

Applications des nanotechnologies pour l'amélioration des propriétés du bois

Bernard Riedl

Université Laval
CRB / CQMF
Faculté de foresterie et de géomatique
Québec



UNIVERSITÉ
LAVAL

Faculté de foresterie et de géomatique
Département des sciences du bois et de la forêt

Introduction

- Les nanocomposites en ce qui concerne les thermoplastiques ont été démontrés très performants. Le bois a aussi un caractère 'plastique' : pourrait-on le renforcer en lui injectant des nanoparticules ? C'est effectivement le cas: on peut imprégner le bois de nanoparticules et améliorer sa durabilité, sans porter atteinte à son aspect externe. En second lieu, presque toutes les surfaces qui nous entourent, y compris nos vêtements sont peintes ou recouvertes d'une façon ou d'une autre: ces peintures ont plus souvent qu'autrement, un caractère thermodurcissable. On peut aussi les renforcer à l'aide de nanoparticules, prolonger leur longévité et augmenter leur performance

Sujets

- 1- Introduction et revue de littérature
- 2- Travail avec les nanoargiles
- 3- Impregnation du bois à l'aide de nanoparticules et d'une résine thermodurcissable
- 4- Amélioration de finis pour le bois
- 5-Autres travaux

Revue de littérature-1

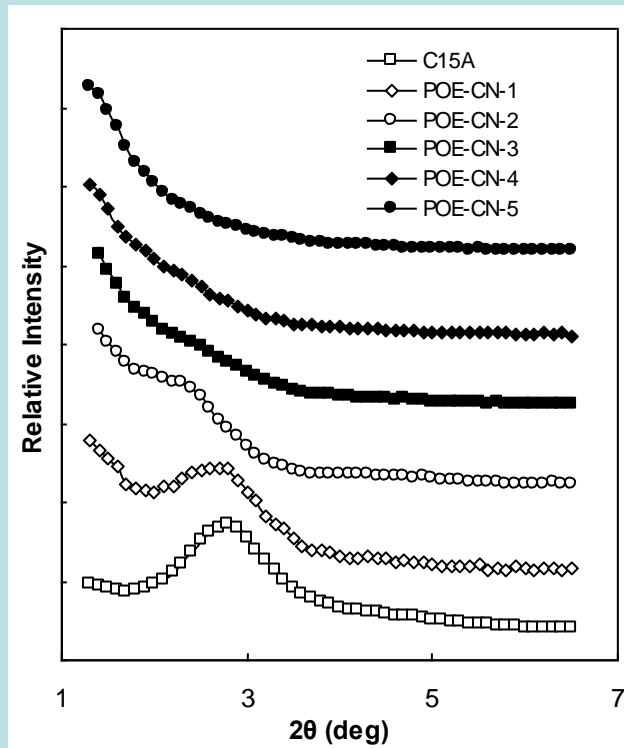
- Kartal et al ont imprégné du bois avec des nanoparticules de zinc, cuivre et bore. Le cuivre a été très efficace. Le nanozinc était efficace contre les termites, le champignon de pourriture blanche et résistait à la lexivation (leaching).

Int. Biodeter. Biodegrad. 63, 490 (2009).

Début des nanocomposites

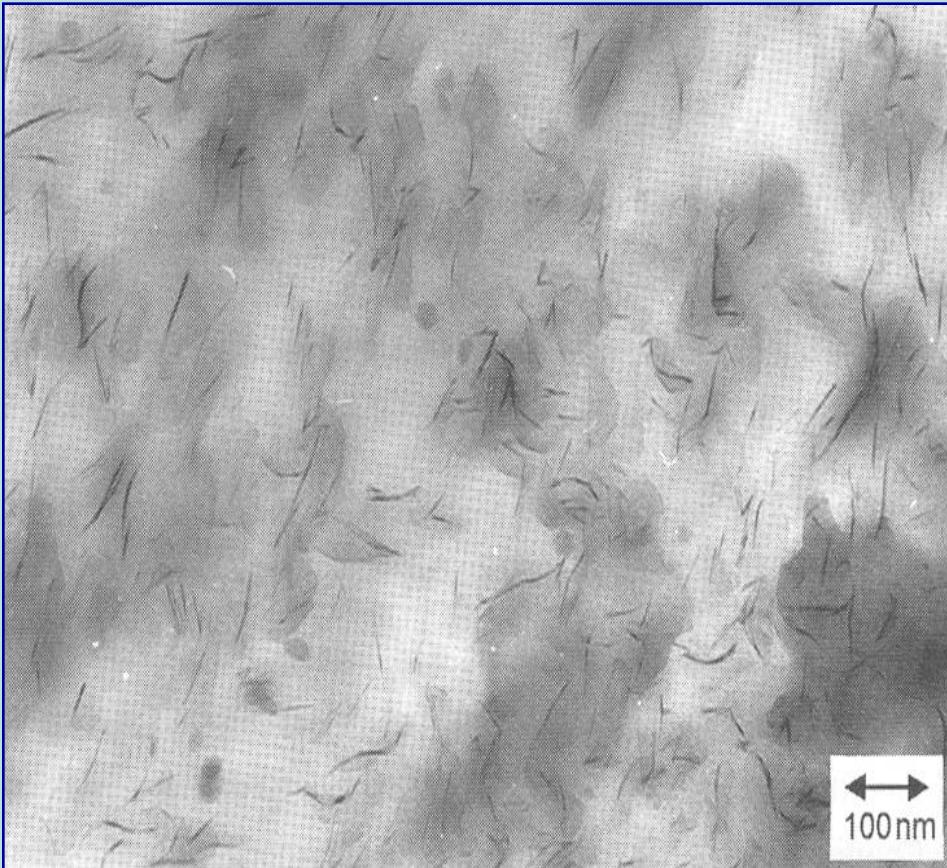
- Les premiers nanocomposites ont été à base de thermoplastiques.
- La difficulté principale est de bien les disperser.

Micrographie de MET de composite
POE-nanoargile
Composite, le POE étant du
Poly(éthylène-1-octene)



Morphology and Linear Viscoelasticity of Poly(ethylene-co-1-octene) / Layered Silicate Nanocomposites, W. Feng, A.Ait-Kadi, et **B. Riedl**, Macromolecular Rapid Comm., **23**, 703-708 (2002).

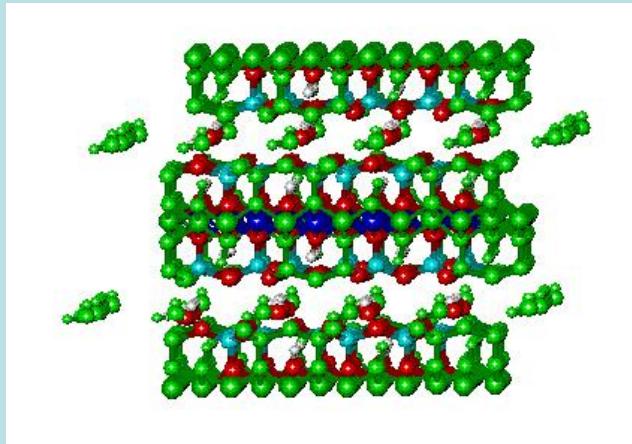
Qualité de la dispersion



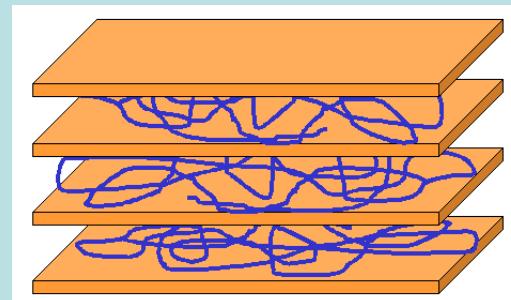
- La dispersion de nanoparticules dans un thermoplastique n'est pas aisée (nylon)

Ref (Pinnaviaia et Beall 2000)

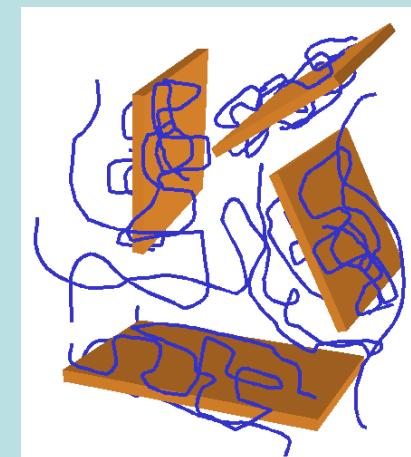
Nanoargiles



Laminated



Intercalated



Exfoliated

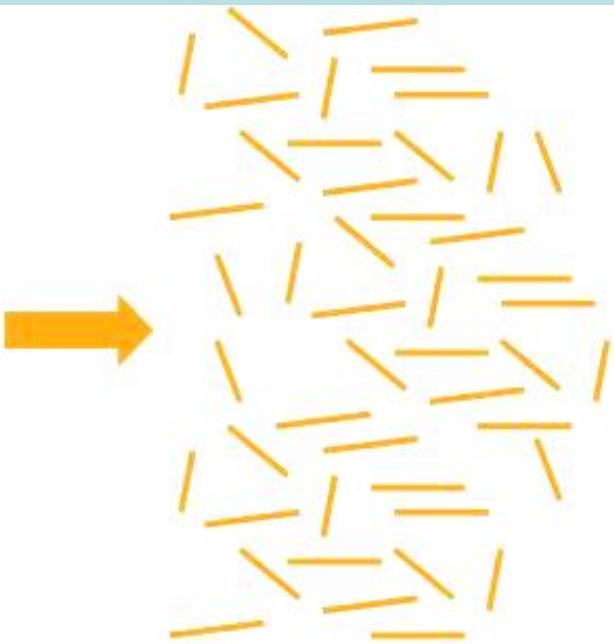
Nanocomposites - bois

- Le bois peut être imprégné à l'aide de polymères thermodurcissables, lesquels sont polymérisés *in situ*. Il y a une masse moléculaire maximale, au-dessus de laquelle la résine ne pénètre plus dans le bois. Mais pour les nanoparticules on ne sait pas...

Pour imprégner les bois avec les naoparticles dans ce cas particulier elles doivent être exfoliées ou séparées les unes des autres



8µm Particle



> 3,000 Platelets

Les plaquettes résultantes ont un grand rapport d'aspect (>50) et une grande surface spécifique ($>750\text{m}^2/\text{gm}$).

