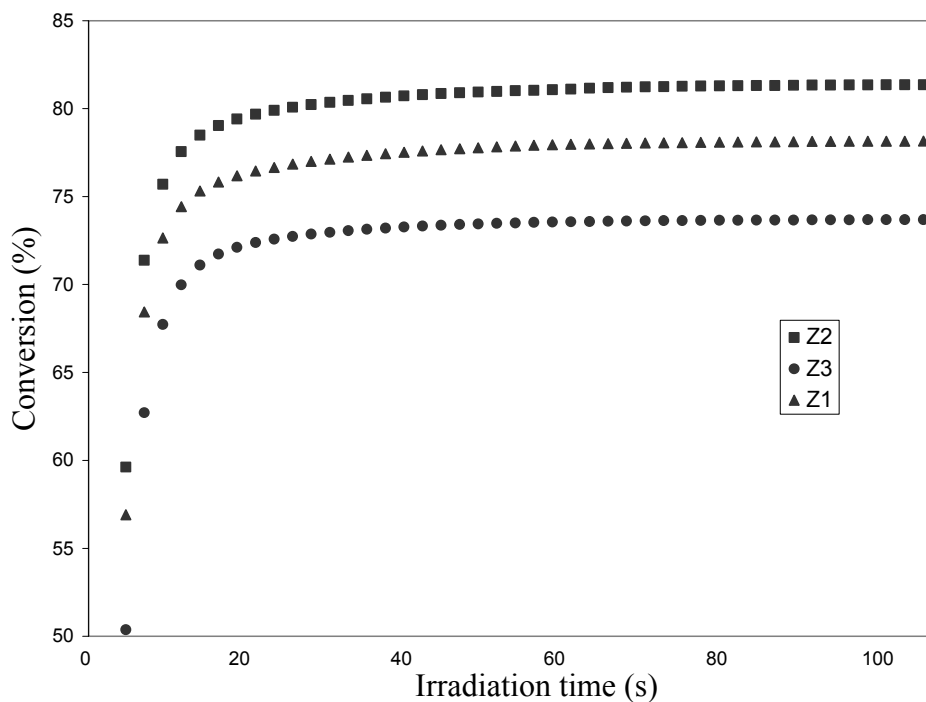


Figure 4: Percentage conversion profiles for nanocomposites done with different zirconium oxide and coupling agents.

Correlation between scratch resistance and heat of reaction.

Figure 5 presents the relation between heat of reaction (ΔH) and scratch resistance of the different aluminum oxide/acrylate nanocomposites. It clearly indicates that nanocomposites with a higher heat of reaction, therefore a higher conversion percentage, obtain better scratch resistance. For ZrO_2 nanocomposites, figure 6 shows that scratch resistance is also related to heat of reaction (ΔH). This means that decrease or increase in scratch resistance is caused by the degree of conversion of acrylate groups. If chemicals, like the silane coupling agent used in this study, can enhance the conversion, scratch resistance will be better. On the opposite, if chemicals like zirconate harm the curing or simply stay uncured in the formulation, poorer scratch resistance will be observed.

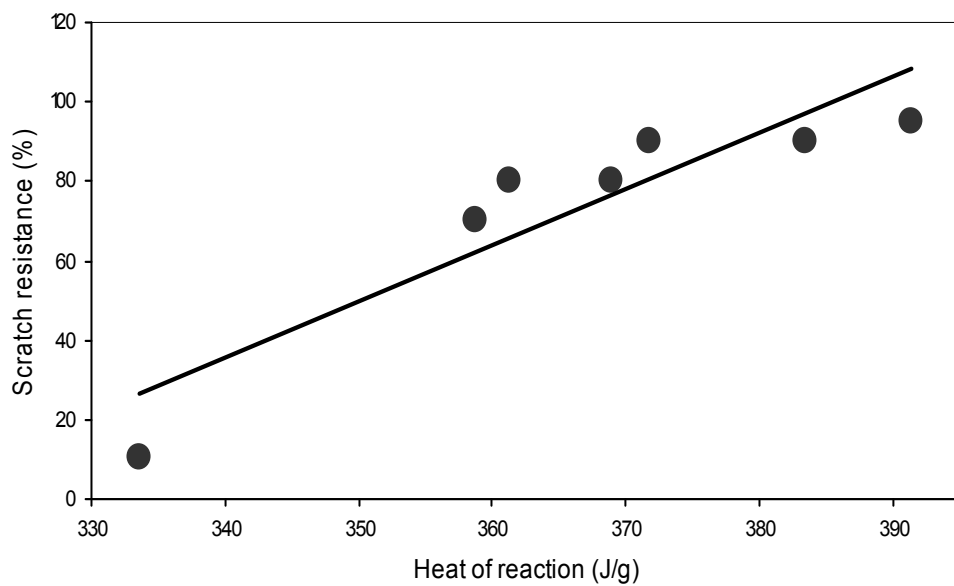


Figure 5: Scratch resistance (%) in function of heat of reaction for aluminum oxide/nanocomposites

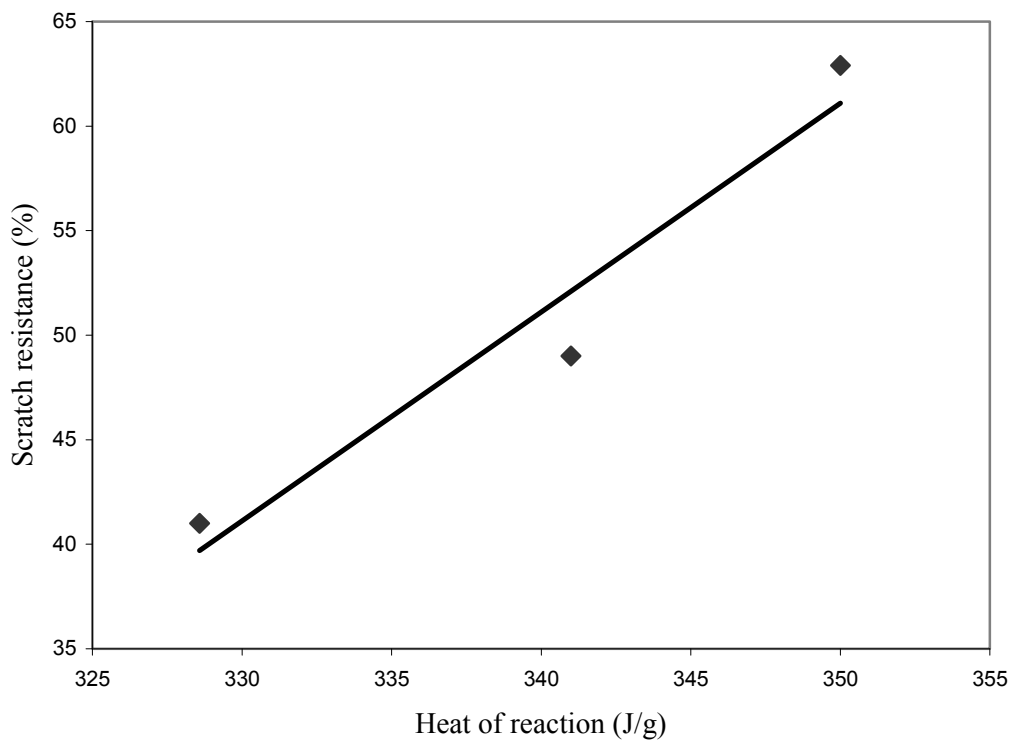


Figure 6: Scratch resistance (%) in function of heat of reaction for zirconium oxide/nanocomposites

