



**HAL**  
open science

## Revêtements polysilazane à activités antibactériennes

Thi Dieu Hang Nguyen

► **To cite this version:**

Thi Dieu Hang Nguyen. Revêtements polysilazane à activités antibactériennes. Autre. Université de Toulon, 2011. Français. NNT: 2011TOUL0009 . tel-00769942

**HAL Id: tel-00769942**

**<https://theses.hal.science/tel-00769942>**

Submitted on 4 Jan 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES CHIMIQUES (ED250)**

**Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (EA4323)**

# THÈSE

présentée par :

**Thi Dieu Hang NGUYEN**

soutenue le : 15 Décembre 2011

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Polymères

## REVÊTEMENTS POLYSILAZANE À ACTIVITÉS ANTIBACTÉRIENNES

**THÈSE dirigée par :**

M. PERRIN François-Xavier                      Professeur, Université du Sud Toulon-Var

**JURY :**

M. LEROUX Fabrice	Rapporteur
<i>Directeur de Recherche, UMR CNRS 6002, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand</i>	
M. KELLER Nicolas	Rapporteur
<i>Chargé de Recherche, UMR CNRS 7515, Université de Strasbourg</i>	
M. GIGMES Didier	Examineur
<i>Directeur de Recherche, UMR CNRS 6264, Université de Provence, Marseille</i>	
M. NGUYEN Dinh Lam	Co-directeur de Thèse
<i>Professeur, Laboratoire Pétrochimie, Ecole Polytechnique, Université de Danang</i>	
M. PERRIN François-Xavier	Directeur de Thèse
<i>Professeur, Laboratoire MAPIEM, EA4323, Université du Sud Toulon-Var</i>	

# Remerciements

En préambule de ce manuscrit, *j'aimerais remercier mes parents, mes beaux parents et mes deux enfants qui m'ont toujours soutenue et qui ont ainsi largement contribué à la réussite de ce travail et en particulier, mon mari pour sa patience et son encouragement permanent.*

*Ce travail de thèse a été réalisé à l'Université du Sud Toulon Var (UFR Sciences et Techniques), au sein de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon-Var, dans le Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM) (EA4323) en collaboration avec la Faculté de Chimie de l'Ecole Polytechnique, Université de Da-Nang (Viet-Nam) avec l'aide financière de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF).*

*J'adresse tout d'abord mes plus respectueux remerciements à Monsieur le Professeur Jean Louis VERNET pour m'avoir accueillie au laboratoire MAPIEM. Sa gentillesse, ses encouragements, et son attention m'ont toujours été précieux.*

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur le Professeur François-Xavier PERRIN, *pour m'avoir encadré tout au long de mes travaux de thèse. Je lui sais gré de m'avoir guidé, conseillé, aidé au cours de ces années. Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale, son soutien pour la rédaction de ce mémoire et son aide précieuse pour la préparation administrative de la soutenance.*

Je voudrais tout particulièrement remercier sincèrement Monsieur le Professeur NGUYEN Dinh Lam pour *m'avoir aidé à trouver la bourse d'AUF et accepté d'être mon co-directeur de thèse. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils, ses aides et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.*

*J'aimerais également toute ma gratitude à Monsieur le Professeur André MARGAILLAN de m'avoir permis de continuer cette thèse dans laboratoire. Son soutien m'a été très précieux pour ma thèse. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.*

Je suis très honoré à adresser mes salutations respectueuses à Monsieur Fabrice LEROUX, *Directeur de Recherche, de l'Université Blaise Pascal et à Monsieur Nicolas KELLER, Chargé de Recherche, de l'Université de Strasbourg, qui ont accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs.*

Je remercie vivement *Monsieur Didier GIGMES, Directeur de Recherche, de l'Université de Provence, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.*

Je remercie chaleureusement Madame Sylvie VILLAIN pour *m'avoir fait bénéficier de ses conseils en Diffraction de rayon X, en particulier, pour sa gentillesse de m'avoir aidé à passer les mesures à DRX quand j'étais au Viet-Nam.*

Je remercie vivement Madame Lénaïk BELEC pour ses aides dévouées des manip rhéologiques et en particulier, des manip en Microscope à Force Atomique. Grâce à ses connaissances, nous avons trouvé des résultats très intéressants.

Je remercie sincèrement à Madame HUYNH Thi Thanh Thang du labo Pétrochimie et en particulier, Madame NGUYEN Hong Cuc du labo Microbiologie de m'avoir aidé chaleureusement pendant les alternances à Da-Nang.

Mes profonds remerciements s'adressent à Madame et Monsieur Claude GADELLE de leurs gentilles et leurs encouragements depuis j'étais à l'Institut Français du Pétrole en 2003 et également de leurs visites à Toulon pendant ma thèse.

Mes sincères remerciements vont également à l'ensemble des membres du laboratoire MAPIEM avec qui il m'a été très agréable de travailler, de discuter et de partager les moments de détente. Je voudrais remercier tout particulièrement Mesdames Brigitte GEDOUX et Brigitte TANGUY pour leur gentillesse et leur dévouement tout au long de ces années. J'ajouterai mes remerciements particuliers aux filles déjà quittées du labo MAPIEM : Sandra, Lydia, Claire, Charlène, Nadia, Zomalala et Mercedes pour leur gentillesse et leur disponibilité durant ces années. Un grand merci à mes amis : Yen, The Anh, Hy, Linh, Hoang, Hoi, Giang, Trung, Viet ... qui m'ont aidé beaucoup de trouver des articles très précieuses et dans la vie quotidienne et m'ont donné des moments amicaux et très agréables pendant tout le temps où j'ai été séparé de ma famille.

J'adresse enfin mes sincères remerciements à tous mes collègues de la Faculté Chimie, surtout la filière francophone Pétrochimie Da-Nang de m'avoir stimulé et créé des conditions favorables tout au long de ma thèse. Je vous remercie particulièrement, chi Y et Loan.

La Garde, Novembre 2011

NGUYEN Thi Dieu Hang

## **Avant-propos**

Cet ouvrage est composé de quatre chapitres. Pour chacun d'entre eux, vous trouverez au début, un sommaire et à la fin les références bibliographiques. La numérotation des figures, schémas et tableaux est propre à chaque chapitre.

Bonne lecture !

# Liste des principales abréviations

## 1. Produits chimiques

PSZ : polysilazane

PVS : polyvinylsilazane KiON HTT 1800

HMDS : hexaméthylidisilazane

PEG : Polyéthylène glycol

PEO : Poly (oxyde d'éthylène)

POE : Poly (oxyéthylène)

MPEG : Monoéthoxy polyéthylène glycol (ou Polyéthylène glycol monométhyléther)

MPEG350, 750 et 2000 : Méthoxy polyéthylène glycol de masses molaires 350, 750 et 2000 g/mol respectivement

Allyl-POE ou AP : Allyle Poly (oxyéthylène)

Allyl-POE350, 750 et 2000 : Allyle Poly (oxyéthylène)s synthétisés à partir des Méthoxy polyéthylène glycol de masse molaire 350, 750 et 2000 g/mol respectivement

Pt(dvs) : solution de complexe de Platinium-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane dans le xylène contenant 2% m de Platinium

$\text{Cu}(\text{acac})_2$  : Acétylacétonate de cuivre II [ $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ]

DCP : Dicumylperoxyde

PMMA : Polyméthacrylate de Méthyle (Polymethyl Methacrylate)

P1Cu, P3Cu et P5Cu : poudres contenant des composés de cuivre à 1%, 3% et 5% massique Cu dans le mélange  $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{PVS}$  initial respectivement

F0Cu, F1Cu, F3Cu, F5Cu et F10Cu : films contenant des composés de cuivre à 0%, 1%, 3%, 5% et 10% massique Cu dans le mélange  $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{PVS}$  initial respectivement

THF : Tétrahydrofurane

MeOH : Méthanol

EA : Acétate d'Ethyle

BA : Acétate de Butyle

AN : Acétonitrile

MEK : Méthyle Ethyle Cétone (Methyl Ethyl Ketone)

DE : Diéthyle Ether

THN : Tétrahydronaphtalène

DMSO : Diméthyle sulfoxyde

DMF : Diméthyle formamide

DMAC : Diméthyle acétamide

Bu : butyle C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-

Et : éthyle C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-

Me : méthyle CH<sub>3</sub>-

CMC : composites à matrice céramique (Ceramic matrix composites)

TBT : tributyle d'étain (tributyltin)

EPS : substances polymères extra-cellulaires (Extracellular polymeric substance)

AI : acier inoxydable

PET : polyéthylène téréphtalate

VNSS : Vaatanen Nine-Salts Solution

PBS : Tampon Phosphate Salin (Phosphate buffered saline)

SPC : Matrices Autopolissantes (Self Polishing Copolymer)

FRC : Foul Release Coatings

## **2. Paramètres et diverses**

$\delta$ ppm : déplacement chimique

M<sub>w</sub> : poids moléculaire (masse molaire)

HR : humidité relative

%C : pourcentage de conversion en mole

T<sub>eb</sub> : Température d'ébullition

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse (Glass-transition temperature)

T<sub>c</sub> : Température de cristallisation

T<sub>f</sub> : Température de fusion

H<sub>c</sub> : Enthalpie de cristallisation

H<sub>f</sub> : Enthalpie de fusion

X<sub>c</sub> : Taux de cristallinité

CFU : Colony Forming Unit

ProtA, ProtB, ProtC et ProtD: protocoles A, B, C et D de pyrolyses respectivement

## **3. Techniques de caractérisation**

RMN : résonance magnétique nucléaire

RMN-<sup>1</sup>H : résonance magnétique nucléaire du proton

RMN-<sup>13</sup>C : résonance magnétique nucléaire du carbone

RMN-<sup>29</sup>Si : résonance magnétique nucléaire du silicium

MAS : rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning)

CPMAS : polarisation croisée - rotation à l'angle magique (Cross Polarisation - Magic Angle Spinning)



Les lettres M, D, T utilisées dans les parties concernant la spectroscopie RMN-<sup>29</sup>Si désignent les siloxanes dont l'atome Si est lié à 1, 2, 3 liaisons O-Si respectivement.

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ATR : Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflexion)

IRRAS : Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption (InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy )

GPC : Chromatographie par Perméation de Gel (Gel Permeation Chromatography)

ATG : Thermogravimétrie

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry)

MS : spectrométrie de masse

TG /MS : thermogravimétrie/spectrométrie de masse (Thermogravimetry/Mass Spectrometry)

DRX : diffraction des rayons X

JCPDS : Joint Committee for Powder Diffraction Standards

MET : microscopie électronique à transmission

MEB : microscope électronique à balayage

EDXS : Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy

AFM : Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscope)

CLPP : community-level physiological profiles

PAM : pulse-amplitude-modulated fluorescence

DGGE : Denaturing gradient gel electrophoresis

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. Etude bibliographique</b> .....	<b>4</b>
I.1. Polysilazanes (PSZ) .....	7
I.1.1. Synthèse d'oligosilazanes précurseurs .....	9
<i>I.1.1.1. Ammonolyse des chlorosilanes</i> .....	9
<i>I.1.1.2. Aminolyse des chlorosilanes</i> .....	10
<i>I.1.1.3. Hydrazinolyse des chlorosilanes</i> .....	11
<i>I.1.1.4. Silazanolyse des chlorosilanes</i> .....	12
I.1.2. Céramiques par voie thermique.....	13
I.1.3. Céramiques par voie hydrique .....	20
I.2. Polyéthylène glycol (PEG).....	22
I.2.1. Biofilm : formation et conséquences .....	22
I.2.2. Propriétés antibactériennes du PEG .....	25
I.3. Propriété antibactérienne des composés du cuivre .....	28
Références bibliographiques .....	31
<b>CHAPITRE II. Greffage de chaînes POE sur Polysilazane</b> .....	<b>39</b>
II.1. Polysilazane trialcoxysilylé.....	41
II.2. Poly (oxyde éthylène) (POE) .....	46
II. 2.1. MPEG350 .....	46
II. 2.2. MPEG750 .....	49
II. 2.3. MPEG2000 .....	51
II.3. Synthèse des allyl-POEs .....	52
II.4. Synthèse des PSZ-POEs .....	56
II.4.1. Greffage de l'allyl-POE350 .....	56
<i>II.4.1.1. Etude préliminaire</i> .....	56
<i>II.4.1.2. Influence des paramètres expérimentaux de synthèse</i> .....	60

II.4.2. Greffage de chaînes POE de différentes tailles.....	63
II.4.3. Réactivité du polysilazane pendant le greffage .....	66
II.5. Propriétés rhéologiques.....	70
Références bibliographiques .....	73
<b>CHAPITRE III. Revêtements PSZ-POE : formation et propriétés .....</b>	<b>76</b>
III.1. Formation des films par voie humide .....	78
III.1.1. Suivi cinétique : cas des couches minces .....	78
III.1.2. Influence des greffons POE sur la réticulation des PSZ-POEs .....	81
III.1.3. Cas des films épais.....	83
III.2. Extraction des POEs non greffés.....	84
III.3. Caractérisation par analyse élémentaire .....	87
III.4. Caractérisation par RMN- <sup>29</sup> Si.....	89
III.5. Propriétés thermiques .....	92
III.5.1. Transitions thermiques par DSC.....	93
<i>III.5.1.1. Etude des précurseurs liquides .....</i>	<i>93</i>
<i>III.5.1.2. Etude des revêtements réticulés .....</i>	<i>96</i>
III.5.2. Dégradation thermique.....	98
<i>III.5.2.1. Conversion polymère-céramique des PSZ.....</i>	<i>98</i>
<i>III.5.2.2. Dégradation thermique des Allyl-POEs.....</i>	<i>101</i>
<i>III.5.2.3. Dégradation thermique des PSZ-POEs.....</i>	<i>102</i>
III.6. Hydrophilie et Energie de surface .....	108
III.6.1. Caractère hydrophile-hydrophobe des surfaces.....	108
III.6.2. Energie de surface des revêtements PSZ-POEs.....	111
III.7. Capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne .....	113
III.7.1. Influence du rapport Si-H/Allyle .....	113
III.7.2. Influence de la longueur des greffons POE.....	116
Références bibliographiques .....	118

<b>CHAPITRE IV. Systèmes antibactériens PSZ à base de cuivre.....</b>	<b>121</b>
IV.1. Caractérisation du précurseur de cuivre : l'acétylacétonate de cuivre II .....	123
IV.2. Caractérisation de l'oligosilazane à fonctionnalités vinyliques (PVS).....	127
IV.3. Réticulation thermique du PVS .....	129
IV.4. Pyrolyse du PVS .....	133
IV.5. Formation des films céramiques à base de Cu.....	137
IV.6. Identification des composés du cuivre .....	140
IV.6.1. Influence des conditions de pyrolyse.....	140
IV.6.2. Influence du taux de cuivre .....	147
IV.7. Morphologie des films céramiques .....	147
IV.8. Capacité des films Cu(O)/Si(O)/C/N à inhiber l'adhésion bactérienne .....	152
IV.8.1. Influence du taux de Cuivre .....	154
IV.8.2. Influence des conditions de pyrolyse.....	155
Références bibliographiques .....	157
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>160</b>
<b>ANNEXE 1. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>163</b>
1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	165
1.2. Résonance magnétique nucléaire .....	165
1.3. Rhéomètre rotatif de type cône – plan.....	165
1.4. Dureté Persoz.....	167
1.5. Analyse élémentaire .....	168
1.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	168
1.7. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	169
1.8. Diffraction des rayons X (DRX).....	169
1.9. Microscopie à lumière polarisée .....	172
1.10. Microscopie à force atomique (AFM).....	172
1.11. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	172
Références bibliographiques .....	173

<b>ANNEXE 2. Partie expérimentale .....</b>	<b>174</b>
2.1. Synthèse des Allyl-POEs.....	176
2.2. Synthèse des PSZ-POEs par hydrosilylation.....	178
2.2.1. Réaction en masse.....	178
2.2.2. Réaction en milieu dilué.....	178
2.3. Suivi de réaction par spectrométrie IRTF.....	178
2.4. Elaboration des films de PSZ et PSZ-POEs .....	179
2.5. Extraction de l'allyl-POE et de ses isomères dans les PSZ-POEs.....	180
2.6. Déconvolution des spectres RMN- <sup>29</sup> Si.....	181
2.7. Mesure de l'angle de contact .....	187
2.8. Calcul des énergies de surface .....	187
2.9. Protocole expérimental de l'analyse de l'adhésion des bactéries marines .....	188
2.10. Caractérisation du Dicumylperoxide par RMN- <sup>1</sup> H.....	192
2.11. Pyrolyse du PVS et de PVS/Cu(acac) <sub>2</sub> .....	193
Références bibliographiques .....	194
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>195</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>202</b>
<b>LISTE DES SCHÉMAS.....</b>	<b>204</b>
<b>RESUMÉ .....</b>	<b>205</b>

## INTRODUCTION

L'objectif de ce travail de Thèse est de développer de nouveaux systèmes organique/inorganique et céramiques à base de polysilazane combinant une haute durabilité, un faible impact environnemental et une activité antibactérienne. Cette activité antibactérienne sera apportée en adoptant deux stratégies différentes : le greffage de chaînes poly(oxyde d'éthylène) d'une part et l'incorporation de composés du cuivre d'autre part.

Ce travail de Thèse visant à développer de nouveaux revêtements antibactériens à base de polysilazane (PSZ), il est important de rappeler les caractéristiques essentielles de ces polymères. Les polysilazanes, de formule générale  $-(\text{SiR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3)_n-$ , ont été principalement utilisés jusqu'à présent comme précurseurs de céramiques Si/C/N pour des applications hautes températures. Les PSZ sont en général obtenus par ammonolyse ou aminolyse de dichlorosilanes désamination ou réactions de redistribution d'aminosilazanes, ou polymérisation par ouverture de cycle de cyclosilazanes. La société Clariant a développé ces dernières années des formulations à base de polysilazane, sans catalyseur, et réticulant avec l'humidité de l'air ambiant <sup>[1]</sup>. Les polymères précurseurs incorporent des groupements trialkoxysilyl dont les réactions d'hydrolyse-condensation de type sol-gel facilitent la formation d'un réseau dense à température ambiante. Ces conditions douces de mise en œuvre ouvrent la voie vers de nouvelles combinaisons polysilazane/composé(s) organique(s) (moléculaires ou polymériques).

Parmi les avantages associés à l'utilisation de PSZ pour élaborer des revêtements antibactériens, on peut citer :

- la faible viscosité des précurseurs polysilazanes qui permet de concevoir des systèmes à faibles teneurs en Composés Organiques Volatiles (COV) ;
- les revêtements obtenus à partir des polysilazanes présentent une forte densité de réticulation et possèdent une excellente tenue mécanique comparée, par exemple, aux silicones. Les risques d'altération du revêtement, en particulier lors des phases de nettoyage, sont ainsi minimisés ;
- les revêtements à base de PSZ sont denses, inertes chimiquement et ont une faible énergie de surface (quoique supérieure aux silicones) ;

- Les revêtements polysilazane présentent d'excellentes propriétés anticorrosion en raison de leur très bonne adhérence sur tout type de substrat métallique combinée à de bonnes propriétés barrières [2].

En terme de modification de chaînes PSZ, la principale difficulté réside dans la réactivité multisites propres aux PSZ. En effet, les liaisons Si-N, de par leur polarité et leur caractère oxophile, sont sensibles à la fois aux composés nucléophiles (composés à hydrogène(s) actif(s) tels que alcool ou amine par exemple) et électrophiles (isocyanate, oxirane, amide, par exemple).

Les étapes de synthèse doivent donc être effectuées dans des conditions (i) assurant un excellent contrôle de la structure chimique du produit et (ii) évitant une décomposition prématurée du squelette PSZ, se traduisant par un fort dégagement d'ammoniaque lors de la synthèse. En raison de ces contraintes, les synthèses en solvants non protiques, sous atmosphère inerte (absence d'humidité) et régiospécifiques doivent être privilégiées.

Ainsi, le greffage de chaînes poly(oxyde d'éthylène) sera effectué par réaction d'hydrosilylation, à savoir l'addition d'une fonction hydrogénosilane sur des insaturations éthyléniques, du fait (i) de la présence de fonctions Si-H dans le PSZ précurseur, (ii) du caractère régiospécifique de cette réaction, (iii) de la formation de liaisons Si-C non hydrolysables engendrées par cette réaction et (iv) de sa transposition aisée dans l'industrie.

Le premier chapitre bibliographique fera d'abord le point sur la chimie des polysilazanes et leur transformation en céramique, puis, définira les propriétés antibactériennes des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) et des composés du cuivre.

Dans le deuxième chapitre, les conditions de greffage des chaînes POE sur un polysilazane à groupements trialkoxysilyles par hydrosilylation seront décrites. La cinétique de la réaction d'hydrosilylation et des réactions secondaires (isomérisation de l'allyl-POE) sera notamment étudiée par spectrométrie RMN du  $^1\text{H}$ .

Le troisième chapitre sera consacré à la formation de films solides par traitement par voie humide à partir des oligomères PSZ à greffons POE. L'évolution de la conversion en fonctions Si-H, N-H et Si(OEt) au cours du traitement sera en particulier suivie par spectrométrie IRTF en mode réflexion-absorption. La composition finale des films sera décrite par analyse élémentaire et spectrométrie RMN du  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide. L'aptitude des greffons POE à cristalliser sera analysée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la stabilité thermique sera étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). La dernière partie

de ce chapitre sera dédiée à la caractérisation des propriétés de surface des revêtements PSZ-POEs, à savoir le caractère hydrophile-hydrophobe et la capacité de ces surfaces à inhiber l'adhésion bactérienne.

Le quatrième et dernier chapitre décrira les résultats relatifs à la seconde stratégie testée dans ce travail : la formation de céramiques Cu(O)/Si(O)/C/N à partir d'un précurseur oligovinylsilazane et d'un précurseur moléculaire du cuivre : l'acétylacétonate de cuivre (II). Les phases de cuivre obtenues dans des conditions de pyrolyse oxydantes et non oxydantes seront identifiées par diffraction des rayons X. La morphologie des films obtenus après pyrolyse sera étudiée par microscopie optique à lumière polarisée, microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique en mode contact intermittent. Enfin, la capacité de ces films céramiques à inhiber l'adhésion bactérienne sera analysée.

Les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail seront rappelés dans la conclusion générale, qui donnera également quelques éléments de réflexion pour des recherches futures.

Le détail des techniques expérimentales utilisées ainsi que des différents protocoles de synthèse et de caractérisation sont regroupés en Annexes à la fin du manuscrit.

---

[1]. Alexander Lukacs III, Gary J. Knasiak. Thermally stable, moisture curable polysilazanes and polysiloxazanes. US Patent 0083453 A1. May 1, 2003.

[2]. Can Vu, F. Osterod, S. Brand, K. Ryan, European Coatings Journal, 38, février **2008**.



# **CHAPITRE I**

## **Etude bibliographique**

## SOMMAIRE

I.1. Polysilazanes (PSZ).....	7
I.1.1. Synthèse d'oligosilazanes précurseurs.....	9
I.1.1.1. Ammonolyse des chlorosilanes .....	9
I.1.1.2. Aminolyse des chlorosilanes.....	10
I.1.1.3. Hydrazinolyse des chlorosilanes .....	11
I.1.1.4. Silazanolyse des chlorosilanes .....	12
I.1.2. Céramiques par voie thermique.....	13
I.1.3. Céramiques par voie hydrique.....	20
I.2. Polyéthylène glycol (PEG) .....	22
I.2.1. Biofilm : formation et conséquences .....	22
I.2.2. Propriétés antibactériennes du PEG.....	25
I.3. Propriétés antibactériennes des composés du cuivre.....	28
Références bibliographiques .....	31

Les matériaux hybrides organiques – inorganiques sont des matériaux qui intègrent et couplent les propriétés d'ensembles organiques avec celles de matrices minérales.

La classification la plus communément admise est basée sur la nature des interactions entre les phases inorganique et organique <sup>[1], [2]</sup>:

Hybrides de Classe I : dans le cas d'interactions faibles entre les deux phases, telles que liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène, interactions  $\pi$ - $\pi$  ou interactions électrostatiques faibles.

Hybrides de Classe II : dans ce cas, les composantes organique et inorganique sont liées par des liaisons chimiques fortes (covalentes, iono-covalentes ou acide-base au sens de Lewis).

Cette classification est illustrée dans la figure I.1.

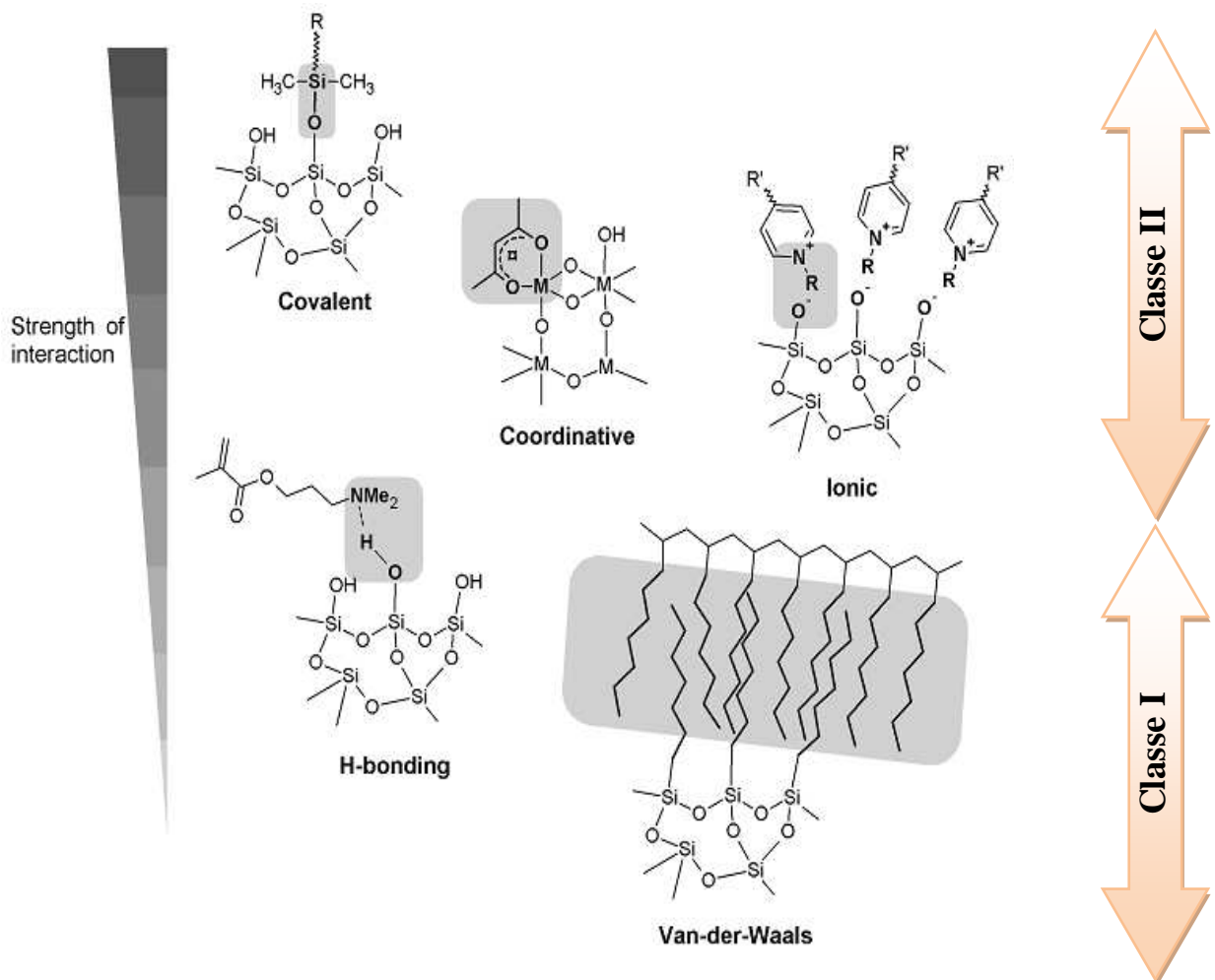


Figure I. 1. Classification des matériaux hybrides organique-inorganique <sup>[1]</sup>

Les matériaux hybrides peuvent être élaborés selon deux approches différentes:

- utilisation de briques moléculaires préformées et parfaitement définies : intercalation de molécules ou macromolécules organiques dans des systèmes inorganiques ou introduction d'objets inorganiques préformés dans une matrice polymère ;
- formation « in situ » des composantes organiques et inorganique.

Les stratégies de synthèse utilisées dans cette étude rentrent dans cette seconde catégorie.

### I.1. Polysilazanes (PSZ)

Les polysilazanes sont des précurseurs organosiliciés caractérisés par des liaisons Si–N–Si dans le motif de répétition (figure I.2).

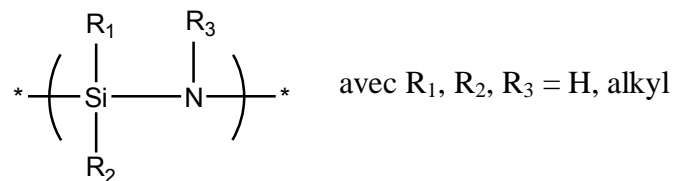
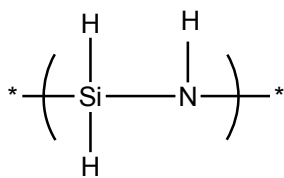
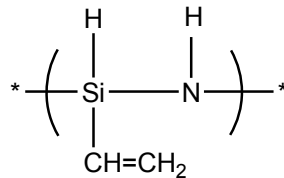


Figure I. 2. Formule générale des polysilazanes

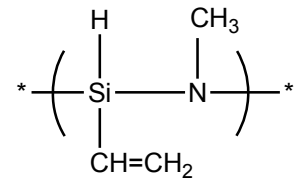
Ces polymères peuvent être considérés comme des polymères inorganiques lorsque les groupes secondaires sont tous des atomes d'hydrogène (perhydropolysilazane), ou comme des polymères organiques lorsque les groupes latéraux contiennent l'élément carbone (organopolysilazanes). Les polysilazanes les plus couramment étudiés sont représentés dans la figure I.3.



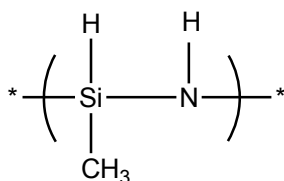
(a)



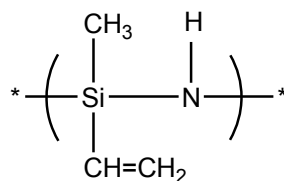
(b)



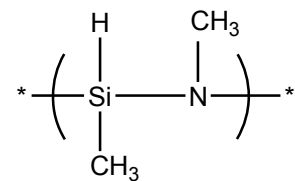
(c)



(d)



(e)



(f)

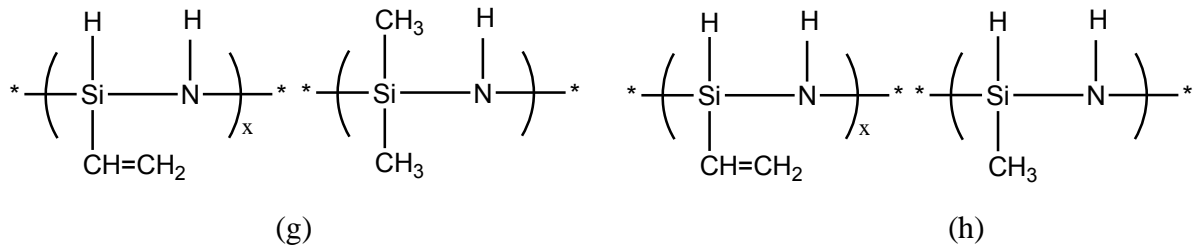


Figure I. 3. Polysilazanes les plus couramment étudiés

- (a)- Perhydropolysilazane ; (b)- Polyvinyl(hydro)silazane ; (c)- Polyvinyl(hydro)N-methylsilazane ;  
 (d)- Polymethyl(hydro)silazane ; (e)- Polyvinyl(methyl)silazane ; (f)- Polymethyl(hydro)N-methylsilazane ; (g)- Polyvinyl(hydro)/polydimethylsilazane ;  
 (h)- Polyvinyl(hydro)/polymethyl(hydro)silazane

Le premier brevet de synthèse de matériaux céramiques par thermolyse de polysilazane à haute température a été publié dès 1976. Dès lors, l'élaboration de carbure de silicium (SiC), de nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et de leurs composites a été intensément étudiée, particulièrement en Europe, au Japon et aux Etats-Unis <sup>[3]</sup>. Les applications visées par ce type de matériau sont les applications à haute température (pièces de moteur et de turbines), les outils de coupe <sup>[3]</sup> ainsi que des dispositifs microélectroniques <sup>[4]</sup>. Comparée à la voie thermique, la transformation d'oligosilazanes par exposition à un environnement humide est plus récente et décrite jusqu'à présent essentiellement dans le cadre de brevets <sup>[5], [6], [7], [8]</sup>. Cette méthode a été utilisée pour élaborer des revêtements de 0.3 μm à 50 μm d'épaisseur présentant une excellente résistance thermique, à la corrosion et à l'abrasion <sup>[9]</sup>. Le caractère hydrophobe des revêtements peut être amélioré en utilisant des oligosilazanes à chaînes alkyle latérales <sup>[5]</sup>.

Parmi les différents procédés de mise en forme des matériaux céramique à partir des polysilazanes, on distingue le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition), l'infiltration sur substrats poreux, le moulage, la méthode de trempage-retrait (dip-coating), l'enduction centrifuge (spin-coating) et la pulvérisation (spray-coating). Les trois dernières techniques sont particulièrement adaptées à l'élaboration de couches minces. Les polymères précurseurs de céramiques doivent combiner un certain nombre de propriétés parfois incompatibles <sup>[10]</sup>:

- a) un poids moléculaire suffisamment élevé pour empêcher la volatilisation d'oligomères ;
- b) des propriétés viscoélastiques (fusibilité, malléabilité, ou solubilité) permettant d'appliquer le polymère dans la forme souhaitée avant le processus de pyrolyse ;

- c) une réactivité latente (substituants fonctionnels) offrant la possibilité de réticuler et densifier la structure ;
- d) une faible teneur en groupement organique afin d'augmenter le rendement en céramique et éviter la production d'un excès de carbone libre.

### I.1.1. Synthèse d'oligosilazanes précurseurs

#### I.1.1.1. Ammonolyse des chlorosilanes

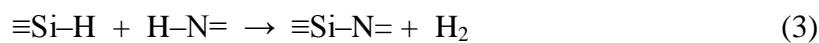
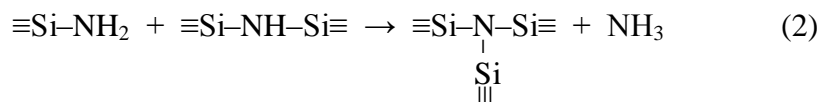
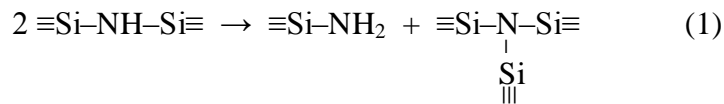
La réaction générale d'ammonolyse d'un chlorosilane  $R_{4-x}SiCl_x$  est la suivante <sup>[3]</sup>:



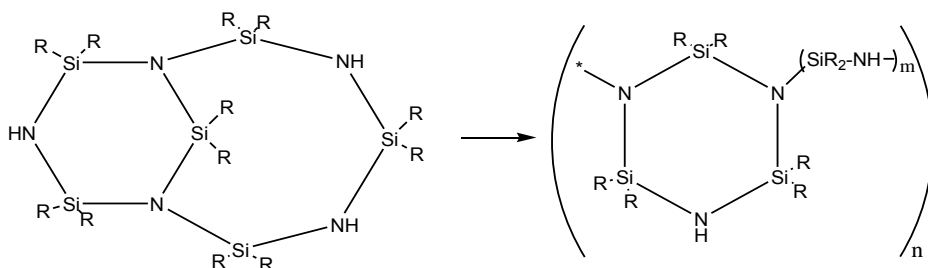
Il est évident que pour  $x = 1$ , des petites molécules comme le disilazane  $R_3Si-NH-SiR_3$  (ou l'aminosilane  $R_3Si-NH_2$ ) sont obtenues. Dans tous les autres cas, c'est à dire pour  $x > 1$ , des oligomères linéaires ou cycliques, ainsi que des polymères linéaires ou réticulés sont formés.

L'ammonolyse des dichlorosilanes  $R_2SiCl_2$  est la réaction la plus utilisée pour synthétiser des polysilazanes liquide <sup>[11], [12]</sup>, ou solide <sup>[13]</sup>. Selon la taille des substituants du dichlorosilane et les conditions de réaction, différents produits sont obtenus. A basse température et avec des substituants volumineux (benzyl, mésityl, t-butyl, i-propyl...etc), les diaminosilanes sont obtenus avec des rendements élevés. Au chauffage, des réactions de condensation se produisent et génèrent de l'ammoniac et des oligosilazanes linéaires ou cycliques.

Les groupements N-H de la chaîne sont réactifs et peuvent être impliqués dans des réactions de transamination et de déshydrocouplage :



Les produits d'ammonolyse sont le plus souvent des cyclomères de faible masse molaire ( $n=1.5$  à  $2.5$ ) qui évoluent en structures bicycliques ou cycliques ramifiées via les réactions de transamination (1) et (2) <sup>[11]</sup>:



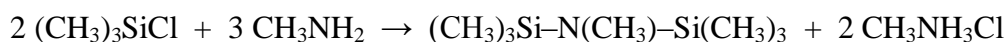
Ces réactions de transamination sont favorisées en présence d'acide (sel d'ammonium par exemple) ou de base. La réaction (3) est quant à elle particulièrement efficace en présence d'un catalyseur basique tel que KH ou de complexes de métaux de transition tel que  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  <sup>[12]</sup>.

### I.1.1.2. Aminolyse des chlorosilanes

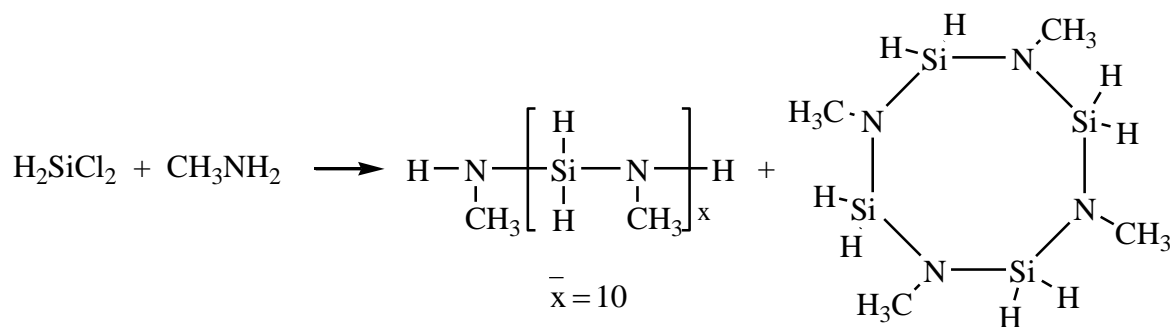
Les produits de l'aminolyse des chlorosilanes sont utilisés comme précurseurs de céramiques ternaires Si/C/N.