Equipment d'imprégnation



(a)



(c)



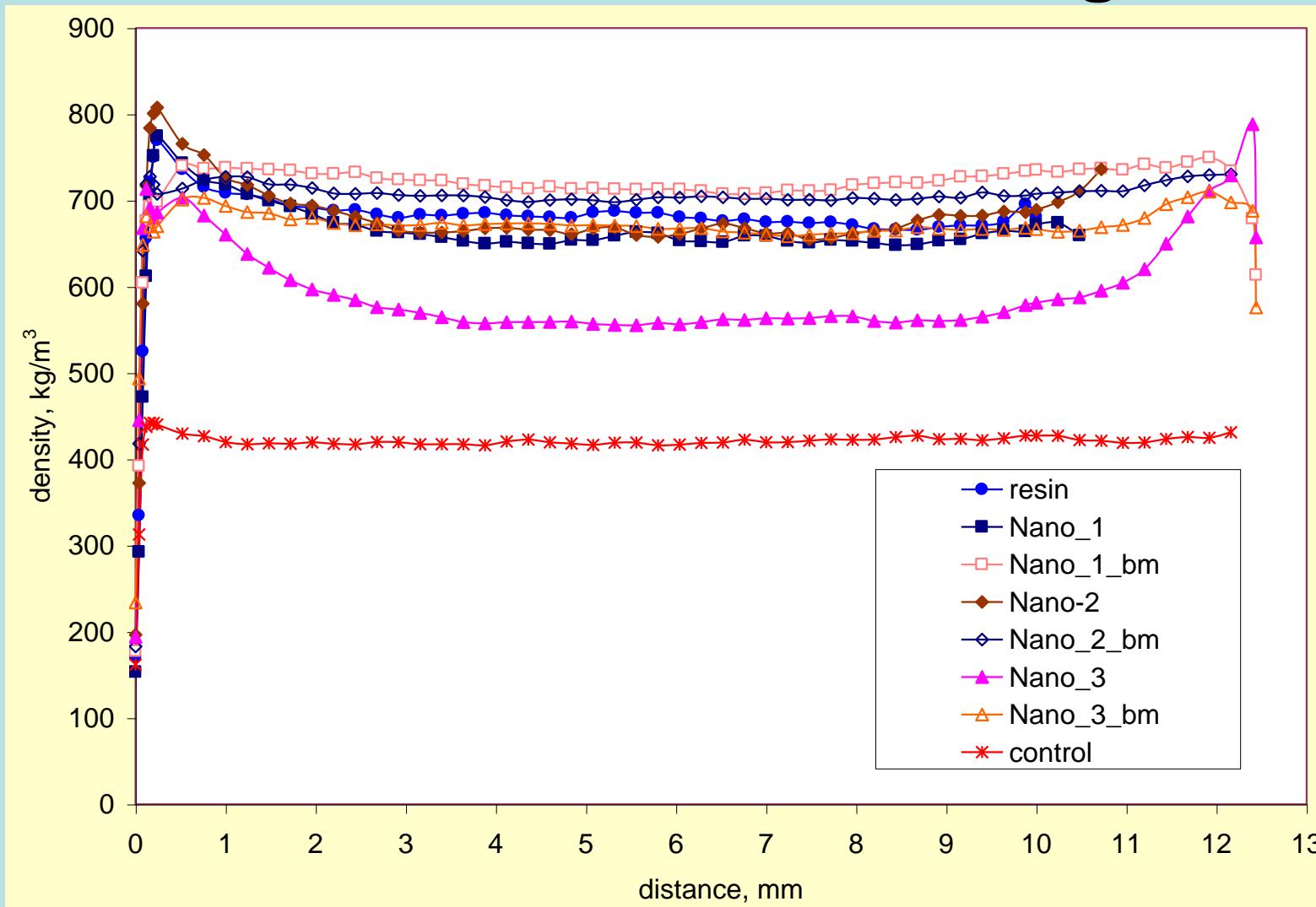
(d)



(b)

Profils de densité des bois imprégnés

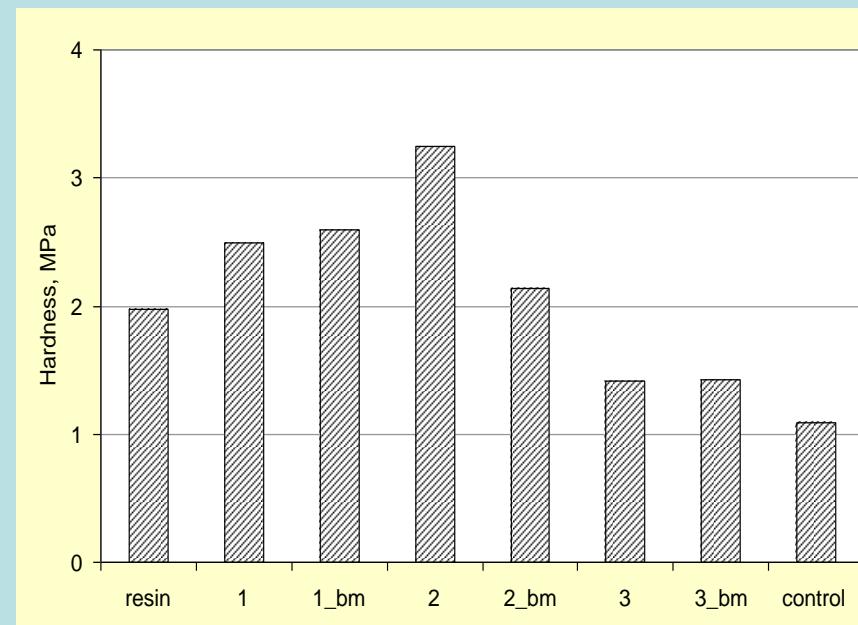
avec les différentes nanoargiles



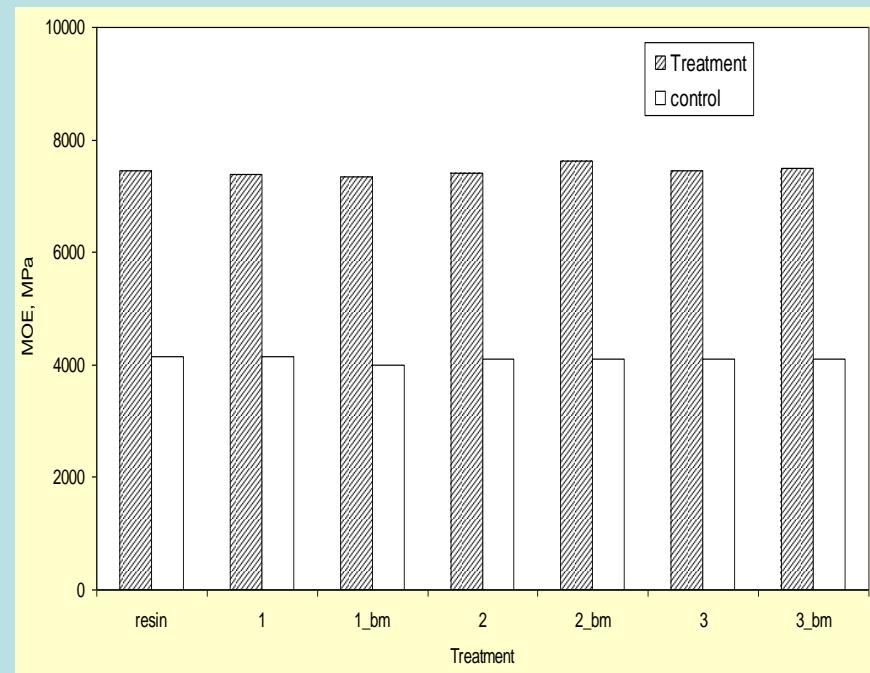
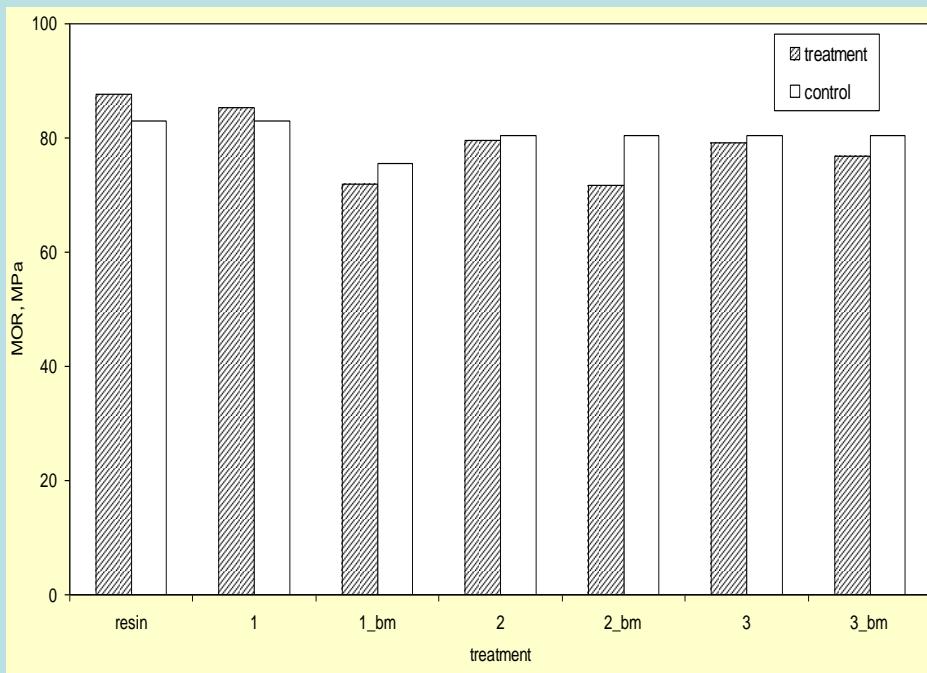
Amélioration de la dureté

Dureté Brinell

Treatment	Hardness MPa	Change of hardness ² Δ, %	t-test grouping ³			
			B	C	D	E
resin	1.98±0.71	181.7				
Clay1	2.59±0.82	237.6	A	B		
Clay1_bm	2.60±0.23	238.5	A	B		
Clay2	3.25±0.24	298.2	A			
Clay2_bm	2.14±0.39	196.3		B	C	
Clay3	1.42±0.24	130.3		C	D	E
Clay3_bm	1.43±0.30	131.2		C	D	E
untreated	1.09±0.08	—				E