Conclusion

UV nanocomposites for wood flooring were studied. Aluminum oxide/acrylate nanocomposites obtained better results in terms of scratch resistance and percentage conversion of the acrylate groups than zirconium oxide/acrylate nanocomposites. Two reasons can explain these results. First of all, the hardness of aluminum oxide is higher than hardness of zirconium oxide. However, formulations prepared with Nanobyk 3602 gives poor scratch resistance so hardness is not the only important parameter to obtain good scratch resistance. Secondly, refractive indice of zirconium oxide is high compared to aluminum oxide and also to acrylate formulation. It could explain why heat of reaction obtained for zirconium oxide is lower than heat of reaction for the formulation without fillers. ZrO_2 particles block uv radiation and inhibit conversion of the acrylate groups.

Effects of two coupling agents were also compared, a silane and a titanate. For experiments with aluminum oxide, *ex situ* and *in situ* methods of addition were compared. For both coupling agents, we found that *in situ* method gives better results in terms of heat of reaction and scratch resistance than *ex situ* method. The two coupling agents were also compared, for both fillers, Al_2O_3 and ZrO_2 , silane gives higher scratch resistance. This can be explained by the conversion percentage of the acrylate groups which is higher with silane than with zirconate.

Acknowledgment

Authors wish to thank Chemcraft International, Canada Economic Development and Forintek Canada Corp for their support in this work.

References

- Cookson, D. ; King, S. ; Martin, D. ; Halley, P.; Truss, R.; Casey, P.; Finnigan. B.; Jack, K.; Campbell, K.; *Macromolecules*, 2005, 38, 7386
- Jordan, J.; Jacob, K.I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M.A.; Jasivk, I.; *Mat.Sci.and Eng. A*, 2005, 393, 1
- Kontou, E.; Niaounakis, M.; *Polymer*, 2006, 1
- Nanocomposite Science and Technology*, 2003, Edited by P.M.Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, Wiley-VCH, Weinheim

Biehler, M. ; Bankowsky, H.H. ; Enenkel, P. ; Menzel, K.; Radtech Europe, BASF AG,
Germany

Cho, J.-D.; Ju, H.-T; Hong, J.-W.; J.of Pol.Sci.A, 2004, 43, 3, 658

Annexe B: Images de microscopie électronique à transmission des nanocomposites avec oxydes métalliques

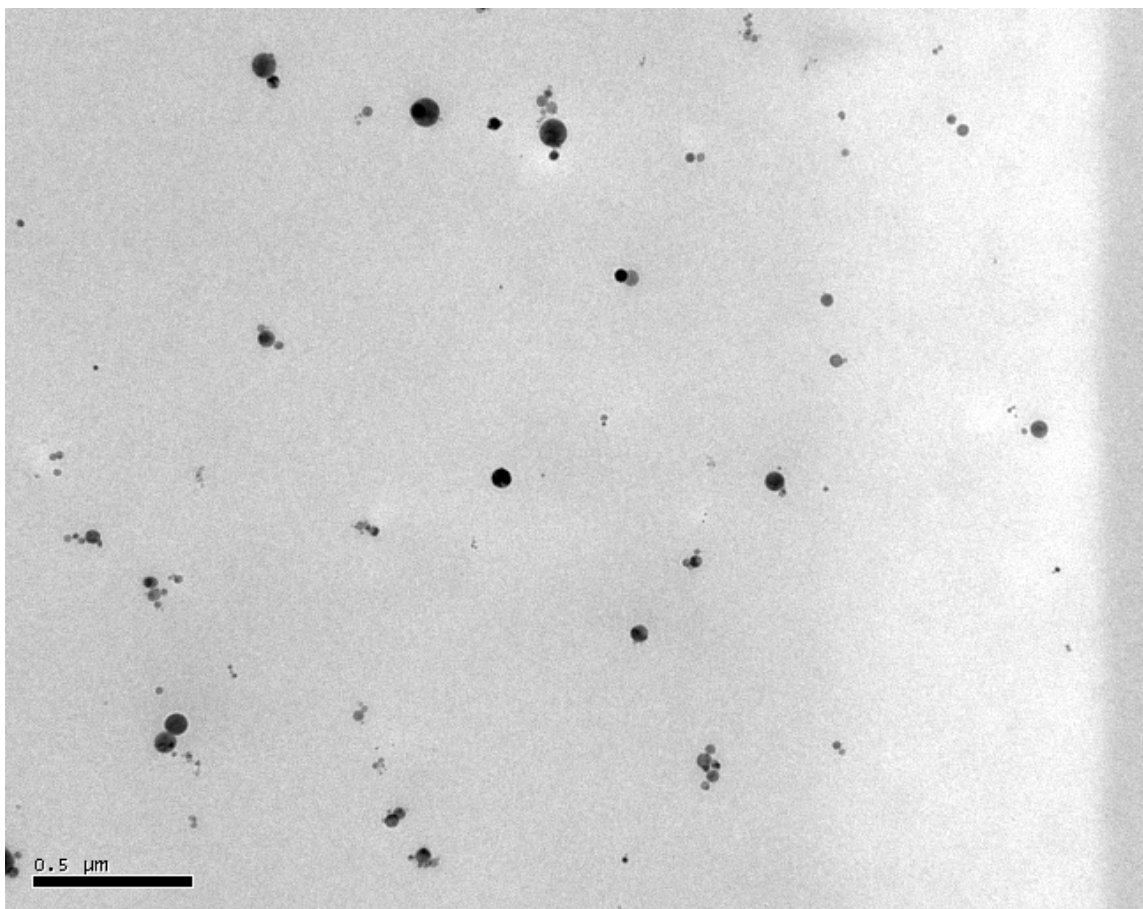


Figure I-1 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % de Nanobyk 3602 enregistrée à un grossissement de 30k