De nombreuses réactions d'aminolyse des chlorosilanes avec des amines primaires  $\text{RNH}_2$  ont été rapportées dans la littérature.

La réaction de la méthylamine avec le chlorotriméthylsilane dans le benzène forme l'heptaméthylidisilazane selon la réaction suivante :



L'aminolyse du dichlorosilane avec la méthylamine donne des oligomères N-méthylsilazanes et le cyclotétrasilazane correspondant <sup>[10]</sup>:



Après élimination du cyclotétrasilazane par distillation, le dérivé N-méthylsilazane possède une masse molaire moyenne de 600 g/mol. La liaison N- $\text{CH}_3$  bloque les processus de

transamination et de déshydrocouplage. Cela se traduit notamment par un faible rendement en céramique (38%) après pyrolyse.

Les réactions d'aminolyse ont été utilisées afin de générer des monomères de type AB<sub>2</sub> et de type AB<sub>4</sub> qui sont utilisés comme précurseurs de polycarbosilazanes hyperbranchés dont la structure est présentée sur la figure I.4 <sup>[14]</sup>.

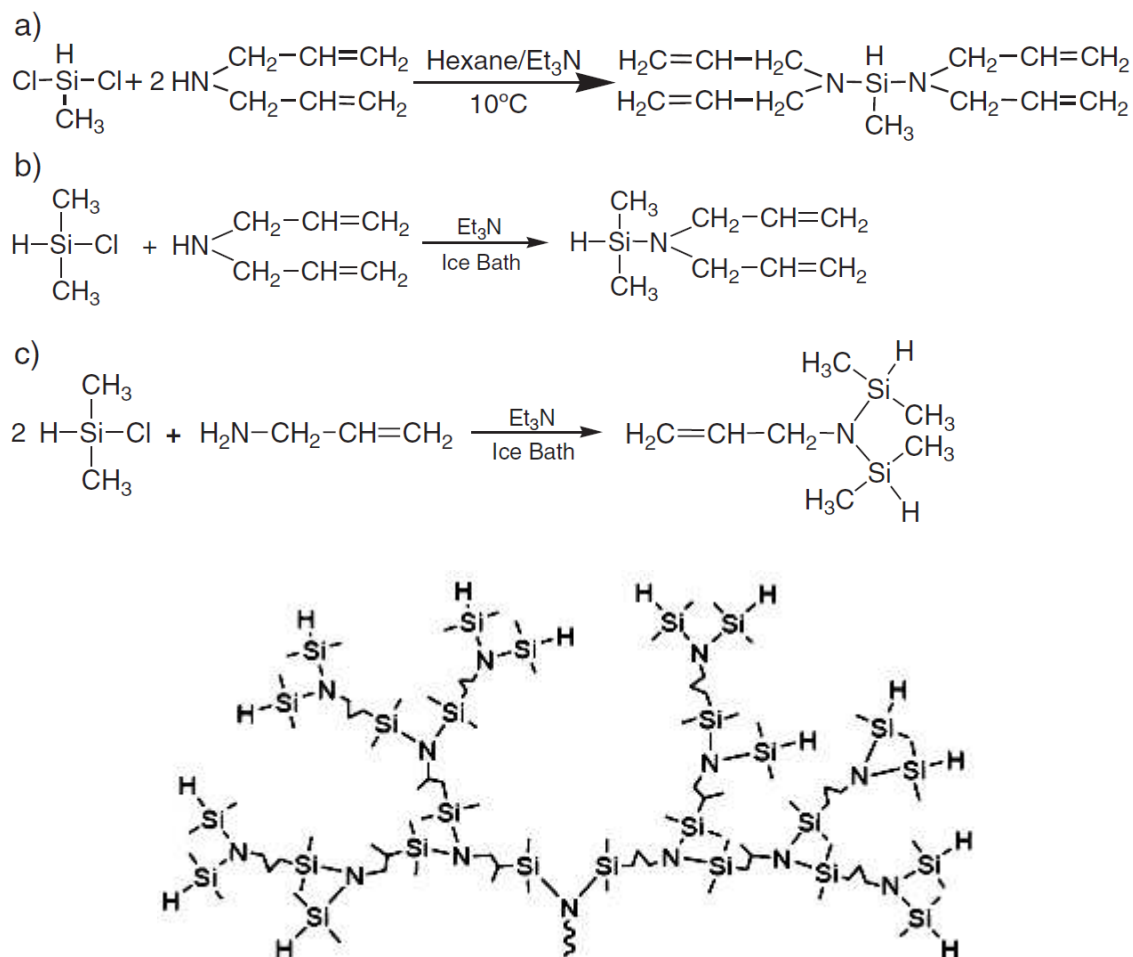


Figure I. 4. Structure de polycarbosilazane hyperbranchée <sup>[14]</sup>

### I.1.1.3. Hydrazinolyse des chlorosilanes

L'hydrazinolyse des chlorosilanes a été utilisée dans le but de former des précurseurs de céramique riches en atomes d'azote.

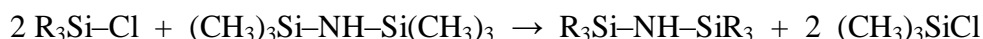
Selon les conditions expérimentales (stœchiométrie des réactifs, taille des substituants, température), un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène de la molécule d'hydrazine sont remplacés par des groupes silyle. Si deux atomes d'hydrogène sont impliqués dans la réaction d'hydrazinolyse, la réaction suivante décrit le processus <sup>[3]</sup>:





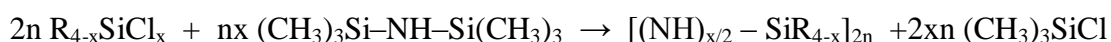
#### I.1.1.4. Silazanolyse des chlorosilanes

Les méthodes précédentes (ammonolyse, aminolyse ou hydrazinolyse des chlorosilanes) induit la formation d'HCl ou de chlorure d'ammonium qu'il est nécessaire de séparer du silazane. Cette séparation s'effectue en général par filtration. La réaction de redistribution entre un chlorosilane et l'hexaméthylidisilazane ne présente pas cet inconvénient :

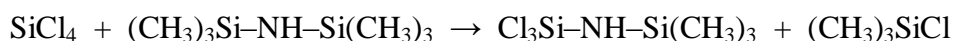


Le sous-produit formé dans ce cas est le chlorotriméthylsilane qui peut être éliminé facilement par évaporation ( $T_{eb}=58^\circ C$ ). L'hexaméthylidisilazane (HMDS) est très souvent utilisé comme agent de silazanolyse car ce liquide peut être manipulé en toute sécurité et il ne provoque pas de contamination des produits par des hétéroéléments.

Le principe général de formation d'oligosilazane par silazanolyse des chlorosilanes avec HMDS est illustré par l'équation générale suivante :

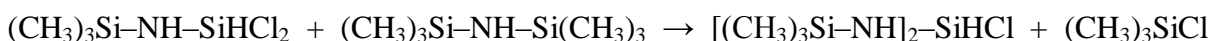
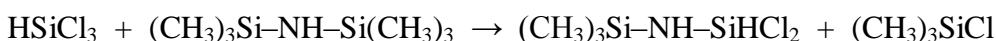


Dans le cas du tétrachlorosilane ajouté en excès, l'échange de liaison Si-Cl/Si-N se produit une seule fois et conduit à la formation de 1,1,1-trichloro-3,3,3-triméthyl-disilazane:



Cette réaction peut être réalisée à température ambiante. Le 1,1,1-trichloro-3,3,3-triméthyl-disilazane a été utilisé pour préparer des dérivés spécifiques de silazane, par exemple le N-(trichlorosilylamino)-dichloroborane qui est un précurseur de céramiques amorphes Si-N-B-N ou cristallines  $Si_3N_4/BN$  <sup>[15]</sup>.

Dans le cas du trichlorosilane, les réactions exothermiques suivantes se produisent <sup>[10]</sup>:



Bacqué et al. <sup>[16]</sup> ont formé avec un rendement élevé des 1,3-dichloro-1,3-dihydridodisilazanes en chauffant l'hexaméthyl ou heptaméthyl-disilazane au reflux en présence d'un excès de dichlorohydrogénosilane :



HMDS                      avec R = CH<sub>3</sub> ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; CH=CH<sub>2</sub> ou phényle



avec R = CH<sub>3</sub>

Ils ont aussi montré que l'échange de liaison Si-Cl/Si-N est fortement facilité par l'ajout d'une quantité catalytique de (t-Bu<sub>4</sub>N)F.

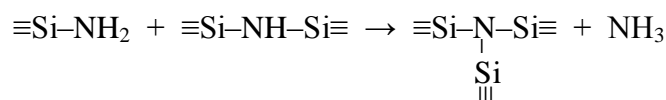
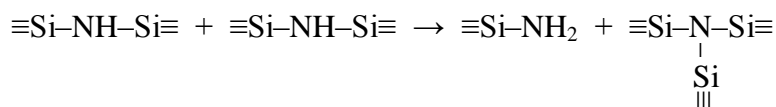
### I.1.2. Céramiques par voie thermique

Les procédés de transformation des polysilazanes ont permis de générer des matériaux céramiques sous différentes formes telles que des fibres, des poudres, des couches minces ou des matériaux massifs. La transformation polymère-céramique est le plus souvent effectuée par voie thermique. L'étape de pyrolyse est en général précédée d'une phase de réticulation à température modérée. Cette étape permet d'éviter la perte par évaporation d'espèces organosiliciés de faible masse molaire lors de la pyrolyse et d'augmenter ainsi le rendement en céramique<sup>[17]</sup>.

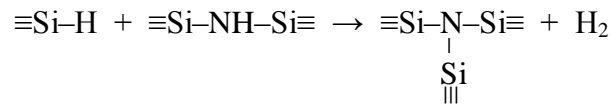
L'efficacité de l'étape de réticulation peut être obtenue par un amorçage purement thermique à température élevée, ou via un amorceur chimique tel que un peroxyde (5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-diméthyl-3-hexyne ; dicumyl peroxide ; 1,1-bis-(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane ou 2,5-diméthyl-2,5-di-(2-éthylhexanoylperoxy)hexane)) à température plus modérée. La réticulation purement thermique permet un meilleur contrôle de la composition élémentaire et de la structure finale des céramiques. Elle nécessite cependant un taux suffisant de groupes réactifs vinyliques, Si-H et N-H dans les précurseurs pour garantir la formation d'une structure tridimensionnelle. La réticulation à l'aide d'un amorceur chimique est le plus souvent réalisée dans le cas de précurseurs vinylsilazane afin de favoriser des réactions d'hydrosilylation<sup>[11]</sup> ou de polymérisation des fonctions vinyliques<sup>[18], [19]</sup>.

Les principales réactions de réticulation sont les suivantes<sup>[20]</sup>:

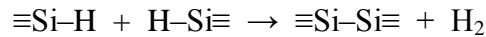
a) réactions de transamination



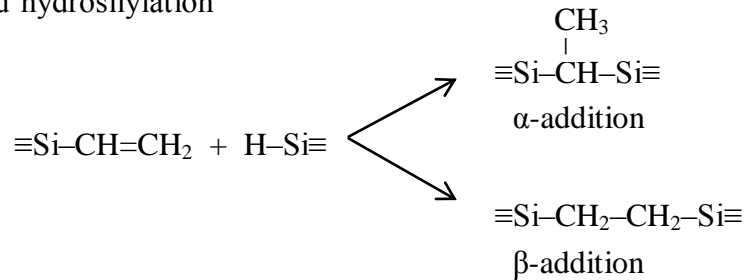
b) déshydrogénation entre groupements Si-H et N-H



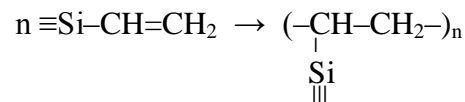
c) déshydrogénation entre groupements Si-H



d) réactions d'hydrosilylation



e) polymérisation des groupements vinyle



Choong Kwet Yive et al. <sup>[20]</sup> ont étudié le comportement thermique d'une série d'oligosilazanes modèles dont les groupements fonctionnels Si-H, N-H et vinyle ont été successivement remplacés par des groupements méthyle non réactifs. L'ordre de réactivité suivant à 120°C a été établi :

hydrosilylation > déshydrogénation Si-H/N-H  $\approx$  transamination > polyaddition des  
groupements vinyle  $\approx$  déshydrocouplage entre groupements Si-H

L'analyse en spectrométrie infrarouge des solides obtenus à 120°C montre que la réaction de réticulation est loin d'être totale <sup>[20]</sup>.

Une fois la structure gélifiée, la conversion en céramique est effectuée par pyrolyse à haute température sous atmosphère d'azote, d'argon ou d'air. Le rendement en céramique est égal au pourcentage en masse de résidu après pyrolyse par rapport à la masse initiale du précurseur polysilazane. L'influence de la structure chimique du polysilazane sur le rendement en céramique après pyrolyse sous argon à 1000°C a été étudiée par Lücke et al. <sup>[21]</sup>. Le tableau I.1 montre que les polysilazanes non ramifiés conduisent à un rendement très faible en céramique (<11% en masse) en raison de l'évaporation d'oligomères à une

température inférieure à 300°C. Pour les oligosilazanes ramifiés, le rendement en céramique varie entre 50 et 77% et augmente avec le taux de groupements vinylye.

Tableau I. 1. Rendement en céramique de PSZs de composition différente <sup>[21]</sup>.

$(-\text{SiR}^1\text{R}^2-\text{NH})_x/(-\text{NHR}^3)_y$				Rendement en
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	x/y	céramique (%)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	-	-*
H	CH <sub>3</sub>	-	-	11
CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-	-	-*
CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	SiHCH <sub>3</sub>	1 : 1	10÷30**
CH=CH <sub>2</sub>	N-H	SiHCH <sub>3</sub>	1 : 10	51
CH=CH <sub>2</sub>	N-H	SiHCH <sub>3</sub>	1 : 5	61
CH=CH <sub>2</sub>	N-H	SiHCH <sub>3</sub>	1 : 2	71
CH=CH <sub>2</sub>	N-H	SiHCH <sub>3</sub>	1 : 1	77
CH=CH <sub>2</sub>	N-H	SiHCH <sub>3</sub>	1 : 0.5	75

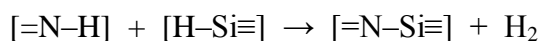
(\*) : évaporation totale; (\*\*) : vitesses de rampe différentes

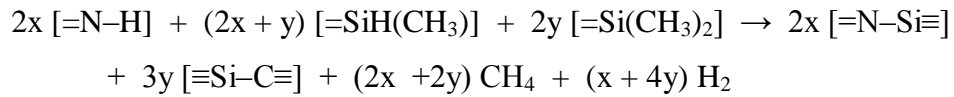
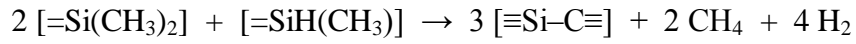
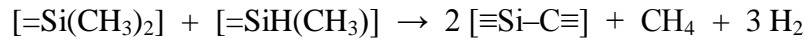
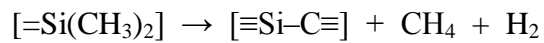
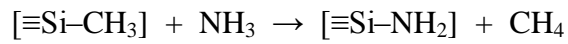
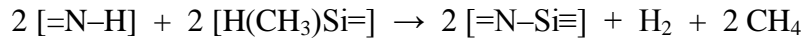
Le rendement en céramique dépend également des conditions de pyrolyse en particulier de la vitesse de la rampe en température et de l'atmosphère <sup>[18], [21], [22]</sup>.

La dégradation des polysilazanes sous atmosphère inerte procède en général en trois étapes <sup>[20], [22], [23]</sup>.

- entre 150°C et 220°C, la perte de masse est associée à l'évaporation d'oligomères volatiles.
- entre 220°C et 400°C, les gaz émis sont principalement l'ammoniac et le dihydrogène qui sont issus de réactions de déshydrogénation et de transamination.
- à une température supérieure à 400°C, la perte de masse est associée à l'étape de minéralisation. Au cours de cette étape, des liaisons C-C et C-H sont rompues, et les gaz détectés sont principalement le méthane et le dihydrogène. L'éthylène, l'éthane et le propylène sont également détectés entre 400 et 600°C. Il faut noter que la détection de dihydrogène n'est pas terminée, même à 1100°C.

Les réactions impliquées lors de la phase de minéralisation sont les suivantes <sup>[3]</sup>:





Les Figures I.5 et I.6 illustrent respectivement le mécanisme de décomposition du polyhydridomethylsilazane (PHMS) et du polyvinylsilazane (PVS).

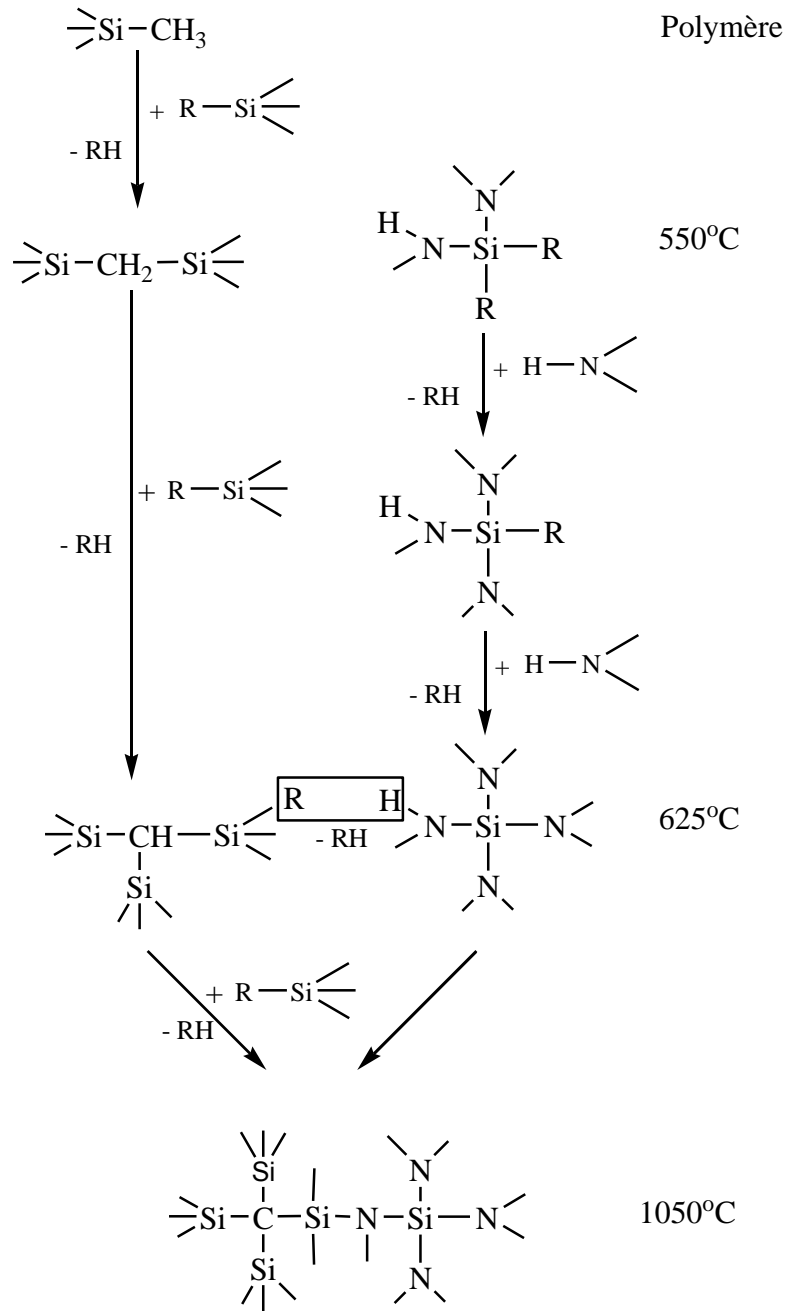


Figure I. 5. Mécanisme de pyrolyse sous argon proposé pour la minéralisation du polyhydridométhylsilazane <sup>[24]</sup>

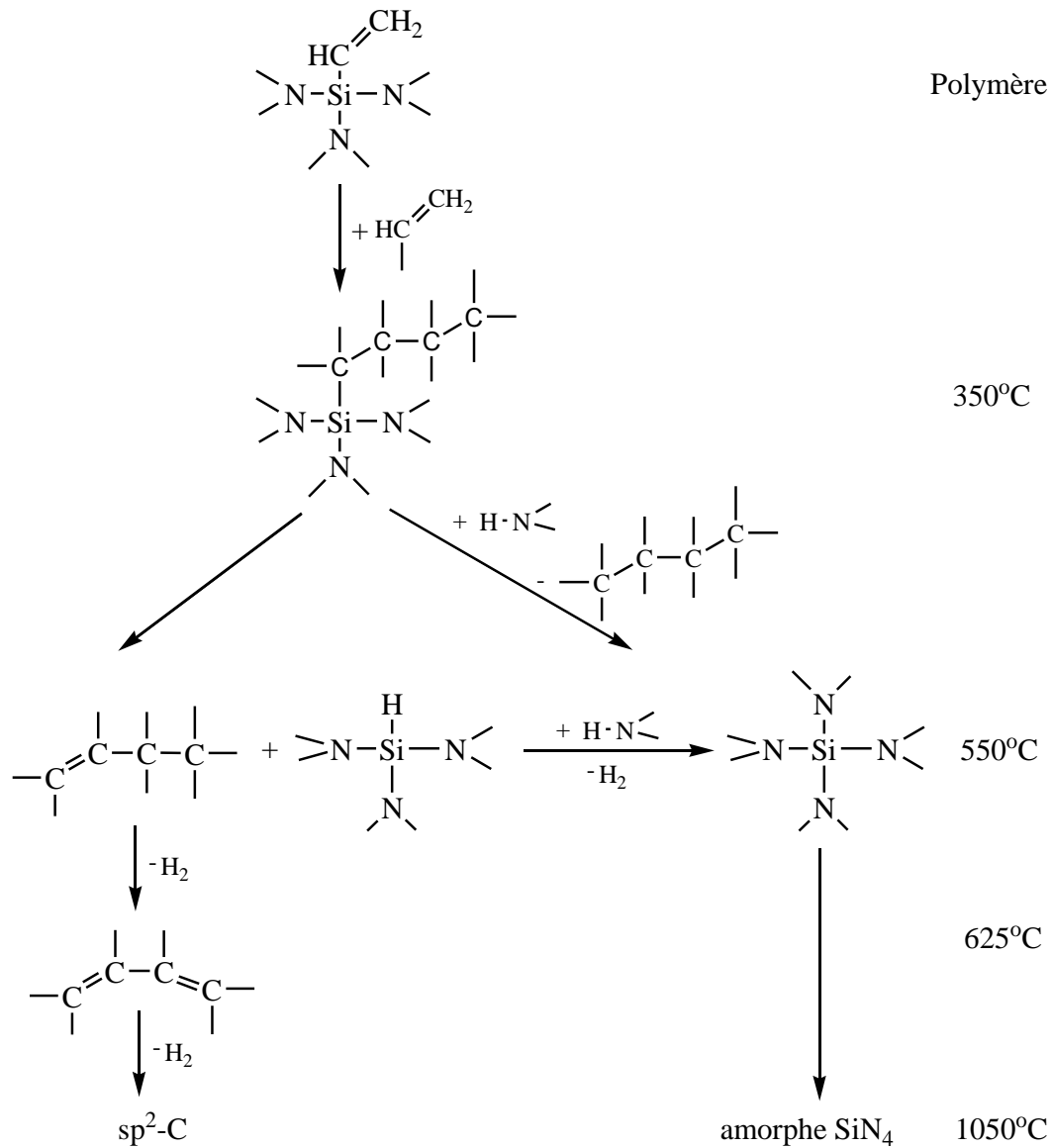


Figure I. 6. Mécanisme de pyrolyse sous argon proposé pour la minéralisation du polyvinylsilazane <sup>[24]</sup>

Après pyrolyse jusqu'à 1000°C, les céramiques obtenues sont des systèmes amorphes Si/C/N possédant de bonnes propriétés mécaniques et des résistances élevées à l'oxydation et à la température. La figure I.7 présente une structure amorphe Si/C/N obtenue proposée par Seitz, et al. <sup>[25]</sup> dans le cas d'un précurseur polyvinylsilazane.

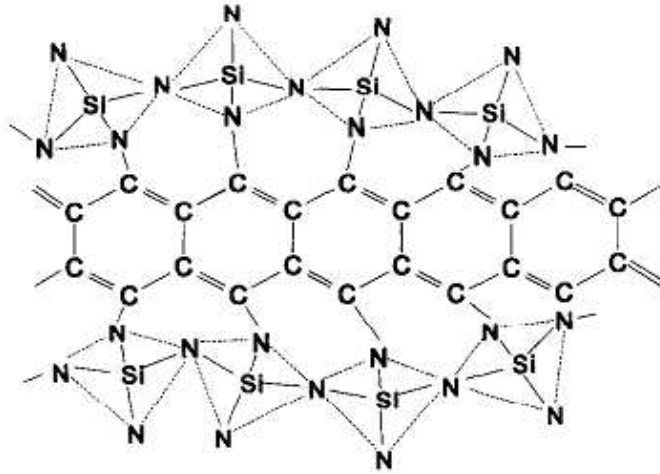
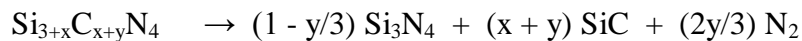
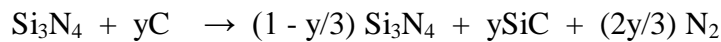


Figure I. 7. Structure proposée de l'état amorphe Si/C/N obtenu par pyrolyse d'un polyvinylsilazane à 1050°C [25]

Les matériaux pyrolysés restent amorphes jusqu'à 1400°C. A une température supérieure à 1440°C, la phase amorphe Si/C/N libère de l'azote et cristallise finalement pour former des cristaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC selon les équations suivantes [3]:



L'influence de l'atmosphère de pyrolyse sur la composition et la nature des phases cristallines est illustrée par les résultats du Tableau I.2.

Tableau I. 2. Influence de l'atmosphère de pyrolyse sur le rendement en céramique, la composition et la phase cristalline [18].

	Atmosphère de pyrolyse			
	Argon	Azote	Ammoniac	Air
Rendement en céramique, η (%)	75÷86	75÷85	-	95
Composition	SiC	SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>
Phases cristallines	β-SiC	β-SiC, α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-

À des températures plus élevées (> 1600°C, sous azote), la formation de carbure de silicium est induite par réduction carbothermique de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+3C→3SiC+2N<sub>2</sub>) ou



décomposition de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2$ ) suivi de la réaction du silicium avec l'excès de carbone induit <sup>[21]</sup>.

La céramisation s'accompagne d'une augmentation de la densité. Ainsi, dans le cas du KiON Ceraset Polysilazane 20, la densité des précurseurs liquides est de l'ordre de  $1\text{g/cm}^3$ , celle des produits réticulés est de  $1.12\text{g/cm}^3$ , alors que celle du produit pyrolysé est de  $2.4\text{g/cm}^3$  pour la céramique amorphe et de  $3.2\text{g/cm}^3$  pour la céramique cristallisée <sup>[18]</sup>.

### I.1.3. Céramiques par voie hydrique

Le traitement hydrique des polysilazanes n'est apparu que récemment et est principalement dédié à la formation de couches minces par dip-coating, spin-coating, spray-coating, bar-coating et roll-coating <sup>[17]</sup> (figure I.8)

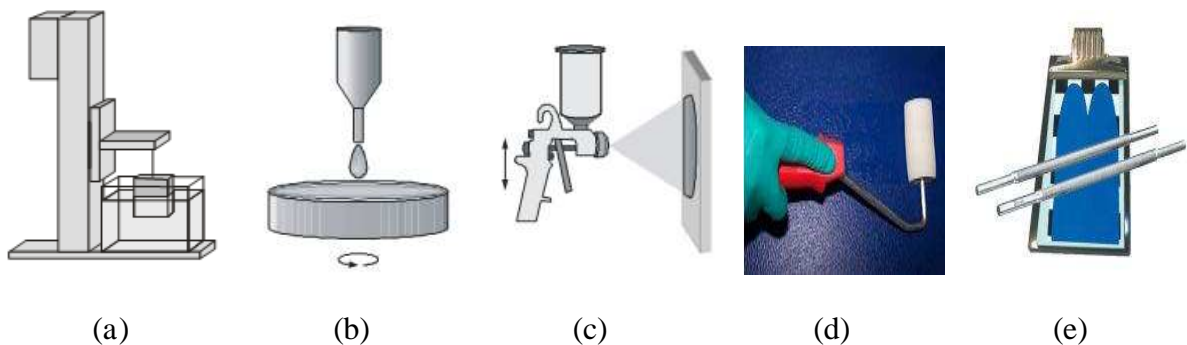


Figure I. 8. *Techniques de mise en forme d'un revêtement polysilazane*  
 (a) dip-coating ; (b) spin-coating ; (c) spray-coating ; (d) roll-coating ; (e) bar-coating

La transformation par voie hydrique est en général réalisée dans une atmosphère à humidité contrôlée et à température modérée. Ce traitement peut se produire en présence ou en absence de catalyseur <sup>[9], [21], [26]</sup>. Les catalyseurs utilisés sont principalement l'ammoniac ou des amines (éthylamine, diisopropylamine, 4,4-triméthylènebis(1-méthylpiperidine)...) incorporées à des taux variant de 0.001 à 10% relativement à la masse initiale de polysilazane.

Le mécanisme de réticulation des polysilazanes par voie hydrique présenté sur la figure I.9 comporte deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. Lors de l'étape d'hydrolyse, les molécules d'eau attaquent les liaisons Si-H et Si-N pour former les groupements silanols. Ces groupements silanols ont une courte durée de vie <sup>[9]</sup> et se condensent rapidement pour produire un réseau tridimensionnel à base de fonctions siloxane :

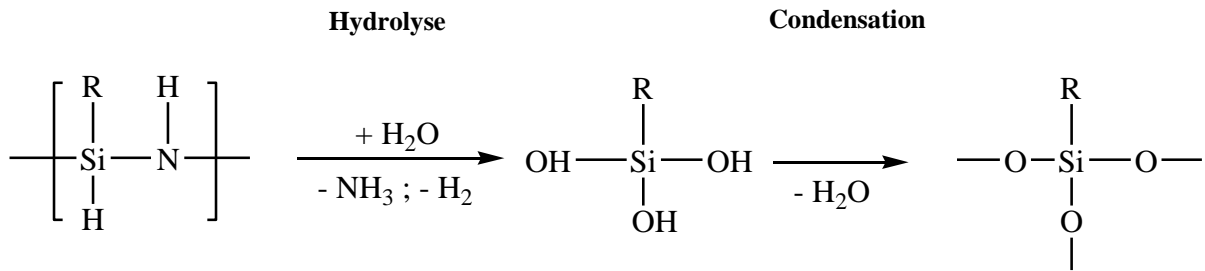


Figure I. 9. Mécanisme de réticulation hydrique d'un polysilazane

La vitesse de réticulation hydrique dépend fortement de la température, de l'humidité relative, de la structure moléculaire des polysilazanes (linéaire ou cyclique) et de la nature des substituants.

La décomposition hydrique du perhydropolysilazane  $[-\text{HSiH}-\text{NH}-]$  est rapide et très exothermique en raison de sa forte réactivité. Le produit final est une couche de silice très dense, sans défaut et imperméable à l'eau et à l'oxygène. En revanche, les organosilazanes réagissent plus lentement avec l'humidité<sup>[9]</sup>.

L'adhérence des polysilazane est excellente sur une grande variété de substrats polaires : verre, polycarbonate, aluminium, polyméthylméthacrylate (PMMA), polyéthylène téréphthalate (PET), acier, marbre, .... Cette forte adhérence a été attribuée à la formation de liaisons covalentes par réaction des groupements N-H du polysilazane avec les groupements polaires du substrat<sup>[17]</sup> comme décrit sur la figure I.10.

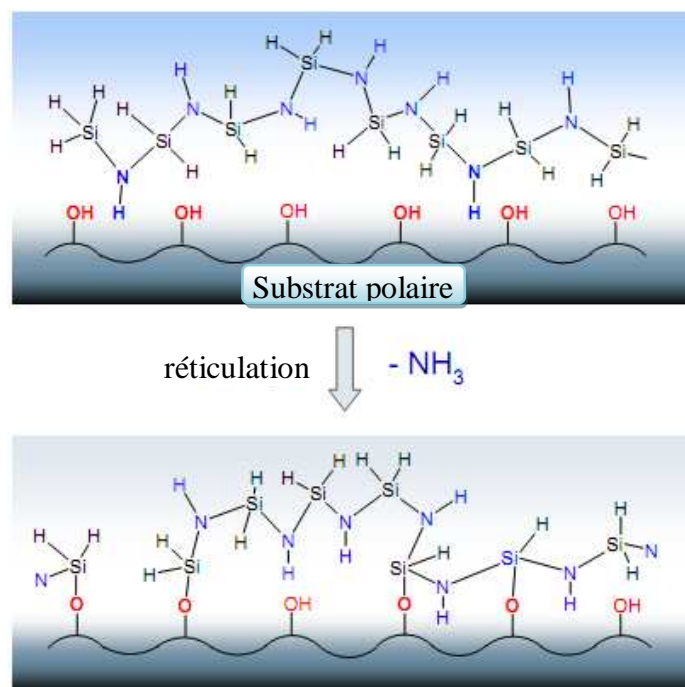


Figure I. 10. Mécanisme d'adhésion d'un polysilazane sur un substrat polaire<sup>[17]</sup>

Les revêtements de protection obtenus par traitement hydrique des polysilazanes sont en général caractérisés par une brillance élevée, une facilité de nettoyage (surface anti-adhérente), une grande inertie chimique et une résistance à la chaleur, au feu et aux UV<sup>[17]</sup>.

## **I.2. Polyéthylène glycol (PEG)**

Le PEG est également parfois appelé poly (oxyde d'éthylène) (PEO) et poly (oxyéthylène) (POE). Le polyéthylène glycol (PEG) fait référence à des polymères de masses molaires inférieures à environ 20000 g/mol. Au-delà de 20000 g/mol, on préfère parler de poly(oxyde d'éthylène) (PEO)<sup>[27]</sup>. A température ambiante, le PEG est un liquide visqueux incolore lorsqu'il a une masse moléculaire inférieure à 600 g/mol et est un solide blanc d'aspect cireux quand sa masse moléculaire est supérieure à 800 g/mol. La température de fusion augmente avec la masse moléculaire pour tendre vers une valeur d'environ 67°C. Les produits utilisés dans les applications biomédicales et biotechnologiques sont couramment dans la gamme de quelques centaines à environ 20000 g/mol<sup>[27]</sup>.

Le PEG présente un ensemble de propriétés intéressantes pour des applications biomédicales et biotechnologiques. Le PEG est soluble dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'éthanol et l'acétone. Mais il n'est pas soluble dans les hydrocarbures aliphatiques tels que l'hexane ou le diéthyléther. Le PEG n'est pas toxique et occupe depuis de nombreuses années une place particulière dans le domaine de la biochimie en raison de sa biocompatibilité exceptionnelle.

### **I.2.1. Biofilm : formation et conséquences**

Tout matériau immergé dans une atmosphère humide non stérile se couvre après quelques semaines d'un film visqueux appelé biofilm, constitué de micro-organismes (vivants ou morts) enveloppés d'une matrice exopolymérique (substances polymères extracellulaires - EPS)<sup>[28]</sup>. Les micro-organismes sont des bactéries, des champignons, des algues ou des protozoaires. Le biofilm peut renfermer une ou plusieurs espèces de micro-organismes. Il contient environ 10 à 25% de cellules et 65 à 90% de matrice polymère extracellulaire.

La formation d'un biofilm se déroule en plusieurs étapes<sup>[28]</sup>:

- 1 - Conditionnement de la surface par le milieu ;
- 2 - Adhésion bactérienne réversible ;

- 3 - Adhésion bactérienne irréversible ;
- 4 - Maturation du biofilm primaire : microfouling ;
- 5 - Dispersion du biofilm primaire ;
- 6 - Etablissement du biofilm secondaire : macrofouling.

Ces étapes sont illustrées sur la figure I.11.

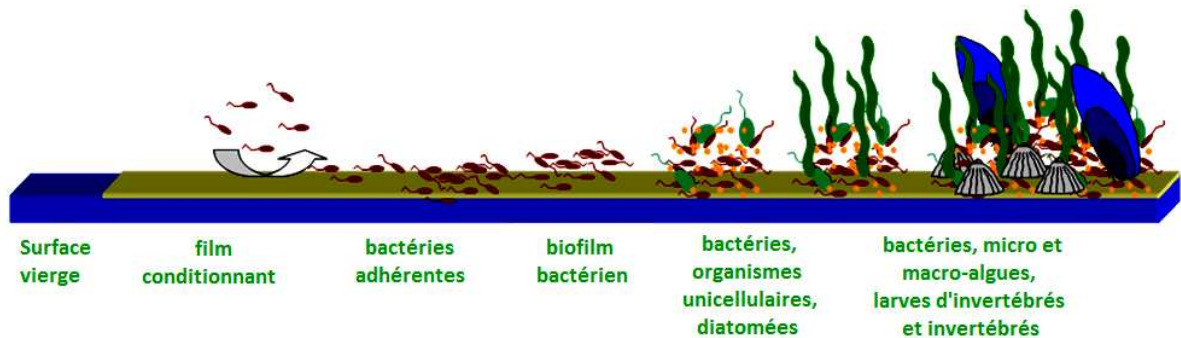


Figure I. 11. Formation du biofilm primaire et secondaire [29]

La colonisation bactérienne des surfaces a un impact majeur dans une grande variété de domaines technologiques (1) risques d'infection de dispositifs médicaux [30]; (2) détérioration des aliments ou risque grave pour la santé publique dans l'industrie de transformation des aliments [31]; (3) dégradation des matériaux dans les industries des élastomères, pétrolières [32], [33] et en particulier l'industrie marine [34], [35], [36], [37].

Le milieu marin est l'un des milieux environnants les plus agressifs. Les matériaux exposés subissent d'une part l'effet corrosif de l'eau de mer et d'autre part la colonisation par toute sorte d'organismes vivants microscopiques et macroscopiques. Cette colonisation, connue sous le nom de salissures marines, peut être à l'origine de lourdes conséquences, telles que la surconsommation de carburant pour les navires, l'obligation de carénage pour le nettoyage des coques et l'affaiblissement des signaux de sonars.