Propriétés en déformation statique

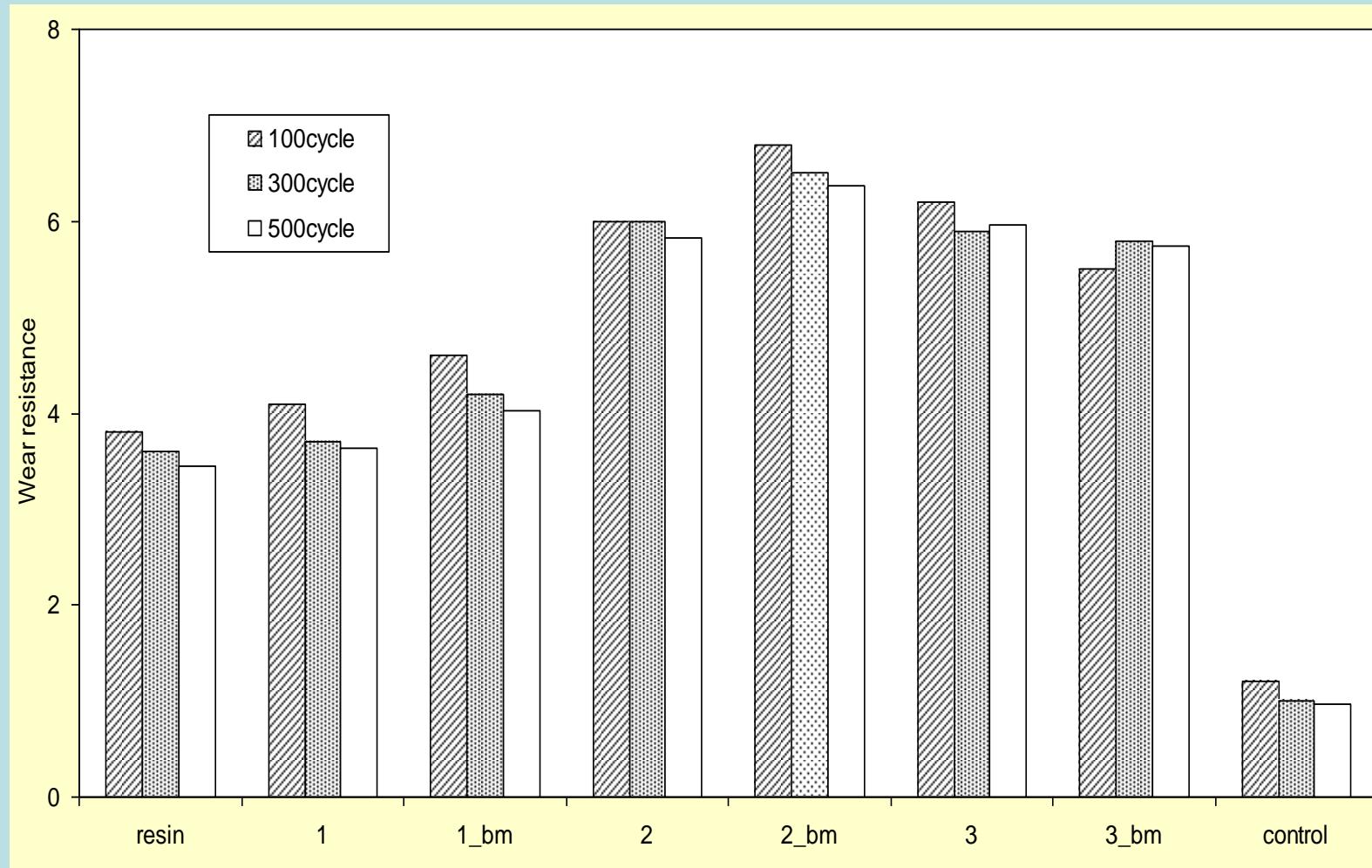


Bois: peuplier faux tremble

Résistance à l'abrasion:

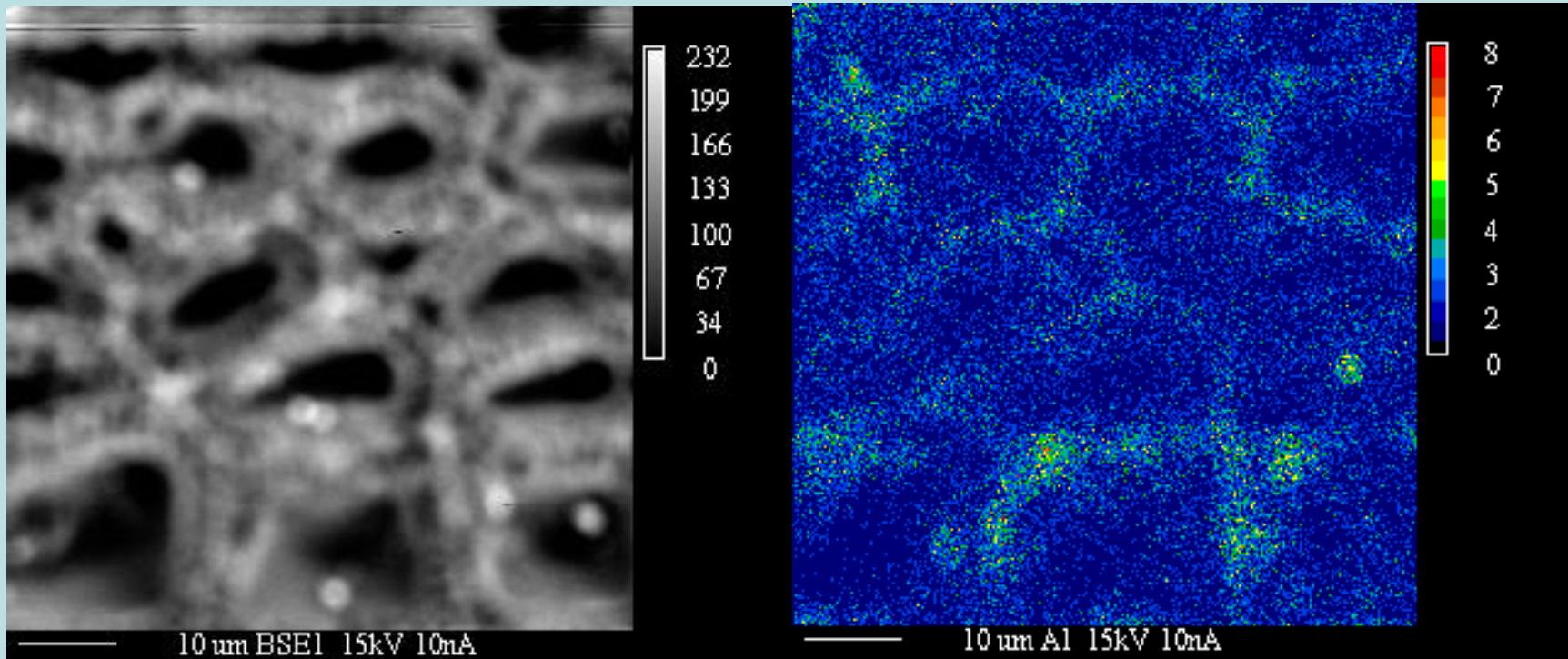


Index de résistance à l'abrasion (papier sablé 100-300-500 cycles)

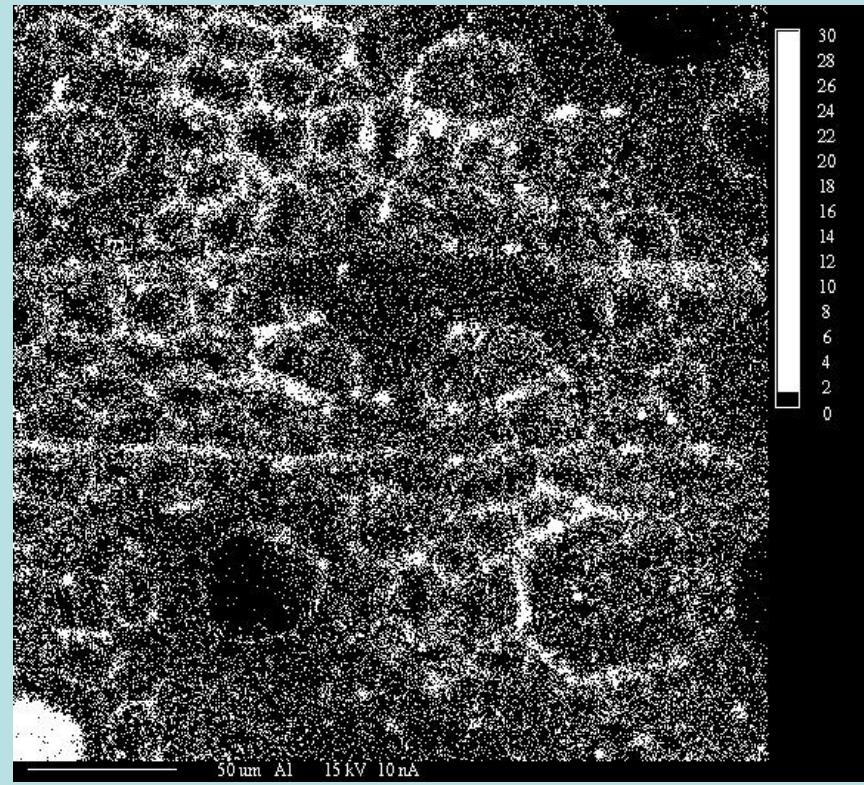
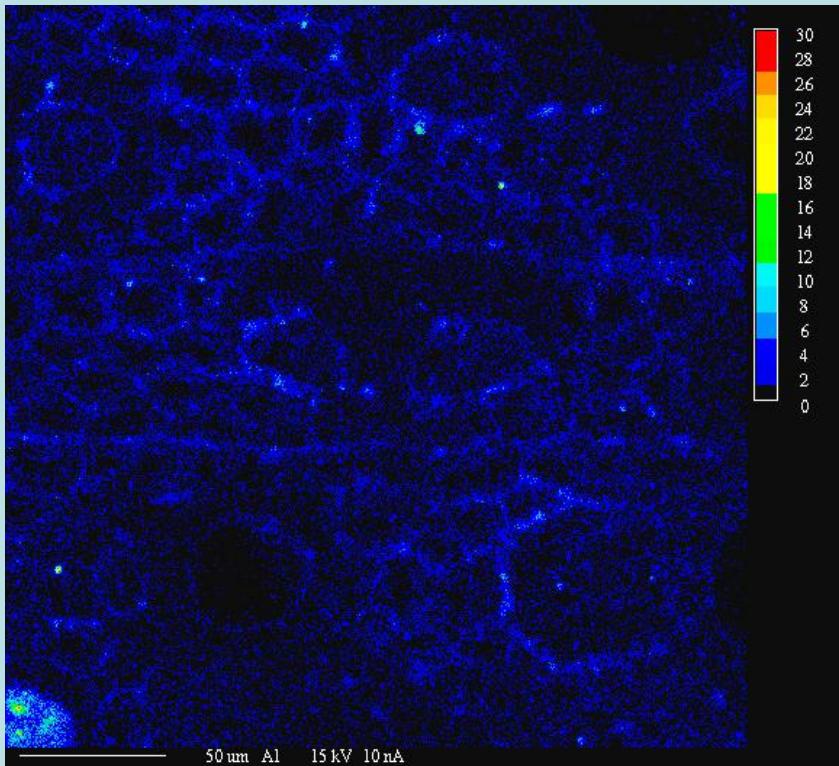