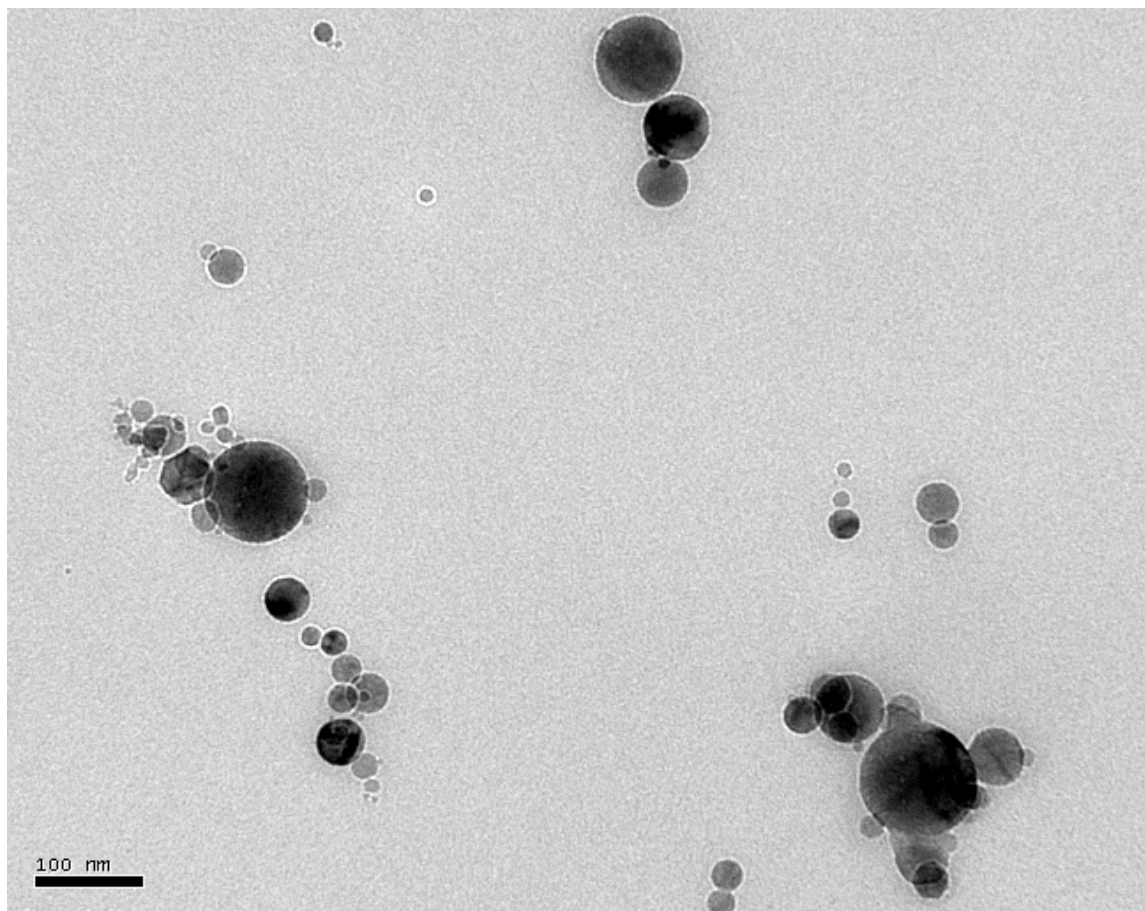


Figure I-2 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % de Nanobyk 3602 enregistrée à un grossissement de 100k

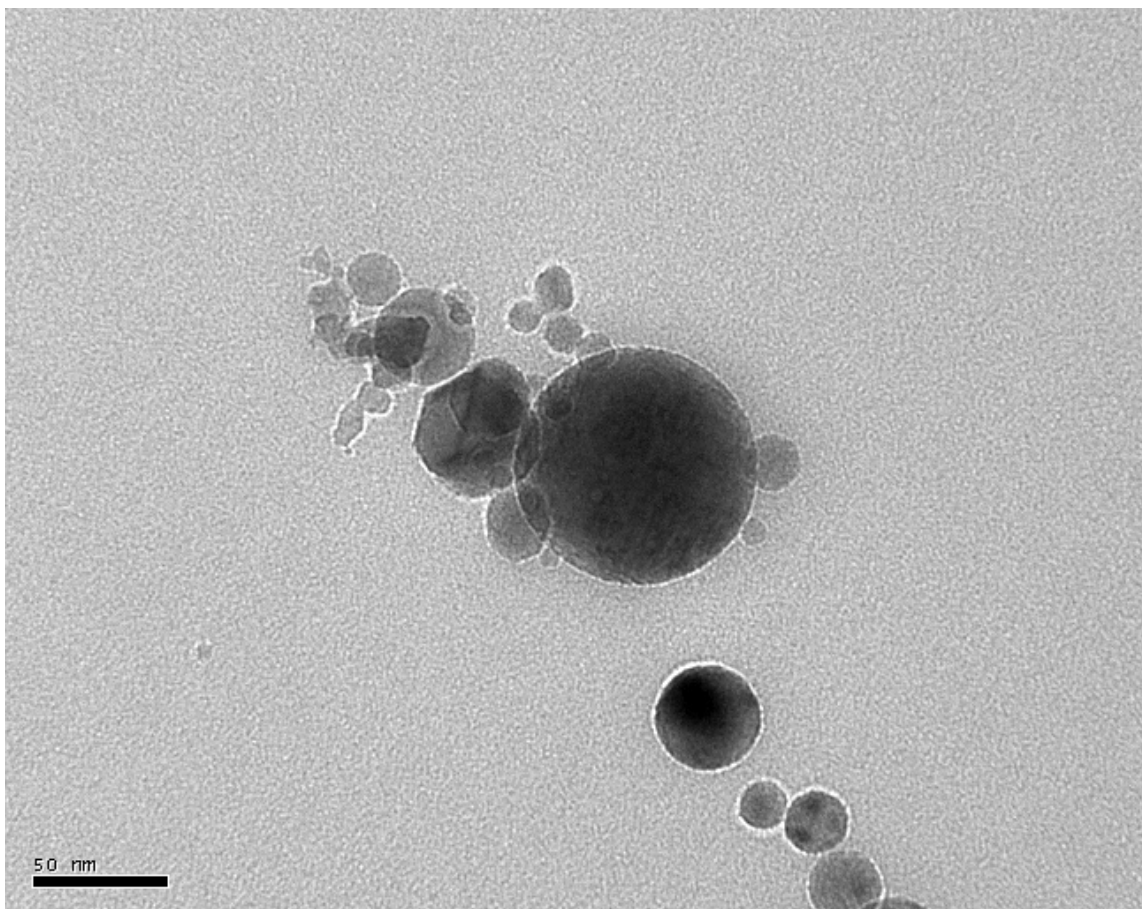


Figure I-3 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % de Nanobyk 3602 enregistrée à un grossissement de 250 k