Les différentes approches de peintures antisalissures sont résumées dans plusieurs revues [37], [38], [39], [40]. Le schéma I.1 illustre ces différentes approches. Ce schéma ne recense que les aspects associés à la chimie du liant polymère.

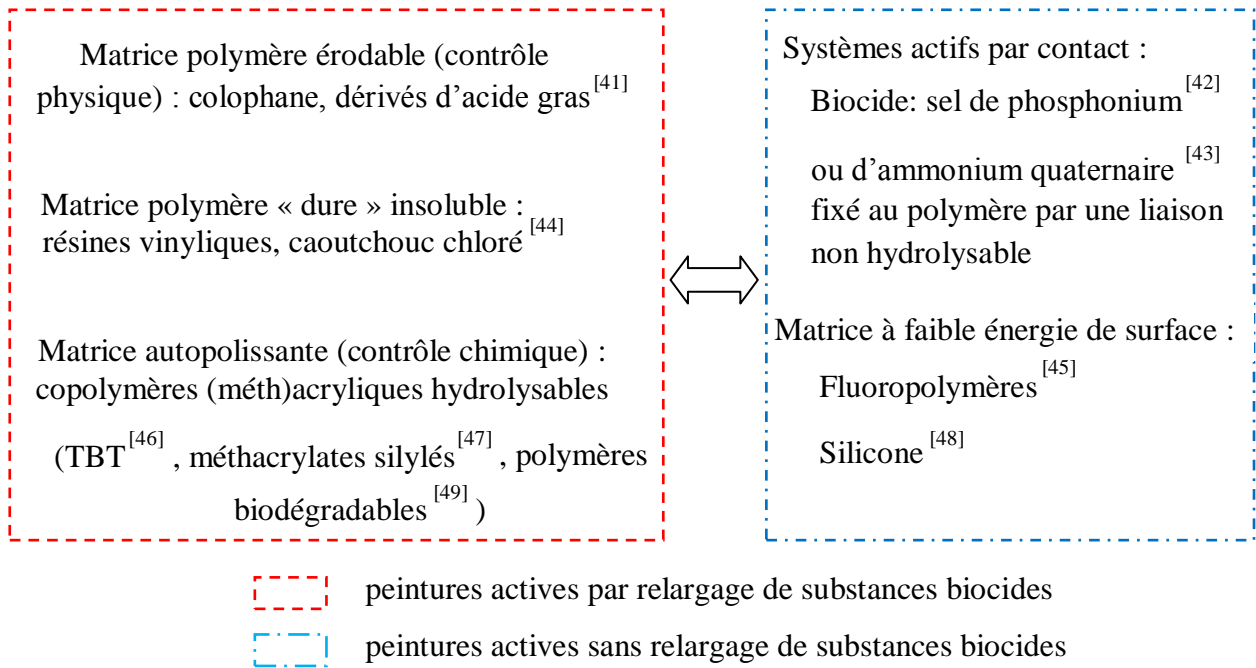


Schéma I. 1. Matrices polymères dans les peintures antisalissures

Des stratégies alternatives sans étain ont été ou sont en cours de développement parmi lesquelles on peut citer :

- (i) l'incorporation de biocides d'origine naturelle extraits d'organismes terrestres (wasabi<sup>[49]</sup>, thé vert<sup>[50]</sup> ou feuilles de chêne<sup>[49]</sup> par exemple) ou marins (coraux<sup>[51]</sup>, éponges<sup>[52]</sup> ou algues<sup>[53]</sup> par exemple) dans des systèmes autopolissant,
- (ii) le développement de surfaces structurées<sup>[54], [55], [56]</sup> basées sur une approche biomimétique (revêtements à 'effet lotus' ou 'peau de dauphin' par exemple),
- (iii) le développement de systèmes antisalissures conducteurs (particules de graphite ou de cuivre) qui, polarisés anodiquement, libèrent aux pH faiblement alcalin (environ de 8) propres à l'eau de mer des ions hypochlorite à activité fongicide<sup>[57]</sup>.

Parmi les matrices polymères utilisées dans des systèmes incluant un relargage de substances biocides, les matrices autopolissantes (SPC, Self Polishing Copolymer) sont les matrices connaissant le plus grand développement industriel. Les systèmes SPC permettent en effet d'obtenir des durées d'action élevées, pouvant aller jusqu'à 5 ans.

Les systèmes à faibles énergie de surface ('Foul Release Coatings', FRC) se sont également développés ces dernières années<sup>[58], [59]</sup>. Les peintures FRC présentent l'avantage de ne pas relarguer de composés toxiques dans l'environnement. L'énergie de surface n'est pas le seul critère garantissant l'efficacité d'un système FRC. Le module d'élasticité de la

matrice et l'épaisseur du revêtement revêtent également une importance capitale et conditionnent le mécanisme de rupture (par pelage ou cisaillement) à l'interface revêtement-salissure <sup>[59]</sup>. Ainsi, la contrainte critique de rupture du joint substrat-adhésif est supérieure avec les polymères fluorés comparée aux silicones en raison de la plus forte rigidité des polymères fluorés <sup>[60]</sup>. Le facteur mécanique (module d'élasticité) l'emporte donc dans ce cas sur le facteur énergie de surface et les élastomères silicone constituent des matrices plus efficaces que les polymères fluorés en terme de 'détachement de salissure' ('foul release effect') <sup>[38]</sup>.

L'une des voies privilégiées pour faire face aux dépôts de salissures marines est d'intégrer des agents biocides dans les revêtements de surface. Les peintures contenant des biocides sont des agents très efficaces d'antisalissure ou d'anti-fouling mais polluent l'environnement marin. Depuis la mise en œuvre du Traité de l'Organisation maritime internationale sur les produits biocides en 2008, l'utilisation du tributyle d'étain (TBT) est interdite <sup>[38]</sup>. Les nouvelles formulations des peintures d'anti-fouling ont été développées en contenant de forte teneur en cuivre ou des herbicides tels que l'Irgarol 1051, le diuron, le chlorothalonil, dichlorofuanid et le zinèbe <sup>[36]</sup>. A côté de l'avantage de l'activation d'anti-fouling, ces composés sont toxiques vis-à-vis des organismes marins non visés. Cela est démontré par de nombreux articles <sup>[61], [62], [63], [64]</sup>.

C'est pourquoi les revêtements de surface respectueux de l'environnement mais efficaces à l'anti-fouling sont nécessaires. Parmi eux, les revêtements greffés par le PEG sont préférés grâce à sa propriété biocompatible. La non-destruction des protéines et autres organismes par le PEG fait de ce dernier un moyen très efficace pour les applications biomédicales et biotechniques <sup>[65]</sup> mais aussi un moyen prometteur pour lutter contre le dépôt des salissures marines sur les carènes de navires.

### **1.2.2. Propriétés antibactériennes du PEG**

A l'issue de calculs théoriques basés sur la stabilisation des colloïdes, Andrade et al. <sup>[66]</sup> ont proposé un mécanisme de résistance à l'adsorption des protéines d'une surface à greffons PEG : les molécules d'eau associées aux chaînes de PEG hydratées seraient expulsées de la couche de PEG lorsque la protéine approche de la surface. Thermodynamiquement, l'élimination de molécules d'eau des chaînes PEG n'est pas favorable et conduit à une répulsion stérique à l'origine de l'inertie des surfaces à terminaisons PEG. Selon cette théorie, l'inertie de la surface doit augmenter avec la densité et

la longueur des chaînes PEG. Elle ne permet donc pas d'expliquer l'inertie de chaînes courtes et denses de PEG, contrairement à la théorie du champ auto-cohérent développée par Szleifer<sup>[67]</sup>. L'étude théorique de Besseling<sup>[68]</sup> montre que les propriétés chimiques de la surface ont un impact sur les états d'hydratation et les forces attractives et répulsives qui résultent de l'approche de deux surfaces en interaction. L'interaction entre deux surfaces qui induit une modification de l'orientation des molécules d'eau est répulsive car de telles surfaces ont un excès de donneur de protons ou d'accepteur.

Malgré ces avancées, une compréhension complète des mécanismes qui contrôlent la résistance d'une surface à l'adsorption des protéines est loin d'être élucidée.

Lors de l'étude de monocouches auto-assemblées (SAM), les surfaces résistant à l'adsorption des protéines sont caractérisées par 4 caractéristiques moléculaires : (i) elles sont hydrophiles, (ii) elles présentent des groupements accepteurs de liaisons hydrogène, (iii) elles ne présentent pas de groupements donneurs de liaisons hydrogène et (iv) elles sont électriquement neutres<sup>[69]</sup>. Les brosses de PEG remplissent ces conditions.

Plusieurs méthodes permettent de modifier des surfaces par des chaînes PEG : le greffage covalent<sup>[70], [71]</sup>, l'adsorption chimique<sup>[72]</sup>, la formation de monocouche auto-assemblée (SAM)<sup>[73], [74], [75]</sup>, les traitements plasmas<sup>[76], [77]</sup> ou par CO<sub>2</sub> supercritique<sup>[78], [79]</sup>.

Kingshott et al.<sup>[80]</sup> ont greffé un MPEG à terminaison aldéhyde sur un substrat acier inoxydable (AI) et sur une surface de polyéthylène téréphtalate (PET). Une couche intermédiaire de polyéthylèneimine (PEI) a été introduite par adsorption physique sur AI et par liaison covalente sur la surface de PET. Dans les expérimentations de l'adhésion bactérienne, les résultats obtenus montrent que la surface d'AI-PEG n'était pas capable de réduire le nombre de *Pseudomonas* sp. (Bactérie à Gram négatif) adhérent en comparaison de la surface d'AI non-traitée. Au contraire, la surface de PET-PEG induit une diminution notable de l'adhésion de *Pseudomonas* sp. L'adhérence bactérienne semble donc dépendre fortement de la stratégie de greffage du PEG.

Herrwerth et al.<sup>[81]</sup> ont étudié la résistance à l'adhésion de Fibrinogène d'oligoéthers sur des surfaces d'or et d'argent. Ces oligoéthers sont différenciés par leur longueur de chaîne et leur terminaison alkyle (figure I.12).

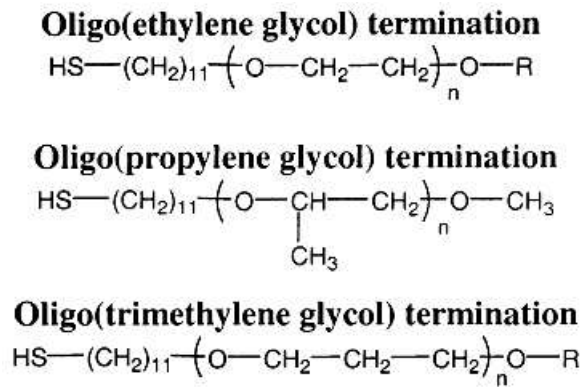


Figure I. 12. Des structures chimiques hydrophiles internes influençant sur la capacité à repousser des protéines

Seuls les oligo(éthylène glycol) et les oligo(triméthylène glycol) présentent une capacité à repousser les protéines. Une structure chimique hydrophile interne des unités constitutives est donc nécessaire comme illustré sur la figure I.13.

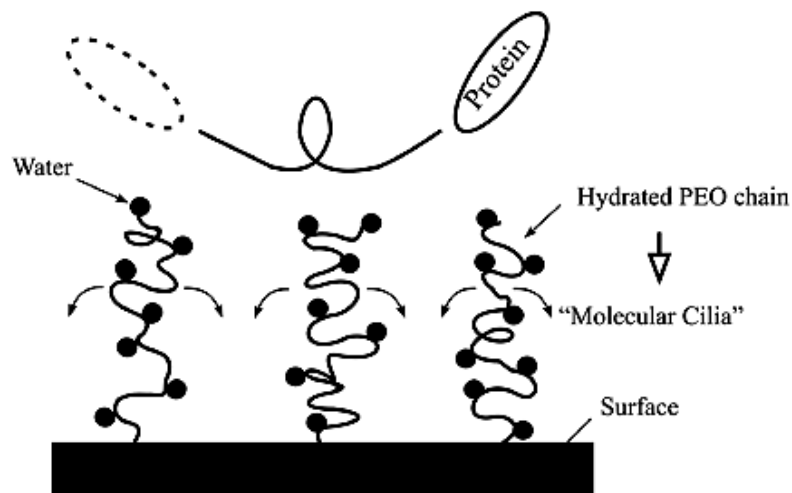


Figure I. 13. Mécanisme d'*anti-fouling* par « cils moléculaires » sur la surface revêtue par PEG <sup>[82]</sup>

L'hydrophilie de la terminaison joue également un rôle important : les oligoéthers à terminaisons hydroxyle et méthoxy présentent une capacité à repousser les protéines nettement supérieures aux terminaisons éthoxy, propoxy ou butoxy. Ces résultats indiquent qu'il est nécessaire de combiner une hydrophilie des groupements terminaux, et une hydrophilie interne des unités constitutives pour obtenir un revêtement résistant aux protéines.

Le rôle de l'hydrophilie des groupements terminaux est confirmé par les résultats de Schilp et al. <sup>[83]</sup> sur les études de l'adhésion des zoospores d'*Ulva* et les cellules de *Navicula*.



Le nombre des zoospores d'*Ulva* et des cellules de *Navicula* adhérentes sur la monocouche de PEG diminue systématiquement avec l'augmentation de la mouillabilité des PEG. Il faut cependant souligner que d'autres études effectuées sur des monocouches auto-assemblées (SAM) n'ont pas montré de lien évident entre l'hydrophilie d'une surface et sa capacité à repousser les bactéries <sup>[84]</sup>.

L'influence de la masse molaire des greffons PEG sur l'adsorption des protéines a été étudiée par de nombreux auteurs. Park et al. <sup>[85]</sup> ont examiné des surfaces de polyuréthane à greffons PEG-3350 et PEG-1000. Leurs résultats montrent que la longue chaîne de PEG est plus efficace pour réduire l'adhérence de *Staphylococcus epidermidis* et *Escherichia coli*.

Le MPEG-5000 et le MPEG-178 {2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]acétic acid}, apportent une résistance comparable à l'adhésion de *Listeria monocytogenes* <sup>[86]</sup>.

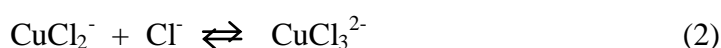
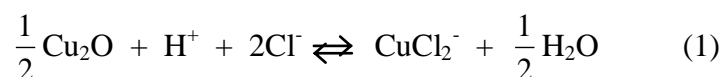
Baiyan Dong et al. <sup>[87]</sup> ont préparé des surfaces de PET modifiées par du PEG-200, PEG-400, PEG-600, PEG-2000 et PEG-4600. La capacité de la surface à repousser les bactéries de *Salmonella enterica* sv. *Typhimurium* et de *Listeria monocytogenes* augmente avec la masse molaire du PEG jusqu'à 2000. Par contre, l'efficacité du PEG-4600 est très limitée.

Norde et coll. <sup>[88]</sup> ont indiqué l'influence de la longueur de chaîne de PEG (PEG-526, PEG-2000 et PEG-9800) sur l'adhérence des différents types de bactéries et de levures. Deux types de bactéries, *S. epidermidis* et *Pseudomonas aeruginosa*, et deux types de levures, *Candida tropicalis* et *Candida albicans*, ont été utilisés. Le PEG de masse molaire la plus élevée est le plus efficace en termes de résistance à l'adhésion, en particulier des espèces hydrophobes.

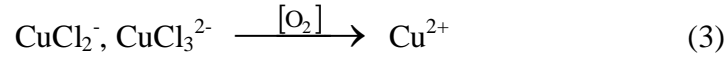
### I.3. Propriétés antibactériennes des composés du cuivre

L'interdiction de l'utilisation des peintures à base de TBT s'est traduite dans un premier temps par un regain d'intérêt vis-à-vis des biocides dérivés du cuivre <sup>[37]</sup>. Les trois formes de cuivre les plus utilisées sont l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ , le thiocyanate de cuivre  $\text{CuSCN}$  et le cuivre métallique <sup>[89]</sup>.

Dans l'eau de mer, les pigments  $\text{Cu}_2\text{O}$  se dissolvent sous forme de complexes du chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$  <sup>[38], [90]</sup>:



La réaction (1) est réversible et influencé par la cinétique, alors que la réaction (2) est réversible et instantanée et peut être considérée en équilibre à tout instant. Lorsque de l'oxygène dissous est présent dans l'eau de mer, les complexes du chlorure de cuivre sont oxydés en  $\text{Cu}^{2+}$  (réaction (3) qui est la principale espèce biocide formée à partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).



Le cuivre est un élément essentiel, nécessaire pour la croissance normale des plantes et des animaux. Néanmoins, des concentrations élevées peuvent être toxiques pour les algues et les autres organismes aquatiques. L'effet antibactérien du cuivre est attribué aux ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$  [91].

La toxicité du cuivre en excès est imputée à son rôle de catalyseur de réactions d'oxydoréduction, conduisant à la formation d'espèces moléculaires très réactives qui peuvent, par exemple, causer la peroxydation des lipides membranaires des bactéries [92]. Le cuivre, en se liant à certaines protéines, peut aussi entraîner leur dénaturation. **L'impact du cuivre sur la sécrétion de substances polymériques extracellulaires (EPS)** a été caractérisé par Zhang et al [93]. Quatre niveaux de cuivre différents (0 ppb, 100 ppb, 200 ppb et 500 ppb) sont examinés sur une période de plus de 30 jours. Les biofilms ont été prélevés périodiquement pour déterminer la teneur en polysaccharide et en protéine dans la biomasse d'EPS. Ces auteurs ont montré que le cuivre empêche la production d'EPS à tous les niveaux de contamination cuivrique testés (100 ppb, 200 ppb et 500 ppb) en comparaison avec la teneur en EPS sur le biofilm témoin (0 ppb) (figure I.14).

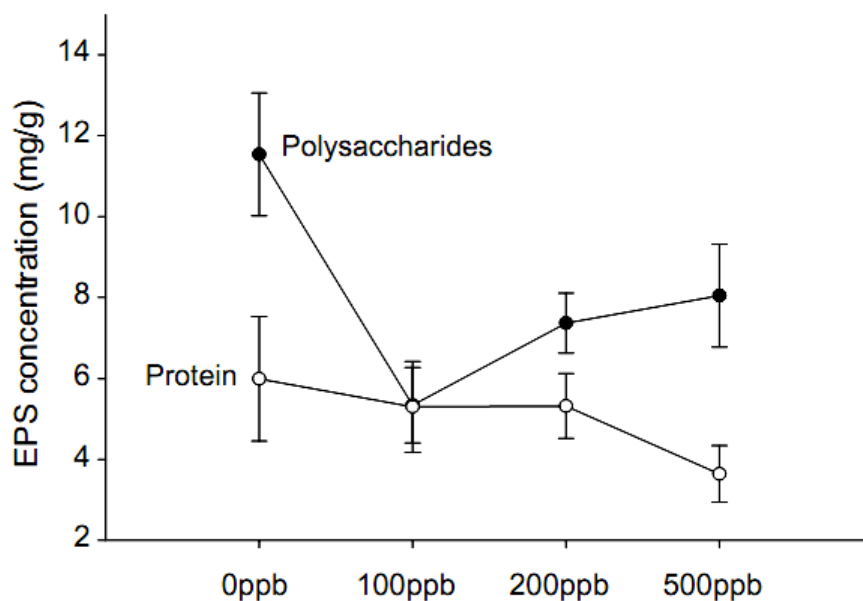


Figure I. 14. Impact du cuivre sur la sécrétion d'EPS (en Polysaccharide et en protéine) [93]

**L'impact du cuivre sur la structure génétique et la physiologie des bactéries** a été aussi évalué par Boivin et al. <sup>[94]</sup>, Massieux et al. <sup>[95]</sup> et Barranguet et al. <sup>[96]</sup>.

Boivin et al. <sup>[94]</sup> ont notamment examiné les influences du cuivre et de la température sur les communautés bactériennes hétérotrophes dans les biofilms photosynthétiques développés sur des disques de verre. Les biofilms d'algues et de bactéries ont été cultivés dans l'eau d'un polder néerlandais contenant 3 µM de Cu à trois températures différentes (10, 14 et 20°C) durant 4 semaines en comparaison avec des biofilms témoins (0 µM de Cu).

Massieux et al. <sup>[95]</sup> ont étudié les effets du cuivre sur la structure et la physiologie des communautés microbiennes sur les biofilms de l'eau douce. La méthode DGGE (Denaturing gradient gel electrophoresis) a révélé des changements dans la communauté bactérienne dans tous les biofilms. L'échelle de ces changements est liée à la concentration de cuivre testée. Parallèlement à ces changements dans la structure, les changements dans le potentiel métabolique de la communauté des bactéries hétérotrophes ont été mis en évidence à partir des changements de profils physiologiques.

Massieux et al. ont conclu que le cuivre affecte la physiologie du biofilm et a un effet sur la structure génétique des communautés et que le cuivre est un puissant inducteur du changement de cette structure.

Barranguet et al. <sup>[96]</sup> ont étudié les effets de Cu sur les biofilms photosynthétiques dans les chenaux artificiels. Les effets directs sur la composition et le fonctionnement des biofilms ont été examinés en utilisant la méthode CLPP (community-level physiological profiles) et la fluorescence de PAM (pulse-amplitude-modulated fluorescence). Le cuivre a entraîné une réduction significative de la biomasse de microalgues et induit un changement dans la population de diatomées et de cyanobactéries.

La toxicité du cuivre pour les micro-organismes dépend des espèces visées, de leurs conditions physiologiques et environnementales, et de la nature des métaux dans le milieu. Par exemple, la sensibilité biologique des espèces aquatiques au cuivre suit l'ordre décroissant de sensibilité suivant : micro-organismes > invertébrés > poissons > bivalves > macrophytes <sup>[89]</sup>. Cependant, certaines algues (par exemple, *Enteromorpha* spp., *Ectocarpus* spp., *Achnanthes* spp.) montrent une tolérance physiologique au cuivre.

Afin d'assurer une protection contre ces espèces tolérantes, des co-biocides (booster biocides) sont utilisés en conjonction avec le cuivre <sup>[89]</sup>.

## Références bibliographiques

---

- [1]. Kickelbick, Guido. Hybrid Materials. « Synthesis, Characterization, and Applications ». Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [2]. Gómez-Romero, Pedro, and Clément Sanchez. « Functional Hybrid Materials ». WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [3]. Krode, Edwin, Christoph Konetschny, Ya-Li Li, Emmanuel Lecomte, Claudia Fasel, et Ralf Riedel. «Silazane derived ceramics and related materials.» *Materials Science and Engineering*, 26, 2000, 97-199.
- [4]. Haluska, Loren A., et Keith W. Micheal. « Protective electronic coatings using filled polysilazanes ». US Patent 5,436,083. July 25, 1995.
- [5]. Alexander Lukacs III, Gary J. Knasiak. « Thermally stable, moisture curable polysilazanes and polysiloxazanes ». US Patent 0083453 A1. May 1, 2003.
- [6]. Uwe Falk, Hendrik Ahrens. « Use of polysilazane for the production of hydrophobically and oleophobically modified surfaces ». US Patent 7,622,157 B2. Nov 24, 2009.
- [7]. Joseph R. Montano, John P. Cahalen. « Process for treating adhesion promoted metal surfaces with an organo-silicon post-treatment ». US Patent 6,743,303 B2. Jun 1, 2004.
- [8]. Janos Fucsko, John A Smythe III, Li Li, Grady S Waldo. « Low temperature process for polysilazane oxidation/densification ». US Patent 7,557,420 B2. Jun 7, 2009.
- [9]. Bauer, Frank, Ulrich Decker, Horst Ernst Andreas Dierdorf, Roswitha Heller, Hubert Liebe, et Reiner Mehnert. «Preparation of moisture curable polysilazane coatings. PartI. Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy.» *Progress in Coating*, 53, 2005, 183-190.
- [10]. Birot, Marc, Jean-Paul Pillot, et Jacques Dunoguès. «Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics.» *Chemical Reviews*, 1995, 1443-1477.
- [11]. Yive, Nee Sun Choong Kwet, Robert Corriu, Dominique Leclercq, P. Hubert Mutin, and André Vioux. "Polyvinylsilazane: a novel precursor to silicon carbonitride." *New Journal of Chemistry*, 15, 1991, 85-92.
- [12]. Horz, Markus, et al. «Novel polysilazane as precursor for silicon nitride/silicon carbide composites without "free" carbon.» *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2005, 99-110.
- [13]. Song, Y. C., Y. Zhao, C. X. Feng, et Y. Lu. «Synthesis and pyrolysis of polysilazane as the precursor of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramic.» *Journal of Materials science*, 29, 1994, 5745-5756.
- [14]. Zhang, Guo-Bin, Xiao-Dong Fan, Jie Kong, Yu-Yang Liu, Min-Chang Wang, et Zhu-Chai Qi. «Structure Design of Novel Hyperbranched Polycarbosilazanes: Synthesis and characterization.» *Macromol. Chem. Phys.*, 208, 2007, 541-548.

- [15]. Jansen Martin, Hans-Peter Baldus, et Oliver Wanger. Silicon Boron Nitride ceramic and precursor compounds, a process for their preparation and their use. US Brevet 5,312,942. 17 May 1994.
- [16]. Bacqué Eric, Jean-Paul Pillot, J. Dunoguès M. Birot, G. Bourgeois, et M. Pétraud. «Synthesis and chemical properties of 1,3-dichloro-1,3-dihydridodisilazanes.» *Journal of Organometallic Chemistry*, 481, 2, 1994, 167-172.
- [17]. Vu Can. Clariant Polysilazane - Advanced Materials. Clariant (France), Group Technology / CAM Advanced Materials, 2 September 2009.
- [18]. KiON, Corporation. "TB1:KiON Ceraset Polyureasilazane and KiON Ceraset Polysilazane 20. Heat - Curable Resins." KiON Corporation Polysilazane Technical Bulletins.
- [19]. Trassl, Stephan, Manfred Puchinger, Ernst Rossler, et Gunter Ziegler. «Electrical properties of amorphous SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-ceramics derived from polyvinylsilazane.» *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2003, 781–789.
- [20]. Yive, N. S. Choong Kwet, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux. "Silicon Carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of Oligosilazane model compounds." *Chemistry of Materials*, 4, 1992, 141-146.
- [21]. Lücke, J., J. Hacker, and D. Suttor and G. Ziegler. "Synthesis and Characterization of Silazane Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites." *Applied Organometallic Chemistry*, 11, 1997, 181–194.
- [22] Li, Ya-Li, Edwin Kroke, Ralf Riedel, Claudia Fasel, Christel Gervais, and Florence Babonneau. "Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly (ureamethylvinyl) silazanes to silicon-based ceramics." *Applied Organometallic Chemistry*, 15, 2001, 820–832.
- [23]. Sirieix, F., P. Goursat, A. Lecomte, and A. Dager. "Pyrolysis of Polysilazanes: Relationship between precursor architecture and ceramic microstructure." *Composites Science and Technology*, Volume 37, 1990, 7-19.
- [24]. J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. De l'Èrr, J. Canel, B.Z. Janos, A. Jalowiecki, A. Sauté, S. Schempp, H.P. Lamparter, J.Mayer, F. Aldinger. "Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes." *physica status solidi (a)*, Volume 166, Issue 1, 1998, 269-296.
- [25]. Seitz, Juliane, Joachim Bill, Norbert Eggerb, and Fritz Aldinger. "Structural Investigations of Si/C/N-Ceramics from Polysilazane Precursors by Nuclear Magnetic Resonance." *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 1996, 885-891.
- [26]. Brand Stefan, Andreas Dierdorf, Hubert Liebe, and Andreas Wacker. « Use of polysilazanes as permanent anti-fingerprint coatings ». US Patent 0131706 A1. Jun 5, 2008.
- [27]. J. Milton Harris, « Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and biomedical applications ». New York, Plenum Press, 1992.

- [28]. Dombrowsky, L. "Cours de Adhésion bactérienne - Biofilm et conséquences." Master. 2008-2009.
- [29]. Haras, D. "Biofilms et altérations des matériaux : de l'analyse du phénomène aux stratégies de prévention." *Matériaux & Techniques*, 2005, 93: s.27-s.41.
- [30]. Bryers, James D. "Biofilms and the technological implications of microbial cell adhesion." *Collards and Surfaces B, Biointerfares*, 1994, 2, 9-23.
- [31]. R.A.N. Chmielewski, J.F. Frank. "Biofilm formation and control in food processing facilities." *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2003, 2, 22-32.
- [32]. Helge B. Bode, Kirsten Kerkhoff, and Dieter Jendrossek. "Bacterial Degradation of Natural and Synthetic Rubber." *Biomacromolecules*, 2001, 2, 295-303
- [33]. Ropital, François. "Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière." Référence COR750 . *Techniques de l'Ingénieur*, December 10, 2010
- [34]. Townsin, R. L. "The Ship Hull Fouling Penalty." *Biofouling*, 2003,19, 9-15.
- [35]. Sitaraman Krishnan, Craig J. Weinman, Christopher K. Ober. "Advances in polymers for anti-biofouling surfaces." *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 3405-3413.
- [36]. Jean-Philippe Maréchal, Claire Hellio. "Challenges for the Development of New Non-Toxic Antifouling Solutions." *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10, 4623-4637
- [37]. Christelle HUGUES, Christine BRESSY, André MARGAILLAN. "Les différentes approches de protection marine antisalissure par peinture." *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2003, 28, 91-107.
- [38]. Diego Meseguer Yebra, Soren Kiil, Kim Dam-Johansen. "Antifouling technology - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings." *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50, 75-104.
- [39]. Elisabete Almeida, Teresa C. Diamantino, Orlando de Sousa. "Marine paints: The particular case of antifouling paints." *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59, 2-20.
- [40]. L.D. Chambers, K.R. Stokes, F.C. Walsh, R.J.K. Wood. "Modern approaches to marine antifouling coatings." *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201, 3642-3652.
- [41]. Woods Hole Oceanographic Institution, United States. Navy Dept. Bureau of Ships. *Marine fouling and its prevention. Chapitre 1 et Chapitre 2*, Annapolis, Maryland, 1952.
- [42]. Akihiko Kanazawa, Tomiki Ikeda, Takeshi Endo. "Synthesis and Antimicrobial Activity of Dimethyl- and Trimethyl-Substituted Phosphonium Salts with Alkyl Chains of Various Lengths." *Antimicrobial Agents And Chemotherapy*, 1994, 38, 945-952.
- [43]. N. Nurdin, G. Helary, G. Sauvet. "Biocidal polymers active by contact. III. Ageing of biocidal polyurethane coatings in water." *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50, 671-678.

- [44]. Woods Hole Oceanographic Institution, United States. Navy Dept. Bureau of Ships. « Marine fouling and its prevention ». Chapitre 18, Annapolis, Maryland, 1952.
- [45]. D. L. Schmidt, B. M. DeKoven, C. E. Coburn, G. E. Potter, G. F. Meyers, D. A. Fischer. "Characterization of a New Family of Nonwetttable, Nonstick Surfaces." *Langmuir*, 1996, 12, 518-529.
- [46]. Jean-Philippe Maréchal, Claire Hellio. "Challenges for the Development of New Non-Toxic Antifouling Solutions." *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10, 4623-4637.
- [47]. P Durand, A Margailan, M Camail, J.L Vernet. "Triorganosilyl methacrylates: kinetic studies of radical homopolymerization and radical copolymerization with methyl methacrylate." *Polymer*, 1994, 35, 4392-4396.
- [48]. Stephen J. Clarson, J James O. Stuart, Craig E. Selby. "Surface Composition of Poly(methylphenylsiloxane)-Polystyrene Block Copolymers." *Macromolecules*, 1996, 28, 674-677.
- [49]. Omae, Iwao. "General Aspects of Tin-Free Antifouling Paints." *Chemical Reviews*, 2003, 103, 3431-3448.
- [50]. Omae, Iwao. "General Aspects of Natural Products Antifoulants in the Environment." In *The Handbook of Environmental Chemistry - Antifouling Paint Biocides*, by O. Hutzinger, 227-262. Germany, Springer-Verlag, 2006.
- [51]. Yasuhiko Tomono, Hiroshi Hirota, Yukimitsu Imahara, Nobuhiro Fusetani. "Four New Steroids from Two Octocorals." *Journal of Natural Products*, 1999, 62, 1538-1541.
- [52]. Yutaka Sera, Kyoko Adachi, Yoshikazu Shizuri. "A New Epidioxy Sterol as an Antifouling Substance from a Palauan Marine Sponge, *Lendenfeldia chondrodes*." *Journal of Natural Products*, 1999, 62, 152-154.
- [53]. Claire Hellio, Hélène Thomas-Guyon, Gérald Culioli, Louis Piovettt, Nathalie Bourgougnon, Yves le Gal. "Marine antifoulants from *bifurcaria bifurcata* (phaeophyceae, cystoseiraceae) and other brown macroalgae." *Biofouling*, 2001, 17, 189-201.
- [54]. Kent M. Berntsson, Per R. Jonsson, Magnus Lejhall, Paul Gatenholm. "Analysis of behavioural rejection of micro-textured surfaces and implications for recruitment by the barnacle *Balanus improvisus*." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2000, 251, 59-83.
- [55]. Natasa Mitik-Dineva, James Wang, Vi Khanh Truong, Paul Stoddart, Francois Malherbe, Russell J. Crawford, Elena P. Ivanova. "Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, and Staphylococcus aureus Attachment Patterns on Glass Surfaces with Nanoscale Roughness." *Curr Microbiol*, 2009, 58, 268-273.
- [56]. Michelle L. Carman, Thomas G. Estes, Adam W. Feinberg, James F. Schumacher, Wade Wilkerson, Leslie H. Wilson, Maureen E. Callow, James A. Callow, Anthony B.

Brennan. "Engineered antifouling microtopographies – correlating wettability with cell attachment." *Biofouling*, 2006, 22, 11-21.

[57]. Jer-Ruey Huang, Wei-Ting Lin, Ran Huang, Jiann-Kuo Wu. "Antifouling properties of conductive rubber coatings used for fishing nets." *Journal of Marine Science and Technology*, 2009, 17, 173-179.

[58]. Sitaraman Krishnan, Craig J. Weinman, Christopher K. Ober. "Advances in polymers for anti-biofouling surfaces." *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 3405-3413.

[59] Joanne Jones-Meehan, James Cella, Jean A. Montemarano, Geoff Swain, Deb Wiebe, Anne Meyer, Robert E. Baier. *Advanced Nontoxic Fouling Release Coatings*. Washington DC, Naval Research Laboratory, 1999.

[60]. Jr., Robert F. Brady. "A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings." *Progress in Organic Coatings*, 2001, 43, 188-192.

[61]. Naomasa Kobayashi, Hideo Okamura. "Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin." *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 8, 748-751

[62]. A. R. Fernández-Alba, M. D. Hernando, L. Piedra, Y. Chisti. "Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays." *Analytica Chimica Acta*, 2002, 2, 303-312

[63]. Heng Wang, Yan Li, Honghui Huang, Xue Xu, Yonghua Wang. "Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides using the *Strongylocentrotus intermedius* sea urchin embryo test." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 3, 692-703.

[64]. Okamura, H. "Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and Diuron released from a commercial antifouling paint." *Chemosphere*, 2002,1, 43-50.

[65]. J. Milton Harris, Samuel Zalipsky. *Poly(ethylene) glycol - Chemistry and Biological Applications*. Washington, DC, ACS Symposium Series, 1997.

[66]. J. D. Andrade, V. Hlady. "Protein adsorption and materials biocompatibility: A tutorial review and suggested hypotheses." In *Advances in Polymer Science*, by K. Dusek, 1-63, USA, College of Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah, 1985.

[67]. Szleifer, Igal. "Polymers and proteins: interactions at interfaces." *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1997, 2, 337-344

[68]. Besseling, N. A. M. "Theory of Hydration Forces between Surfaces." *Langmuir*, 1997, 13, 2113-2122.

[69]. R. Erik Holmlin, Xiaoxi Chen, Robert G. Chapman, Shuichi Takayama, George M. Whitesides. "Zwitterionic SAMs that Resist Nonspecific Adsorption of Protein from Aqueous Buffer." *Langmuir*, 2001, 17, 2841-2850.

[70]. Ranjini Murthy, Casey D. Cox, Mariah S. Hahn, Melissa A. Grunlan. "Protein-Resistant Silicones: Incorporation of Poly(ethylene oxide) via Siloxane Tethers." *Biomacromolecules*, 2007, 8, 3244-3252.



- [71]. Hong Chen, Zheng Zhang, Yang Chen, Michael A. Brook, Heather Sheardown. "Protein repellent silicone surfaces by covalent immobilization of poly(ethylene oxide)." *Biomaterials*, 2005, 26, 2391–2399.
- [72]. Gregory L. Kenausis, Janos Voros, Donald L. Elbert, Ningping Huang, Rolf Hofer, Laurence Ruiz-Taylor, Marcus Textor, Jeffrey A. Hubbell, and Nicholas D. Spencer. "Poly(L-lysine)-g-Poly(ethylene glycol) Layers on Metal Oxide Surfaces: Attachment Mechanism and Effects of Polymer Architecture on Resistance to Protein Adsorption." *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 3298-3309.
- [73]. Milan Mrksich, George M. Whitesides. "Using Self-Assembled Monolayers That present Oligo(ethylene glycol) Groups To Control the Interactions of Proteins with Surface." American Chemical Society, 1997, 361-373.
- [74]. Emanuele Ostuni, Robert G. Chapman, Michael N. Liang, Gloria Meluleni, Gerald Pier, Donald E. Ingber, George M. Whitesides. "Self-Assembled Monolayers That Resist the Adsorption of Proteins and the Adhesion of Bacterial and Mammalian Cells." *Langmuir*, 2001, 17, 6336-6343.
- [75]. Ning-Ping Huang, Roger Michel, Janos Voros, Marcus Textor, Rolf Hofer, Antonella Rossi, Donald L. Elbert, Jeffrey A. Hubbell, Nicholas D. Spencer. "Poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol) Layers on Metal Oxide Surfaces: Surface-Analytical Characterization and Resistance to Serum and Fibrinogen Adsorption." *Langmuir*, 2001, 17, 489-498.
- [76]. Erika E. Johnston, James D. Bryers, Buddy D. Ratner. "Plasma Deposition and Surface Characterization of Oligoglyme, Dioxane, and Crown Ether Nonfouling Films." *Langmuir*, 2005, 21, 870-881.
- [77]. Baiyan Dong, Sorin Manolache, Amy C. L. Wong, Ferencz S. Denes. "Antifouling ability of polyethylene glycol of different molecular weights grafted onto polyester surfaces by cold plasma." *Polymer Bulletin*, 2011, 66, 517–528.
- [78]. Andrew I Cooper, Joseph M DeSimone. "Polymer synthesis and characterization in liquid/supercritical carbon dioxide." *Current Opinion In Solid State & Materials Science*, 1996, 1, 761-766.
- [79]. Kristi L. Harrison, Keith P. Johnston, Isaac C. Sanchez. "Effect of Surfactants on the Interfacial Tension between Supercritical Carbon Dioxide and Polyethylene Glycol." *Langmuir*, 1996, 12, 2637-2644.
- [80]. Peter Kingshott, Jiang Wei, Dorthe Bagge-Ravn, Nikolaj Gadegaard and Lone Gram. "Covalent Attachment of Poly(ethylene glycol) to Surfaces, Critical for Reducing Bacterial Adhesion." *Langmuir*, 2003, 6912-6921.
- [81]. Sascha Herrwerth, Wolfgang Eck, Sven Reinhardt, Michael Grunze. "Factors that Determine the Protein Resistance of Oligoether Self-Assembled Monolayers Internal Hydrophilicity, Terminal Hydrophilicity, and Lateral Packing Density." *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 9359–9366.