Imagerie de fluorescence

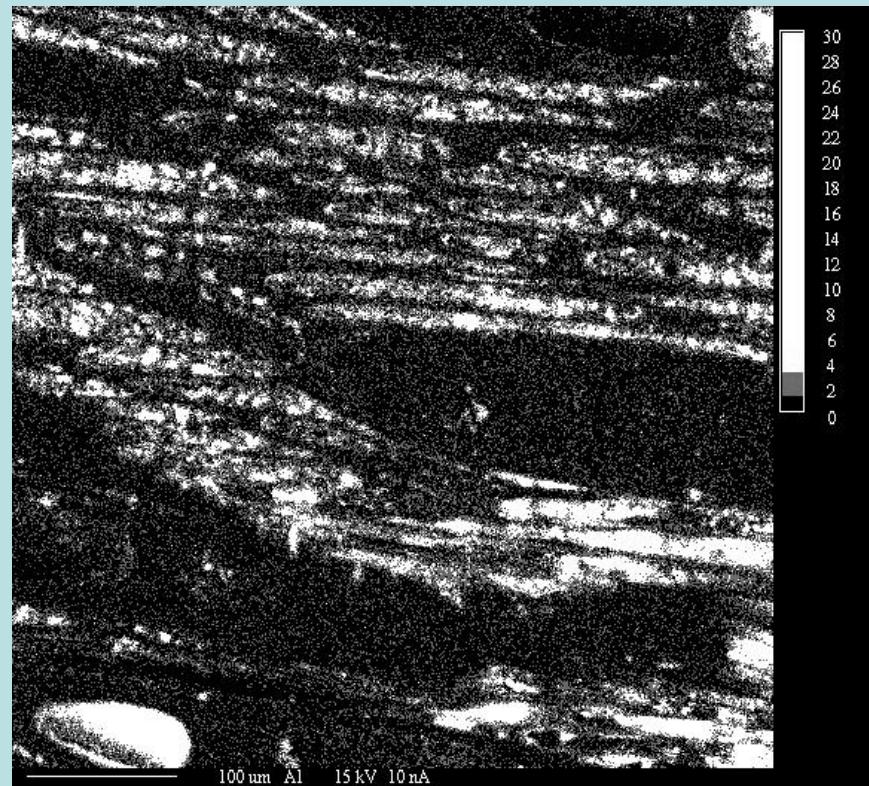
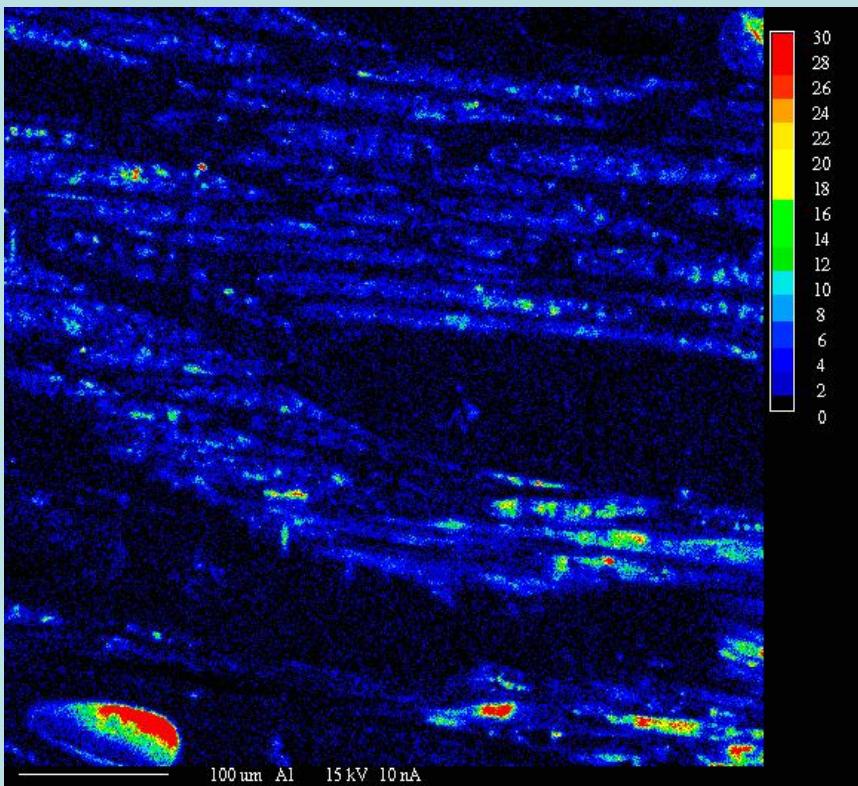
A gauche micrographie de microscope électronique à balayage et à droite micrographie de fluorescence atomique de l'aluminium, même échantillon.



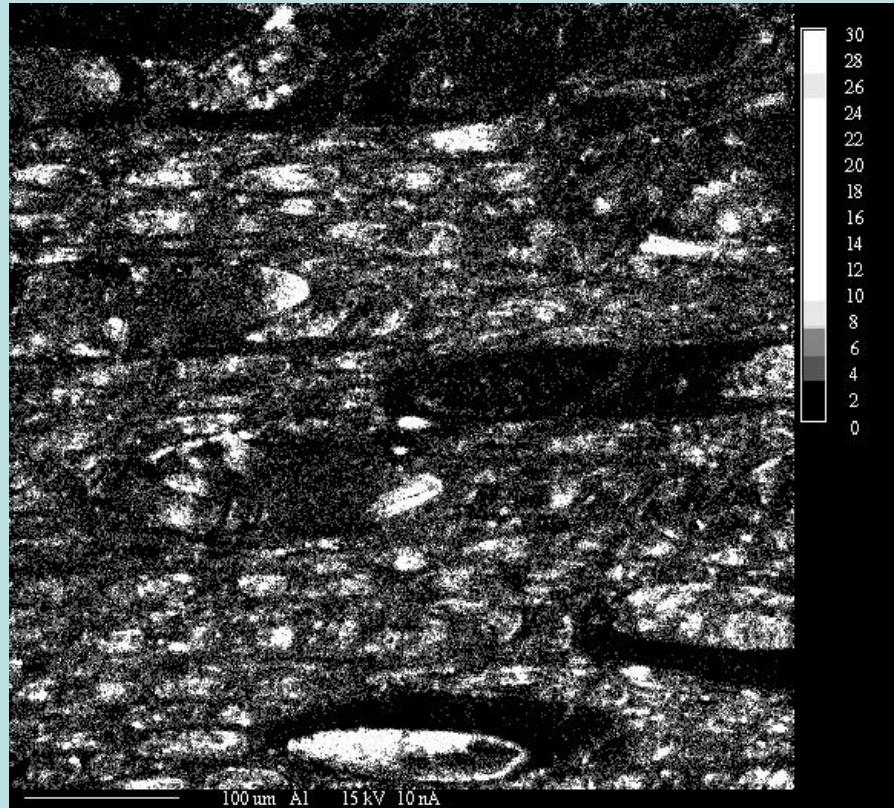
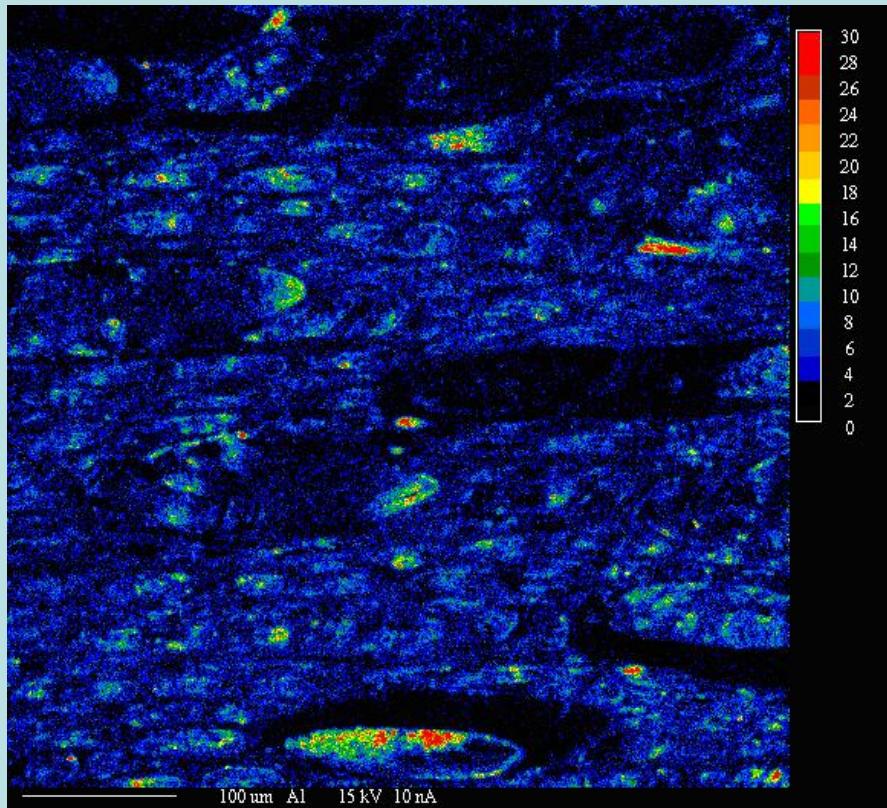
Images obtenues par spectroscopie à rayons-X: fluorescence de l'aluminium-1



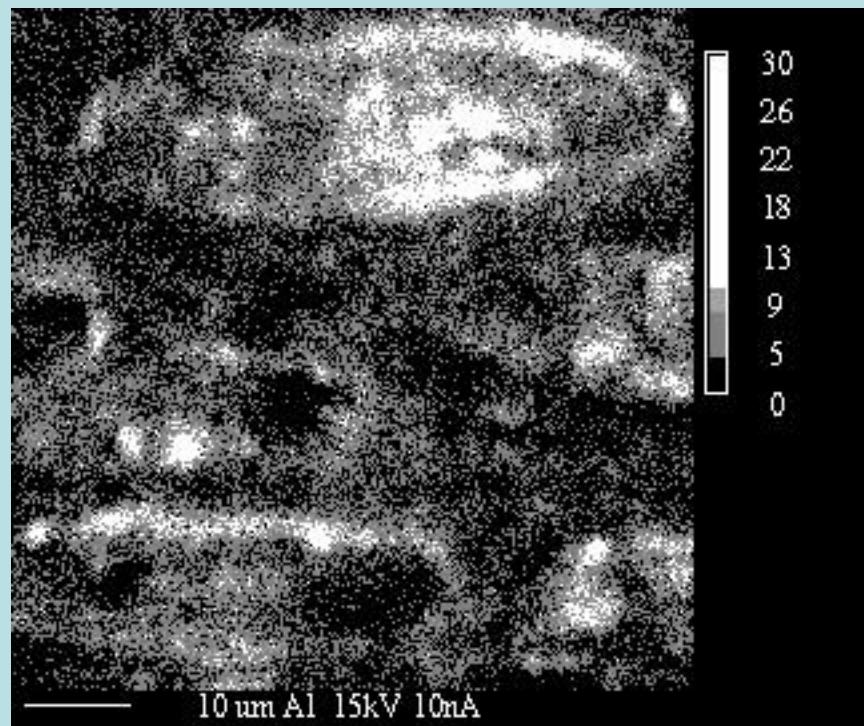
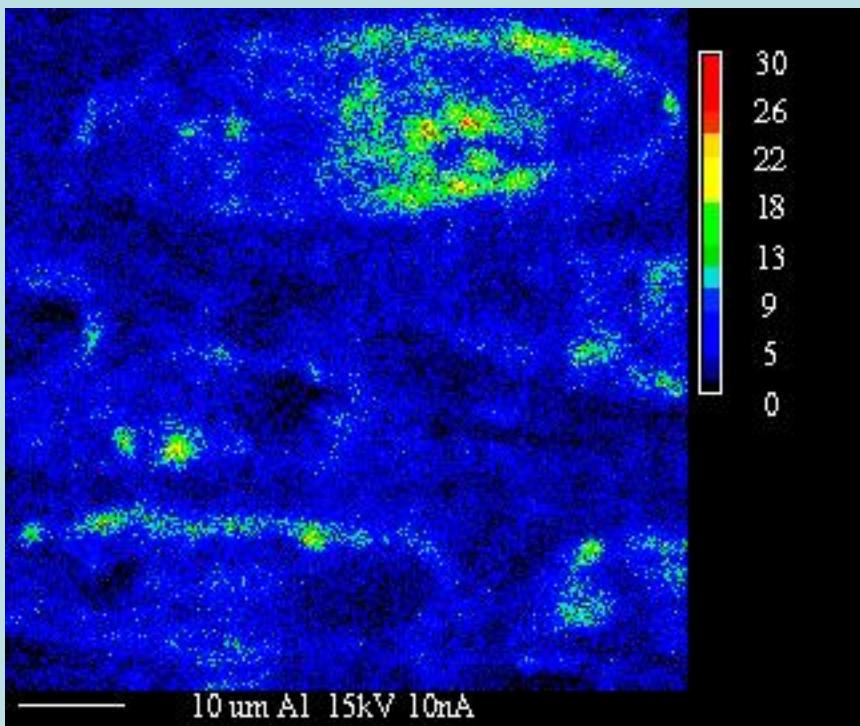
Images obtenues par spectroscopie à rayons-X: fluorescence de l'aluminium-2