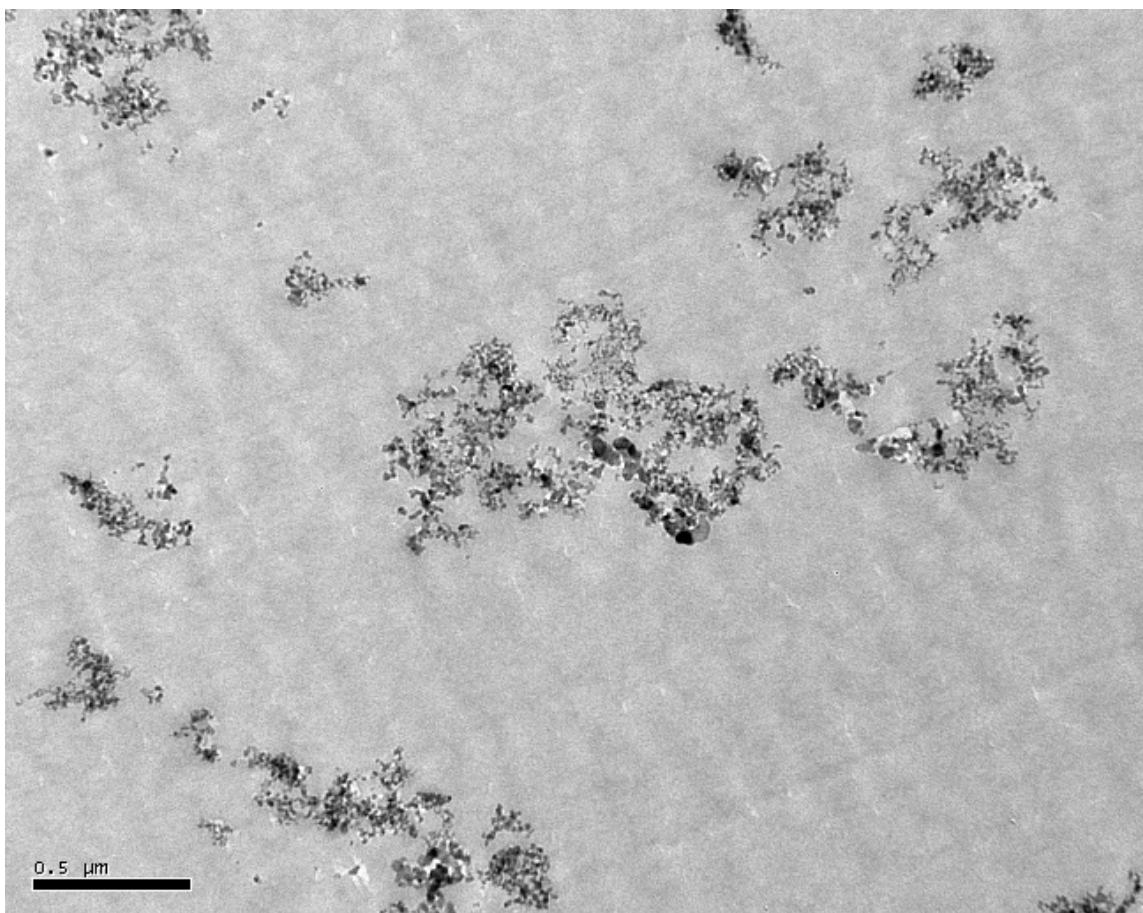


Figure I-4 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % d'Aeroxide Alu C enregistrée à un grossissement de 30k

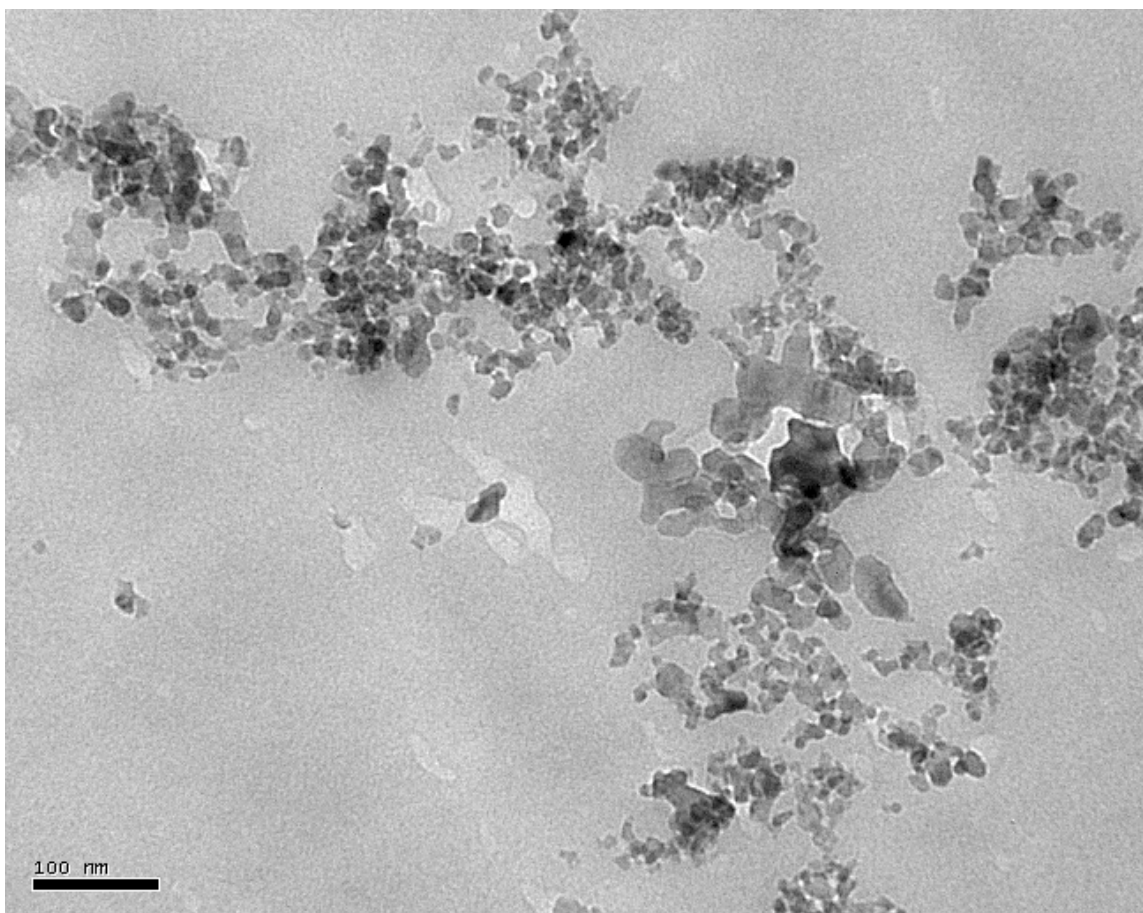


Figure I-5 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % d'Aeroxid Alu C enregistrée à un grossissement de 100k