- [82]. Vladkova, T. "Surface engineering for non-toxic biofouling control." *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2007, 42, 239-256.
- [83]. Soeren Schilp, Alexander Kueller, Axel Rosenhahn, Michael Grunze, Michala E. Pettitt, Maureen E. Callow, James A. Callow. "Settlement and adhesion of algal cells to hexa(ethylene glycol)-containing self-assembled monolayers with systematically changed wetting properties." *Biointerphases*, 2007, 2, 143-150.
- [84]. Robert G. Chapman, Emanuele Ostuni, Shuichi Takayama, R. Erik Holmlin, Lin Yan, and George M. Whitesides. "Surveying for Surfaces that Resist the Adsorption of Proteins." *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8303-8304.
- [85]. Ki Dong Park, Young Soo Kim, Dong Keun Han, Young Ha Kim, Eun Hee Bae Lee, Hwal Suh, Kyu Suk Choi. "Bacterial adhesion on PEG modified polyurethane surfaces." *Biomaterials*, 1998, 19, 851-859.
- [86]. D. Cunliffe, C. A. Smart, C. Alexander, E. N. Vulfson. "Bacterial Adhesion at Synthetic Surfaces." *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65, 4995-5002.
- [87]. Baiyan Dong, Sorin Manolache, Amy C. L. Wong, Ferencz S. Denes. "Antifouling ability of polyethylene glycol of different molecular weights grafted onto polyester surfaces by cold plasma." *Polymer Bulletin*, 2011, 66, 517-528.
- [88]. Astrid Roosjen, Henny C. van der Mei, Henk J. Busscher, Willem Norde. "Microbial Adhesion to Poly(ethylene oxide) Brushes: Influence of Polymer Chain Length and Temperature." *Langmuir*, 2004, 20, 10949-10955.
- [89]. N. Voulvoulis, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester. "Alternative Antifouling Biocides." *Applied Organometallic Chemistry*, 1999, 13, 135-143.
- [90]. Søren Kiil, Claus E. Weinell, Michael Stanley Pedersen, Kim Dam-Johansen. "Analysis of Self-Polishing Antifouling Paints Using Rotary Experiments and Mathematical Modeling." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40, 3906-3920.
- [91]. Spear C., Pierce R.C. "Le cuivre dans l'environnement aquatique: chimie, répartition et toxicologie." CNRN. Publications du Secrétariat à l'Environnement (Canada), 1980.
- [92]. Brown N.L., Camakaris J., Lee B.T.O., Williams T., Morby A.P., Parkhill J., Rouch D.A. "Bacterial Resistances to Mercury and Copper." *Journal of Cellular Biochemistry*, 1991, 46, 106-114.
- [93]. Zhang X., Brussee K., Coutinho C.T., Rooney-Varga J.N. "Chemical stress induced by copper: examination of a biofilm system." *Water Sci Technol.*, 2006, 54, 191-199.
- [94]. Marie-Elène Y. Boivin, Boris Massieux, Anton M. Breure, Frank P. van den Ende, Gerdt D. Greve, Michiel Rutgers, Wim Admiraal. "Effects of copper and temperature on aquatic bacterial communities." *Aquatic Toxicology*, 2005, 71, 345-356.
- [95]. B. Massieux, M. E. Y. Boivin, F. P. van den Ende, J. Langenskiold, P. Marvan, C. Barranguet, W. Admiraal, H. J. Laanbroek, G. Zwart. "Analysis of Structural and

Physiological Profiles To Assess the Effects of Cu on Biofilm Microbial Communities." *Applied And Environmental Microbiology*, 2004, 70, 4512-4521.

[96]. Christiane Barranguet, Frank P. van den Ende, Michiel Rutgers, Anton M. Breure, Marianne Greijdanus, Jan J. Sinke, Wim Admiraal. "Copper-induced modifications of the trophic relations in riverine algal-bacterial biofilms." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22, 1340-1349.

# **CHAPITRE II**

## **Greffage de chaînes POE sur Polysilazane**

## SOMMAIRE

II.1. Polysilazane trialcoxysilylé .....	41
II.2. Poly (oxyde éthylène) (POE).....	46
II. 2.1. MPEG350 .....	46
II. 2.2. MPEG750 .....	49
II. 2.3. MPEG2000 .....	51
II.3. Synthèse des allyl-POEs.....	52
II.4. Synthèse des PSZ-POEs.....	56
II.4.1. Greffage de l'allyl-POE350 .....	56
II.4.1.1. Etude préliminaire.....	56
II.4.1.2. Influence des paramètres expérimentaux de synthèse .....	60
II.4.2. Greffage de chaînes POE de différentes tailles.....	63
II.4.3. Réactivité du polysilazane pendant le greffage.....	66
II.5. Propriétés rhéologiques .....	70
Référence bibliographiques .....	73

## II.1. Polysilazane trialcoxysilylé

Le polysilazane utilisé a été fourni par la société Clariant. Il présente la particularité de réticuler à température ambiante sous l'action de l'humidité de l'air ambiant. Cette réticulation procède en particulier par hydrolyse-condensation des groupements triéthoxysilane de la structure. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, dégageant une légère odeur d'ammoniac.

La structure chimique du PSZ est représentée Figure II.1.

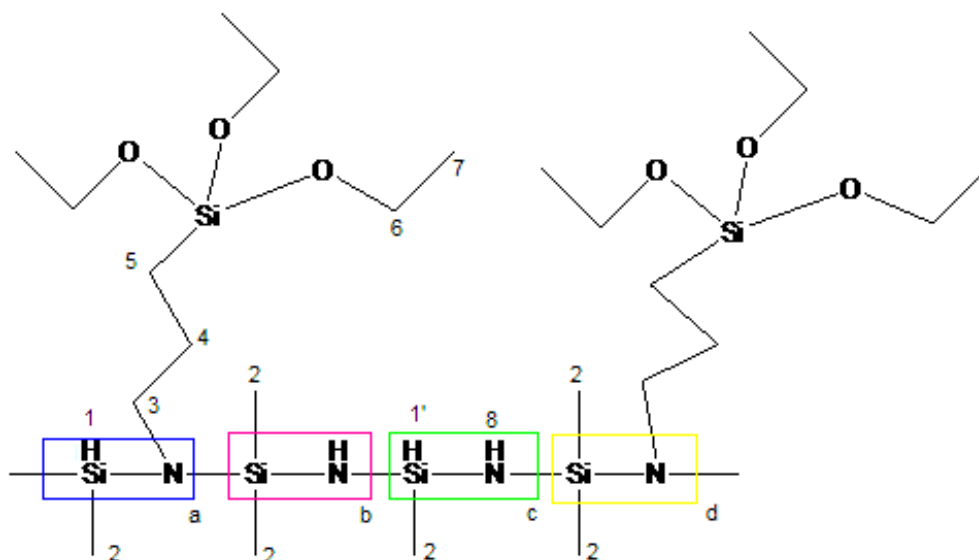


Figure II. 1. Structure chimique du polysilazane trialcoxysilylé, PSZ  
(Les chiffres de 1, 1', 2,...8 indiquent les types de proton du PSZ)

L'analyse du spectre RMN-<sup>1</sup>H permet de confirmer la présence de neuf types de proton dans la structure moléculaire du PSZ (Figure II.2). Les déplacements chimiques et les valeurs d'intégration des différents types de proton sont résumés dans le tableau II.1.

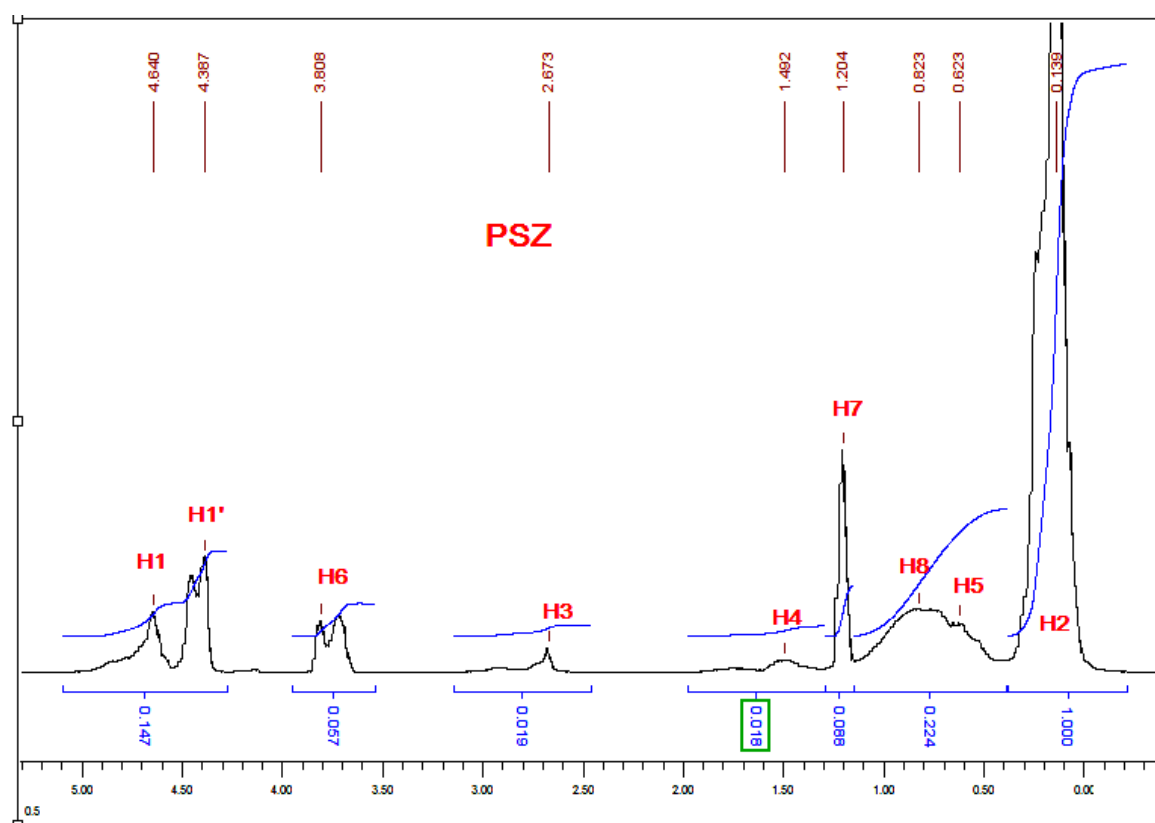

 Figure II. 2. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du PSZ dans CDCl<sub>3</sub>

 Tableau II. 1. Interprétation de la RMN-<sup>1</sup>H du PSZ

$\delta$ ppm <sup>[1], [2]</sup>	Attribution	Numéro	Motifs	Intégration	Formule
0.14	Si-CH <sub>3</sub>	2	a,b,c,d	1	3a+6b+3c+6d
0.62	Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N	5	a,d	0.224	b+c+2a+2d
0.82	N-H	8	b,c		
1.20	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	7	a,d	0.088	9a+9d
1.49	Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N	4	a,d	0.018	2a+2d
2.67	Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N	3	a,d	0.019	2a+2d
3.81	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	6	a,d	0.057	6a+6d
4.39	Si-H	1'	a,c	0.147	a+c
4.64	Si-H	1	a,c		

D'après les résultats du tableau II.1, la somme (a+b+c+d) est égale de 0.215, ce qui correspond à une fraction molaire en motifs porteurs des fonctionnalités trialcoxysilane (a+d) de 0.009/0.215, soit 0.042. La fraction molaire en motifs à groupements Si-H (a+c) est de 0.68 (=0.147/0.215) et donc de 0.32 en motifs à groupements Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (b+d). On en déduit la fraction molaire en motifs a, b, c et d : a=0.02856 ; b= 0.30656 ; c= 0.65144 et d=0.01344. Le nombre d'équivalents Si-H par g calculé est de 7.61 meq/g.

Le PSZ a été également analysé par spectrométrie RMN-<sup>13</sup>C (Figure II.3). L'exploitation des signaux de ce spectre RMN-<sup>13</sup>C a mis en évidence l'existence de six types d'atome de carbone dans la structure chimique du PSZ. L'attribution de chacun des signaux est résumée dans le Tableau II.2.

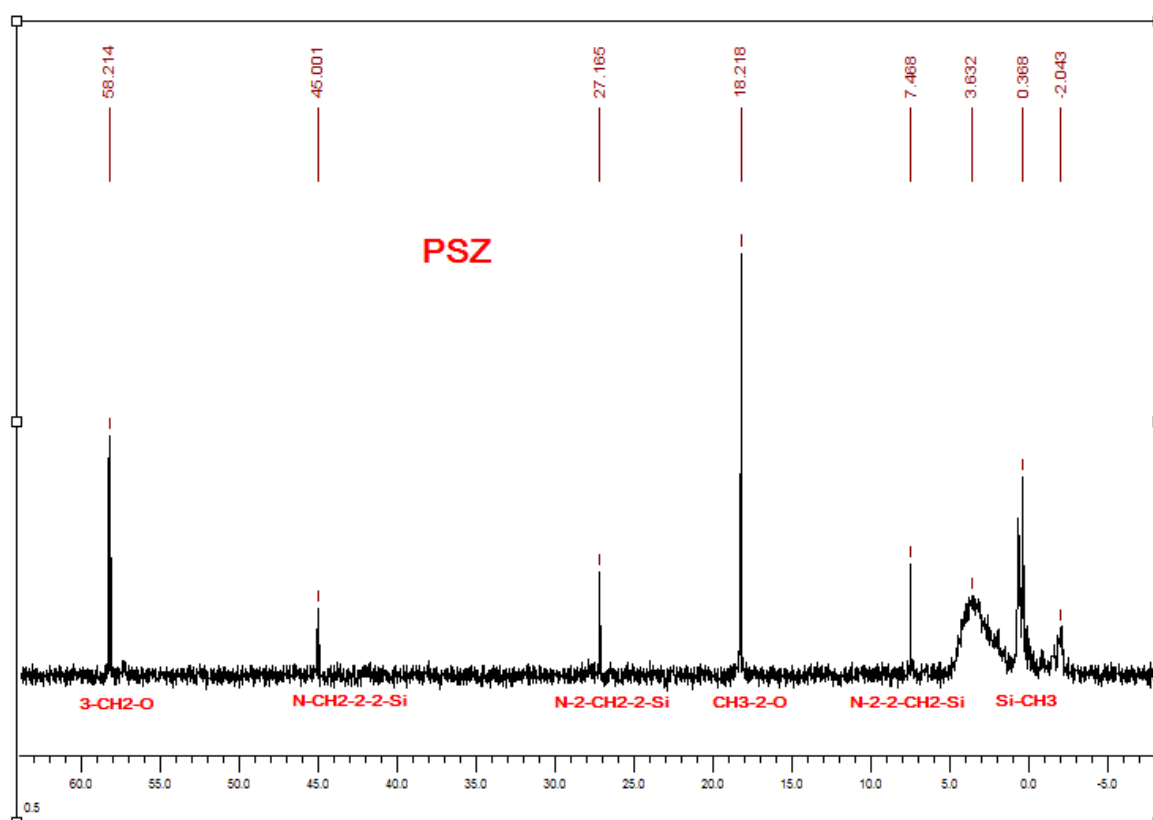


Figure II. 3. Spectre RMN-<sup>13</sup>C du PSZ dans CDCl<sub>3</sub>



Tableau II. 2. Attribution des signaux de résonance des carbones du PSZ

$\delta$ ppm <sup>[2], [3]</sup>	Attribution
-2 ÷ 5	Si-CH <sub>3</sub>
7.47	Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
18.22	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
27.16	Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
45.00	Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
58.21	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

Le spectromètre IRTF du PSZ est illustré Figure II.4. Le spectre IRTF comporte en particulier les bandes de vibration des liaisons Si-H à 2125 cm<sup>-1</sup> et 892 cm<sup>-1</sup> et les bandes d'absorption des liaisons N-H à 3384 cm<sup>-1</sup> et 1167 cm<sup>-1</sup>.

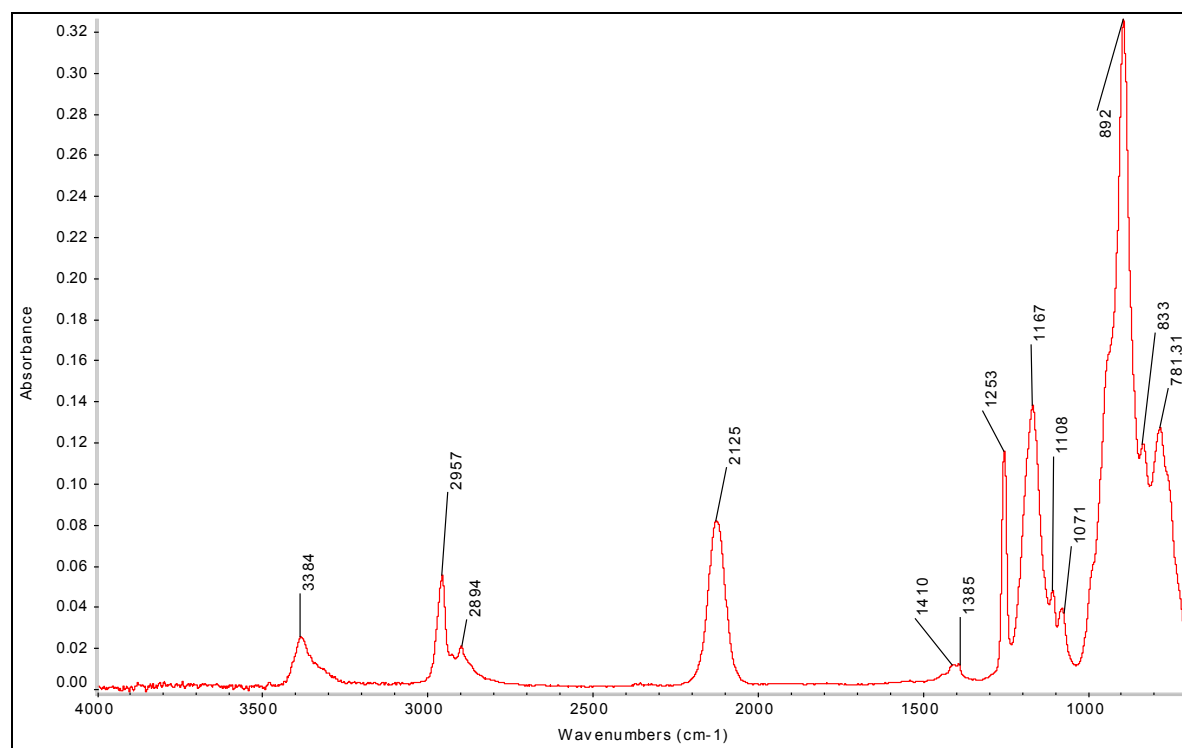


Figure II. 4. Spectre IRTF du PSZ en mode ATR

L'attribution des différentes bandes d'absorption observées sur le spectre IRTF du PSZ est résumée dans le tableau II.3.

Tableau II. 3. Attribution des *bandes d'absorption IRTF* du PSZ

Vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{\text{Si-H}}$ et $\delta_{\text{Si-H}}$	2125 et 892 <sup>[1], [4]</sup>
$\nu_{\text{N-H}}$ et $\delta_{\text{N-H}}$	3384 et 1167 <sup>[1], [4]</sup>
$\nu_{\text{C-H}}$ et $\delta_{\text{C-H}}$ du CH <sub>3</sub>	2957 et 1385 <sup>[1], [5]</sup>
$\nu_{\text{C-H}}$ et $\delta_{\text{C-H}}$ du CH <sub>2</sub>	2894 et 1410 <sup>[1], [5]</sup>
$\delta_{\text{Si-CH}_3}$	1253; 833 et 871 <sup>[1], [6]</sup>
$\nu_{\text{O-C}}$	1108 <sup>[7]</sup>
$\nu_{\text{N-CH}_2}$	1071 <sup>[1]</sup>

Le polysilazane a été également caractérisé par RMN-<sup>29</sup>Si. La Figure II.5 indique la présence de 5 types de Si en accord avec la structure chimique du PSZ. L'analyse détaillée des valeurs de déplacement chimique est présentée dans le tableau II.4. L'intensité relative des signaux est en accord avec la composition déduite de l'étude en RMN-<sup>1</sup>H.

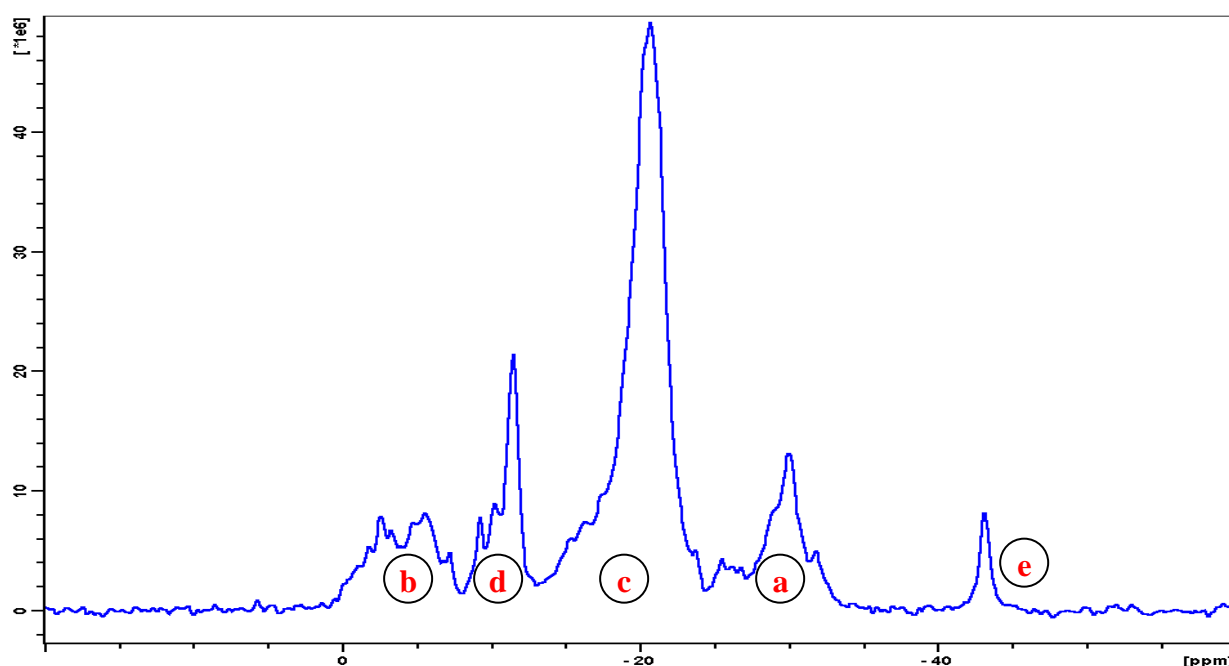
Figure II. 5. Spectre RMN-<sup>29</sup>Si MAS du PSZ

Tableau II. 4. Attribution des déplacements chimiques des Si du PSZ

$\delta$ ppm	Type de Si (en référence à la Fig. II.5)	Attribution
1.8 ÷ -7.8 <sup>[8]</sup>	b	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH-
-7.8 ÷ -12.7 <sup>[8], [9]</sup>	d	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -
-12.7 ÷ -24.4 <sup>[8], [10]</sup>	c	-Si(CH <sub>3</sub> )(H)NH-
-24.4 ÷ -36.4	a	-Si(CH <sub>3</sub> )(H)N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -
-39.0 ÷ -47.6 <sup>[11], [12]</sup>	e	-Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

## II.2. Poly (oxyde éthylène) (POE)

Les POE utilisés sont des monométhoxy polyéthylène glycol (MPEG) de masses molaires 350 g/mol, 750 g/mol et 2000 g/mol. Ces produits commerciaux, fournis par Aldrich Sigma, seront référencés par la suite MPEG350, MPEG750 et MPEG2000. Leur formule développée et degré de polymérisation, n (calculé à partir des masses molaires fournisseur) sont précisés dans la Figure II.6.

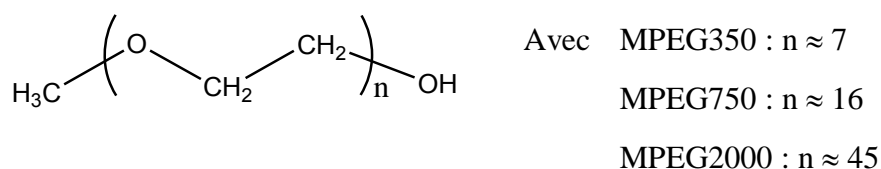


Figure II. 6. Structure chimique des MPEG utilisés

### II. 2.1. MPEG350

Le spectre IRTF du MPEG350 présente trois pics intenses caractéristiques des vibrations de valence des trois groupements principaux de cette molécule : les liaisons éther C-O à 1103cm<sup>-1</sup> <sup>[13]</sup>, les CH<sub>2</sub> à 2869cm<sup>-1</sup> ainsi que l'hydroxyle à 3464cm<sup>-1</sup> (Figure II.7).

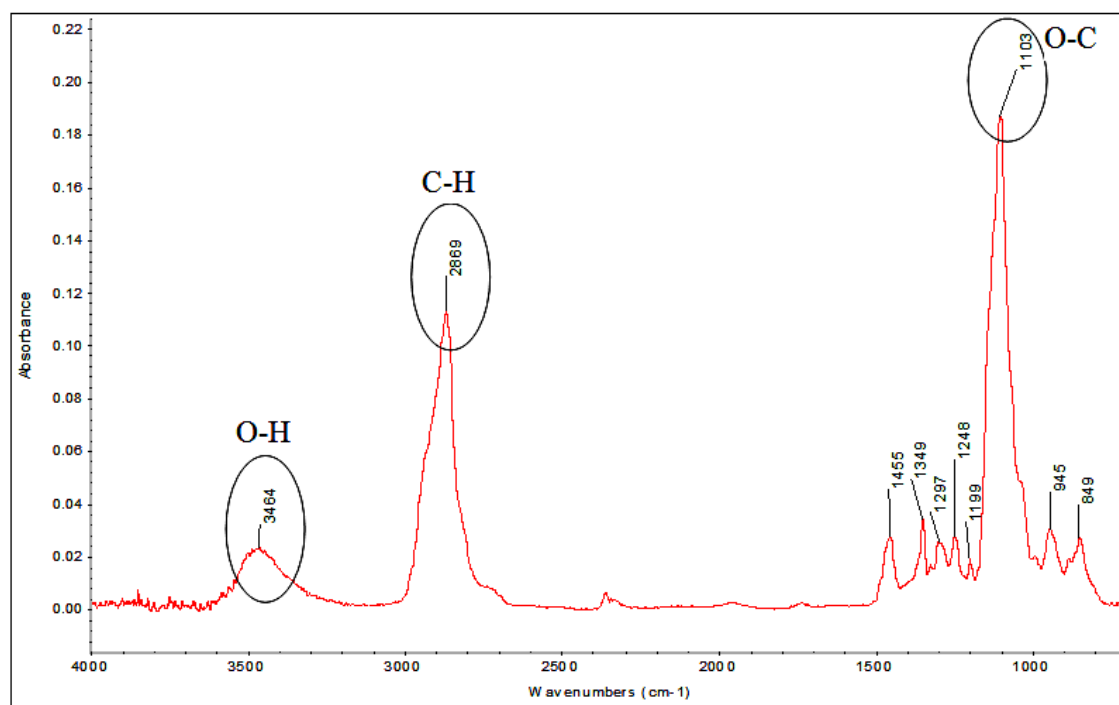


Figure II. 7. Spectre IRTF du MPEG350 en mode ATR

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du MPEG350 (figure II.8) indique la présence de 3 types de protons : le proton du groupement hydroxyle à 2.77 ppm, les trois protons du méthoxy à 3.34 ppm et les protons de l'oxyde éthylène entre 3.4 ppm et 3.8 ppm<sup>[14]</sup>. Les résultats quantitatifs sont présentés dans le tableau II.5. On constate un bon accord entre les valeurs des intégrales calculées à partir de la masse molaire attendue et celles mesurées à partir des spectres RMN.

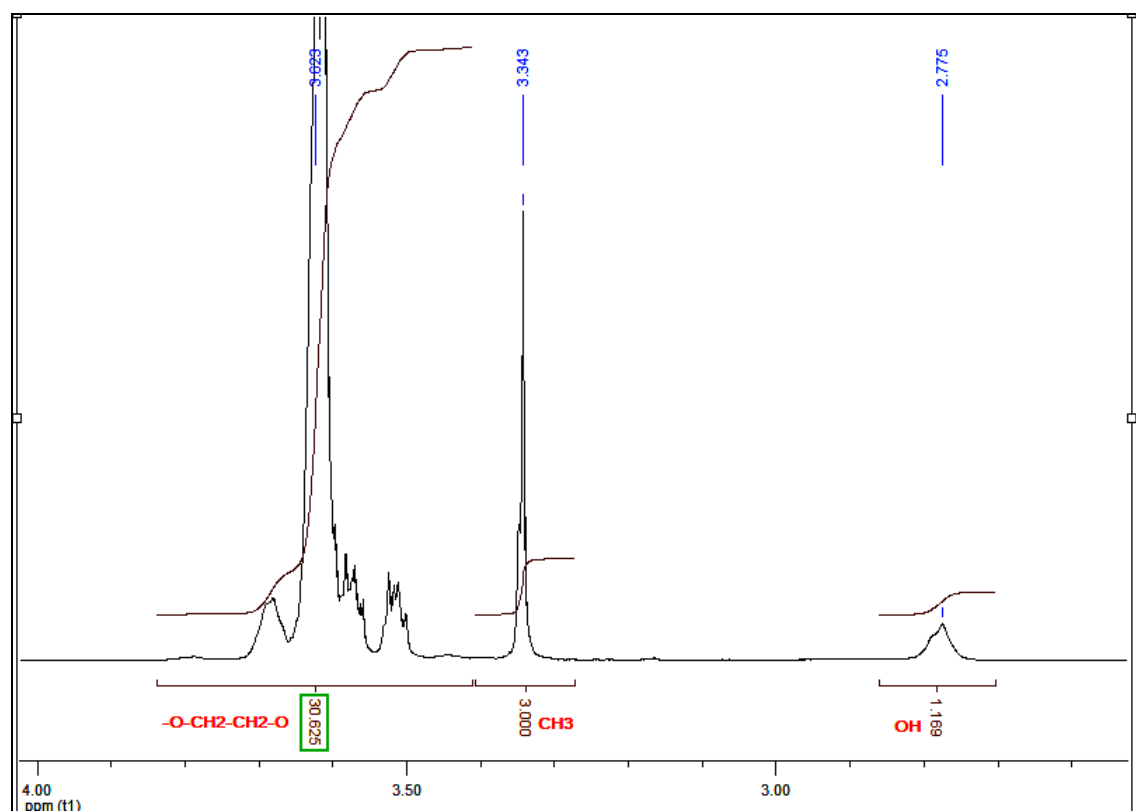


Figure II. 8. Spectre RMN- $^1\text{H}$  du MPEG350 dans  $\text{CDCl}_3$

De même, on distingue trois groupes de carbones dans le spectre RMN- $^{13}\text{C}$  (figure II.9 et Tableau II.5) : le carbone du méthoxy à 58ppm, du méthylène  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  à 61ppm et ceux des unités d'oxyde éthylène entre 69 ppm et 72 ppm.

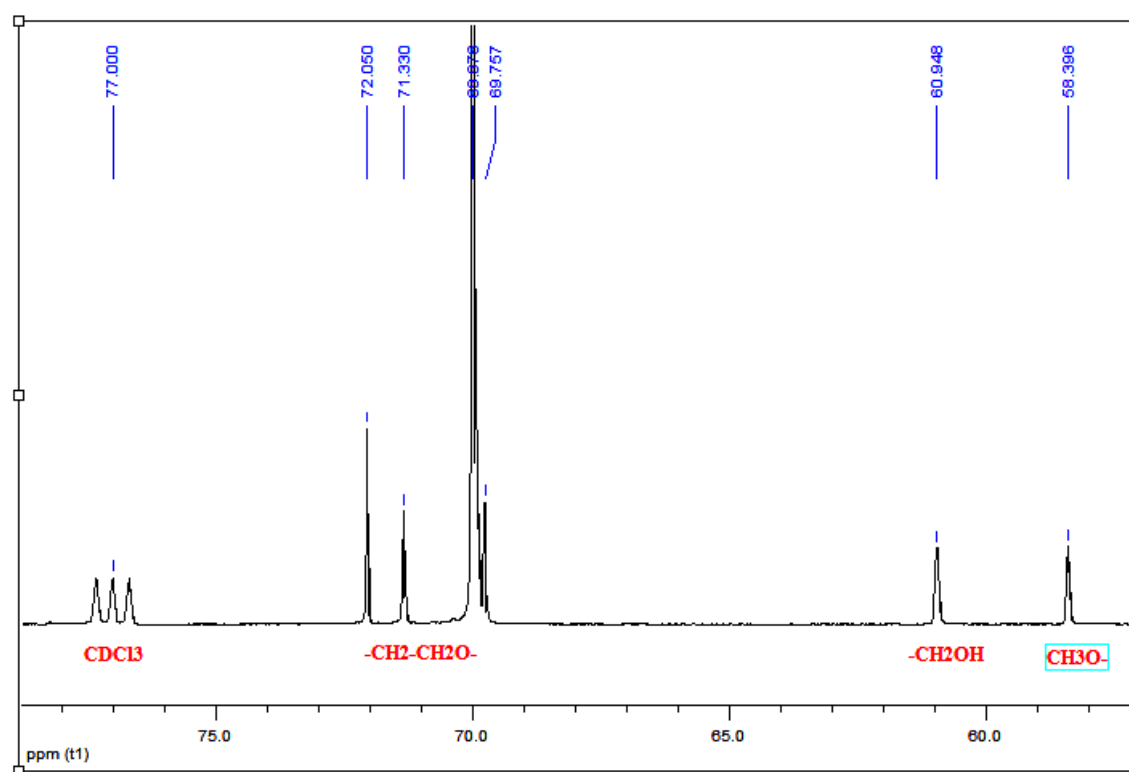

 Figure II. 9. Spectre RMN-<sup>13</sup>C du MPEG350 dans CDCl<sub>3</sub>

Tableau II. 5. Caractéristiques du MPEG350

IRTF		RMN- <sup>1</sup> H			RMN- <sup>13</sup> C		
i	cm <sup>-1</sup>	i	δppm	Intégration		i	δppm
				Calculée	Mesurée		
$\nu_{OH}$	3464	<b>OH</b>	2.77	<b>1</b>	1.17	<b>CH<sub>3</sub>-O</b>	58
$\nu_{CH_2}$	2869	<b>CH<sub>3</sub>-O</b>	3.34	<b>3</b>	3	<b>-CH<sub>2</sub>-OH</b>	61
$\nu_{CO}$	1103	<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O</b>	3.4 ÷ 3.8	<b>28.9</b>	30.6	<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O</b>	69 ÷ 72

## II. 2.2. MPEG750

Les interprétations des spectres RMN-<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C sont bien sur comparables au MPEG350 et ne seront donc pas détaillées. Le spectre RMN-<sup>1</sup>H, le spectre RMN-<sup>13</sup>C et les résultats d'analyse quantitative sont représentés Figure II.10, Figure II.11 et Tableau II.6, respectivement. On constate, là encore, un bon accord entre les valeurs des intégrales calculées à partir de la masse molaire attendue et celles mesurées à partir des spectres RMN.