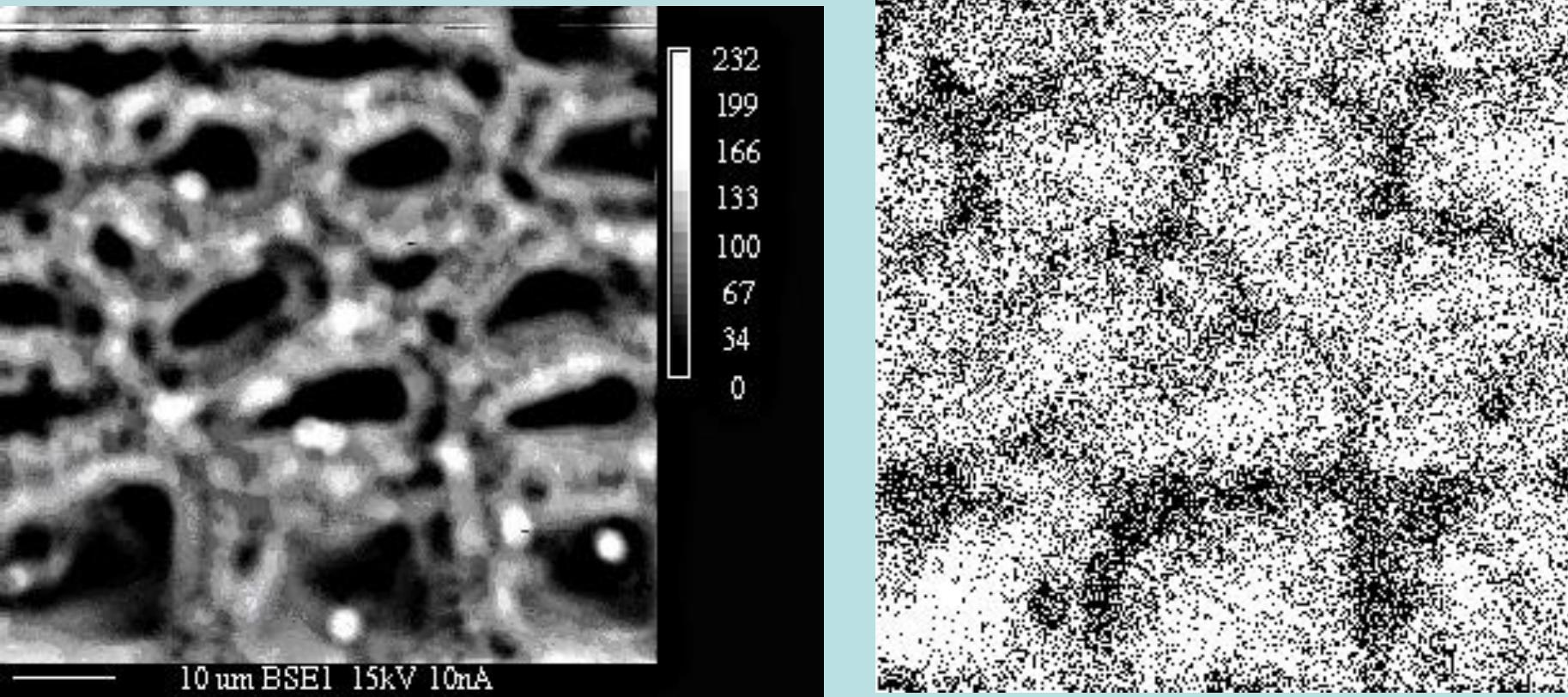
Images obtenues par spectroscopie à rayons-X: fluorescence de l'aluminium-3



Images obtenues par spectroscopie à rayons-X: fluorescence de l'aluminium-4



Images obtenues par spectroscopie à rayons-X: fluorescence de l'aluminium-5



Conclusion : les nanoparticules sont retenues par la paroi cellulaire qui agit comme un filtre.

Conclusions

Il est clair que l'on peut améliorer sensiblement certaines propriétés en imprégnant le bois avec des nanoparticules . Ceci est très dépendant de l'adhésion de la particule au substrat.

Le bois aurait –il un nanotstructure
(supramoléculaire) de fromage suisse?

Toutefois on ne sait rien sur la léxivation éventuelle de ces nanoparticules en absence de résine.

Parquets et bois peints





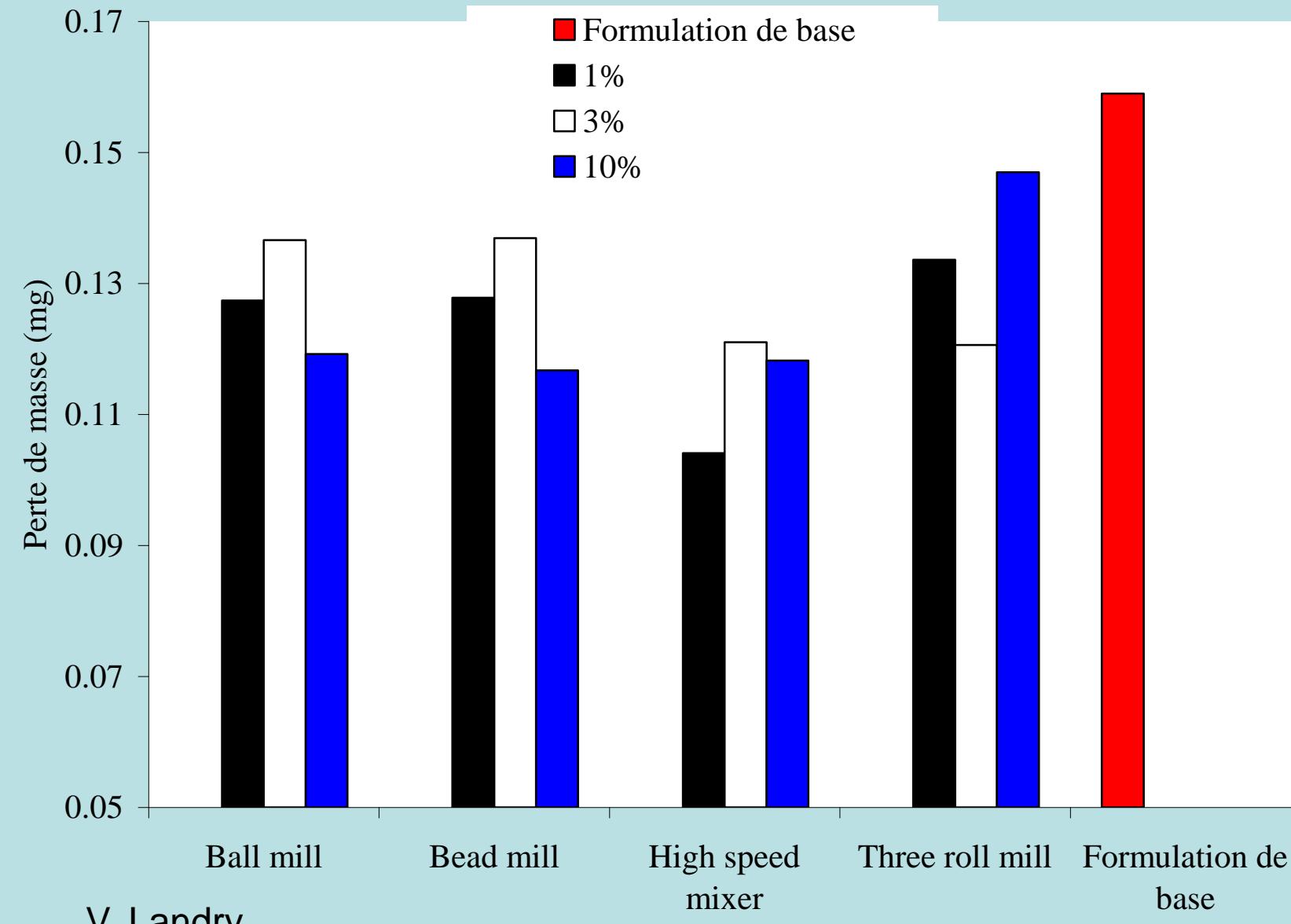
Quelques renforts nano inorganiques

Propriétés	1-Al ₂ O ₃	2-Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Dureté (Mohs)	9	9	6.5
Surface spécifique (m ² /g)	100 ±15	?	15-40
Dimension de particule moyenne (nm)	13	40	30-60
Indice de réfraction	1.7-1.8	1.7-1.8	2.13-2.20