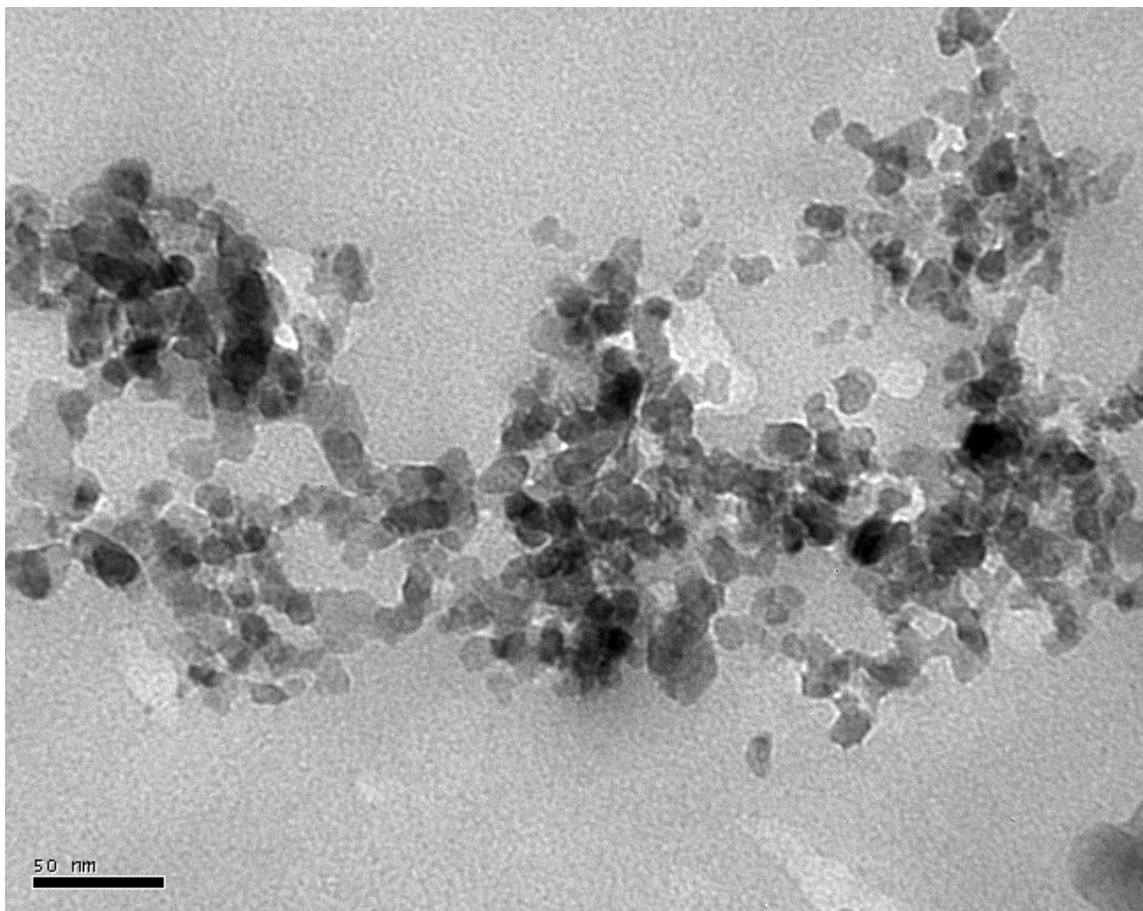


Figure I-6 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % d'Aeroxide Alu C enregistrée à un grossissement de 250k

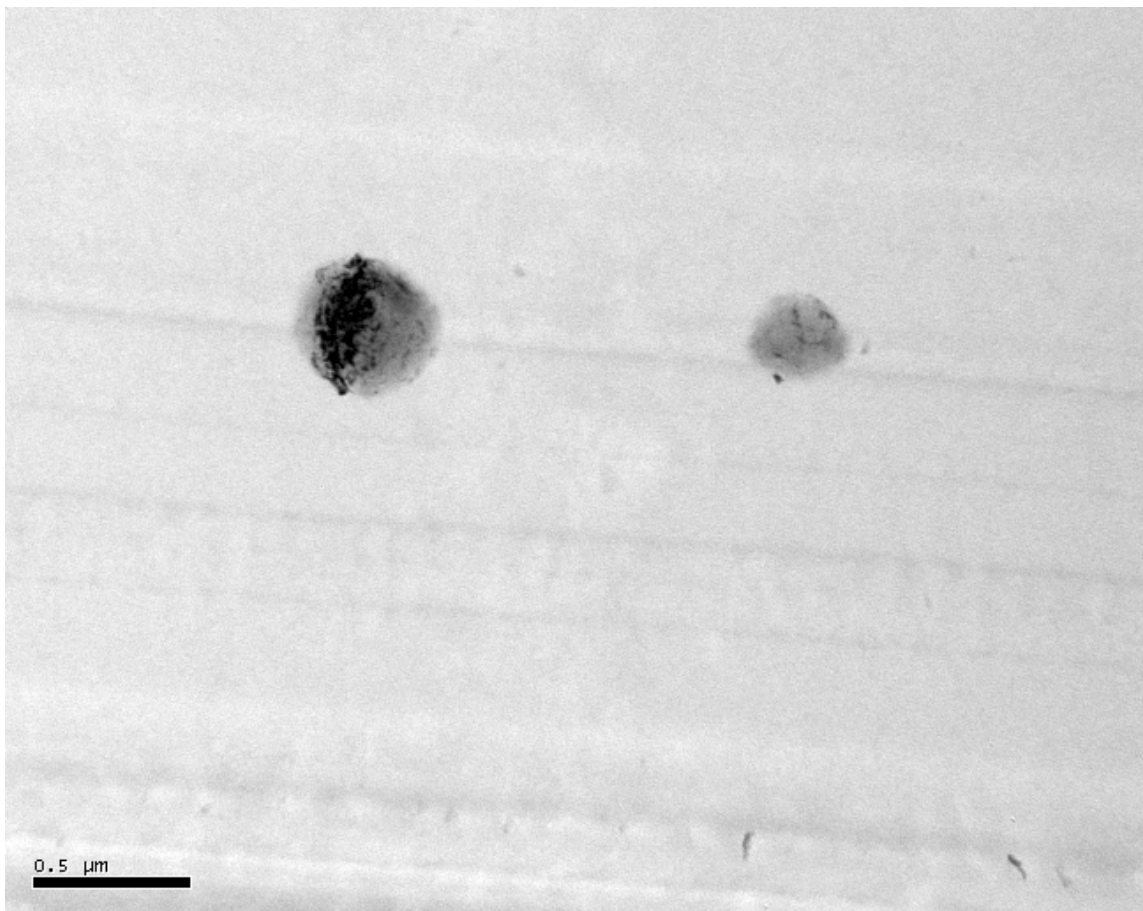


Figure I-7 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % d'oxyde d'aluminium micrométrique enregistrée à un grossissement de 30k