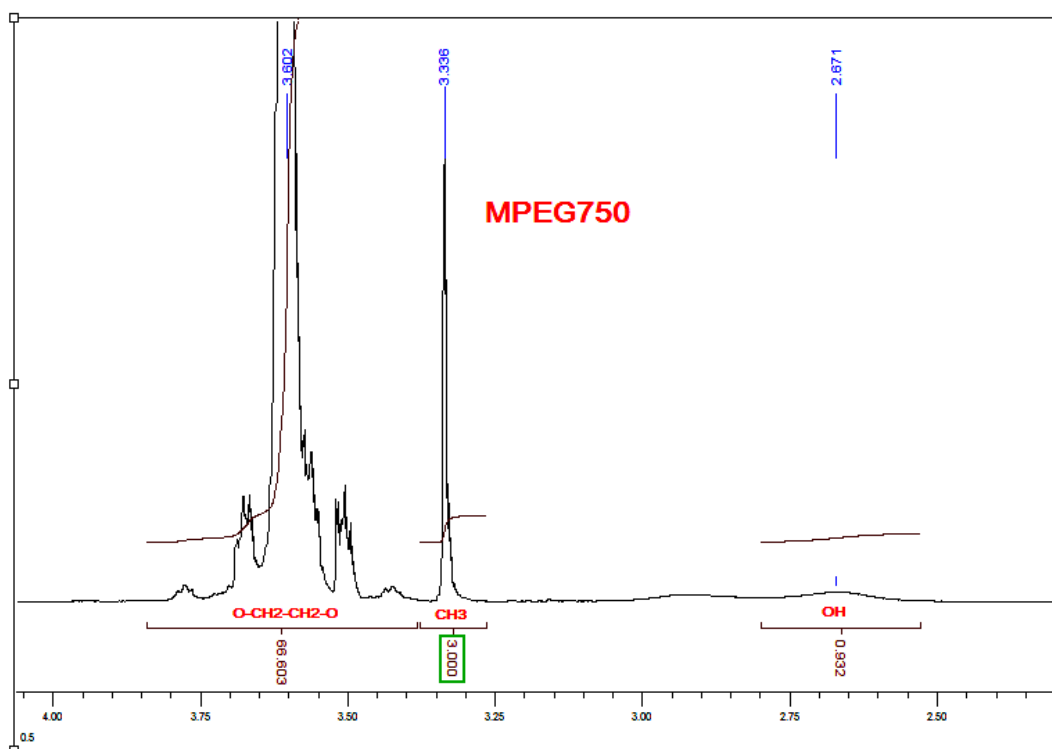


Figure II. 10. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du MPEG750 dans CDCl<sub>3</sub>

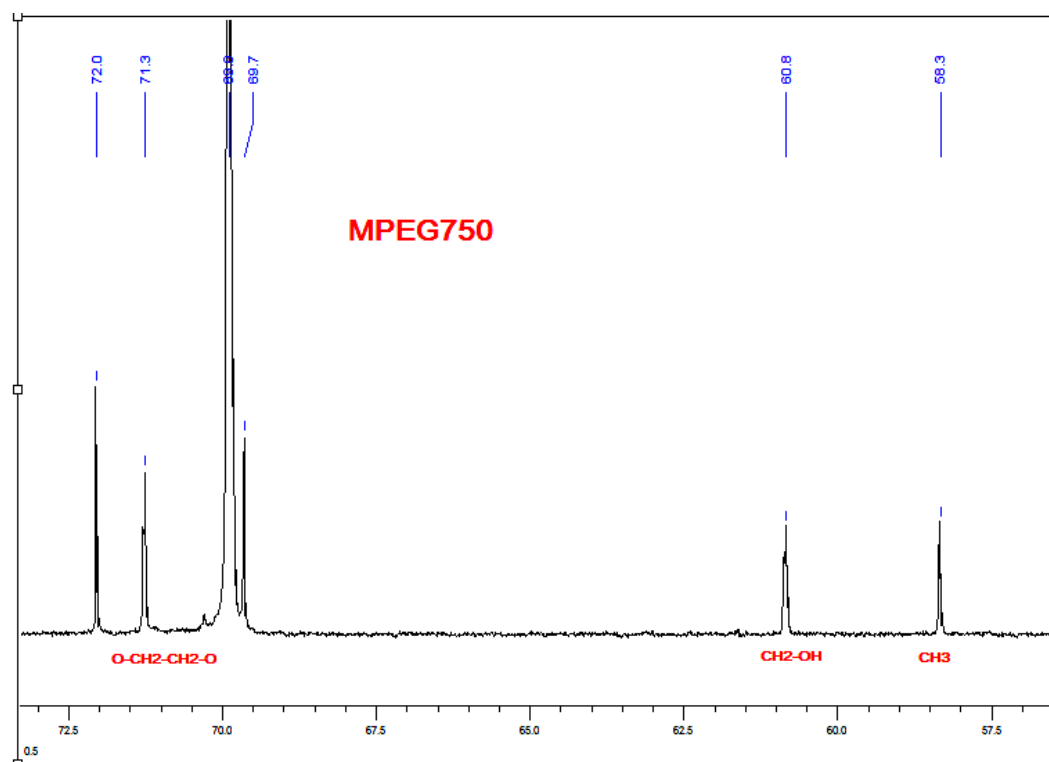


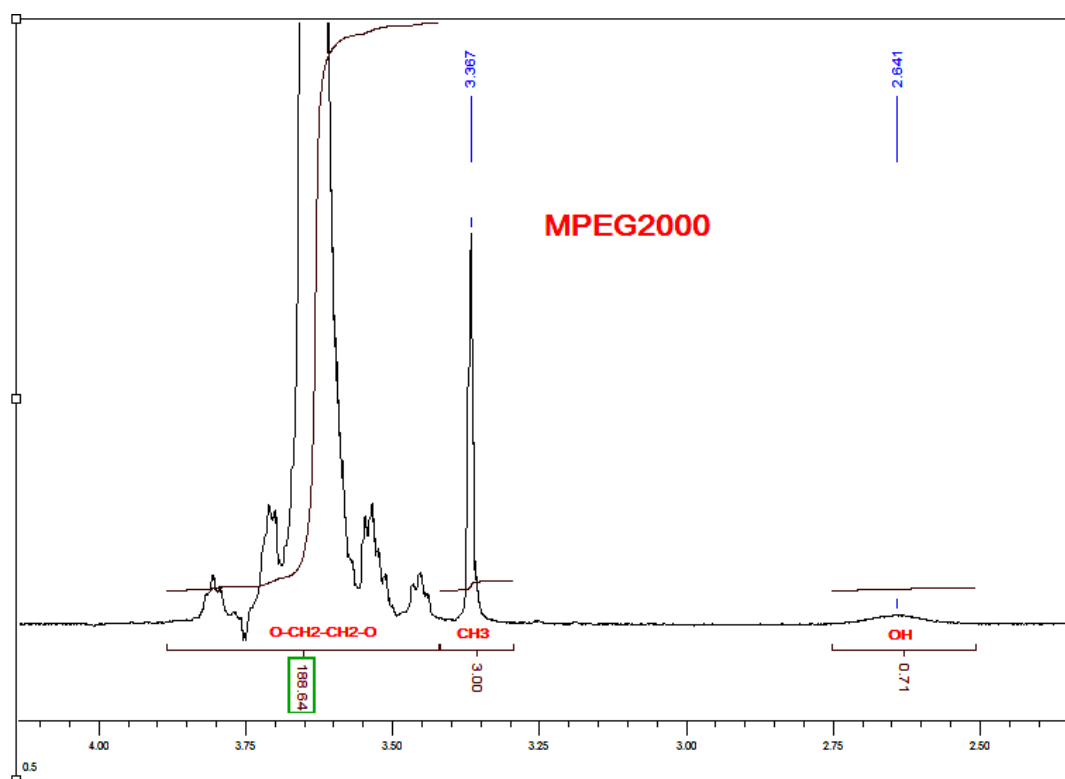
Figure II. 11. Spectre RMN-<sup>13</sup>C du MPEG750 dans CDCl<sub>3</sub>

Tableau II. 6. Caractéristiques du MPEG750

RMN- <sup>1</sup> H				RMN- <sup>13</sup> C	
i	δppm	Intégration		i	δppm
		Calculée	Mesurée		
OH	2.67	1	0.93	CH <sub>3</sub> -O	58
CH <sub>3</sub> -O	3.34	3	3	-CH <sub>2</sub> -OH	61
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	3.4 ÷ 3.8	65.3	66.6	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	69 ÷ 72

### II. 2.3. MPEG2000

Les spectres RMN-<sup>1</sup>H (figure II.12), RMN-<sup>13</sup>C (figure II.13) et les résultats de l'analyse quantitative (tableau II.7) sont en accord avec un MPEG de masse molaire 2000g /mol.


 Figure II. 12. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du MPEG2000 dans CDCl<sub>3</sub>



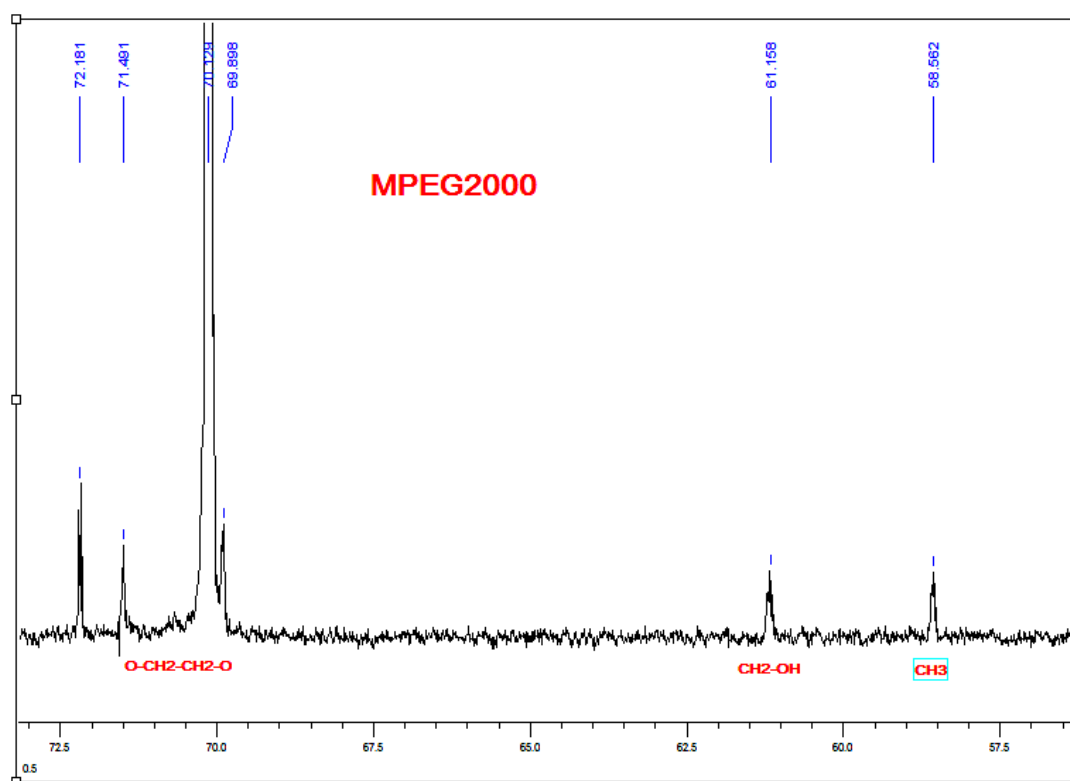

 Figure II. 13. Spectre RMN-<sup>13</sup>C du MPEG2000 dans CDCl<sub>3</sub>

Tableau II. 7. Caractéristiques du MPEG2000

RMN- <sup>1</sup> H				RMN- <sup>13</sup> C	
i	δppm	Intégration		i	δppm
		Calculée	Mesurée		
OH	2.64	1	0.71	CH <sub>3</sub> -O	58
CH <sub>3</sub> -O	3.34	3	3	-CH <sub>2</sub> -OH	61
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	3.4 ÷ 3.8	178.9	188.6	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	69 ÷ 72

### II.3. Synthèse des allyl-POEs

La synthèse des allyl-POEs a été réalisée par la réaction de Williamson entre les MPEGs et le bromure d'allyle selon le schéma II.1 suivant [15], [16]:

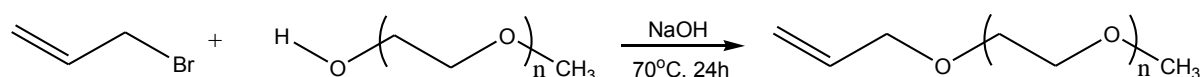


Schéma II. 1. Synthèse des Allyl-POEs

Après purification, les allyl-POEs ont été obtenus avec des rendements d'environ 98%. Les allyl-POEs ont été caractérisés par RMN- $^1\text{H}$  et RMN- $^{13}\text{C}$  pour confirmer leur structure et évaluer leur pureté.

Les spectres RMN- $^1\text{H}$  de l'allyl-POE350 et du MPEG350 sont superposés sur la figure II.14. Sur le spectre RMN- $^1\text{H}$  de l'allyl-POE350, les nouveaux pics qui apparaissent dans une zone plus déblindée par rapport aux pics du MPEG350 sont attribués aux protons du groupement allyle <sup>[16], [17]</sup>. Le doublet de doublet à 5.1÷5.3 ppm est attribué au groupement  $\text{CH}_2=$  et le multiplet entre 5.8 et 5.95 ppm est associé au proton  $=\text{CH}-$ . Le doublet à 3.99 ppm correspond aux protons  $-\text{CH}_2-$  de l'allyle.

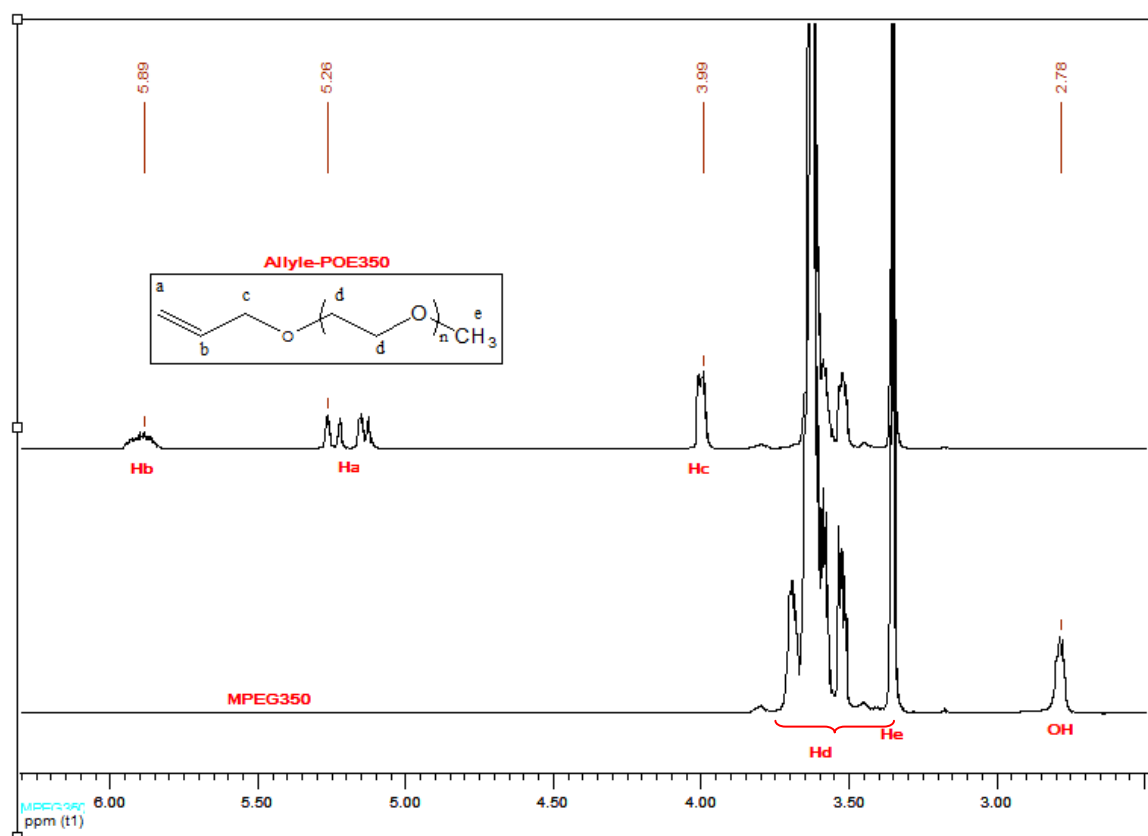
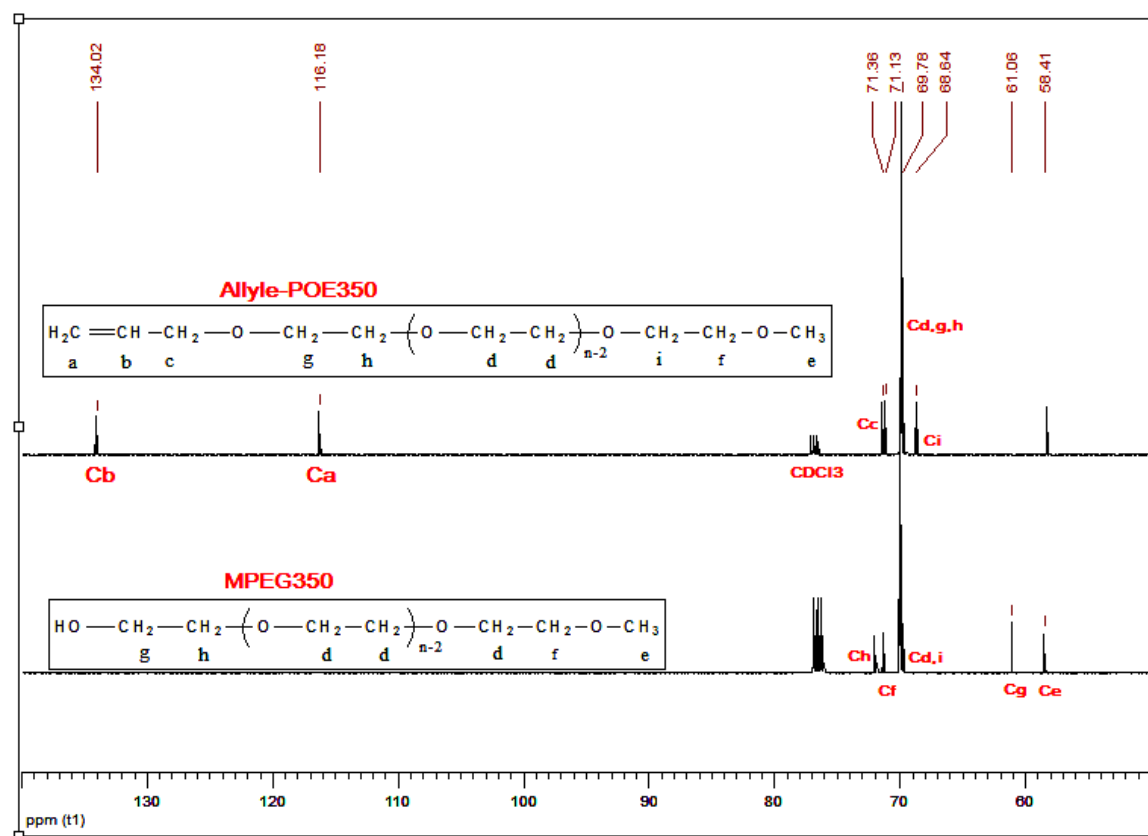


Figure II. 14. Spectres RMN- $^1\text{H}$  du MPEG350 et de l'allyl-POE350

Dans le spectre RMN- $^{13}\text{C}$  de l'allyl-POE350 (figure II.15), les pics associés aux 3 atomes de carbone du groupement allyle sortent à des déplacements chimiques de 116.1 ppm (a), 134.0 ppm (b) et 71.4 ppm (c) <sup>[14], [17]</sup>.


 Figure II. 15. Spectres RMN-<sup>13</sup>C du MPEG350 et de l'Allyl-POE350

La disparition du groupement OH du MPEG est confirmée par l'absence du pic à 2.8 ppm sur le spectre RMN-<sup>1</sup>H (figure II.14) et l'absence du pic à 61 ppm sur le spectre RMN-<sup>13</sup>C (figure II.15). De plus, la disparition du pic -CH<sub>2</sub>-Br à 33 ppm confirme l'absence du bromure d'allyle, réactif en excès, dans l'allyl-POE350.

L'analyse des spectres RMN-<sup>1</sup>H (figure II.16) et <sup>13</sup>C (figure II.17) de l'allyl-POE750 et de l'allyl-POE2000 conduisent aux mêmes conclusions. Le détail des déplacements chimiques de ces composés est décrit en annexe.

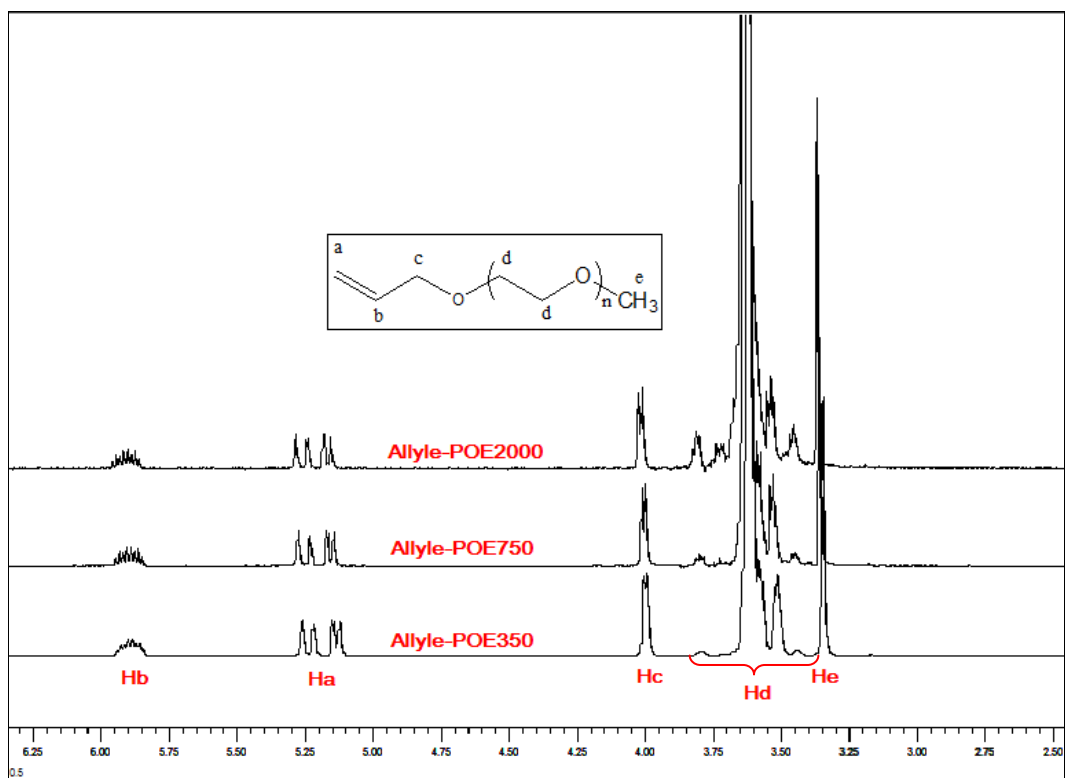


Figure II. 16. Superposition des spectres RMN-<sup>1</sup>H des allyl-POEs dans CDCl<sub>3</sub>

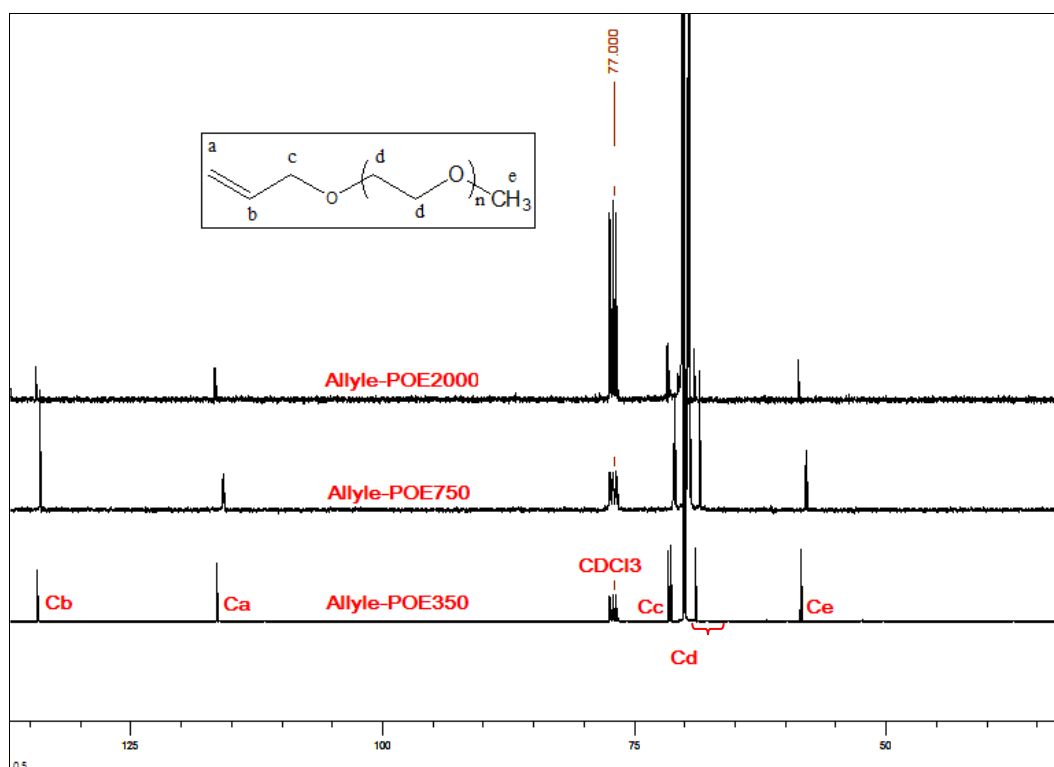


Figure II. 17. Spectres RMN-<sup>13</sup>C des allyl-POEs dans CDCl<sub>3</sub>

Le degré de pureté élevée des produits synthétisés est confirmé par les résultats de l'analyse quantitative, regroupés dans le tableau II.8.

 Tableau II. 8. Valeurs des intégrales des spectres RMN-<sup>1</sup>H des allyl-POEs synthétisés

Proton		CH <sub>2</sub> =	CH=	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-CH <sub>3</sub>
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
	<b>δ (ppm)</b>	<b>5.22</b>	<b>5.87</b>	<b>3.99</b>	<b>3.4÷3.8</b>	<b>3.34</b>
allyl-POE350	Intégrale mesurée	2.05	0.98	2.09	29.17	3
	Valeur théorique	2	1	2	28.91	3
	<b>δ (ppm)</b>	<b>5.23</b>	<b>5.89</b>	<b>4.01</b>	<b>3.4÷3.8</b>	<b>3.36</b>
allyl-POE750	Intégrale mesurée	2.01	1.01	2.02	67.61	3
	Valeur théorique	2	1	2	65.27	3
	<b>δ (ppm)</b>	<b>5.24</b>	<b>5.90</b>	<b>4.01</b>	<b>3.4÷3.8</b>	<b>3.37</b>
allyl-POE2000	Intégrale mesurée	1.99	1.01	2.01	194.2	3
	Valeur théorique	2	1	2	178.9	3

## II.4. Synthèse des PSZ-POEs

Les PSZ-POEs ont été synthétisés par réaction d'hydrosilylation entre les groupements Si-H du PSZ et les doubles liaisons terminales des allyl-POEs en présence de catalyseur de Karstedt Pt(dvs) (Schéma II.2) [15], [16], [17], [18].

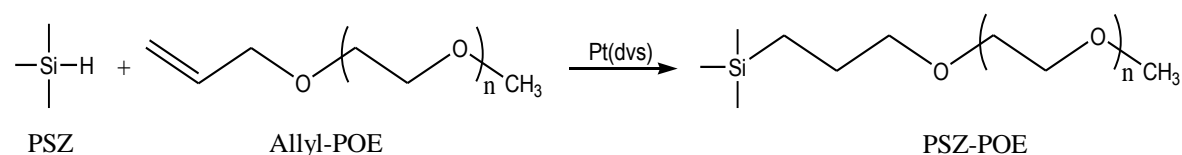


Schéma II. 2. Synthèse des PSZ-POEs par réaction d'hydrosilylation

### II.4.1. Greffage de l'allyl-POE350

#### II.4.1.1. Etude préliminaire

L'évolution de la réaction d'hydrosilylation a été suivie par RMN-<sup>1</sup>H. Le greffage de la chaîne POE sur le PSZ se traduit par la formation d'un groupement  $\equiv\text{Si-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O-}$  (figure II.18) :

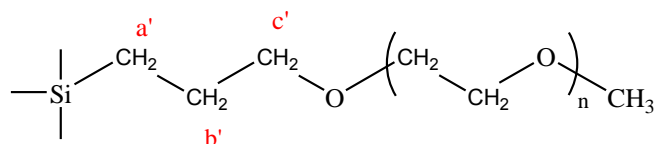


Figure II. 18. Chaîne POE greffée sur PSZ

La structure du groupement greffé est très proche de celle du groupement  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$  du PSZ. Les protons  $\text{H}_{\text{a}}$  et  $\text{H}_{\text{b}}$  du PSZ-POE sortent donc à des déplacements chimiques très proches des protons  $\text{H}_5$  ( $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , 0.62 ppm) et  $\text{H}_4$  ( $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , 1.5 ppm) du PSZ. De même, le déplacement chimique du proton  $\text{H}_{\text{c}}$  du PSZ-POE est proche de celui des protons  $-\text{O}-\text{CH}_3$  et  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  du POE (vers 3.5 ppm) (figure II.19). Les mêmes difficultés d'identification du greffon POE sont rencontrées lors de l'analyse du spectre RMN- $^{13}\text{C}$  (figure II.20).

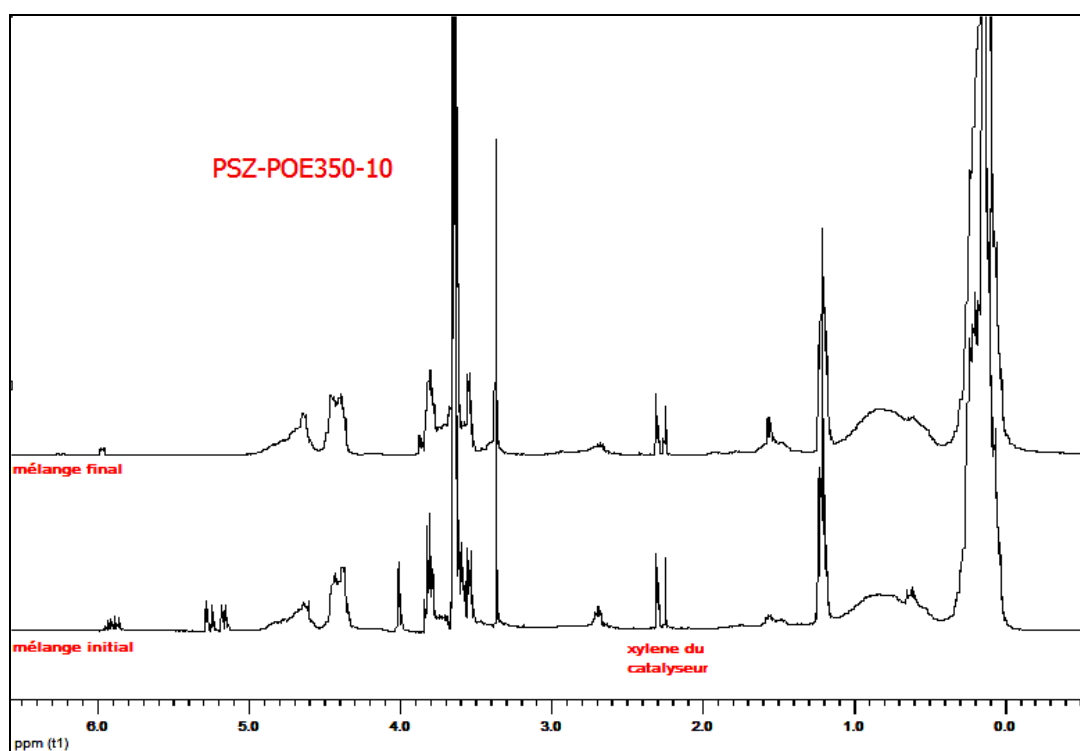


Figure II. 19. Comparaison des spectres RMN- $^1\text{H}$  de mélange initial et final (Cas de  $\text{Pt}/\text{Allyle} = 3 \times 10^{-3}$  molaire,  $80^\circ\text{C}$ , atmosphère d'Argon, sans solvant)

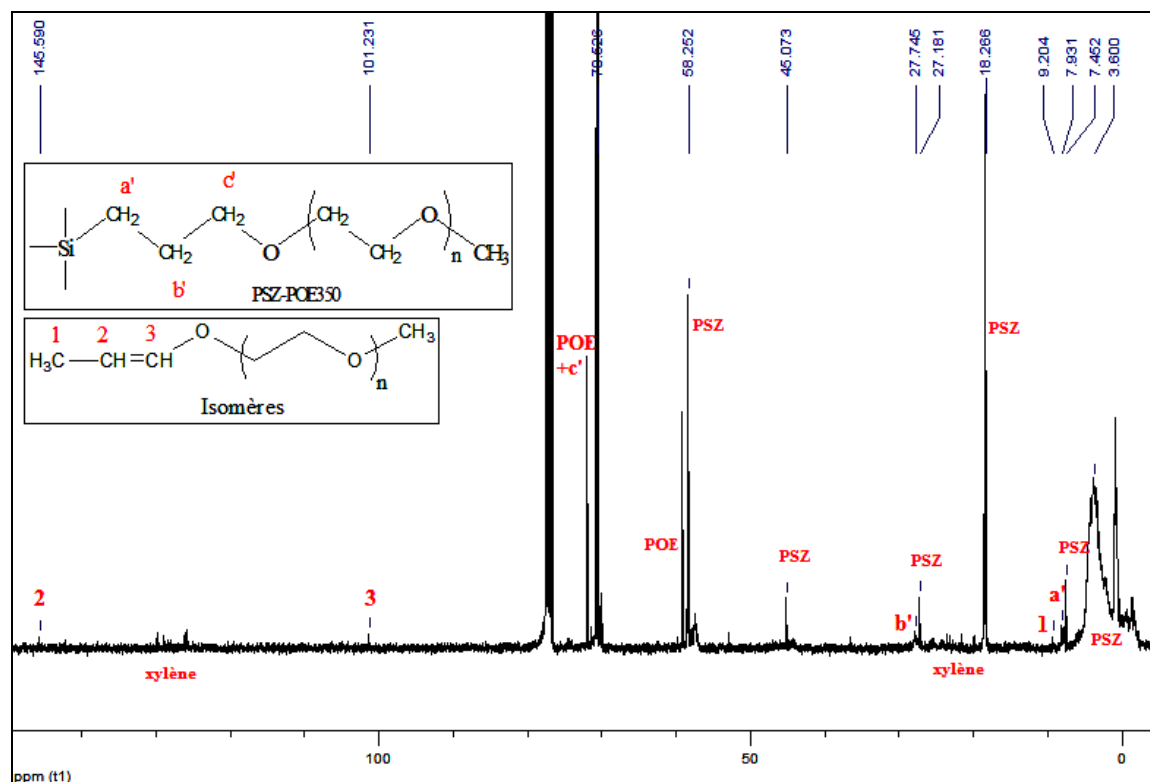


Figure II. 20. Spectre RMN-<sup>13</sup>C du PSZ-POE350 dans CDCl<sub>3</sub>  
 (Cas de Si-H/Allyle=26.5 ; Pt/Allyle = 3x10<sup>-3</sup> ; 80°C ; atmosphère d'Argon ; sans solvant)

En raison de ces difficultés, le suivi cinétique de la réaction d'hydrosilylation (figure II.21) a été effectué en suivant la diminution de l'intensité des protons du groupement allyle (-CH= à 5.87 ppm, -CH<sub>2</sub>= à 5.22 ppm et -CH<sub>2</sub>- à 3.99 ppm).

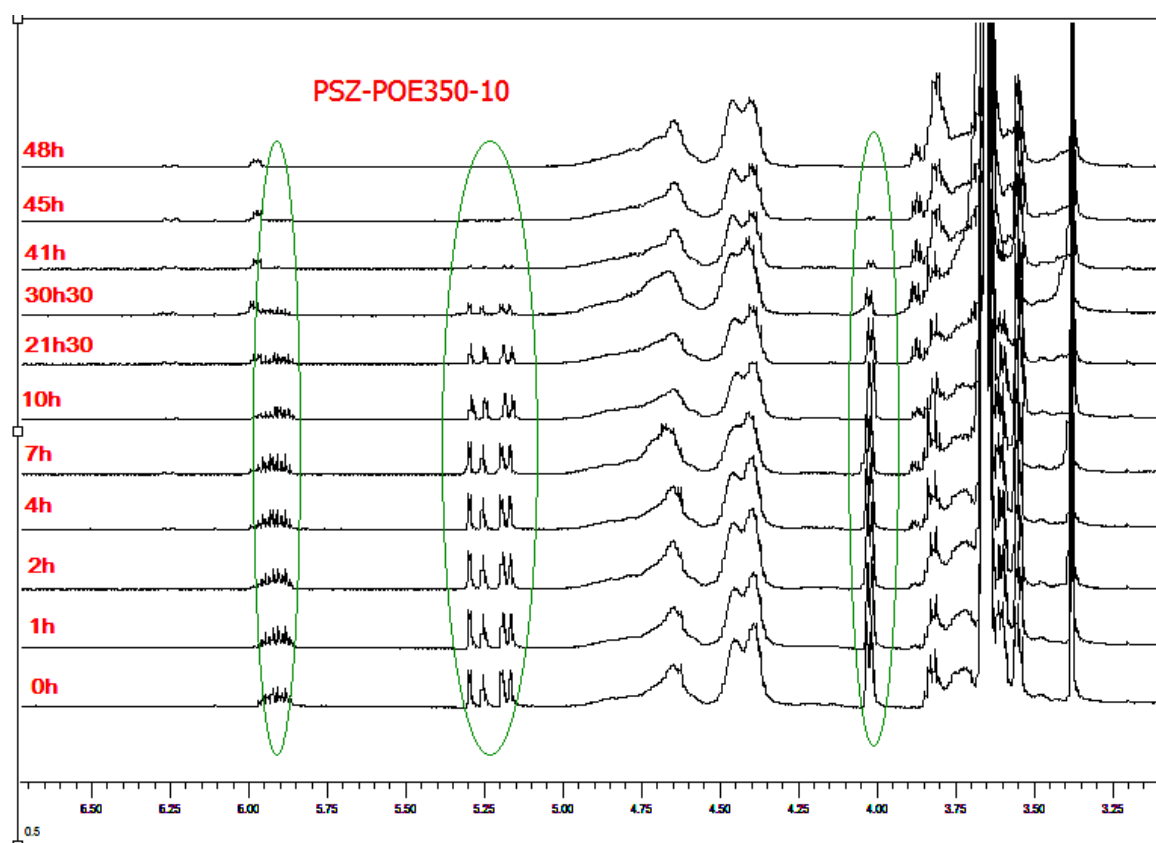


Figure II. 21. Suivi cinétique par RMN-<sup>1</sup>H de greffage du POE350 sur la chaîne PSZ  
(Cas de Pt/Allyle =  $3 \times 10^{-3}$  molaire, 80°C, atmosphère d'argon, sans solvant)

On constate également sur la figure II.21 l'apparition de nouveaux pics à 5.9ppm et 6.2ppm dont les intensités augmentent au cours du temps de réaction. Ces deux pics sont attribués respectivement aux protons du groupement =CH-O- des isomères cis et trans de l'éther de propényle CH<sub>3</sub>-CH=CH-O- (figure II.22), issu de l'isomérisation de l'allyl-POE [16], [19]. Dans tous les cas, l'isomères cis se forme en proportion supérieure à l'isomère trans.