1-Al₂O₃ = poudre de Nanoparticules

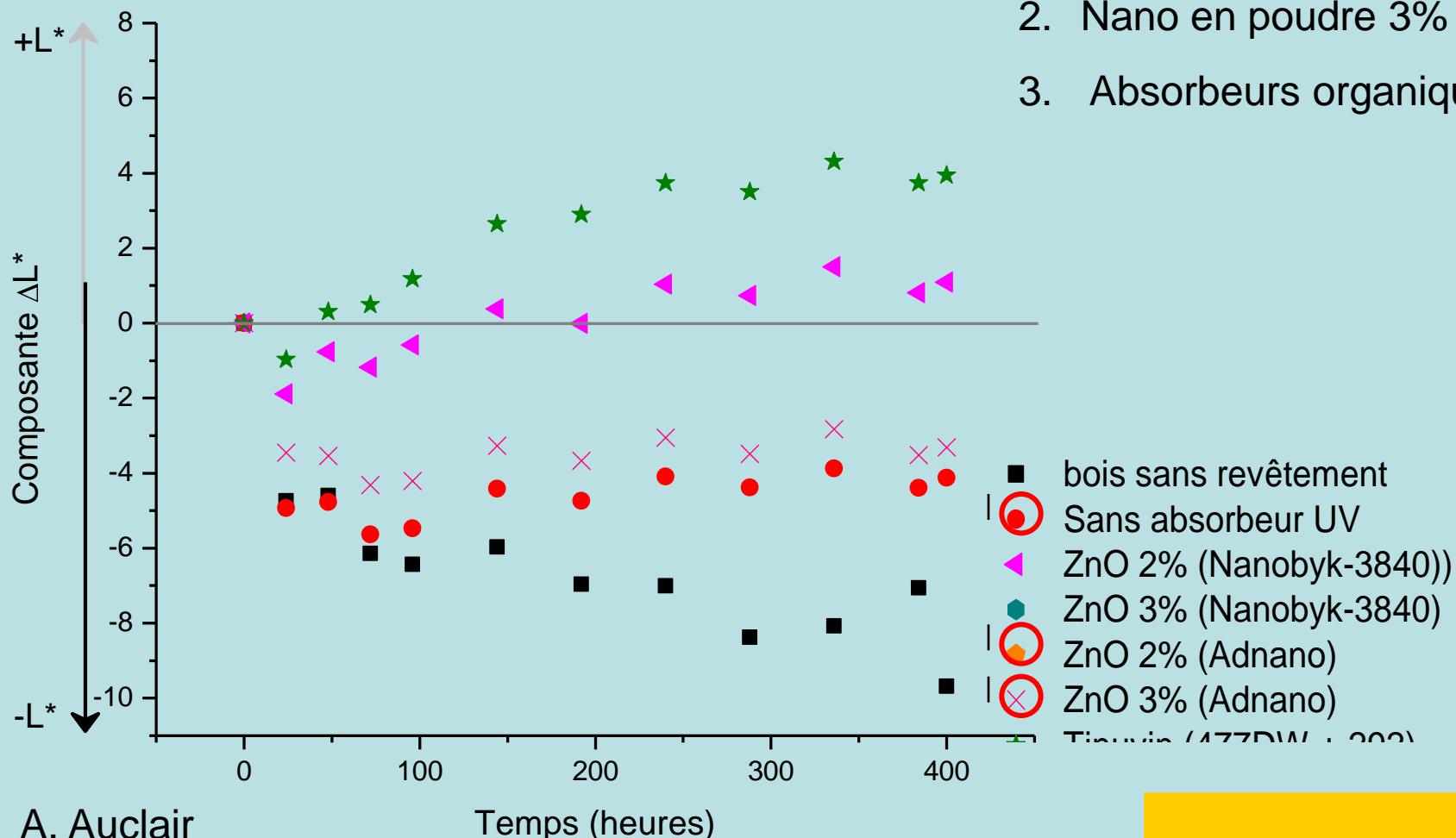
2-Al₂O₃ = Dispersion commerciale de nanoparticules (30 % pds/pds) dans 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)

Effet de l'argile sur la résistance à l'abrasion: revêtements non aqueux transparent

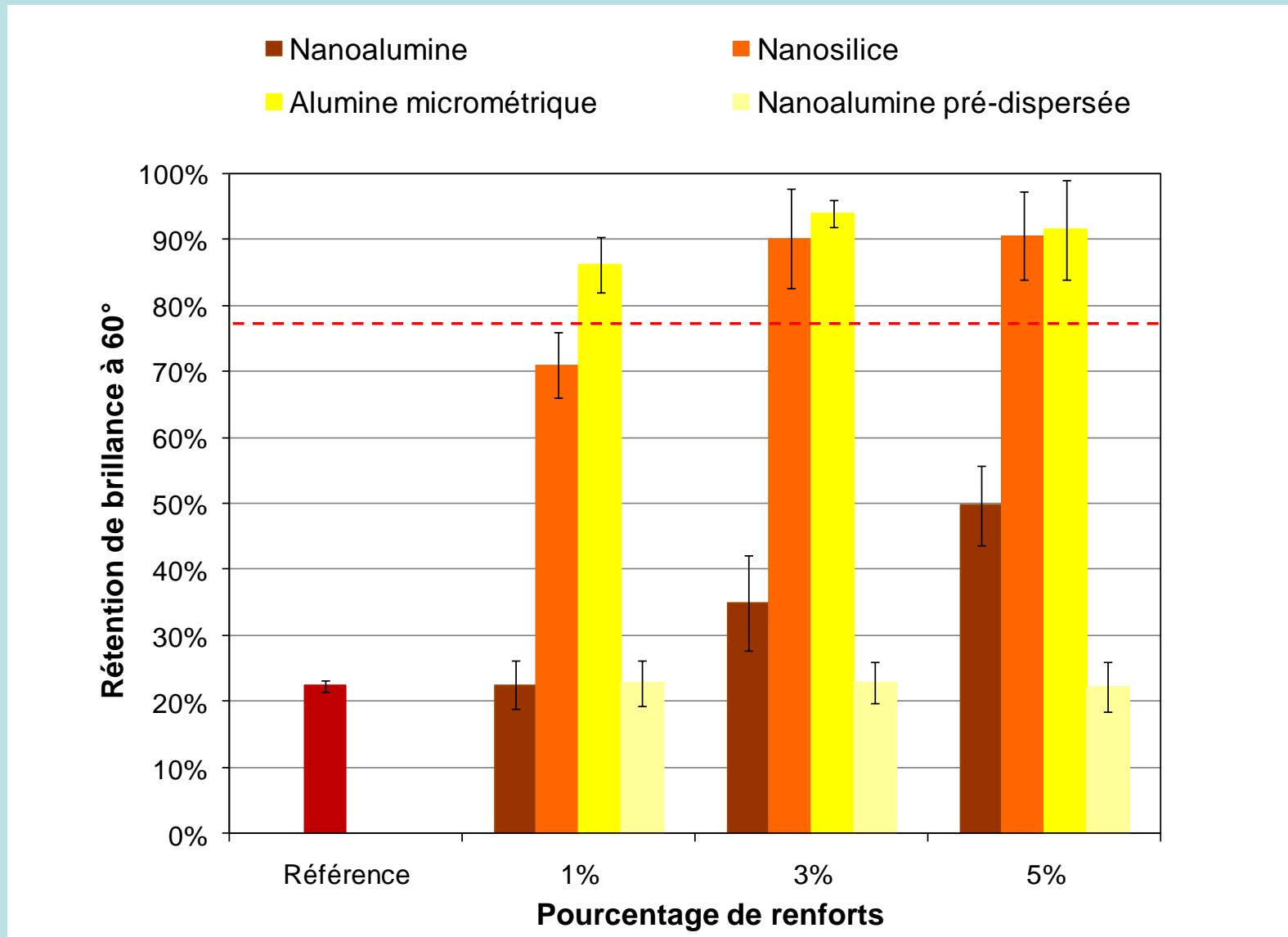


Effet des nanoparticules sur la stabilité de la couleur après exposition aux UV un delta L de 5 signifie un changement visible

1. Nano pré-dispersé 2%
2. Nano en poudre 3%
3. Absorbeurs organiques

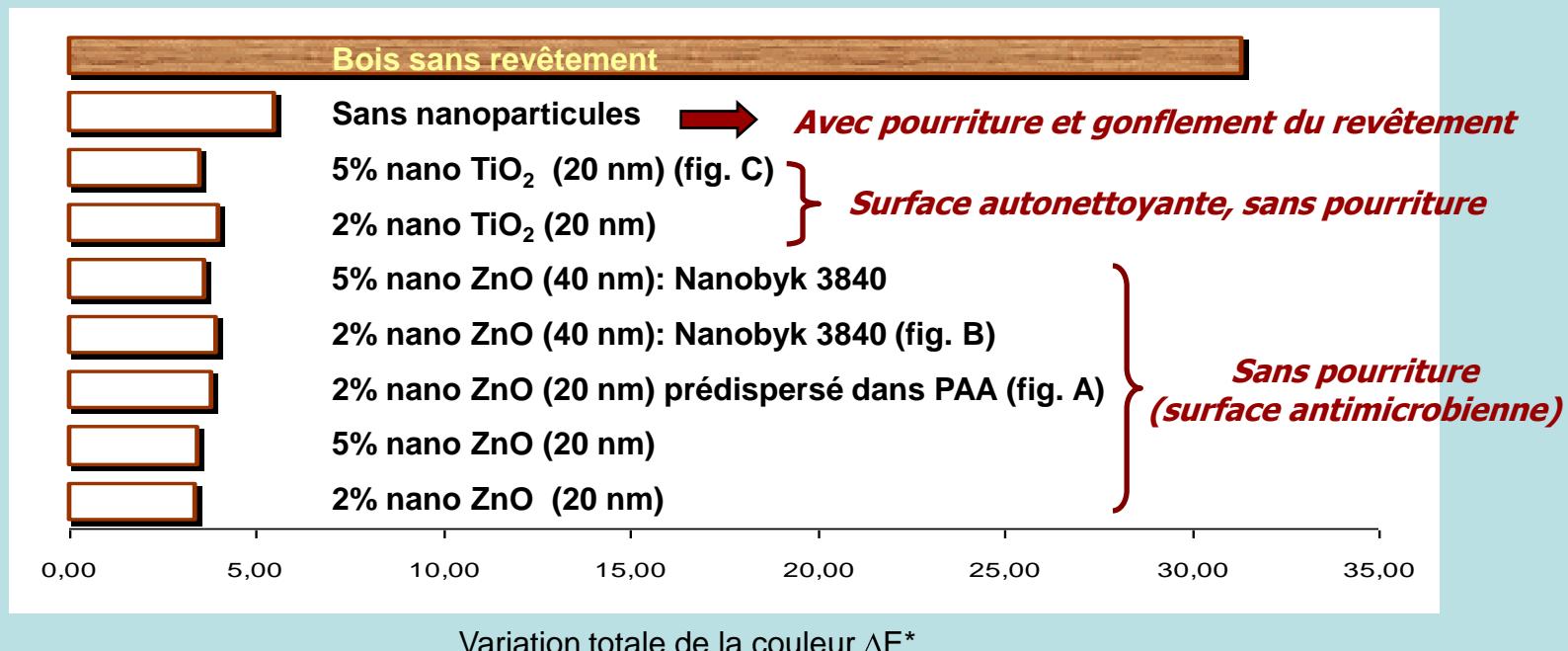


Effet des nanoalumines et nanosilices sur la résistance aux égratignures: revêtements aqueux non transparent