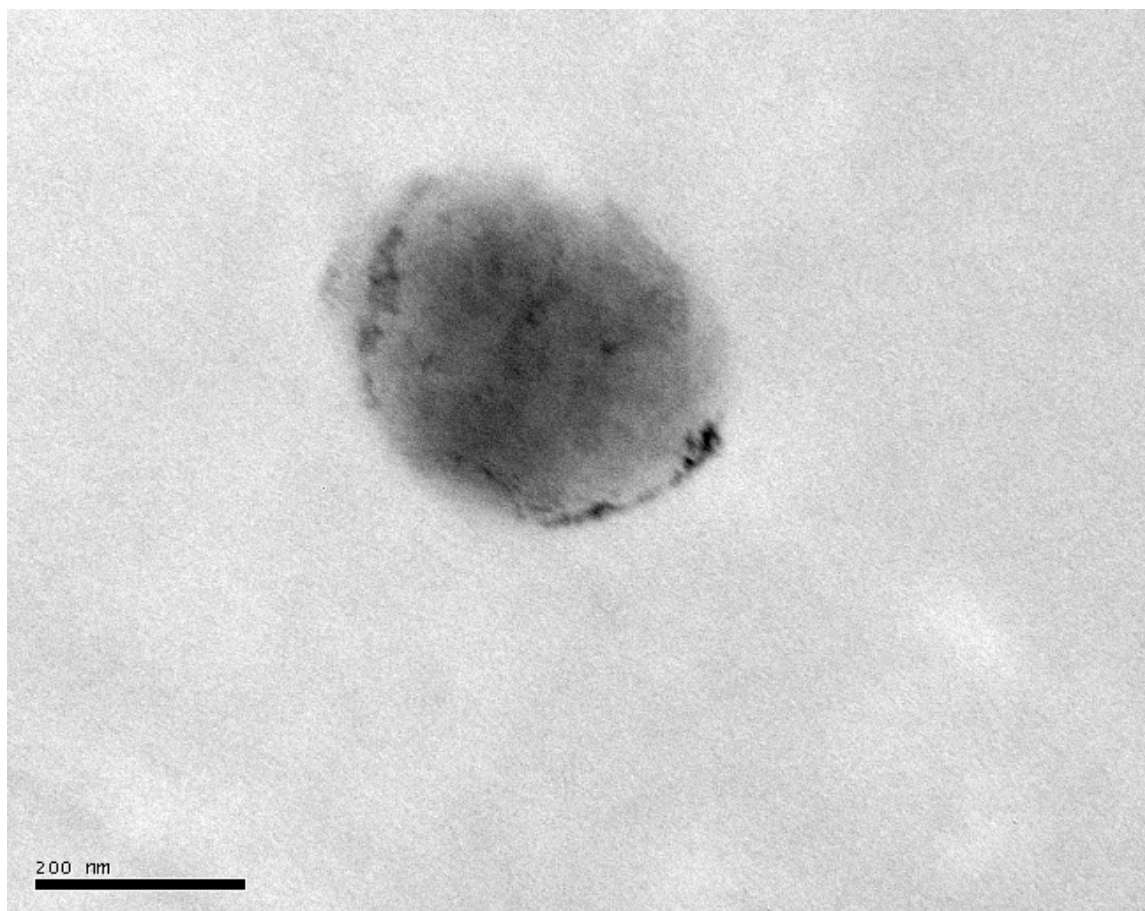
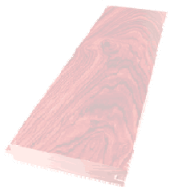


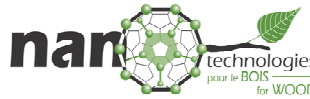
Figure I-8 : Image de microscopie électronique à transmission d'une formulation acrylate avec 4 % d'oxyde d'aluminium micrométrique enregistrée à un grossissement de 100k

Annexe C : Affiches présentées dans le cadre de conférences



REVÊTEMENTS NANOCOMPOSITES POUR LES COUVRE-PLANCHERS EN BOIS

Véronique LANDRY, Bernard RIEDL et Pierre BLANCHET



INTRODUCTION ET CONTEXTE

L'industrie nord-américaine des couvre-planchers en bois subit présentement une crise importante qui affecte durement ses ventes. Depuis quelques années, le marché nord-américain s'est vu assailli par une forte compétition provenant de pays à économie émergente, avec comme chefs de file la Chine et le Brésil. Ces derniers possèdent une main d'œuvre peu coûteuse et/ou de vastes forêts d'essences tropicales, des bois très prisés présentement sur le marché mondial.

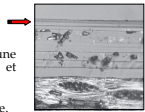
Cette importante crise requiert le développement de nouveaux produits qui permettront à l'industrie nord-américaine de se différencier de ses concurrents et de justifier la vente de ses couvre-planchers à des prix supérieurs. Plusieurs avenues ont été explorées, certaines d'entre elles suggèrent l'amélioration ou la valorisation des produits de finition utilisés. Dans ce projet, différentes nanoparticules ont été ajoutées à une résine acrylate typiquement utilisée pour les couvre-planchers en bois. Ces résines sont cuites sous irradiation ultraviolette.

OBJECTIFS

Le but de ce projet est d'évaluer le potentiel d'utilisation des nanoparticules dans les couches de surface des revêtements acrylates cuits sous irradiation ultraviolette utilisés pour les couvre-planchers en bois.

Plus précisément, les objectifs de ce projet sont :

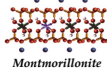
1. Incorporer et disperser différentes nanoparticules dans une formulation acrylate typique dans de courts laps de temps et selon des procédés facilement transposables en industrie.
2. Étudier la dispersion des nanoparticules et imaginer cette dernière.
3. Étudier la cinétique et le niveau de cuisson des différentes formulations.
4. Évaluer les propriétés mécaniques, optiques, thermiques ainsi que la stabilité des formulations préparées et les comparer aux produits commerciaux.