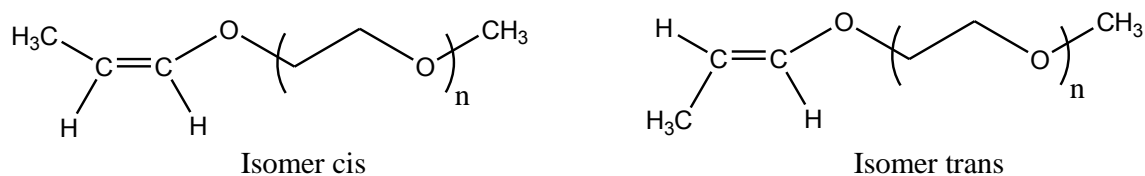


Figure II. 22. Structure chimique des isomères cis et trans de l'allyl-POE



La conversion totale de l'allyl-POE (%C<sub>AP, total</sub>), la conversion de l'allyl-POE associée à la réaction d'isomérisation (%C<sub>AP, iso</sub>) et la conversion de l'allyl-POE associée à la réaction d'hydrosilylation (%C<sub>AP, hydro</sub>) ont été calculées selon les formules suivantes :

$$\%C_{AP, total} = \frac{I_{CH_2^{\bar{}}(o)} - I_{CH_2^{\bar{}}(t)}}{I_{CH_2^{\bar{}}(o)}} \times 100$$

$$\%C_{AP, iso} = \frac{2 \times (I_{CH, cis} + I_{CH, trans})(t)}{I_{CH_2^{\bar{}}(o)}} \times 100$$

$$\%C_{AP, hydro} = \%C_{AP, total} - \%C_{AP, iso}$$

Avec :  $I_{CH_2^{\bar{}}(o)}$ ,  $I_{CH_2^{\bar{}}(t)}$  : Intégrale du groupement CH<sub>2</sub>= sur le spectre RMN-<sup>1</sup>H initial et au temps t, respectivement

$I_{CH, cis}$ ,  $I_{CH, trans}(t)$  : Intégrale des groupements CH= cis et trans au temps t

#### II.4.1.2. Influence des paramètres expérimentaux de synthèse

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux de synthèse a été effectuée avec un rapport molaire [Si-H]/[Allyle]=10.

Les conditions optimales de greffage de la chaîne POE sur le PSZ ont été étudiées en faisant varier les paramètres expérimentaux suivants :

- La température du milieu réactionnel : 70°C, 80°C ou 85°C
- La quantité de catalyseur : rapports molaires Pt/allyl-POE350 de  $1 \times 10^{-3}$  ou  $3 \times 10^{-3}$
- L'atmosphère réactive : argon ou air sec<sup>[3]</sup>
- Le milieu réactionnel : avec ou sans solvant<sup>[15], [17]</sup>

Les résultats issus de l'analyse des spectres RMN-<sup>1</sup>H sont résumés dans le tableau II.9.

Tableau II. 9. Conditions opératoires et résultats de synthèse des PSZ-POEs  
( $C_{AP,hydro}$  et  $C_{AP,iso}$  : % conversion de l'allyl-POE pour l'hydrosilylation et pour l'isomérisation)

Conditions opératoires de greffage				Symbole des réactions	Conversion d'Allyle C (%)		Temps de fin de la réaction (h)
Température (°C)	Pt/Allyle (molaire)	Atmosphère	Solvant		$C_{AP,hydro}$	$C_{AP,iso}$	
80	$1 \times 10^{-3}$	Argon	Non	<b>R1</b>	58.7	19.9	>78
80	$3 \times 10^{-3}$	Argon	Non	<b>R2</b>	71.8	28.2	48
85	$1 \times 10^{-3}$	Argon	Non	<b>R3</b>	58.8	29.2	>78
70	$3 \times 10^{-3}$	Argon	Non	<b>R4</b>	70.7	17.6	>78
80	$3 \times 10^{-3}$	Argon	Toluène	<b>R5</b>	56.7	29.3	>98.5
80	$1 \times 10^{-3}$	Air sec	Non	<b>R6</b>	67.7	26.4	>120
80	$3 \times 10^{-3}$	Air sec	Non	<b>R7</b>	65.7	34.3	71

Les résultats de R1 et R2 dans le tableau II.9 montrent que la conversion du groupement allyle augmente avec la proportion de catalyseur. Le temps de réaction nécessaire afin d'obtenir une conversion totale du groupement allyle est de 48h dans le cas du ratio [Pt]/[Allyle] de  $3 \times 10^{-3}$ . Lorsque  $[Pt]/[Allyle] = 1 \times 10^{-3}$ , l'allyl-POE350 n'est pas totalement converti après 78h. L'augmentation de la température de réaction (comparez R1 et R3 ; R2 et R4) semble favoriser la réaction d'isomérisation au détriment de la réaction d'hydrosilylation. De même, il apparaît préférable d'effectuer la réaction en masse, plutôt qu'en milieu dilué (comparez R2 et R5) : de façon prévisible, la réaction d'isomérisation, intramoléculaire, est peu affectée par la dilution, alors que la dilution a un effet négatif sur la réaction d'hydrosilylation, intermoléculaire. Enfin, il semble préférable d'effectuer la réaction dans une atmosphère inerte (argon) plutôt qu'en présence d'oxygène (air sec). Ce dernier environnement semble en effet favoriser l'isomérisation au détriment de la réaction d'hydrosilylation (comparez R2 et R7).

En conclusion, les conditions optimales pour le greffage du POE350 sur la chaîne de PSZ avec  $Si-H/Allyle = 10$  sont les suivantes :

- température de 80°C
- rapport molaire Pt/Allyle de  $3 \times 10^{-3}$
- réaction en masse
- sous atmosphère d'argon

La synthèse des PSZ-POEs à des ratios molaires Si-H/Allyle de 7, 16.5 et 26.5 a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales. Le suivi cinétique des réactions d'hydrosilylation et d'isomérisation est représenté Figure II.23. Les résultats obtenus à conversion totale de l'allyl-POE sont regroupés dans le Tableau II.10.

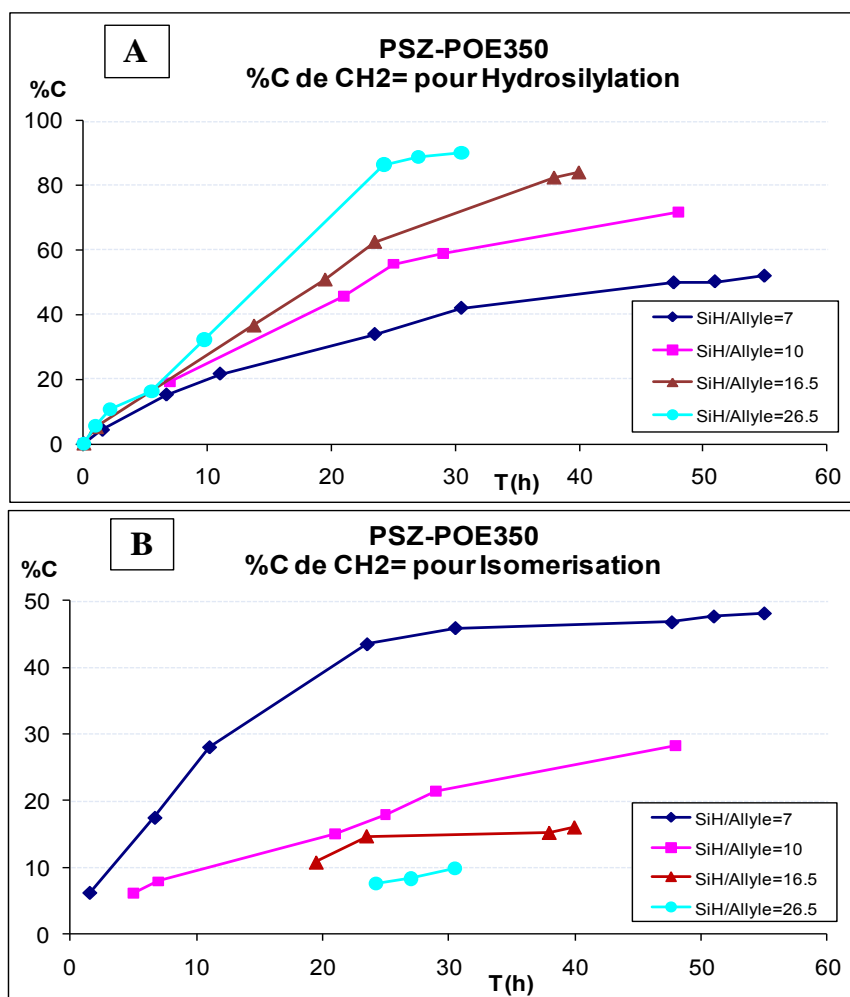


Figure II. 23. Conversion de l'allyl-POE350 à différents ratios [Si-H/Allyle]  
(A) : pour l'hydrosilylation ; (B) : pour l'isomérisation

Tableau II. 10. Greffage du POE350 à différents ratio Si-H/Allyle

( $C_{AP,hydro}$  et  $C_{AP,iso}$  : % conversion de l'allyl-POE pour l'hydrosilylation et pour l'isomérisation)

Si-H/Allyle (molaire)	Temps de fin de réaction (h)	Conversion d'Allyle C (%)		
		$C_{total}$	$C_{AP,hydro}$	$C_{AP,iso}$
7	54.5	100	52.5	47.5
10	48	100	71.8	28.2
16.5	40	100	83.6	16.4
26.5	30	100	91.8	8.2

Les résultats de la figure II.23 et du tableau II.10 montrent, de façon prévisible, que l'augmentation du ratio Si-H/Allyle favorise la réaction d'hydrosilylation au détriment de la réaction d'isomérisation.

Les produits obtenus dans les conditions optimales de synthèse sont des liquides transparents, visqueux et jaunes pâles et seront symbolisés par la suite PSZ-POE350-X avec X =ratio molaire Si-H/Allyle.

#### **II.4.2. Greffage de chaînes POE de différentes tailles**

Dans le but d'évaluer ultérieurement l'influence de la masse molaire des greffons POE sur la capacité à repousser les bactéries, des chaînes POEs de masse molaire 750 g/mol et 2000 g/mol ont été également sélectionnées comme greffons du PSZ.

Le greffage du POE750 et du POE2000 a été réalisé dans les conditions optimales du greffage du POE350, définies précédemment. Afin d'éviter un caractère hydrophile trop marqué du PSZ-POE, le greffage des POE750 et POE2000 a été effectué à des rapports Si-H/Allyle de 10, 16.5 et 26.5. Contrairement au POE350, la conversion de l'allyl-POE750 et de l'allyl-POE2000 n'est pas totale après 55 h de réaction, quel que soit le rapport Si-H/Allyle (figure II.24 et figure II.25).

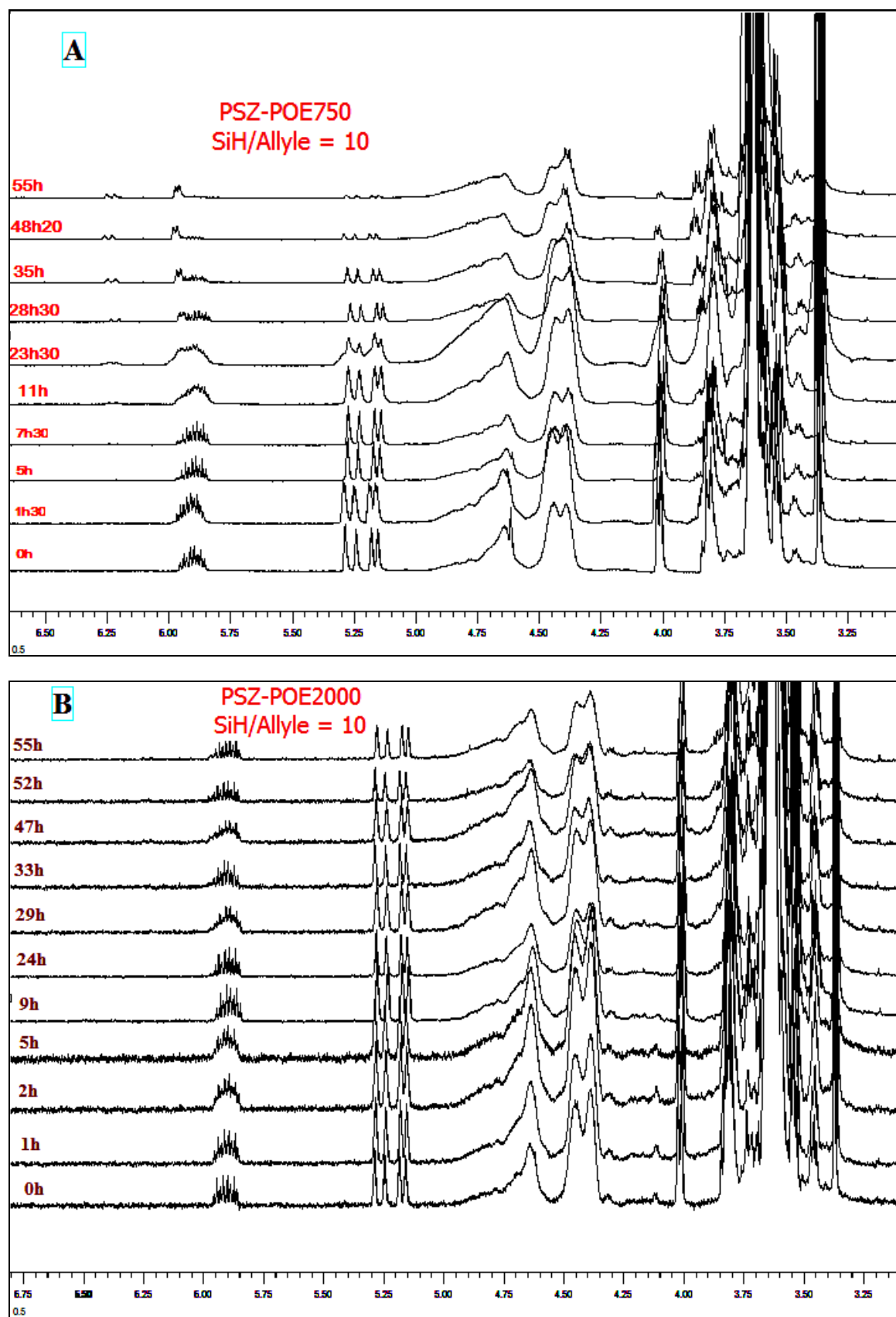


Figure II. 24. Suivi cinétique par RMN-<sup>1</sup>H du greffage du POE750 (A) et du POE2000 (B) à Si-H/Allyle = 10

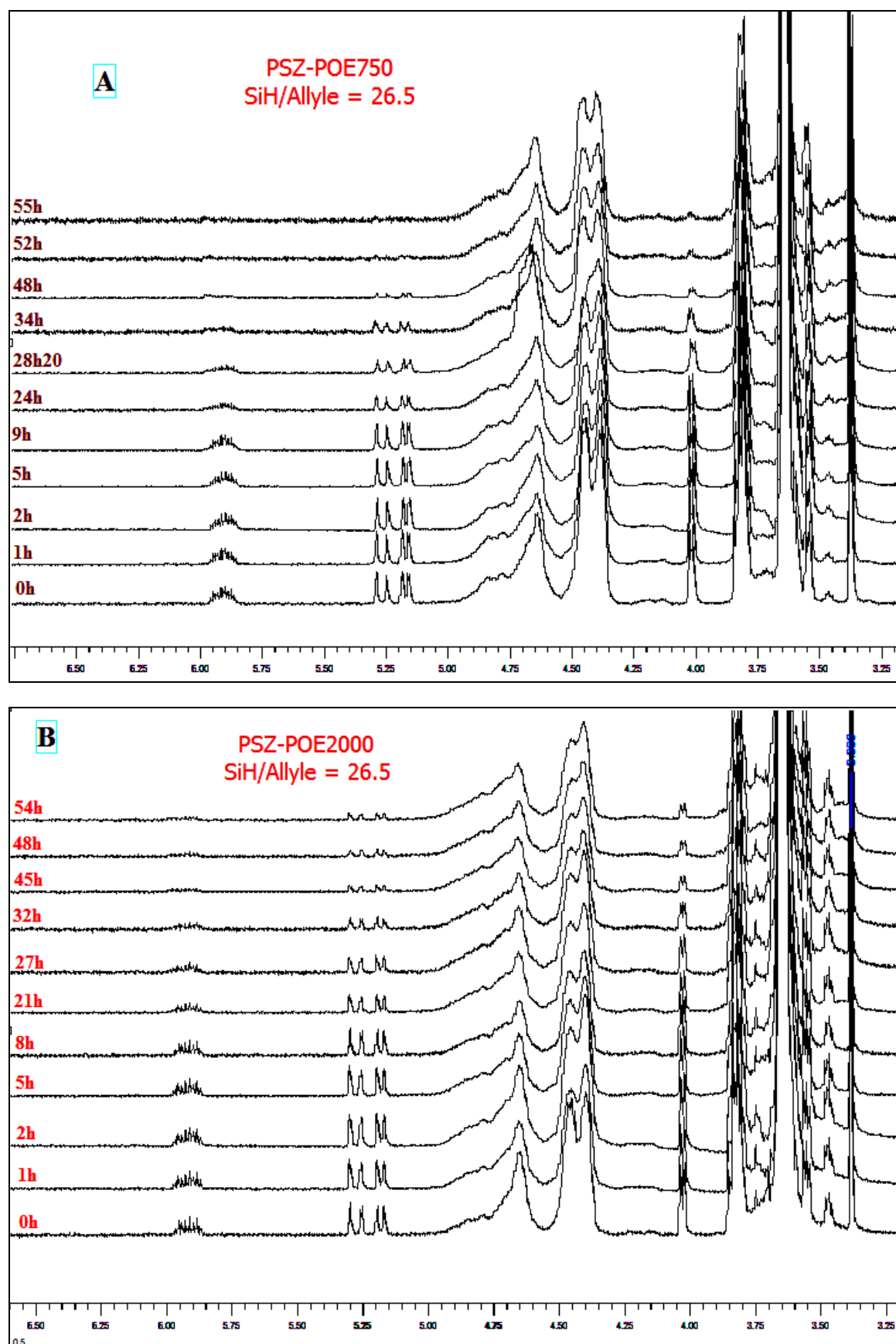


Figure II. 25. Suivi cinétique par RMN-<sup>1</sup>H du greffage du POE750 (A) et du POE2000 (B) à Si-H/Allyle = 26.5

L'analyse quantitative des spectres RMN-<sup>1</sup>H conduit aux résultats du tableau II.11.

Tableau II. 11. Greffage du POE750 et du POE2000 à différents ratios Si-H/Allyle  
(C<sub>AP,hydro</sub> et C<sub>AP,iso</sub> : % conversion de l'allyl-POE pour l'hydrosilylation et pour l'isomérisation)

allyl- POE	Si-H/Allyle (molaire)	Temps de fin de réaction (h)	Conversion d'Allyle C (%)			% Allyle non réagi
			C <sub>total</sub>	C <sub>AP,hydro</sub>	C <sub>AP,iso</sub>	
750	10	55	96.7	62.8	33.9	3.3
	16.5	55	91.6	68.0	23.6	8.4
	26.5	55	97.4	88.9	8.5	2.6
2000	10	55	80.1	59.9	20.2	19.9
	16.5	55	72.7	62.0	10.7	27.3
	26.5	55	86.6	78.1	8.5	13.4

Le degré d'isomérisation diminue fortement lorsque la masse molaire du POE et le rapport Si-H/Allyle augmente. En particulier, lorsque Si-H/Allyle = 26.5, l'isomère trans n'a pu être identifié pour les deux types d'allyl-POE (figure II.25).

Les produits à greffons POE750 et POE2000 sont des solides jaunes pâles. Ils seront symbolisés par la suite PSZ-POEY-X avec Y, la masse molaire de la chaîne POE (en g/mol) et X, le ratio molaire Si-H/Allyle.

### II.4.3. Réactivité du polysilazane pendant le greffage

La consommation totale en groupements Si-H peut être déterminée par l'intégration directe du signal associé à ce type de proton. La consommation totale en Si-H peut également être déterminée par spectrométrie IRTF en mesurant l'aire de la bande Si-H à 2125cm<sup>-1</sup> et en utilisant l'aire de la bande Si-CH<sub>3</sub> à 1253cm<sup>-1</sup> comme référence interne (voir annexe 2, partie 3). On constate sur la figure II.26 que la conversion réelle en Si-H ainsi déterminée est largement supérieure à la conversion associée à la réaction d'hydrosilylation (déterminée à partir de la conversion en allyl-POE pour l'hydrosilylation).

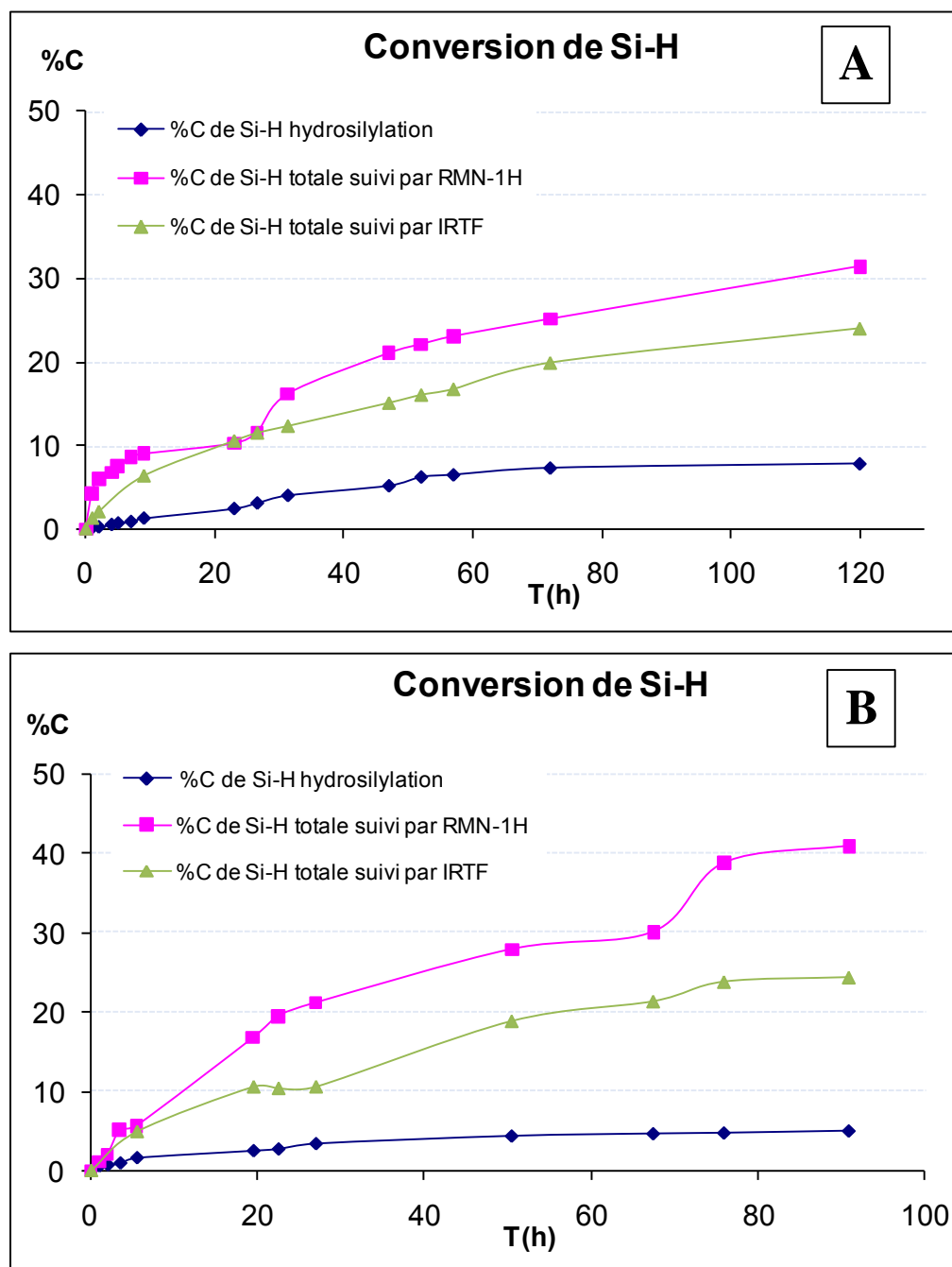


Figure II. 26. Evolution de la conversion de Si-H totale et associée à la réaction d'hydrosilylation

(A) : T= 80°C, Pt/Allyle =  $1 \times 10^{-3}$ , atmosphère d'air sec et sans solvant

(B) : T= 85°C, Pt/Allyle =  $1 \times 10^{-3}$ , atmosphère d'argon et sans solvant

Des essais complémentaires indiquent qu'une température élevée et la présence du catalyseur Pt(dvs) favorisent la conversion des Si-H du PSZ (figure II.27).



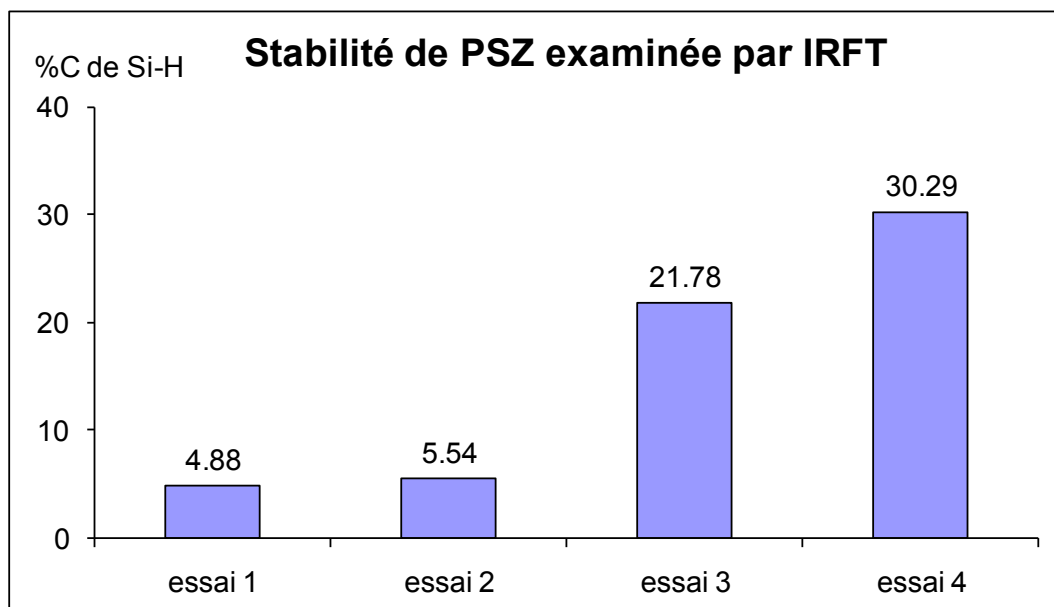


Figure II. 27. % conversion des Si-H du PSZ dans les conditions suivantes

Essai 1- PSZ après 5 jours à 80°C ;

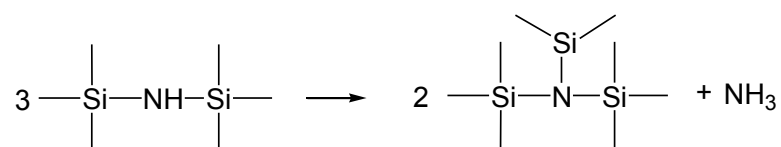
Essai 2- PSZ + Pt(dvs) (Pt/Allyl=3x10<sup>-3</sup>) après quelques heures à T ambiante ;

Essai 3- PSZ + Pt(dvs) (Pt/Allyl=3x10<sup>-3</sup>) après 11 jours à T ambiante ;

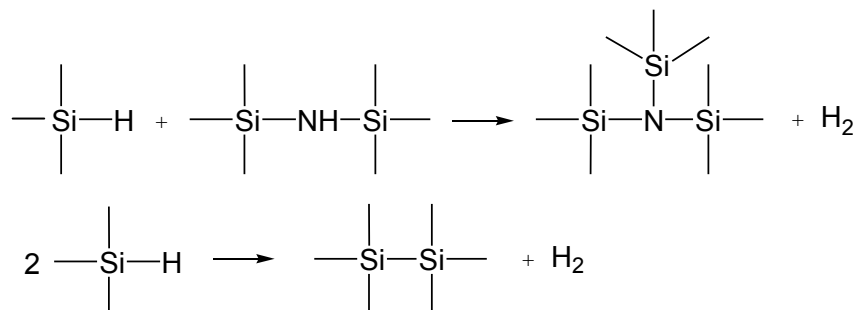
Essai 4- PSZ + Pt(dvs) (Pt/Allyl=3x10<sup>-3</sup>) après 4 jours à 80°C.

Les réactions probables subies par le polysilazane sont :

- Transamination :



- Déshydrogénation (déhydrocouplage) :



Ces réactions s'accompagnent d'une augmentation des points de ramification et de la masse molaire du PSZ. Elles peuvent expliquer la viscosité élevée des produits formés à haute température ou avec une proportion importante de catalyseur.

La réactivité du PSZ en présence de catalyseur Pt(dvs) nous a conduit à vérifier la stabilité des produits greffés PSZ-POEs pendant le stockage à température ambiante.

Cela est réalisé par le suivi de la variation de l'intensité des vibrations Si-H et N-H par spectrométrie IRTF (figure II.28). La perte de ces groupements est limitée. Il est donc possible d'utiliser ces produits plusieurs jours après leur mise en œuvre.

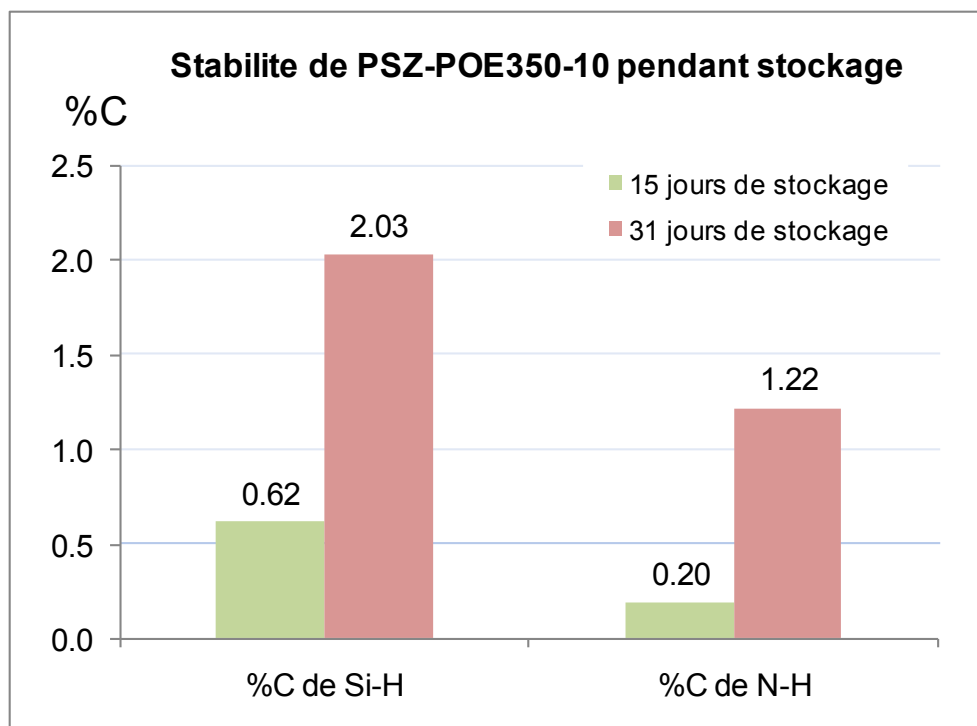


Figure II. 28. Examen de la stabilité du PSZ-POE350-10 lors d'un stockage à température ambiante

Le nombre de moles de POE greffées en partant de 10 moles de Si-H initial est indiqué dans le tableau II.12. On constate que la densité des chaînes POE sur le PSZ augmente avec une diminution du ratio Si-H/Allyle et de la masse molaire de la chaîne POE.

Tableau II. 12. Densité des chaînes POE greffés sur le PSZ

Produits	SiH/Allyle molaire	mol SiH initial	mol Allyle initial		mol POE (non greffé et isomères)		mol POE greffé		mol SiH (*)
PSZ-POE350-7	7	10	10/7	→	0.68	+	<b>0.75</b>	+	9.25
PSZ-POE350-10	10	10	10/10	→	0.28	+	<b>0.72</b>	+	9.28
PSZ-POE350-16.5	16.5	10	10/16.5	→	0.10	+	<b>0.51</b>	+	9.49
PSZ-POE350-26.5	26.5	10	10/26.5	→	0.03	+	<b>0.35</b>	+	9.65
PSZ-POE750-10	10	10	10/10	→	0.37	+	<b>0.63</b>	+	9.37
PSZ-POE750-16.5	16.5	10	10/16.5	→	0.19	+	<b>0.41</b>	+	9.59
PSZ-POE750-26.5	26.5	10	10/26.5	→	0.04	+	<b>0.34</b>	+	9.66
PSZ-POE2000-10	10	10	10/10	→	0.40	+	<b>0.60</b>	+	9.40
PSZ-POE2000-16.5	16.5	10	10/16.5	→	0.23	+	<b>0.38</b>	+	9.62
PSZ-POE2000-26.5	26.5	10	10/26.5	→	0.08	+	<b>0.29</b>	+	9.71

(\*): Si-H libre et Si-H ayant réagi par réaction(s) *autre que l'hydrosilylation*

## II.5. Propriétés rhéologiques

Lors de cette étude, nous avons voulu déterminer les variations de propriétés rhéologiques de quatre produits liquides PSZ-POE350s en fonction de la densité des molécules POE greffés sur les chaînes de PSZ.

L'évolution de la viscosité et de la contrainte des PSZ-POE350s en fonction du taux de cisaillement est présentée sur la figure II.29.

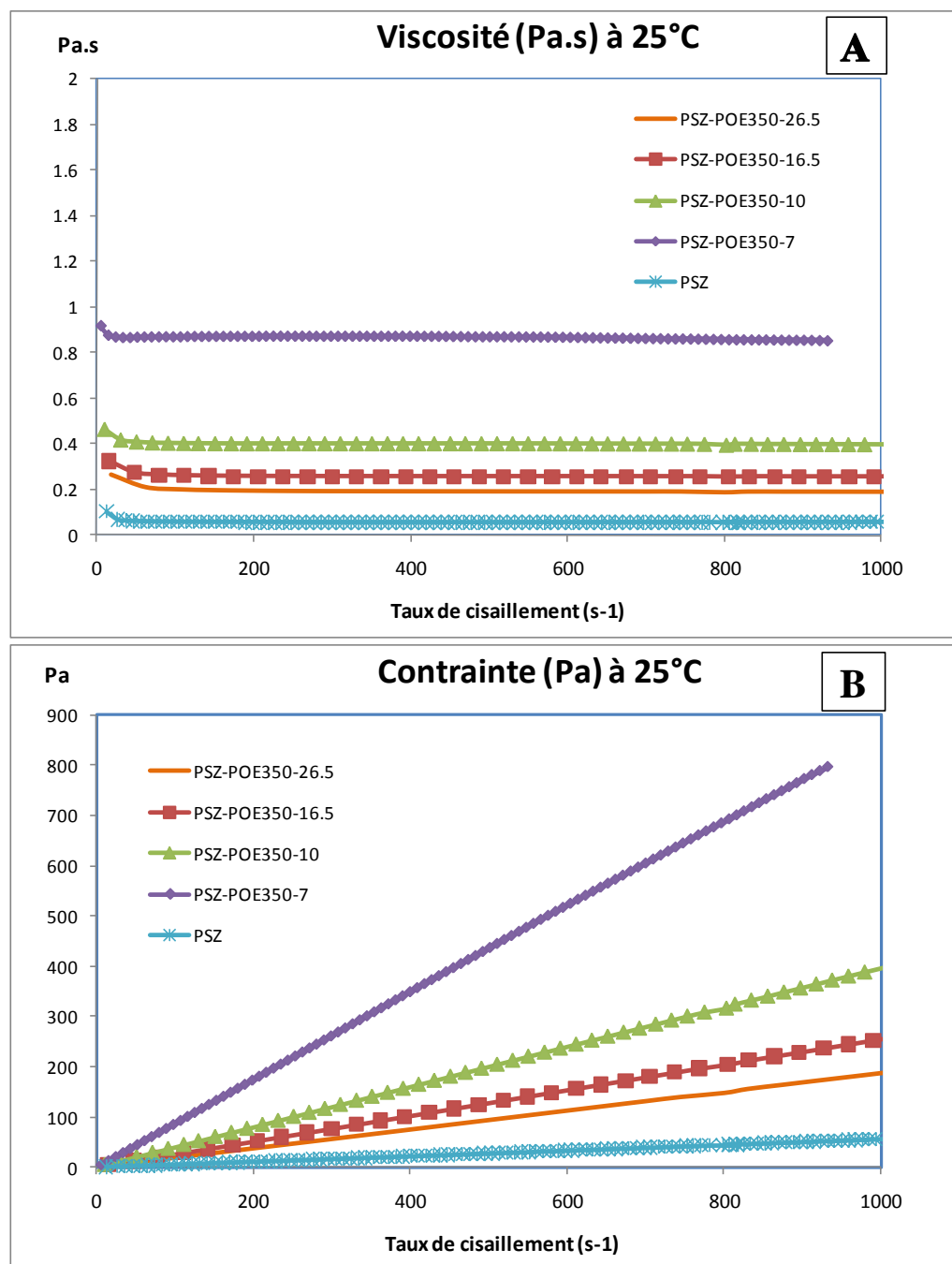


Figure II. 29. Comportement rhéologique des produits à greffons POE350 et du PSZ (A) Viscosité et (B) Contrainte, en fonction du taux de cisaillement

Les résultats de la figure II.29 montrent que le PSZ et les PSZ-POEs ont un comportement de fluide newtonien. On constate que la viscosité des PSZ à greffons POE350 augmente lorsque le ratio Si-H/Allyle utilisé lors de la synthèse diminue et donc lorsque la densité des greffons POE augmente. Le MPEG350, l'allyl-POE350 et ses isomères ainsi que le PSZ ont des valeurs de viscosité très proches (voir annexe 1.4). Ainsi, les différences de viscosité observées sont sans doute dues à la densité différente en greffons POE sur la chaîne PSZ et, donc, à la masse molaire différente des PSZ-POEs.

La contribution des réactions de transamination et de déshydrogénation augmente lorsque le ratio Si-H/Allyle diminue en raison de temps de réaction plus longs. Ces réactions peuvent donc également expliquer les différences de viscosité observées entre les PSZ-POEs.