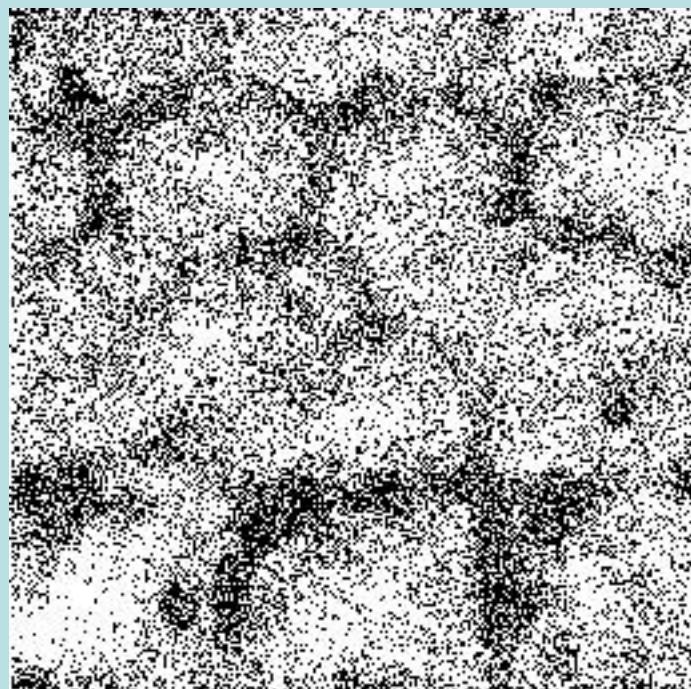
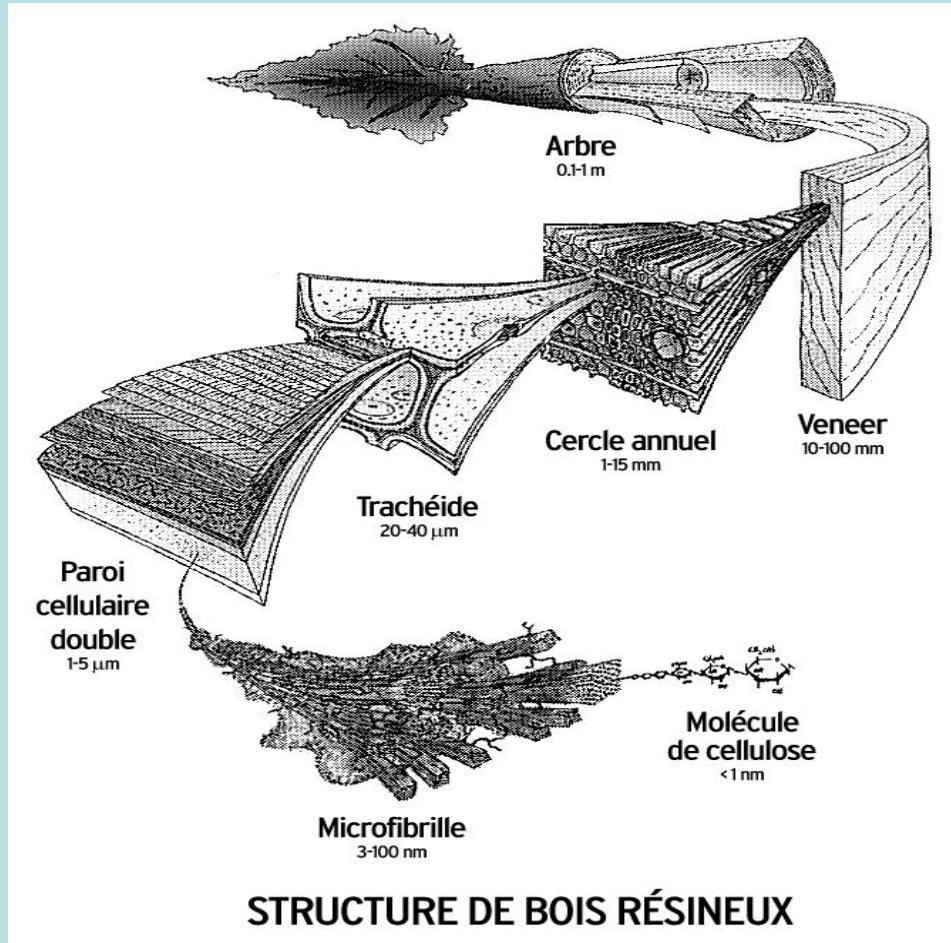


VIEILLISSEMENT NATUREL (118 jours)



Revêtements aqueux architecturaux opaques (usage extérieur)

Structure du bois: c'est déjà un nanocomposite !



Nanofibres de cellulose tirée de tiges de maïs.

La figure a 2 nm de côté

Ces fibres ont une surface spécifique de environ $700 \text{ m}^2 / \text{gr}$
un module de 145 GPa et une résistance de 7 GPa.

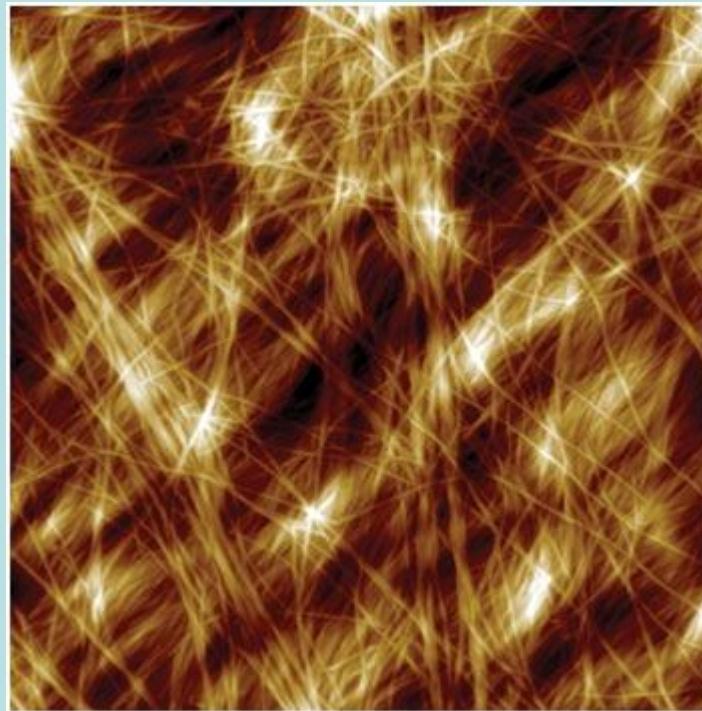


Image de microscope à force atomique

Source: <http://www.nature.com/nnano/journal/v2/n8/full/nnano.2007.239.html>

Conclusions

- On peut utiliser des nanoparticules de produits inorganiques pour améliorer les revêtements du bois
- Certaines de ces nanoparticules comme le ZnO ou le TiO₂ ont des effets sur les champignons
- Il y a sur le marché maintenant des nanoparticules de cellulose ; qui sait ce qu'on peut en faire ?

Étudiants

- **Xiaolin Cai**
- **Véronique Landry**
- **Caroline Sow**
- **Nicolas Auclair**
- **Mirela Vlad**
- Frédéric Busnel, Roger Pedieu, Hamid Nadji
- Bruno Racine, Karyn Vaucher, Sébastien Mignault
- Brian Vézeau, Suying Xing, William Nguegang
- Costin Anghel, Ahmed Mechraoui.

References – plastic nanocomposites

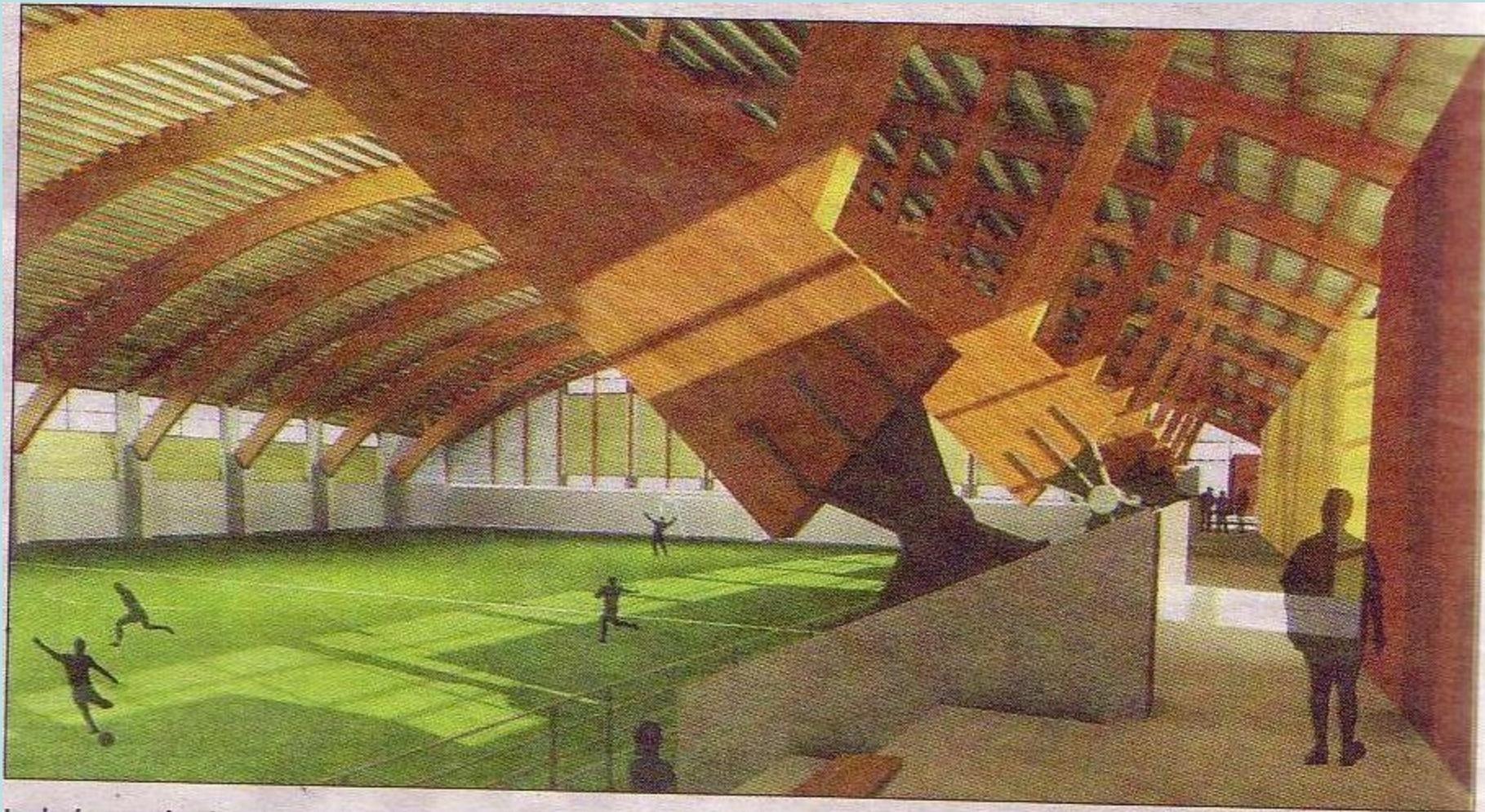
- Morphology and Linear Viscoelasticity of Poly(ethylene-co-1-octene) / Layered Silicate Nanocomposites, W. Feng, A. Ait-Kadi, et **B. Riedl**, Macromolecular Rapid Comm., **23**, 703-708 (2002).
- Organic/Inorganic Hybrid Composites prepared by Polymerization Compounding and Controlled Free radical polymerization, A. Kasseh, A. Ait-Kadi, **B. Riedl** et J.-F. Pierson, Polymer, **44/5**, 1367 – 1375 (2003).
- Polymerization Compounding: Epoxy-Montmorillonite Nanocomposites, W. Feng, A. Ait-Kadi et **B. Riedl**, Polymer Engineering & Science, **42**(9), 1827-1835 (2002).
- Polyethylene/Clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method, A. Gaboune, S. Sinha Ray, A. Ait-kadi, **B. Riedl**, M. Bousmina. Nanosci. Nanotechnol. **6**, 530–535 (2006).