MATÉRIEL ET MÉTHODES

La formulation acrylate utilisée dans ce projet est composée de :

- 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) et tripropylène glycol diacrylate (TRPGDA)
- un uréthane hexaacrylate à base de polyester aliphatique et un bisphénol à base d'époxy acrylate bifonctionnel
- un photoinitiateur, le 2-hydroxy-2-méthyle-1-phényl-1-propanone
- un agent couplant, le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate



L'argile sélectionnée est une montmorillonite organophile, la Cloisite 30 B de Southern Clay Products

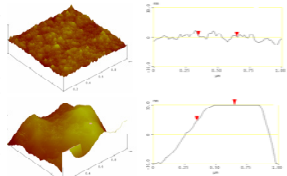
Cette argile a été dispersée à l'aide de quatre appareils différents :

1. Mélangeur haute vitesse
2. Ball mill
3. Bead mill
4. High speed mixer

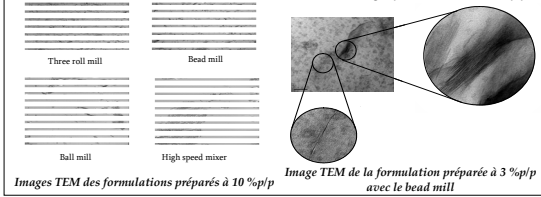


DISPERSION DES ARGILES

La dispersion des charges a été étudiée par diffraction des rayons aux petits angles, par microscopie électronique à transmission (TEM) et par microscopie à force atomique (AFM). Des mesures de viscosité et de stabilité ont également été enregistrées. Ces études ont démontré que le three roll mill et le bead mill mènent à une meilleure dispersion des charges nanométriques. Des formulations ont été préparées à 1, 3 et 10 %p/p à l'aide des quatre appareils de dispersion.



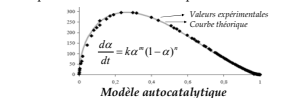
Images AFM des formulations préparées avec le bead mill (haut) et le high speed mixer (bas) à 1 %p/p



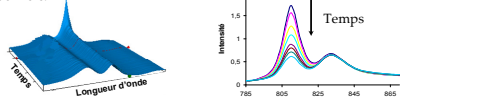
Images TEM des formulations préparées à 10 %p/p avec le bead mill

CUISSON DES REVÊTEMENTS NANOCOMPOSITES

La cuisson des revêtements a été suivie par photo-calorimétrie de même que par spectroscopie infrarouge en temps réel (RT-FTIR). Les études en photo-DSC ont démontré que la cuisson des revêtements suit le modèle autocatalytique.

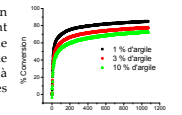


Les essais de RT-FTIR ont pour leur part démontré que la qualité de la cuisson (vitesse, et niveau de conversion) varie en fonction du pourcentage de charge et de la bonne dispersion de cette dernière.



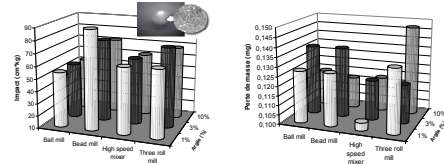
Décroissance de la bande IR de la double liaison C=C

Ces essais ont démontré que le niveau et la vitesse de cuisson diminuent avec le pourcentage d'argile. Or, ces essais ont aussi démontré que la qualité de la dispersion de l'argile de même que l'homogénéité des formulations permet de maintenir une bonne cuisson. Les formulations préparées à l'aide du bead mill ont montré une meilleure cuisson que les autres formulations.



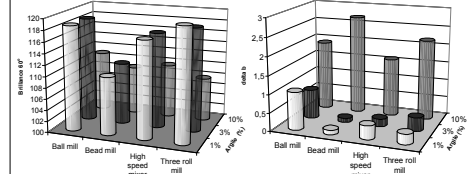
PERFORMANCE DES REVÊTEMENTS

La performance mécanique des revêtements nanocomposites a été évaluée. Des essais de résistance à l'abrasion, à l'impact direct, à l'impact inverse et dureté ont été réalisés. Une analyse de variance à 2 facteurs a été menée. Le tableau présenté ci-bas résume la performance mécanique des revêtements nanocomposites comparativement à la formulation acrylate sans charge.



Formulations	Dureté	Abrasion	Impact	Impact Inverse
Ball mill 1%	—	—	—	—
Ball mill 3%	—	—	—	—
Ball mill 10%	—	—	—	—
Bead mill 1%	—	—	—	—
Bead mill 3%	—	—	—	—
Bead mill 10%	—	—	—	—
High speed mixer 1%	—	—	—	—
High speed mixer 3%	—	—	—	—
High speed mixer 10%	—	—	—	—
Three roll mill 1%	—	—	—	—
Three roll mill 3%	—	—	—	—
Three roll mill 10%	—	—	—	—

Les propriétés optiques (couleur, brillance, voile, clarté optique) ont également été étudiées. Quelques résultats obtenus sont présentés ci-dessous.



CONCLUSION

Ce projet a permis de démontrer que la dispersion de l'argile affecte considérablement la cuisson des revêtements et la performance mécanique des revêtements. L'addition de nanoparticules d'argile a permis d'améliorer les propriétés mécaniques de la formulation acrylate tout en conservant de bonnes propriétés optiques.

REMERCIEMENTS

Les auteurs de cette affiche tiennent à remercier le conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRNSG), développement économique Canada (DEC) et FPInnovations division Forintek pour le soutien financier. Un grand merci à Chemcraft International pour l'aide technique pour la formulation des produits de revêtements.

Clay-based Acrylate Nanocomposites for Wood Coatings

V. Landry[†], B. Riedl, P. † Blanchet[‡]



[†]CRB, CERSIM, Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, Québec, Canada G1K 7P4
[‡]Département des produits à valeur ajoutée, FPInnovations Division Forintek, Québec, Québec, Canada G1P 4R4



Introduction

UV radiation curing is a technique widely used to prepare transparent coatings with good mechanical properties.

In the 80's, radiation curable coatings were first used in the wood flooring industry. In 2005, their use reached 84% of the wood flooring market (Anonymus 2005).

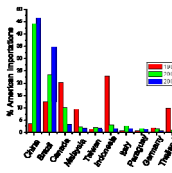
This technology is very attractive because of its rapid polymerization, low energy consumption, low operation temperature, application versatility and good viscosity control.

However, the greatest advantage of UV coatings comes from the global properties' improvement. Polymers cured by UV light usually exhibit superior mechanical, chemical and heat resistance because of their higher cross-linking density.

Though, despite the superiority of UV coatings over other coatings' systems, reinforcing agents must still be used to increase the properties of neat polymers.

More over, the Asian and Brazilian competition have made a jump since 1998 and strongly affects the wood flooring industries.

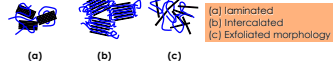
The % of American Importations went from less than 5 % for China in 1998 to more than 45 % in 2005. This increase was done at Canada's expense. In fact, the % American Importations from Canada was more than 20 % in 1998 and was as low as 5 % in 2005.