## Références bibliographiques

---

- [1]. Yive, N. S. Choong Kwet, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux. "Silicon Carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of Oligosilazane model compounds." *Chemistry of Materials*, 1992, 4, 141-146.
- [2]. Laurence Bes, Alain Rousseau, Bernard Boutevin, Regis Mercier, Bernard Sillion. "Syntheses and Characterizations of Bis(trialkoxysilyl)oligoimides, 1. Synthesis of Model Compounds and Study of the Thermal Self-Crosslinking." *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 933-942.
- [3]. Lewis, Larry N. "On the Mechanism of Metal Colloid Catalyzed Hydrosilylation: Proposed Explanations for Electronic Effects and Oxygen Cocatalysis." *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5998-6004 .
- [4]. Bauer, Frank, Ulrich Decker, Horst Ernst Andreas Dierdorf, Roswitha Heller, Hubert Liebe, and Reiner Mehnert. "Preparation of moisture curable polysilazane coatings. Part I. Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy." *Progress in Coating*, 2005, 53, 183-190.
- [5]. Michel Dalibart, Laurent Servant. "Spectroscopie dans l'infrarouge." Référence P2845. *Technique de l'Ingénieur*.
- [6]. Yongming Li, Zhimin Zheng, Caihong Xu, Changyu Ren, Zhijie Zhang, Zemin Xie. "Synthesis of Iron-Containing Polysilazane and Its Antioxidation Effect on Silicone Oil and Rubber." *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 306-309.
- [7]. M.G.M. Van Der Vis, E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings. "The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition." *Journal De Physique IV*, 1993, 3, 75-82.
- [8]. Oliver Vollmer, Frederic Lefebvre, John S. Bradley. "Tailoring the pore-size distribution of high surface area microporous silicon imidonitrides by control of precursor composition." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 146, 87-96.

- [9]. Hao Tang, Robert E. Prud'homme. "Solid-State Characterization and Properties of Poly(N-methylcyclodisilazanes)." *Macromolecules*, 1997, 30, 1400-1407.
- [10]. Markus Horz, Achim Zern, Frank Berger, Jorg Haug, Klaus Muller, Fritz Aldinger, Markus Weinmann. "Novel polysilazanes as precursors for silicon nitride/silicon carbide composites without "free" carbon." *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 99-110.
- [11]. Damien Arquier, Gerard Calleja, Genevieve Cerveau, Robert J.P. Corriu. "A new solution route for the synthesis of silicon nanoparticles presenting different surface substituents." *C. R. Chimie*, 2007, 10: 795-802.
- [12]. Atsushi Shimojima, Yoshiyuki Sugahara, Kazuyuki Kuroda. "Inorganic - Organic Layered Materials Derived via Hydrolysis and Polycondensation of Trialkoxy(alkyl)silanes." *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 1997, 70 : 2847-2853.
- [13]. Francesca Signori, Federica Chiellini, Roberto Solaro. "New self-assembling biocompatible–biodegradable amphiphilic block copolymers." *Polymer*, 2005, 46, 9642–9652.
- [14]. Ralf Knischka, Frank Dietsche, Ralf Hanselmann, Holger Frey, Rolf Mulhaupt. "Silsesquioxane-Based Amphiphiles." *Langmuir*, 1999, 15, 4752-4756.
- [15]. K.Y. Mya, X. Li, L. Chen, X. Ni, J. Li, C. He. "Core-Corona Structure of Cubic Silsesquioxane-Poly(Ethylene Oxide) in Aqueous solutions." *J. Phys. Chem. B* , 2005, 109, 9455-9462.
- [16]. Lestel, L., H. Cheradame, and S. Boileau. "Crosslinking of polyether networks by hydrosilylation and related side reactions." *Polymer* , 1990, 31, 1154-1158.
- [17]. P. Kurian, S. Zschoche, J. P. Kennedy. "Synthesis and Characterization of Novel Amphiphilic Block Copolymers Di-, Tri-, Multi-, and Star Blocks of PEG and PIB." *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 3200-3209.
- [18]. Prithwiraj Maitra, Stephanie L. Wunder. "Oligomeric Poly(ethylene oxide)-Functionalized Silsesquioxanes: Interfacial Effects on Tg, Tm, and  $\Delta H_m$ ." *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4494-4497.

[19]. Dae-won Chung, Tae Gil Kim. "Study on the Effect of Platinum Catalyst for the Synthesis of Polydimethylsiloxane Grafted with Polyoxyethylene." *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, 13, 571-577.



# CHAPITRE III

## Revêtements PSZ-POE : formation et propriétés

## SOMMAIRE

III.1. Formation des films par voie humide .....	78
III.1.1. Suivi cinétique : cas des couches minces .....	78
III.1.2. Influence des greffons POE sur la réticulation des PSZ-POEs .....	81
III.1.3. Cas des films épais .....	83
III.2. Extraction des POEs non greffés .....	84
III.3. Caractérisation par analyse élémentaire .....	87
III.4. Caractérisation par RMN- <sup>29</sup> Si .....	89
III.5. Propriétés thermiques .....	92
III.5.1. Transitions thermiques par DSC .....	93
III.5.1.1. Etude des précurseurs liquides .....	93
III.5.1.2. Etude des revêtements réticulés .....	96
III.5.2. Dégradation thermique .....	98
III.5.2.1. Conversion polymère-céramique des PSZ.....	98
III.5.2.2. Dégradation thermique des Allyl-POEs .....	101
III.5.2.3. Dégradation thermique des PSZ-POEs .....	102
III.6. Hydrophilie et Energie de surface .....	108
III.6.1. Caractère hydrophile-hydrophobe des surfaces .....	108
III.6.2. Energie de surface des revêtements PSZ-POEs.....	111
III.7. Capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne .....	113
III.7.1. Influence du rapport Si-H/Allyle .....	113
III.7.2. Influence de la longueur des greffons POE .....	116
Références bibliographiques .....	118

### III.1. Formation des films par voie humide

L'étape de solidification du polysilazane PSZ et des PSZ-POEs synthétisés a été effectuée à température ambiante et à un taux d'humidité contrôlé de 84% (obtenu en plaçant une solution saturée de KCl dans le dessiccateur) ou dans les conditions ambiantes ( $T=22^{\circ}\text{C}$ , HR de l'ordre de 55%) [1], [2], [3], [4].

Les réactions impliquées dans le traitement par voie humide concernent les fonctions réactives du polysilazane PSZ (Schéma III.1):

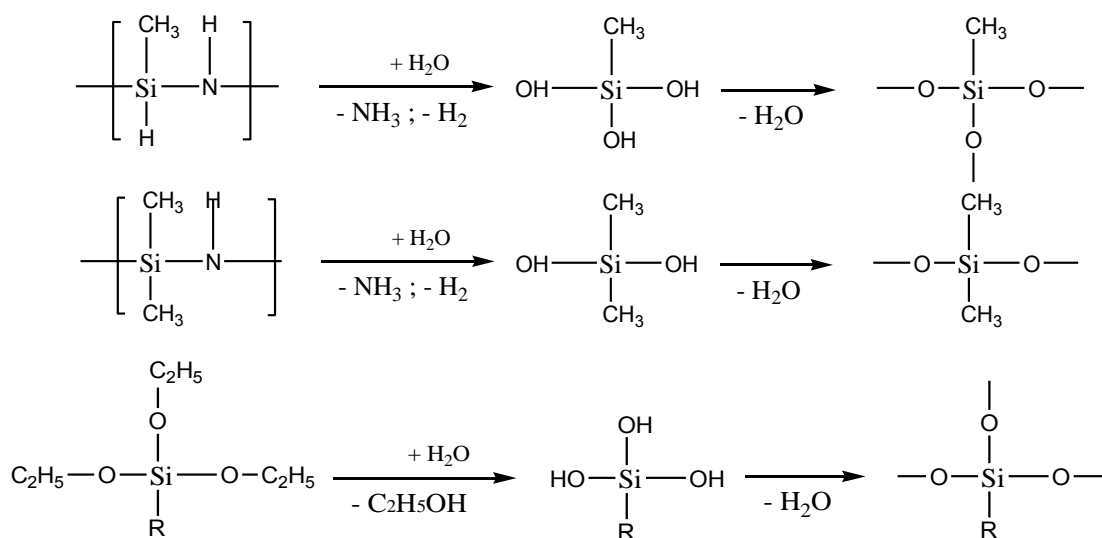


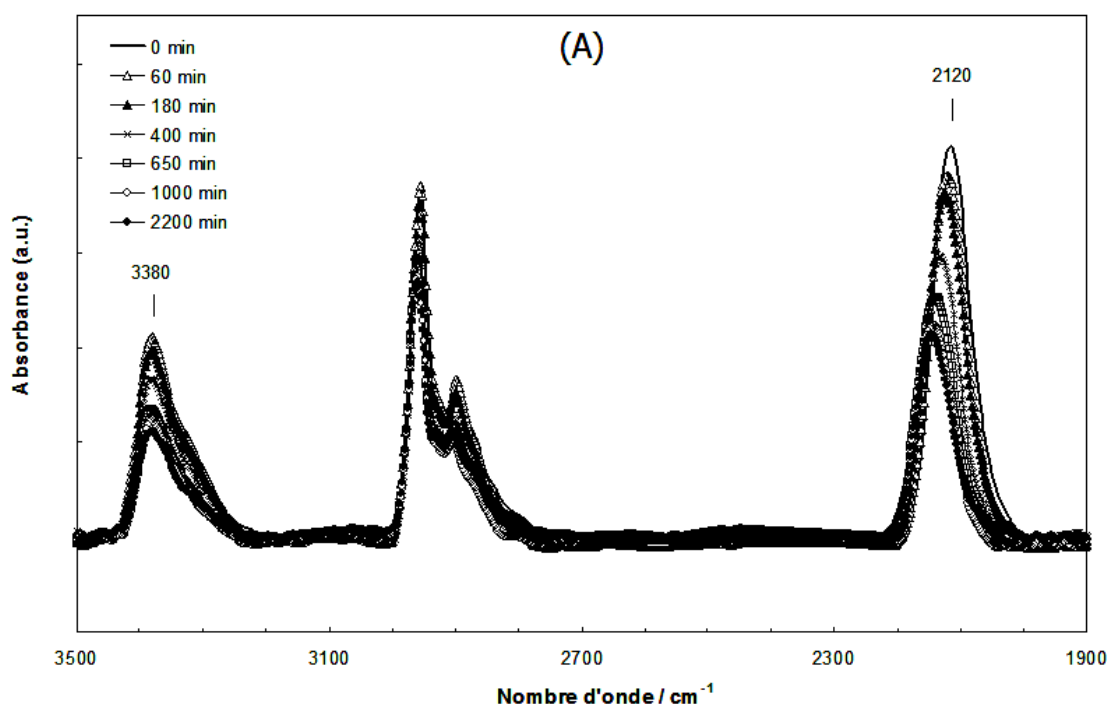
Schéma III. 1. Réticulation par voie humide du polysilazane

#### III.1.1. Suivi cinétique : cas des couches minces

Le suivi cinétique de la réaction de réticulation a été réalisé par spectrométrie infrarouge en mode réflexion-absorption sur des films minces (épaisseur de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) déposés sur lame d'aluminium (voir les détails en annexe 2). L'objectif de cette étude était double : (i) mieux appréhender les réactions mises en jeu lors du traitement par l'humidité ambiante et (ii) évaluer l'influence des greffons POE sur la cinétique de réticulation du PSZ. Pour cette étude, la réticulation a été effectuée en conditions ambiantes (HR  $\approx 55\%$  ;  $T \approx 21\div 22^{\circ}\text{C}$ ).

Les spectres IRTF des films minces de PSZ évoluent sur une durée d'environ 1 jour dans les conditions ambiantes (Figure III.1). L'intensité des bandes à  $3380\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{N-H})$ ),  $2120\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Si-H})$ ) et  $1160\text{ cm}^{-1}$  (superposition des  $\delta(\text{N-H})$  [5] et  $\rho(\text{CH}_3)$  des groupements Si-O-Et [6]) diminue avec le temps de traitement. Parallèlement, on observe une augmentation de l'absorption associée aux vibrations Si-O-Si à  $1030$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats montrent

clairement que le mécanisme de solidification du PSZ est basé sur l'hydrolyse des fonctions Si-H, Si-N et des groupements alkoxy-silyl. Les groupements silanols formés se condensent alors pour former un réseau polymère à atomes de Si de type T<sub>3</sub>, RSi(OSi)<sub>3</sub>. Ces résultats seront confirmés par la suite lors de l'analyse en spectrométrie RMN du <sup>29</sup>Si à l'état solide. La conversion en fonctions Si-H et N-H a été déterminée en utilisant la bande à 1260 cm<sup>-1</sup>, associée aux groupements non hydrolysables Si-CH<sub>3</sub>, comme bande de référence. Les résultats sont présentés dans la Figure III.2. L'évolution de la conversion des Si-H et des N-H est sensiblement identique. Par conséquent, la réactivité des fonctions Si-H et Si-N vis-à-vis des groupements hydroxyle est sensiblement identique. Par contre, l'intensité de la bande à 1160 cm<sup>-1</sup> diminue plus rapidement que les bandes Si-H et N-H. Cela suggère que les fonctions Si-O-Et s'hydrolysent plus rapidement que les fonctions Si-H et Si-N. On peut souligner qu'une fraction importante de fonctions Si-H et N-H (de l'ordre de 40%) est encore présente dans le film à l'issue du traitement par voie humide. Ces groupements réactifs seront convertis lors d'un traitement thermique à haute température (voir résultats d'ATG). L'ammoniac libéré lors de la phase de solidification du film crée rapidement un environnement alcalin qui catalyse l'hydrolyse (et l'auto-condensation) des groupements alkoxy-silyl. Ainsi, l'équilibre chimique d'un film de  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane préparé à partir d'un sol à pH naturel (~11) est atteint en quelques minutes à température ambiante [6].



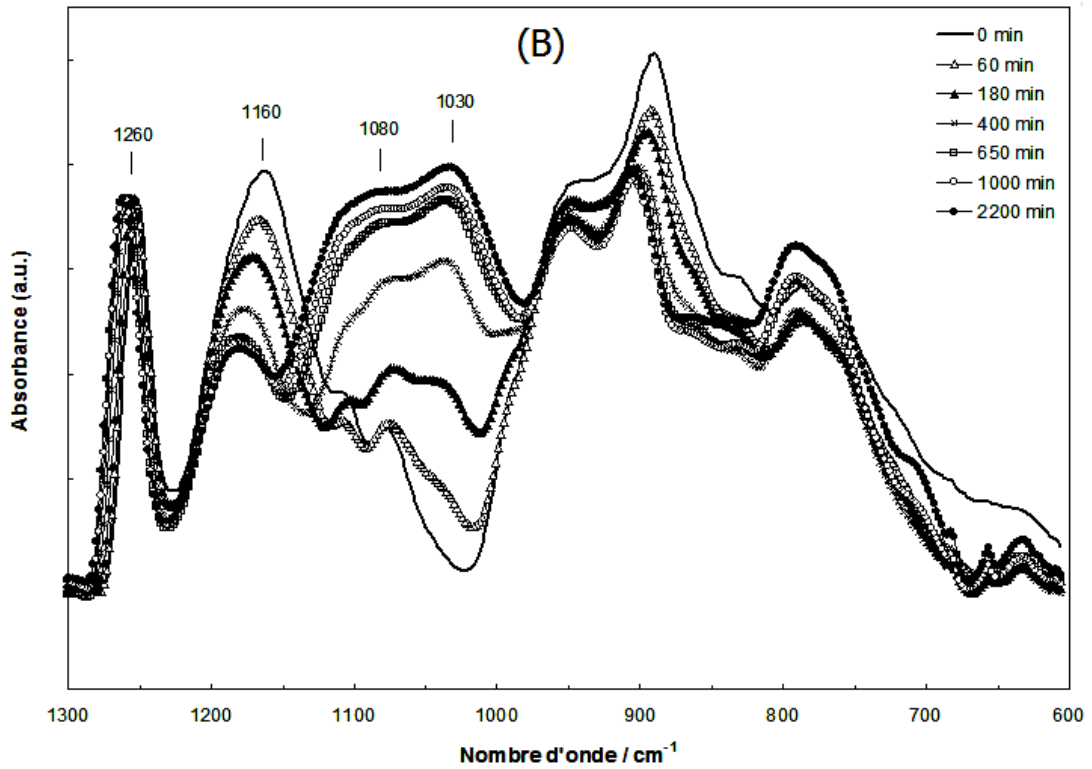


Figure III. 1. Spectres IRTF du PSZ après différentes durées de traitement dans les conditions ambiantes (HR=55%, T=21÷22°C)  
 (A) : De 1900 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  ; (B) : De 600 à 1300  $\text{cm}^{-1}$

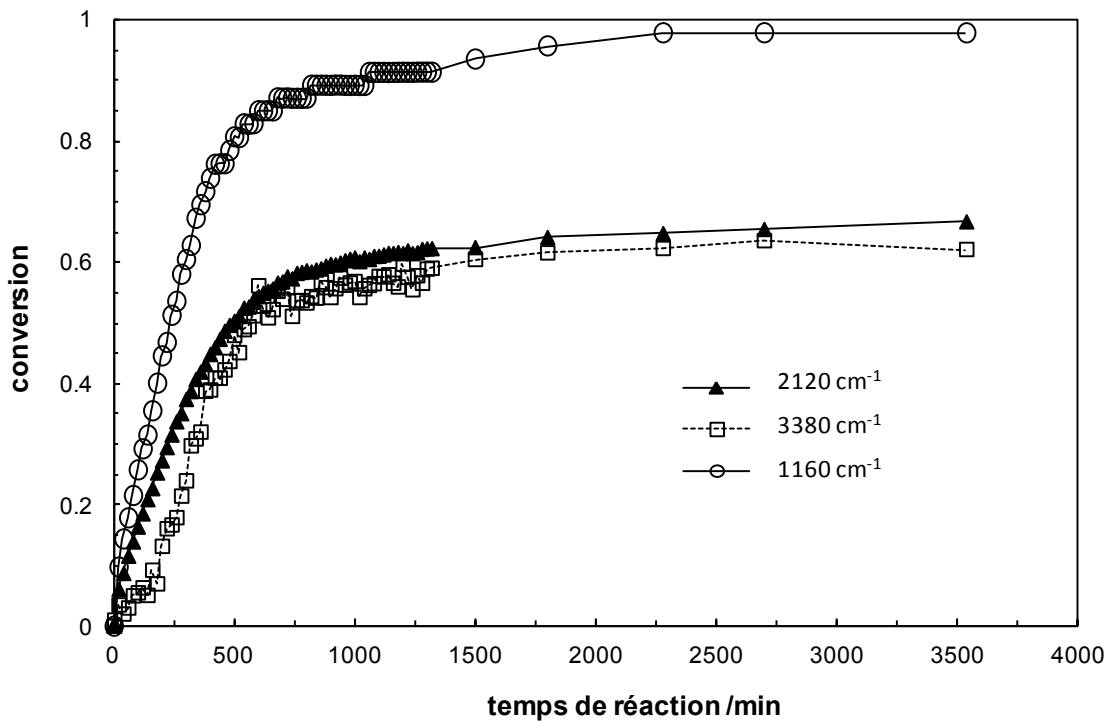


Figure III. 2. Evolution des bandes à 2120, 3380 et 1160  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps de réaction en conditions ambiantes (HR =55%, T=21÷22°C)

### III.1.2. Influence des greffons POE sur la réticulation des PSZ-POEs

L'influence du taux de greffons POE sur la réticulation du polysilazane PSZ a été étudiée dans le cas des longueurs de chaîne de POE de 350 g/mol. La Figure III.3 représente l'évolution de la conversion en groupements Si-H du PSZ et des PSZ-POEs en fonction du temps de réticulation.

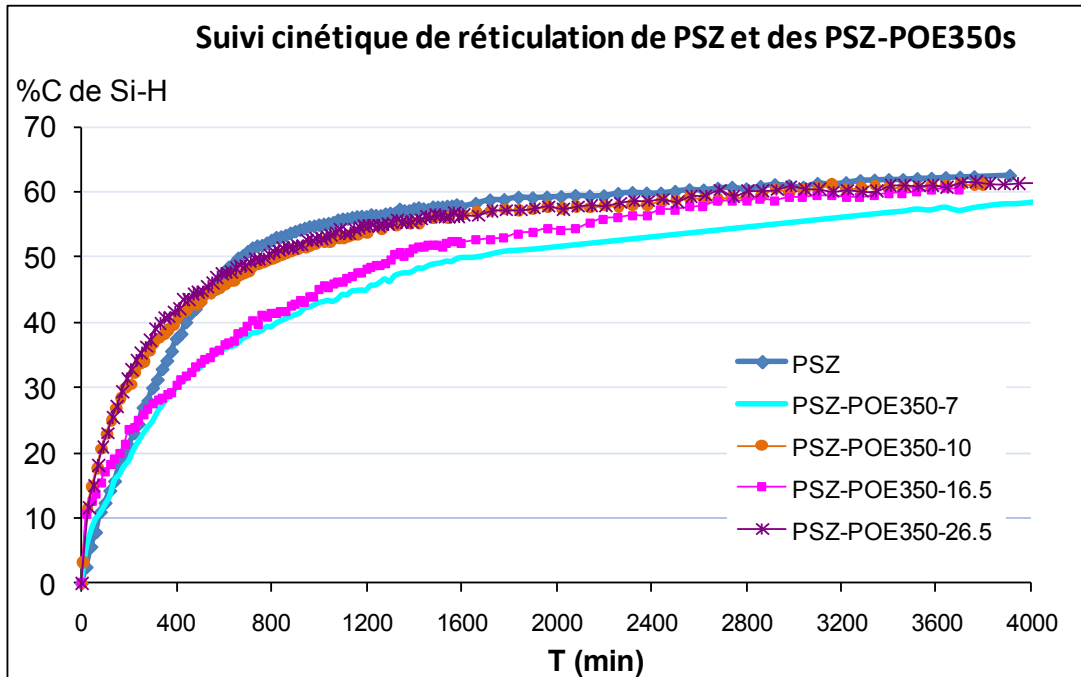


Figure III. 3. Conversion en Si-H du PSZ et des PSZ-POE350s à différents taux Si-H/Allyle

On constate que les greffons POE n'ont pas d'effet significatif sur l'hydrolyse des fonctions Si-H du polysilazane. En particulier, l'équilibre chimique est atteint dans tous les films à un taux de conversion en Si-H identique, de l'ordre de 60%. Les greffons POE sont susceptibles d'avoir deux effets antagonistes sur la cinétique d'hydrolyse du polysilazane : un effet accélérateur, en augmentant l'hydrophilie du revêtement et un effet retardateur lié à un effet stérique. Les résultats obtenus suggèrent une compensation de ces deux effets. Les résultats de la Figure III.4 confirment l'augmentation du caractère hydrophile du film avec l'augmentation de la densité en greffons POE.

Pour le PSZ, on constate une perte de masse globale au cours de la phase de solidification du film : dans ce cas, le gain de masse lié à l'absorption d'eau absorbée lors de l'hydrolyse est plus faible que les pertes de masse liées au départ d'ammoniac, de dihydrogène et d'éthanol. Par contre, dans les films PSZ-POEs, le bilan massique s'inverse progressivement avec l'augmentation de la densité en greffons POE. Cela traduit l'augmentation de la quantité d'eau absorbée dans le revêtement dans les conditions

ambiantes et donc, l'augmentation du caractère hydrophile du film lorsque la densité en greffons POE augmente.

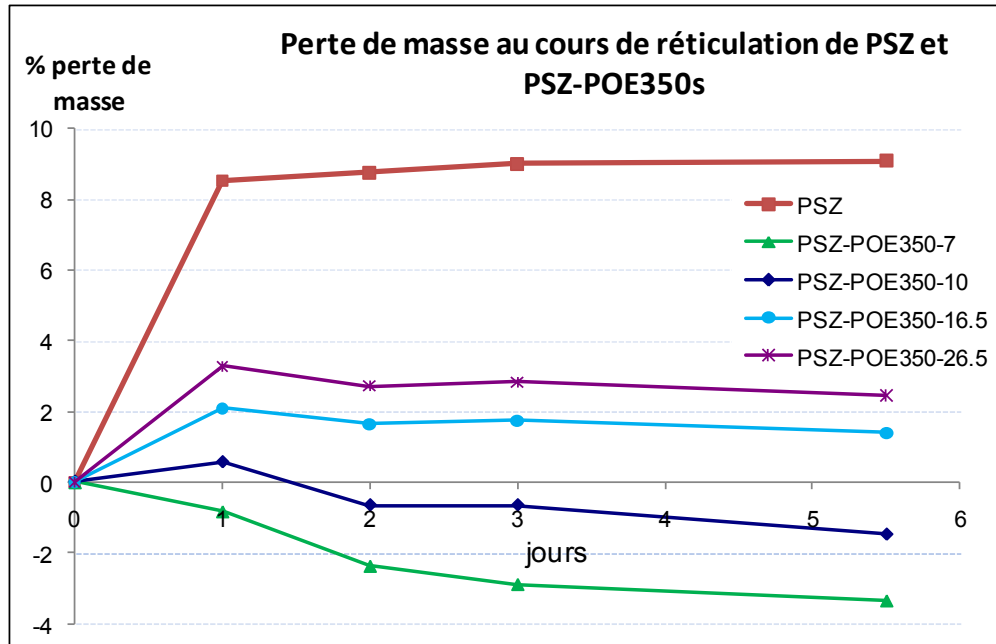


Figure III. 4. Suivi de la perte de masse des PSZ-POE350s au cours de la réticulation

L'influence de la longueur des greffons POE sur la réticulation des PSZ-POEs a été étudiée en comparant la cinétique de réticulation d'un PSZ à greffons POE350 à celle d'un PSZ à greffons POE750 à un rapport molaire Si-H/Allyle fixe (=10) (Figure III.5).

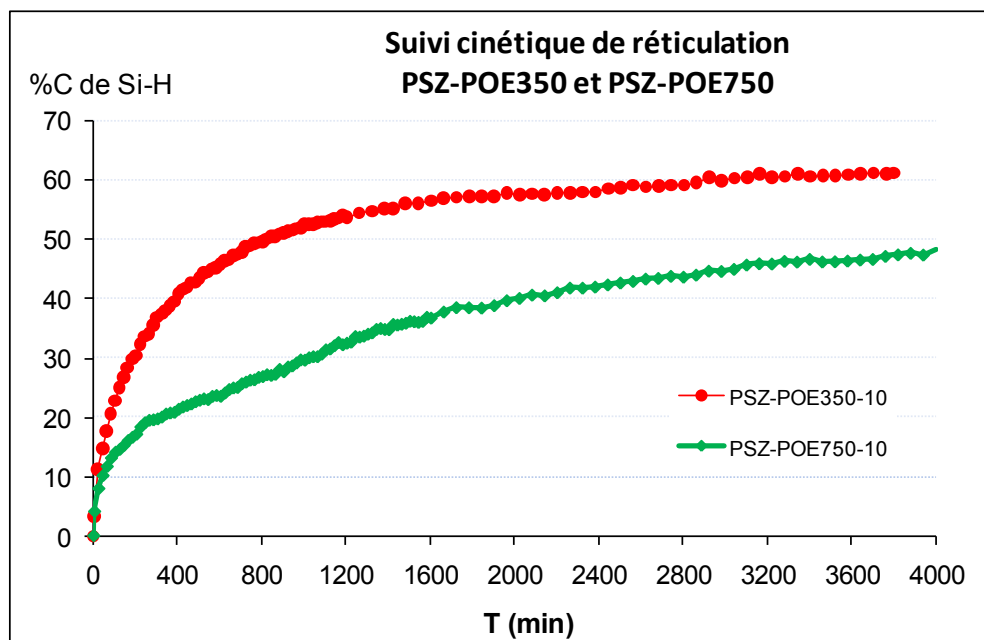


Figure III. 5. Conversion en Si-H des PSZ-POEs à greffons POE de masse molaire 350 g/mol et 750 g/mol

On constate un effet significatif de la longueur des greffons sur la cinétique de la réaction d'hydrolyse du PSZ : les longues chaînes POE semblent freiner l'accès des molécules d'eau aux sites réactifs du PSZ. Cependant, l'évolution des courbes observées suggère que le taux de conversion des groupements Si-H à l'équilibre est peu dépendant de la longueur des greffons POE.

### III.1.3. Cas des films épais

La phase de solidification des films épais (environ 60  $\mu\text{m}$ ) a été suivie par mesure de la dureté Persoz après différentes durées de traitement à 84% d'humidité relative. Les résultats sont présentés dans la Figure III.6.

On constate que la dureté évolue fortement pendant les 4 premiers jours de traitement, puis plus lentement, pour se stabiliser après environ 7 jours de traitement. L'épaisseur du substrat utilisé n'a bien sur pas d'influence sur la cinétique d'évolution de la dureté Persoz. On constate donc que la réticulation des films PSZs s'étend sur une durée beaucoup plus longue pour les films épais que pour les couches minces (7 jours à 84% HR contre 1 jour à 55 % HR). Cela peut s'expliquer en considérant que la diffusion de l'eau a un effet limitant sur la cinétique des réactions. Par la suite, les films épais seront systématiquement traités pendant 7 jours à une humidité relative de 84%.

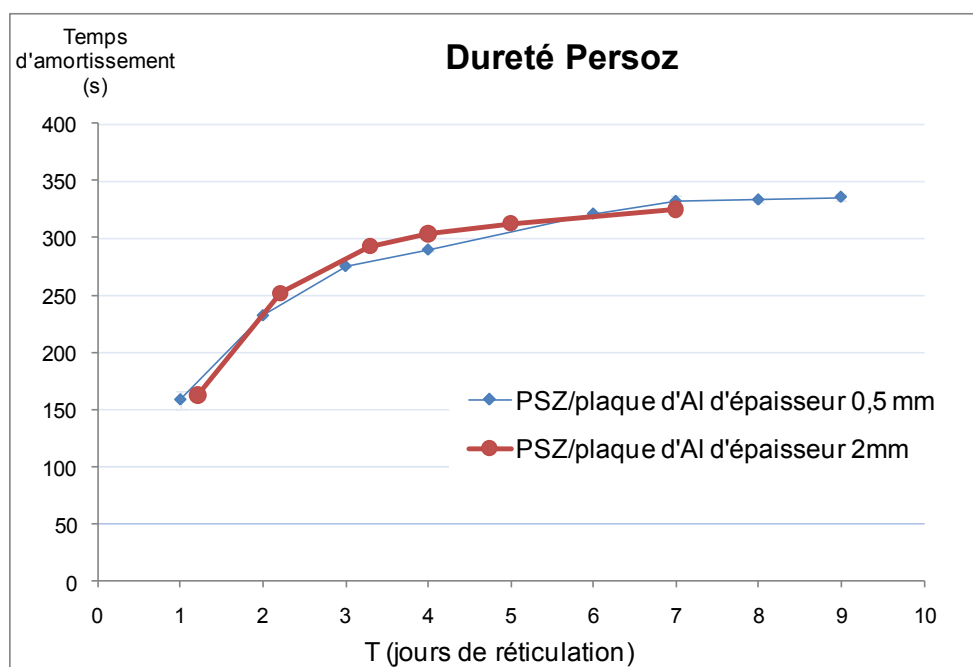


Figure III. 6. Suivi de la dureté Persoz des films PSZ pendant la réticulation par voie humide (HR= 84%)



### III.2. Extraction des POEs non greffés

Les chaînes POEs non greffées ont été extraites des films réticulés. Deux solvants d'extraction ont été testés : le méthanol et l'eau. L'extraction est facilitée par la migration des chaînes POE non greffées à l'interface film-air lors de la formation du film. Le suivi de l'extraction a été effectué par spectrométrie IRTF, en utilisant comme traceur la bande à  $1668\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la liaison C=C des isomères d'éther propényle [7]. On constate une augmentation de l'intensité de cette bande au cours de la réaction d'hydrosilylation (Figure III.7).

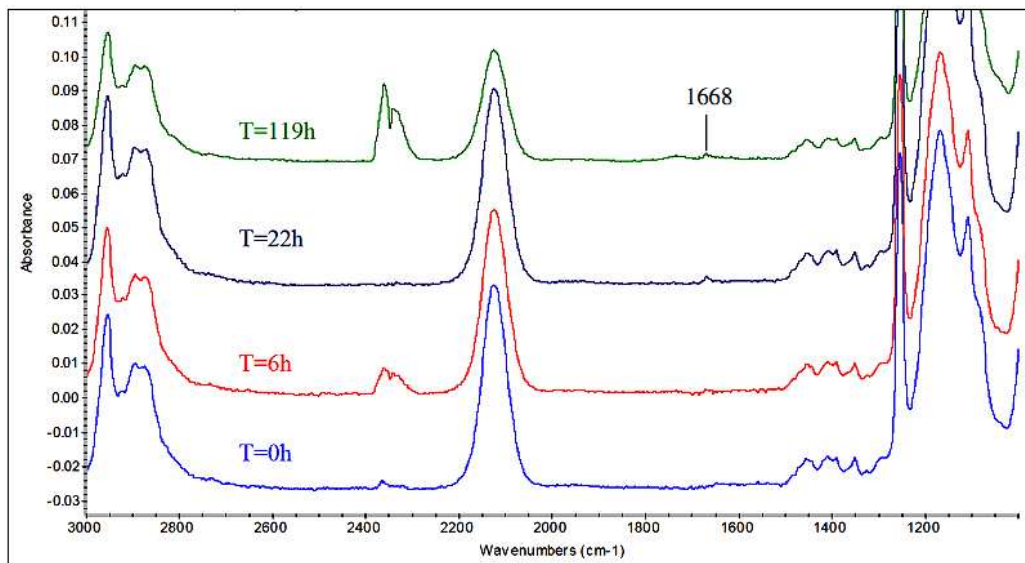


Figure III. 7. Spectres IRTF des PSZ-POE350-10 liquides au cours de l'étape de greffage des chaînes POE (Cas de Pt/Allyle =  $3 \times 10^{-3}$  ; T =  $80^{\circ}\text{C}$  ; sous Air sec ; sans solvant)

La Figure III. 8. montre que l'extraction des isomères de l'allyl-POE est effective après seulement 5 minutes d'immersion du film PSZ-POE350-10 dans le méthanol.

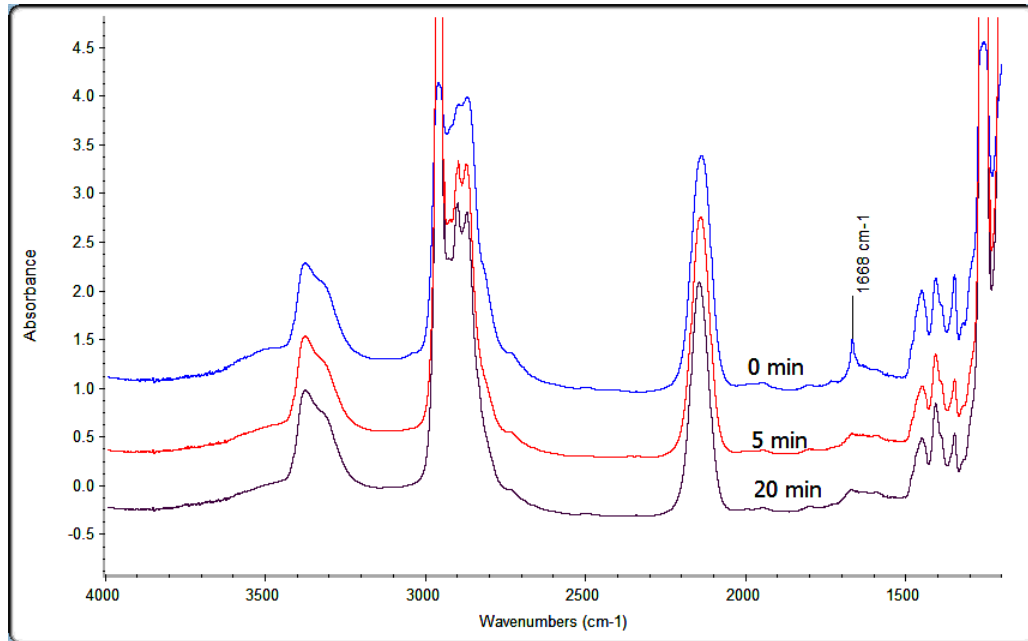


Figure III. 8. Spectres IRTF des films libres de PSZ-POE350-10 après différentes durées d'immersion dans le méthanol

Le rendement d'extraction a été calculé à partir de la relation suivante :

$$\% \text{ extraction} = 100 \times \frac{A_{1668(t_0)} - A_{1668(t)}}{A_{1668(t_0)}}$$

Avec :  $A_{1668(t_0)}$  : absorbance de la bande à  $1668 \text{ cm}^{-1}$  au temps initial (avant extraction)

$A_{1668(t)}$  : absorbance de bande à  $1668 \text{ cm}^{-1}$  après un temps  $t$  d'extraction

Les rendements d'extraction des isomères des films libres PSZ-POE350-10 dans le méthanol et dans l'eau en fonction du temps d'immersion sont calculés selon la formule ci-dessus. Les résultats de la figure III.9 suggèrent que le méthanol est plus efficace que l'eau pour extraire les isomères de l'allyl-POE350. L'absorbance résiduelle mesurée à  $1668 \text{ cm}^{-1}$  n'évolue pas au-delà de 5 minutes d'immersion dans le méthanol. Elle correspond donc sans doute à des vibrations autres que les C=C des isomères de l'allyl-POE350. Le pallier atteint permet de conclure que la totalité de l'allyl-POE350 extractible est éliminé après seulement 5 minutes d'immersion dans le méthanol.

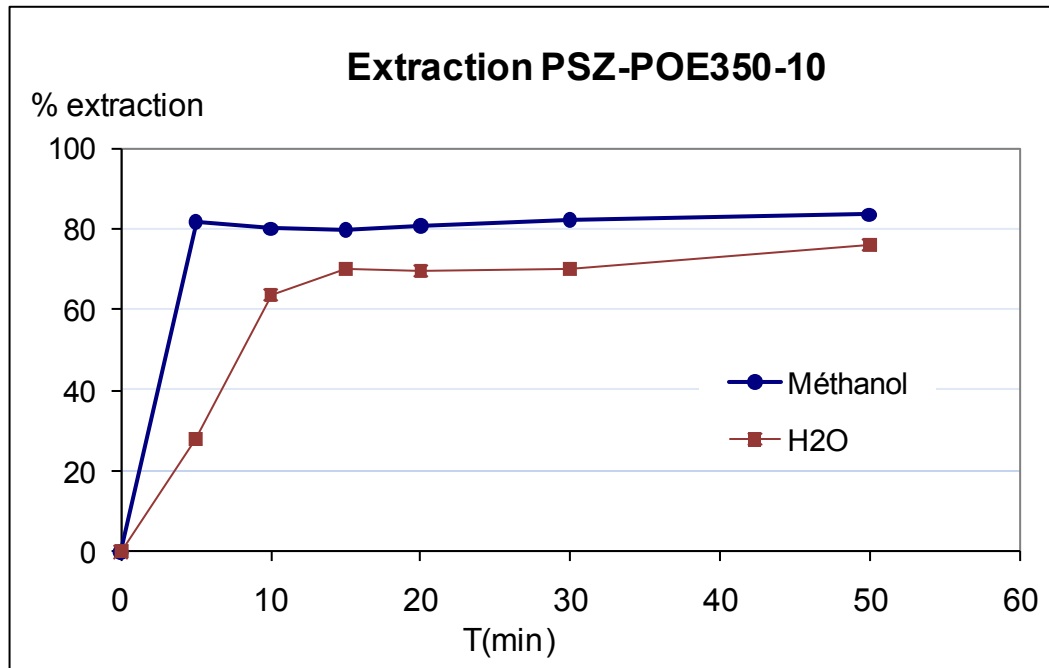


Figure III. 9. Rendements d'extraction des isomères du PSZ-POE350-10

L'analyse de l'extrait (après évaporation du méthanol) a été effectuée par spectrométrie IRTF (Figure III. 10) et RMN du  $^1\text{H}$  (Figure III. 11). Les spectres obtenus confirment que les isomères de l'allyl-POE350 ont été sélectivement extraits.