Wood Nanocomposite coatings /impregnation

- NanoClay Dispersion Effects on UV Coatings Curing, V. Landry, P. Blanchet, **B. Riedl**, Progress in Organic Coatings, 62, 400-408 (2008).
- Alumina and zirconia acrylate nanocomposites coatings for wood flooring: Photocalorimetric characterization, V. Landry, B. **Riedl** et P. Blanchet, Progress in Organic coatings, **61**, 76-82 (2008).
- Effects of nanofillers on water resistance and dimensional stability of solid wood modified by melamine-urea-formaldehyde resin, X. Cai, **B. Riedl**, H. Wan et S.Z. Zhang, Wood Fiber Sc., **39**(2), 307-318 (2007).
- Formation and properties of solid aspen wood / melamine-urea-formaldehyde / clay nanocomposites, X. Cai, **B. Riedl**, S. Zhang, H. Wan, Holzforschung, 61, 148-154 (2007).
- The impact of nature of nanofillers on the performance of wood polymer nanocomposites, X. Cai, **B. Riedl**, S.Y. Zhang, H. Wan, Composites Part A, 39, 727-737 (2008).

Nouveau Stade de Québec, soccer, quartier Neufchâtel

CWPA Proceedings, 2001, 69/15
©Canadian Wood Preservation Association



Le bois sera la signature du nouveau bâtiment de deux étages érigé dans le parc Chauveau.

Source : journal Le soleil

Gloss experiments

- Micro-tri-gloss
- Experiments performed at 60°
- For alumina/acrylate nanocomposites, no decrease is observed for all samples
- For clay/acrylate nanocomposites, significant decrease is observed for some samples.



Samples	Mean	Decrease (%)
Base	84,2	n-d
Clay reflux 1 % w/w	61,5	27
Clay reflux 2 % w/w	57,1	32,2
Clay ball mill 1 % w/w	81,7	3,0
Clay ball mill 2 % w/w	80,1	4,9

Résistance aux égratignures



Abrasif : maroon scotch brite

Poidst : 1 kg

200 va et vients

Formulations	% de retention de brillance
Al ₂ O ₃ 5 µm	90
2-Al ₂ O ₃	11
1-Al ₂ O ₃	88
1-Al ₂ O ₃ /s/i-s	95
1-Al ₂ O ₃ /s/e-s	80
1-Al ₂ O ₃ /z/i-s	82
I-Al ₂ O ₃ /z/e-s	70
ZrO ₂	49
ZrO ₂ /s/i-s	63
ZrO ₂ /s/e-s	41

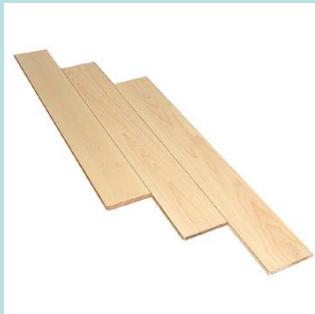
Motivations

- Wood flooring in North America⇒ **2,5 billion \$ US per year (2005), important progression since ten years**
- The industrialists are constantly searching for overall more resistant coatings and also more respectful of the environment
- Decrease the pressure on the resource (hardwood)
- Face foreign competition

Nanocomposites preparation

- ***Ex situ method***
 - Reflux in organic solvent for eight hours (filler and coupling agent)
 - Centrifugation for solvent elimination
 - Precipitate addition and mixing in the acrylate formulation
- ***In situ method***
 - Fillers addition in the acrylate formulation
 - Coupling agent addition in the acrylate formulation

Nanocomposites application and curing



Maple and white
birch substrates



Roller coater



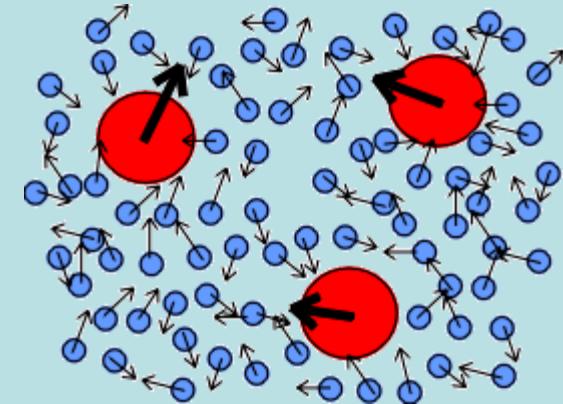
Mercury lamp

Dispersion characterization –Metal oxide

- Flocculation
- Gloss/Flatting and film appearance
- Hue/tint strength
- Viscosity
- Hiding/transparency
- Stability
- Weather resistance

Studies are based on brownian motion

Brownian motion is a random movement of particles due to the bombardment by the solvent molecules that surround them

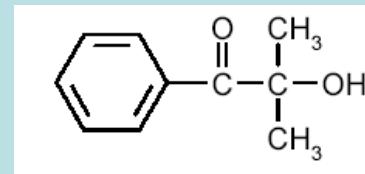


Where $d(H)$ is the hydrodynamic diameter of a sphere (particle + electrical layer) that is related to the translational diffusion coefficient of the particles (D , velocity of the brownian motion) by Stokes-Einstein equation.

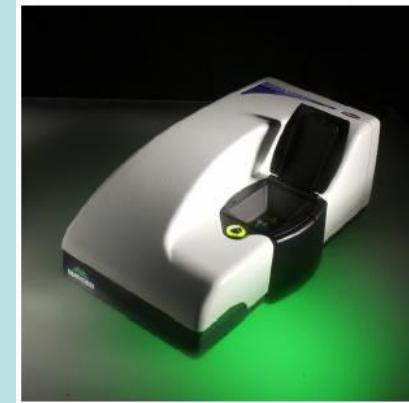
$$d(H) = \frac{kT}{3\pi n D}$$

Matériaux typiques de peinture non aqueuse

- Monomères
 - 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA)
 - Tripropylene glycol diacrylate (TRPGDA)
- Oligomères:
 - Polyester aliphatic based urethane hexaacrylate oligomer
 - Difunctional bisphenol A based epoxy acrylate
- Photoinitiateur
 - 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one
- Autres additifs:
 - Agent de dispersion
 - Anti-mousse
 - Agents de couplage :
 - neopentyl(diallyl)oxytriacrylatezirconate (2 %w/w de nanoparticules)
 - 3-trimethoxysilylpropylmethacrylate (1 %w/w de nanoparticules)

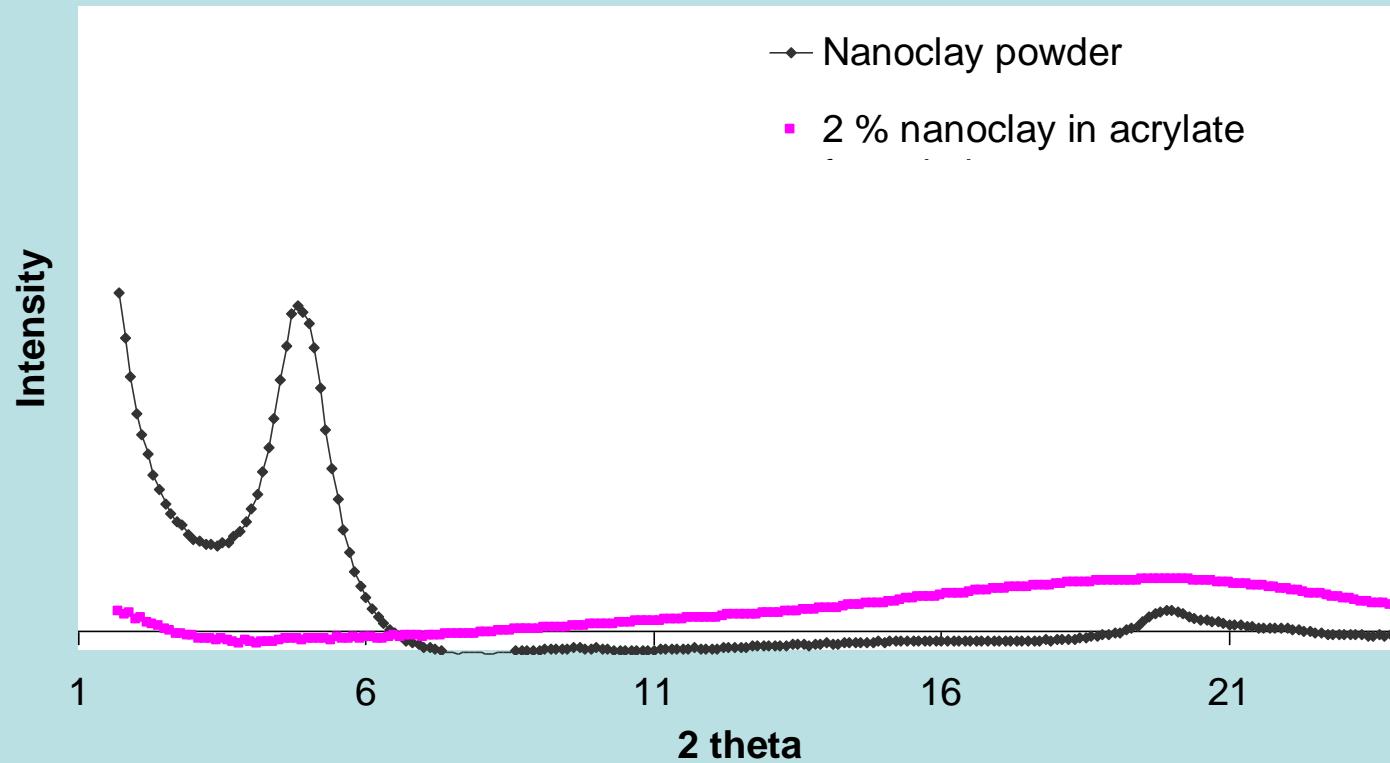


Dispersion characterization - Zetasizer



Name	% w/w	Z (nm)	
2-Al ₂ O ₃	0,5	35,5	Litterature value = 37-40 nm <i>No aggregation</i>
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	Litterature value = 13 nm for I-Al ₂ O ₃ and 30-60 nm for ZrO ₂ <i>Important aggregation</i>
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	

Dispersion characterization – Nanoclay



Formulations with 1 and 2 % w/w of nanoclay = Complete exfoliation

Formulations with 5 % of nanoclay and more = No exfoliation, no layer-layer distance increase

Photo-DSC studies

- Photoinitiator concentration, curing temperature and uv intensity determination.
- Heat of reaction and percentage conversion \Rightarrow Useful for problem prediction

Photo-DSC
DSC822e from METTLER-Toledo



Mercury-Xenon lamp (240 nm to 400 nm) from Hamamatsu