One possible way to help the North-American wood flooring industries could be to find new and more efficient reinforcing agents.

Laminate particles, like clay, have shown the most promising results

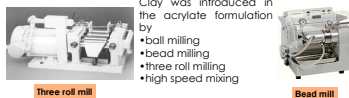
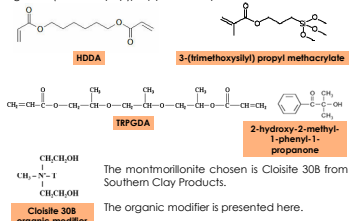
To achieve great properties improvements, studies have shown that clay layers have to be separated. Three types of morphology can be observed in clay-based composites.



The ultimate objective is to determine which treatment is more effective for treated montmorillonite dispersion. We also attempt to study the effect of clay dispersion on UV curing and coating properties.

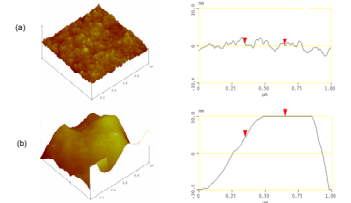
Formulation

Acrylate formulation is composed of 2 monomers and 2 oligomers. 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) and tripropylene glycol diacrylate (TRPGDA) were the monomers chosen. Oligomers are aliphatic polyester based urethane hexaacrylate and difunctional bisphenol A based epoxy acrylate. The photoinitiator chosen is 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (4%w/w) and the coupling agent, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate.

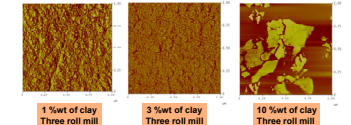


Clay Dispersion : Microscopy

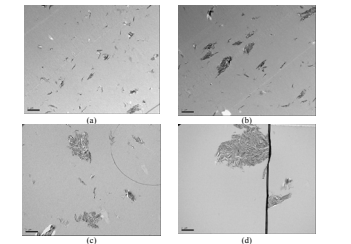
Small angle x-ray diffraction was performed on all the formulations. For the 1%wt formulations, no peak was observed, that should mean that clay exfoliation was achieved. However, microscopic studies gave different results.



Height images of the formulations prepared with (a) 3% wt by bead milling and (b) 3% wt by high speed mixing



The atomic force microscopy observations led to the conclusion that clay dispersion is a lot more better for the three roll milling and the bead milling treatments. Transmission electron microscopy (TEM) of the 3% wt formulations was then performed in order to determine the best dispersion equipment.



Transmission electron microscopy images of the formulations prepared with 3% wt of clay for: (a) three roll milling, (b) bead milling, (c) ball milling, (d) high speed mixing treatment

Figure 7 presents images for formulations prepared, respectively, by three roll milling, bead milling, ball milling and high speed mixing at 5x magnification.

The three roll milled formulation and the bead milled formulation led to smaller clay aggregates than the formulations prepared by the two low shear equipment, the ball mill and the high shear mixer.

Freeze-Thaw Stability

Five millimeters of each formulation were placed in a sealed bottle.

The bottle was placed in a convection oven at 70°C for 5h, and then transferred immediately to a refrigerator at 0°C for 5h. This represents a typical testing cycle.

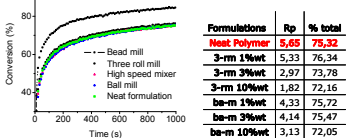
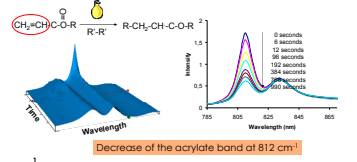
10 cycles were performed for each sample.

Formulations	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3-rm 1%wt	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3-rm 3%wt	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X
3-rm 10%wt	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X
Be-m 1%wt	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Be-m 3%wt	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X
Be-m 10%wt	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Hsm 1%wt	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Hsm 3%wt	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Hsm 10%wt	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X

X = deposit, O = no deposit

Real-Time Infrared Spectroscopy (RT-FTIR)

Acrylate polymerization was followed by real time infrared spectroscopy (RT-FTIR). The effect of the clay dispersion and the clay loading on the UV curing process was examined.



Conversion profiles for the formulations prepared with 1%wt of clay.

Bead milled formulations present a more important and faster curing.

Three roll milling treatment lead to better clay dispersion thus, for this system, the dispersion extent is not perfectly related to the curing efficiency.

For the three roll milled formulations, clay was first mixed into the oligomers, then the monomers were added. This could change the UV polymerization process.

Mechanical and Optical Properties

Pencil hardness and pencil hardness, impact and reverse impact resistance and finally the wear resistance by Taber abrasion were determined.

Gloss and color measurements were also performed. The delta (ΔL, Δa, Δb) of the three color parameters (L, a, b) were first determined, then the total color difference was evaluated.

Bead milled formulations prepared with 1%wt and 3%wt of clay led to the best mechanical properties.

Property / Measurement	Neat formulation	Bead mill 1%	Bead mill 3%
Pencil hardness (s)	284	285	410
Pencil hardness (cm)	981	881	981
Impact resistance (cm)	35	50	40
Reverse impact resistance	3	5	6
Taber mass lost after 100 rotations (g)	0,158	0,128	0,137
Color, ΔL	-	0,29	0,53
Color, Δa	-	0,11	0,16
Color, Δb	-	0,12	0,11
Color, ΔE	-	0,33	0,57
Gloss	123	111	109

Conclusions

- Three roll milled and bead milled formulations present a good clay dispersion.
- Big aggregates are present in the formulations prepared by high speed mixing and ball milling.
- Curing is more efficient for bead milled formulations even though the three roll milled formulations present a better clay dispersion.
- Formulations prepared by three roll milling and bead milling especially lead to better mechanical properties.

Literature

Anonymous, 2005. *Hardwood Market Flooring Study*, National Floor Trends

Decker, C., Keller, L., Zahouly, K. and S. Benharif, 2005. Synthesis of nanocomposite polymers by UV-radiation curing. *Polymer* 46: 6640-6648.

Fedullo, N., Sorlier, E., Schovens, M., Bailly, C., Lefebvre, J.-M. and J. Devaux, 2007. Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives. *Prog. Org. Coat.*, 58(2-3): 87-95.

Ray, S. S. and M. Bousmina, 2006. *Polymer Nanocomposites and their Applications*, Department of Chemical Engineering, Université Laval, Québec, 600 pp.

Acknowledgements

The authors wish to thank Economic Development Canada, FPInnovations-Forintek Division and the National Sciences and Engineering Research Council through its industry-university grant program, and Chemcraft International.