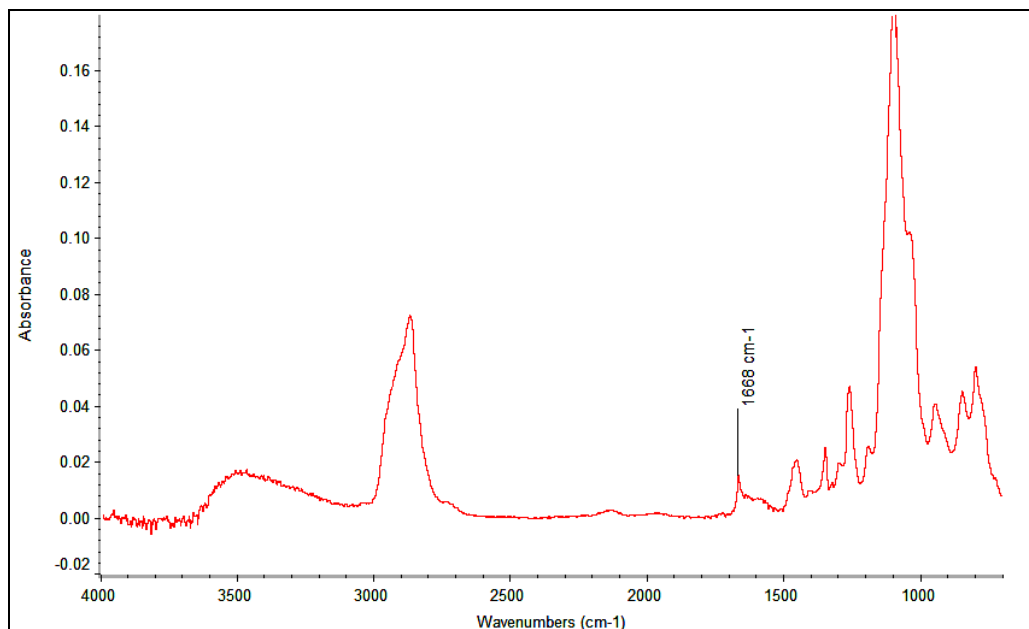


Figure III. 10. Spectre IRTF de l'extrait (après évaporation du méthanol) du PSZ-POE350-10

En effet, la bande C=C à  $1668\text{ cm}^{-1}$  se détache clairement du spectre IRTF du résidu.

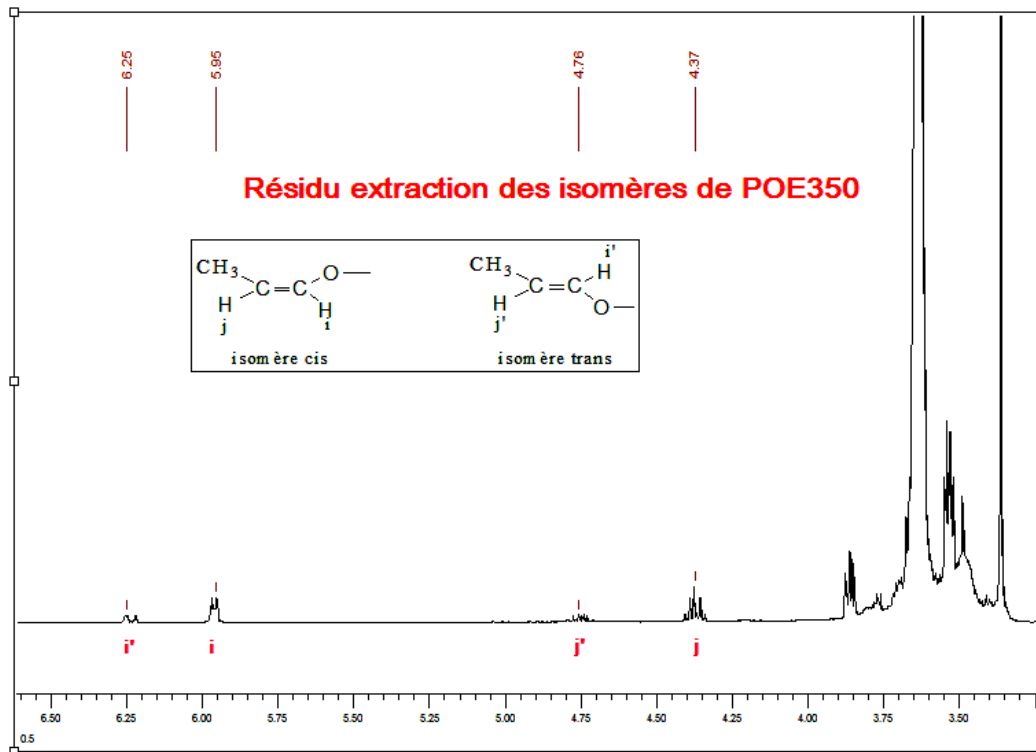


Figure III. 11. Spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'extrait (après évaporation du méthanol) du PSZ-POE350-10

De même, les pics à 6.2 ppm et 5.9 ppm sur le spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'extrait correspondent aux protons du groupement =CH-O- des isomères cis et trans de l'éther de propényle CH<sub>3</sub>-CH=CH-O-. Les signaux à 4.7 ppm et 4.3 ppm sont également attribués aux protons CH<sub>3</sub>-CH= des isomères cis et trans, respectivement. Sur les spectres RMN-<sup>1</sup>H des PSZ-POEs présentés dans le chapitre II, ces signaux ne sont pas clairement observés car ils sont masqués par les signaux des protons du groupement Si-H.

Les mêmes essais d'extraction ont été effectués avec les films PSZ-POE750s et PSZ-POE2000s. Les durées d'immersion dans le méthanol retenues par la suite pour les PSZ-POE350s, PSZ-POE750s et PSZ-POE2000s seront respectivement de 10 min, 20 min et 3 heures.

### III.3. Caractérisation par analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée pour les quatre éléments Si, C, H et N sur les échantillons suivants :

1. PSZ : PSZ liquide
2. PSZret : film libre PSZ réticulé à HR84% pendant 7 jours
3. PSZ-allPOE : mélange initial PSZ et allyl-POE350 (rapport molaire Si-H/Allyle = 7)

4. PSZ-POE350-7 : produit final de synthèse de PSZ-POE350-7
5. PSZ-POE350-7ret : film libre PSZ-POE350-7 réticulé à HR84% pendant 7 jours, avant extraction dans le méthanol
6. PSZ-POE350-7ret-ext : film libre PSZ-POE350-7 réticulé à HR84% pendant 7 jours, après extraction dans le méthanol pendant 10 min

En pratique, les résultats bruts d'analyses sont exprimés en pourcentages massiques des éléments Si, C, H et N. La différence à 100% du total rend compte du pourcentage massique de l'oxygène (en négligeant le catalyseur Pt(dvs)).

Les résultats bruts de l'analyse élémentaire (% massique) et les rapports atomiques relatifs (/Si) calculés sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III. 1. Analyse élémentaire des produits PSZ et PSZ-POE350-7 avant et après réticulation

Produits	% massique					Rapport atomique /Si				
	Si	C	H	N	O	Si	C	H	N	O
<b>PSZ</b>	31.84	27.21	8.66	18.97	13.33	1	1.99	7.62	1.19	0.73
<b>PSZret</b>	38.19	17.68	6.04	4.40	33.69	1	1.08	4.43	0.23	1.54
<b>PSZ-allPOE</b>	24.66	34.69	8.40	11.82	20.43	1	3.28	9.54	0.96	1.45
<b>PSZ-POE350-7</b>	26.41	34.59	8.71	13.53	16.76	1	3.06	9.23	1.02	1.11
<b>PSZ-POE350-7ret</b>	25.40	30.59	6.80	3.34	33.87	1	2.81	7.50	0.26	2.33
<b>PSZ-POE350-7ret-ext</b>	30.55	23.68	6.61	3.74	35.42	1	1.81	6.06	0.24	2.03

Les effets de la réticulation par voie humide sur la composition élémentaire peuvent être illustrés en comparant les résultats de PSZ et PSZret d'une part et PSZ-POE-350-7 et PSZ-POE-350-7-ret d'autre part.

Pour PSZ et PSZ-POE350-7, on constate que la réticulation par voie humide s'accompagne d'une diminution du ratio N/Si, H/Si et C/Si. Ces évolutions peuvent être attribuées à la libération d'ammoniac, de dihydrogène et d'éthanol au cours du traitement par voie humide. Parmi ces évolutions, la perte de l'élément N par hydrolyse des liaisons Si-N est la plus spectaculaire en raison de la faible fraction en motifs alcoxysilane dans le PSZ.

Au contraire, le ratio O/Si augmente suite à la réticulation de PSZ et PSZ-POE-350-7. Cela est en accord avec un mécanisme basé sur l'addition d'oxygène apporté par l'humidité de l'air et à la formation de liaisons Si-O-Si par condensation des groupements silanols issus de l'hydrolyse des fonctions Si-N et alcoxysilane. Il est également intéressant de noter que le ratio N/Si est sensiblement le même dans les 2 produits réticulés PSZ et PSZ-POE-350-7 ; de même, le ratio O/Si augmente dans les mêmes proportions pour PSZ et PSZ-POE-350-7. Ces résultats confirment que les greffons POE n'ont pas d'effet significatif sur la formation du réseau de PSZ.

La phase d'extraction dans le méthanol des isomères de l'allyl-POE, à teneur élevée en élément carbone et oxygène, entraîne une diminution significative des ratios C/Si, H/Si et O/Si. Le ratio Si/N reste sensiblement constant : le méthanol n'est donc pas assez réactif à température ambiante pour attaquer les fonctions Si-N des produits réticulés. La présence des greffons POE après extraction des chaînes non greffées est confirmée par les ratios C/Si, H/Si et O/Si plus élevés dans PSZ-POE350-7ret-ext comparé à PSZret.

#### III.4. Caractérisation par RMN-<sup>29</sup>Si

Les produits réticulés PSZ, PSZ-POE350-7, PSZ-POE350-26.5, PSZ-POE750-26.5 et PSZ-POE2000-26.5 ont été caractérisés par RMN CP MAS du <sup>29</sup>Si. L'interprétation des spectres est particulièrement complexe en raison de la multiplicité des environnements du Si dans les structures réticulées. Les différents types de Si sont définis ci-dessous en distinguant les structures linéaires des structures ramifiées ainsi que les structures issues d'une hydrolyse totale ou partielle des fonctions réactives (Si-H, Si-N et Si(OEt)). Les lettres M, D et T ont été utilisées pour identifier les unités siloxane R<sub>3</sub>Si(OSi)<sub>1-x</sub>(OR)<sub>x</sub>, R<sub>2</sub>Si(OSi)<sub>2-x</sub>(OR)<sub>x</sub> et RSi(OSi)<sub>3-x</sub>(OR)<sub>x</sub>, respectivement. Le nombre de groupements OSi liés à l'atome de Si concerné est précisé en indice. La nature du groupement R lorsqu'il est différent de Me est précisée en exposant. Les déplacements chimiques indiqués entre parenthèses (en ppm) sont extraits des données de la littérature.

##### Structures linéaires :

- D<sub>1</sub> (-12 à -13<sup>[8]</sup>), D<sub>2</sub> (-16 à -25<sup>[9], [8]</sup>) ;
- T<sub>0</sub> (-40 à -48<sup>[10]</sup>), T<sub>1</sub> (-45 à -50<sup>[10]</sup>), T<sub>2</sub> (-52 à -60<sup>[10]</sup>) ;
- M<sub>0</sub><sup>N</sup> (>2.5\*\*), M<sub>1</sub><sup>N</sup> (+2.5<sup>[8]</sup>), M<sub>0</sub><sup>H,N</sup> (0 à -5\*\*), M<sub>1</sub><sup>H,N</sup> (-12.5\*) ;
- D<sub>1</sub><sup>H</sup> (-27\*), D<sub>2</sub><sup>H</sup> (-34 à -39<sup>[9]</sup>), D<sub>1</sub><sup>N</sup> (-33<sup>[8]</sup>), D<sub>2</sub><sup>N</sup> (-37 ; -45\*\*).

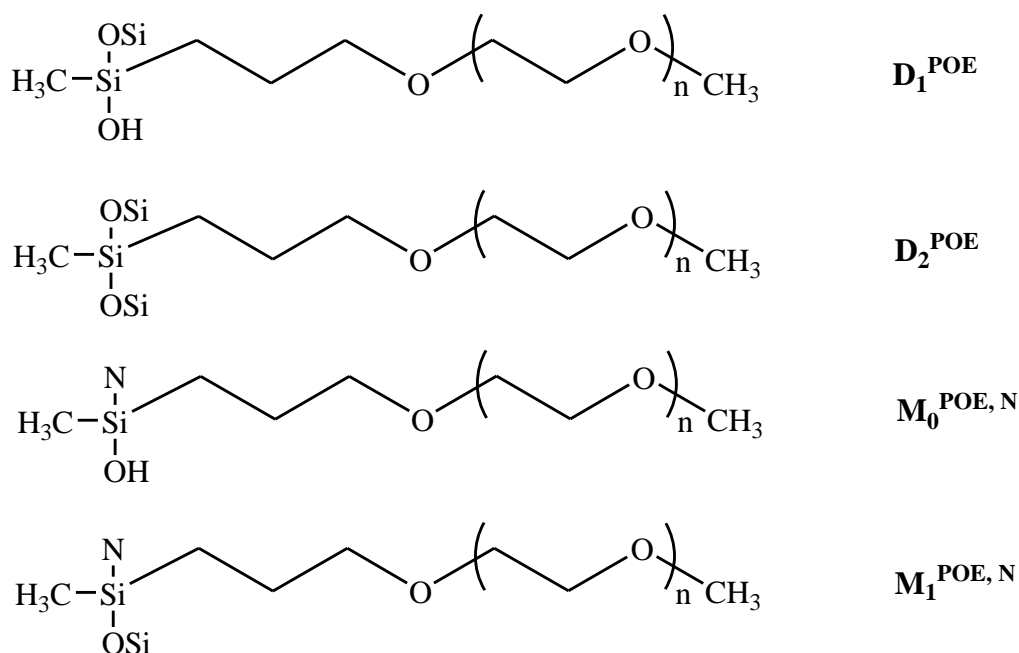
\*Le remplacement d'un méthyle par un hydrogène sur un Si induit en général une variation du déplacement chimique du Si vers les champs forts entre 15 et 25 ppm<sup>[9]</sup>. Les données pour D<sub>2</sub> et D<sub>2</sub><sup>H</sup> sont en accord avec cette règle :  $\Delta\delta(\text{SiH-SiMe})$  est de l'ordre de -15 ppm. En considérant la même variation entre D<sub>1</sub> et D<sub>1</sub><sup>H</sup> d'une part et entre M<sub>1</sub><sup>N</sup> et M<sub>1</sub><sup>H,N</sup> d'autre part, on peut donner une valeur approximative  $\delta = -27$  ppm pour D<sub>1</sub><sup>H</sup> et  $\delta = -12.5$  ppm pour M<sub>1</sub><sup>H,N</sup>.

\*\*Valeurs approximatives déterminées en considérant une variation du déplacement chimique de 4 à 12 ppm (estimé en comparant D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>) vers les champs forts lors du remplacement d'un groupement OH par un groupement OSi (voir aussi T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>).

### Structures ramifiées :

- T<sub>3</sub> (-61 à -70<sup>[10]</sup>)

Pour les PSZ à greffons POE, il faut considérer en plus les structures non ramifiées suivantes :



Les Si substitués POE de type D et M ont des déplacements chimiques proches de leurs homologues méthylés.

Les données précédentes montrent que les spectres RMN du <sup>29</sup>Si peuvent être divisés en trois zones : la zone de déplacement chimique des Si de type M (entre +3 et -12.5 ppm), les Si de type D (entre -12.5 et -45 ppm) et les Si de type T (entre -40 et -70 ppm). La présence d'unités SiN<sub>2</sub> non hydrolysées est sans doute négligeable comme le prouve la disparition totale des Si de type d entre -7.8 et -12.8 ppm.

La comparaison des spectres du PSZ liquide et du PSZ après traitement par voie humide (Figure III.12) confirme la formation d'un réseau Si-O-Si : le signal en T<sub>3</sub> est en effet le plus intense de l'ensemble des signaux. Des structures non totalement condensées en T<sub>0</sub>, T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> se sont également formées mais en proportion moindre aux Si de type T<sub>3</sub>. Les structures linéaires après hydrolyse totale (D<sub>2</sub>) et partielle (D<sub>2</sub><sup>H</sup> et/ou D<sub>2</sub><sup>N</sup>) se sont également formées en proportion significative.

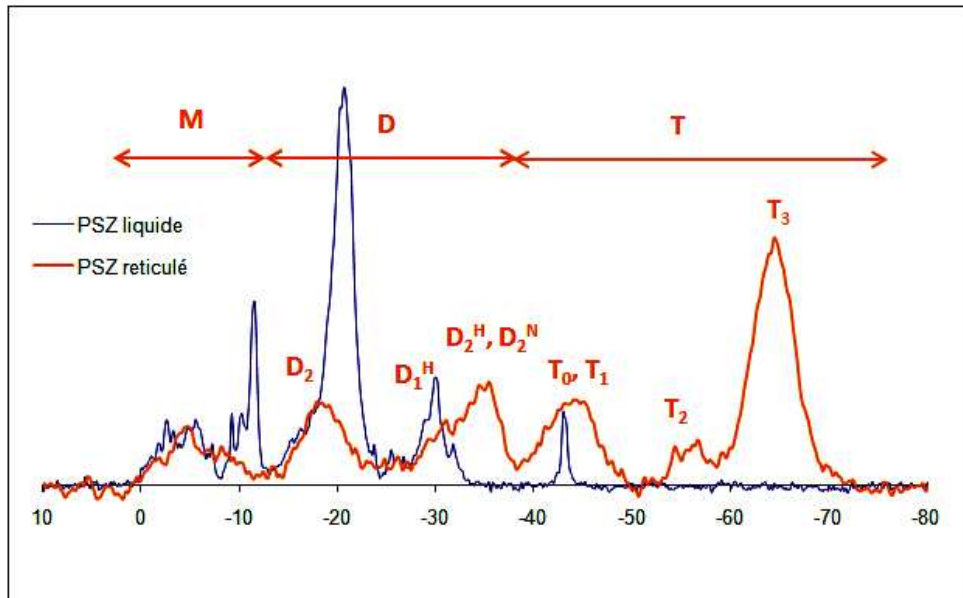


Figure III. 12. Superposition des spectres MAS-<sup>29</sup>Si du PSZ liquide et CPMAS-<sup>29</sup>Si du PSZ réticulé

Les types de Si principaux des PSZ-POEs sont indiqués sur les spectres RMN-<sup>29</sup>Si représentés dans la Figure III.13.

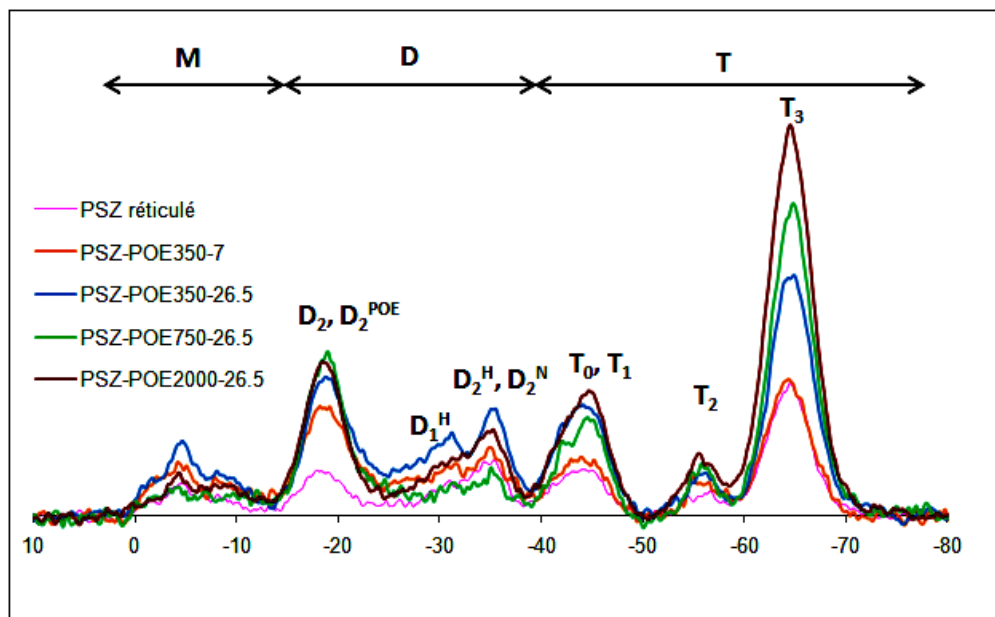


Figure III. 13. Superposition des spectres CPMAS-<sup>29</sup>Si des PSZ et PSZ-POEs réticulés



Le greffage d'une chaîne POE sur le PSZ revient à substituer un groupement Si-H hydrolysable par un groupement SiCH<sub>2</sub> non hydrolysable. Le Si porteur de la chaîne POE ne peut être convertie qu'en Si de type D<sub>2</sub> par hydrolyse-condensation et pas en Si de type T, contrairement à ce même atome de Si avant greffage. Le rapport des signaux  $(D_2 + D_2^{POE}) / (T_0 + T_1 + T_2 + T_3)$  doit donc avoir tendance à augmenter avec le taux de greffons POE. Les résultats du Tableau III.2 traduisent bien une telle tendance.

Tableau III. 2. Rapport de  $(D_2 + D_2^{POE}) / (T_0 + T_1 + T_2 + T_3)$  des PSZ et PSZ-POEs réticulés

Produits réticulé	Somme M	Somme D	Somme T	M+D+T	D <sub>2</sub> + D <sub>2</sub> <sup>POE</sup>	$(D_2 + D_2^{POE}) / \text{Somme T}$	% molaire Allyl-POE greffé
PSZ	10.63	33.98	55.37	100	13.48	<b>0.24</b>	<b>0</b>
PSZ-POE350-7	13.29	44.53	42.17	100	22.65	<b>0.54</b>	<b>7.50</b>
PSZ-POE350-26.5	11.25	40.64	48.11	100	18.63	<b>0.39</b>	<b>3.47</b>
PSZ-POE750-26.5	6.09	32.57	61.34	100	19.74	<b>0.32</b>	<b>3.35</b>
PSZ-POE2000-26.5	6.46	30.72	62.82	100	15.97	<b>0.25</b>	<b>2.95</b>

### III.5. Propriétés thermiques

Les transitions thermiques et la dégradation thermique du PSZ et des PSZ-POEs ont été étudiées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG), respectivement.

Ces analyses thermiques ont été réalisées sur deux types d'échantillons :

- les réactifs et MPEG, à l'état liquide :
  - MPEG350, MPEG750, MPEG2000
  - allyl-POE350, allyl-POE750, allyl-POE2000
  - PSZ
- les films réticulés avec l'humidité (84% HR), à l'état solide :
  - PSZ
  - PSZ-POE350-7 ; PSZ-POE350-10 ; PSZ-POE-350-16.5 ; PSZ-POE350-26.5
  - PSZ-POE750-10 ; PSZ-POE750-16.5 ; PSZ-POE750-26.5
  - PSZ-POE2000-10 ; PSZ-POE2000-16.5 ; PSZ-POE2000-26.5

### III.5.1. Transitions thermiques par DSC

#### III.5.1.1. Etude des précurseurs liquides

Les thermogrammes DSC des MPEGs et allyl-POEs sont regroupés sur la figure III.14.

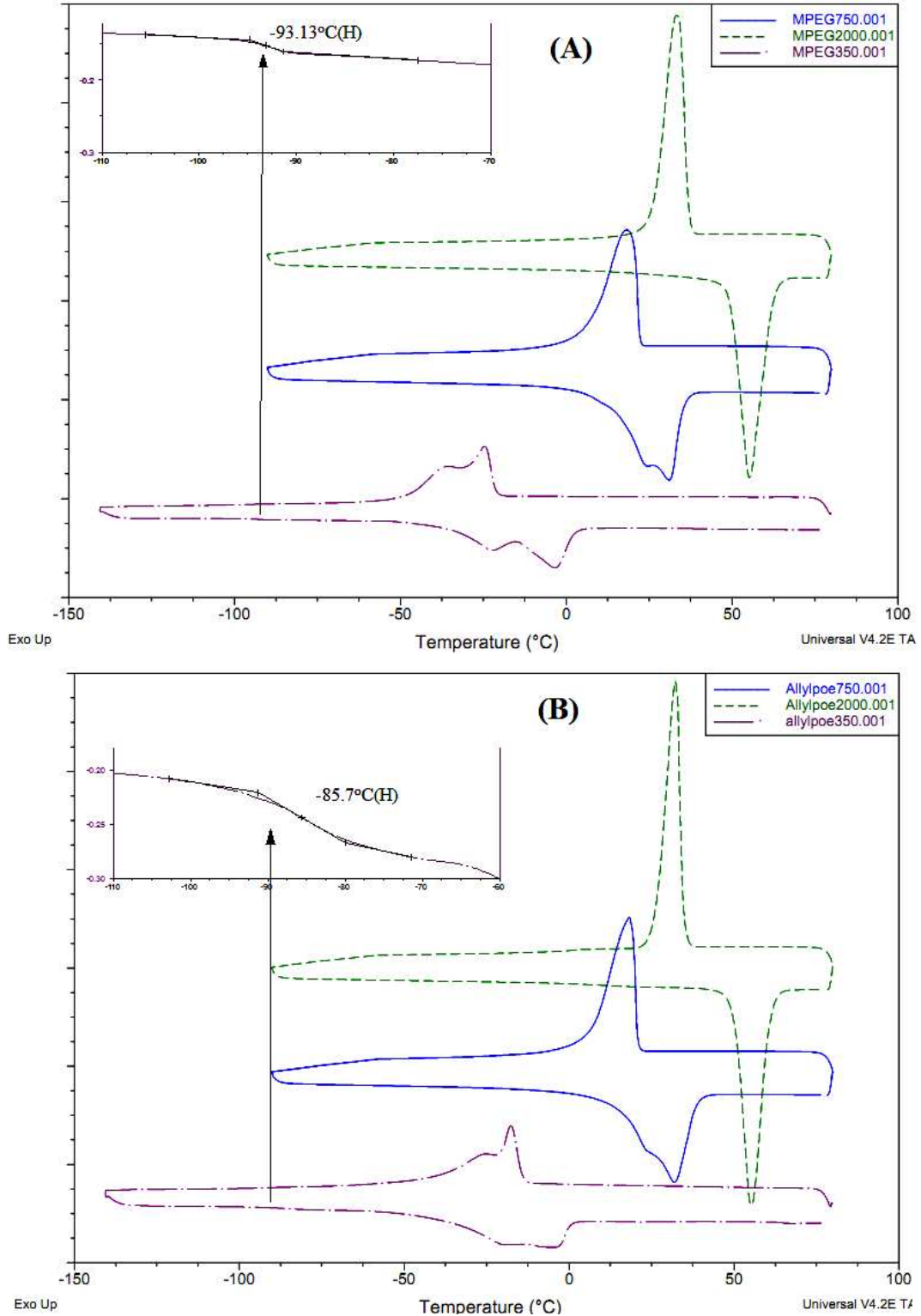


Figure III. 14. (A) : Thermogrammes DSC des MPEGs ; (B) : Thermogrammes DSC des allyl-POEs

Le thermogramme de ces produits comporte un pic endothermique de fusion enregistré lors de la rampe aller de montée en température et un pic exothermique de cristallisation enregistré lors de la rampe retour de descente en température.

Les composés à longueur de chaîne POE 350 g/mol et 750 g/mol, présentent des transitions étendues sur une large gamme en raison de la polydispersité de ces oligomères <sup>[11]</sup>, <sup>[12]</sup>. La figure III.14 met en évidence également une température de transition vitreuse,  $T_g$ , de  $-93.1^\circ\text{C}$  pour MPEG350 et de  $-85.7^\circ\text{C}$  pour allyl-POE350. Par contre, aucune  $T_g$  n'est détectée dans le cas des dérivés du POE750 et du POE2000 en raison de leurs taux de cristallinité élevé (> à 81%, tableau III.3).

Le taux de cristallinité a été calculé à partir des valeurs de l'enthalpie de fusion mesurées, en utilisant la formule suivante <sup>[13]</sup>:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100\%$$

Où :  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion (J/g) ;

$\Delta H_f^\circ$  est l'enthalpie de fusion du POE 100% cristallin (196.8 J/g) <sup>[13]</sup>.

Les valeurs mesurées des enthalpies de fusion et les taux de cristallinité des MPEGs et des allyl-POEs sont regroupés dans le tableau III.3. Les résultats du tableau III.3 démontrent que le taux de cristallinité augmente avec la masse molaire du POE. Les taux de cristallinité obtenus pour MPEG350, MPEG750 et MPEG2000 sont de 55.5%, 83% et 98.4%, respectivement. Les homologues des MPEG à terminaison allyle présentent un taux de cristallinité légèrement inférieur : 53.2%, 81.6% et 95.6% pour allyl-POE350, allyl-POE750, et allyl-POE2000. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature <sup>[14]</sup>.

Tableau III. 3. Transitions thermiques des MPEGs, des allyl-POEs et des films réticulés PSZ et PSZ-POEs

	%m d'allyl-poe	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	Taux de cristallinité X <sub>c</sub> (%)
<b>PSZ</b>							
PSZ réticulé	0	-	-	-	-	-	-
<b>POE350</b>							
MPEG350		-93.1	-3.4	109.3	-24.7	94.1	55.5
Allyl-POE350	100.0	-85.7	-7.6	104.7	-17.7	104.8	53.2
PSZ-POE350-7 avant extraction	31.8	-34.9	-3.7	2.6	-49.4	1.3	4.2
PSZ-POE350-7 après extraction 10min	19.7	-	-	-	-	-	-
PSZ-POE350-10 avant extraction	24.6	-	-	-	-	-	-
PSZ-POE350-10 après extraction 10min	19.0	-	-	-	-	-	-
PSZ-POE350-16.5 avant extraction	16.5	-	-	-	-	-	-
PSZ-POE350-16.5 après extraction 10min	14.2	-	-	-	-	-	-
PSZ-POE350-26.5 avant extraction	11.0	-	-	-	-	-	-
PSZ-POE350-26.5 après extraction 10min	9.9	-	-	-	-	-	-
<b>POE750</b>							
MPEG750		-	31.0	163.3	18.1	161.8	83.0
Allyl-POE750	100.0	-	31.9	160.6	18.2	162.1	81.6
PSZ-POE750-10 avant extraction	39.8	-	27.3	35.7	1.2	29.3	45.6
PSZ-POE750-10 après extraction 20min	29.3	-	12.9	4.6	-40.4	2.7	8.0
PSZ-POE750-16.5 avant extraction	28.6	-	28.0	19.8	-32.4	11.3	35.2
PSZ-POE750-16.5 après extraction 20min	22.1	-	27.3	9.4	-35.2	6.0	21.6
PSZ-POE750-26.5 avant extraction	20.0	-	27.1	12.6	-34.7	7.8	32.0
PSZ-POE750-26.5 après extraction 20min	17.4	-	26.0	7.1	-36.8	4.3	20.6
<b>POE2000</b>							
MPEG2000		-	55.2	193.7	33.2	170.5	98.4
Allyl-POE2000	100.0	-	55.2	188.2	32.3	184.2	95.6
PSZ-POE2000-10 avant extraction	63.0	-	53.6	94.3	36.2	85.5	76.0
PSZ-POE2000-10 après extraction 3h	50.6	-	53.0	65.8	35.0	58.4	66.1
PSZ-POE2000-16.5 avant extraction	50.8	-	53.2	74.0	36.9	69.3	74.0
PSZ-POE2000-16.5 après extraction 3h	39.1	-	52.5	62.6	36.4	56.6	81.4
PSZ-POE2000-26.5 avant extraction	39.2	-	52.9	60.7	37.4	59.0	78.8
PSZ-POE2000-26.5 après extraction 3h	33.3	-	51.9	59.4	36.7	58.3	90.6

(-): non détecté

### III.5.1.2. Etude des revêtements réticulés

Le thermogramme DSC du PSZ réticulé ne présente pas de transition thermique dans la gamme de température -90°C à 180°C. Les thermogrammes DSC des PSZ-POEs réticulés sont regroupés dans la figure III.15. La plupart des thermogrammes présentent un endotherme de fusion (lors de la chauffe) et un exotherme de cristallisation (lors du refroidissement) indiquant une capacité des chaînes POE à cristalliser. Le taux de cristallinité des chaînes POE a été systématiquement calculé à partir de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\% m_{\text{allyl-POE}} \times \Delta H_f^{\circ}} \times 100$$

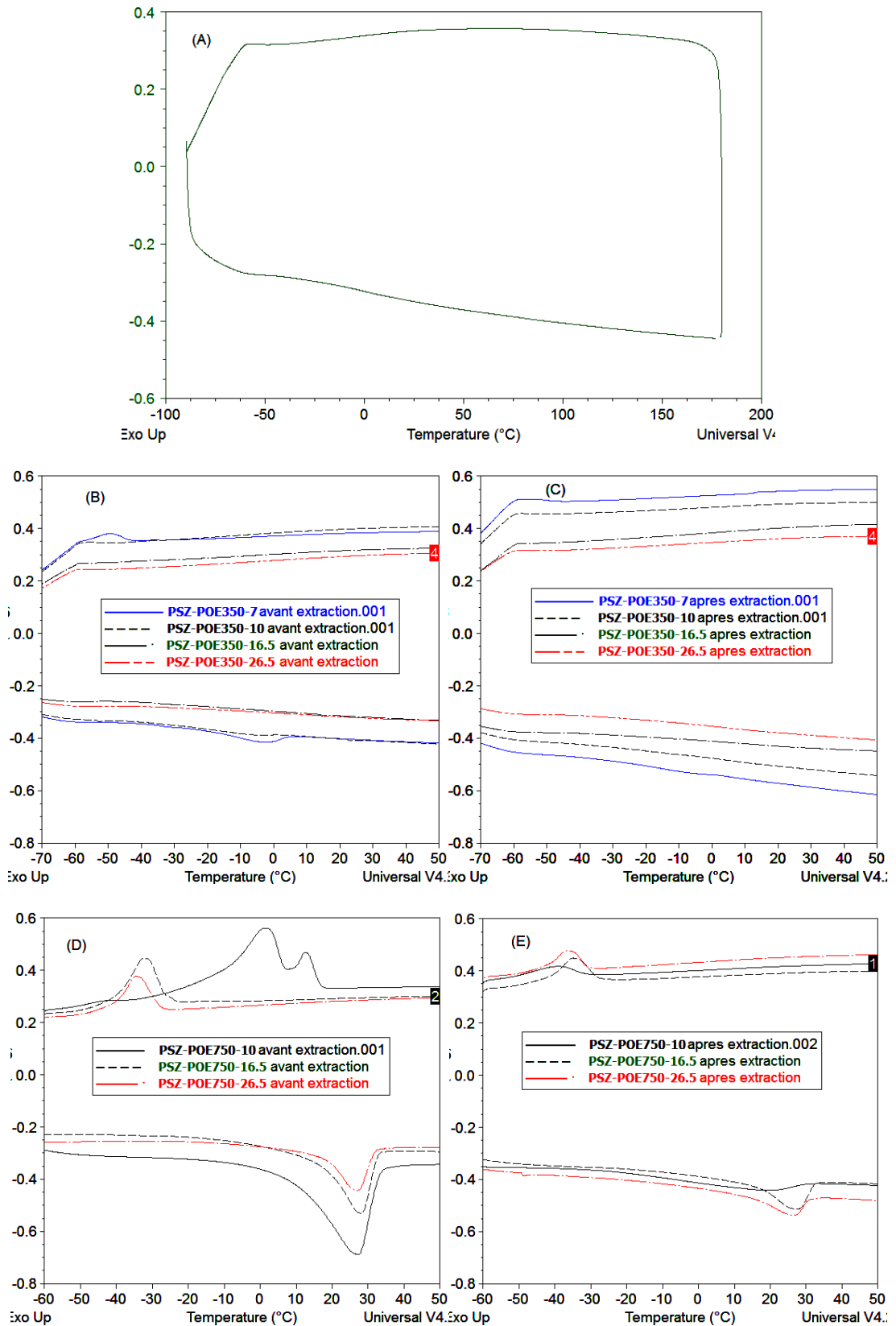
avec :  $\Delta H_f$ , l'enthalpie de fusion (J/g) ;

$\Delta H_f^{\circ}$ , l'enthalpie de fusion du POE 100% cristallin (196.8 J/g) ;

et  $\% m_{\text{allyl-POE}}$ , le pourcentage massique d'allyl-POE dans le film (Tableaux 2, 3 et 4 de l'annexe 2).

Les résultats sont également regroupés dans le Tableau III.3.

On constate que les chaînes POE courtes (350 g/mol), une fois greffées, perdent leur capacité à cristalliser. Par contre, les chaînes POE plus longues (750 g/mol et 2000 g/mol) gardent leur capacité à s'organiser en cristaux. L'organisation en cristaux est cependant en partie inhibée en particulier dans le cas des greffons POE de masse molaire 750 g/mol : entre 8 et 22% des chaînes POE 750 greffées sont cristallisées contre plus de 80% de chaînes cristallisées pour le MPEG750 ou l'allyl-POE750. Cette difficulté à cristalliser des chaînes POE750 se traduit également par une surfusion importante (différence entre température de fusion et température de cristallisation) : des valeurs de  $(T_f - T_c)$  de l'ordre de 60°C sont observées pour les chaînes greffées sur le PSZ alors que  $(T_f - T_c)$  n'est que d'environ 13°C dans le cas du MPEG750 et de l'allyl-POE750. La même observation peut être faite dans le cas des chaînes POE de 2000 g/mol mais de façon nettement moins marquée :  $X_c = 66$  à 91% pour les chaînes greffées alors que  $X_c > 95\%$  pour le MPEG2000 et l'allyl-POE2000. De plus, la surfusion mesurée sur les PSZ-POE2000s est sensiblement identique à celle mesurée sur le MPEG2000 ou l'allyl-POE2000.



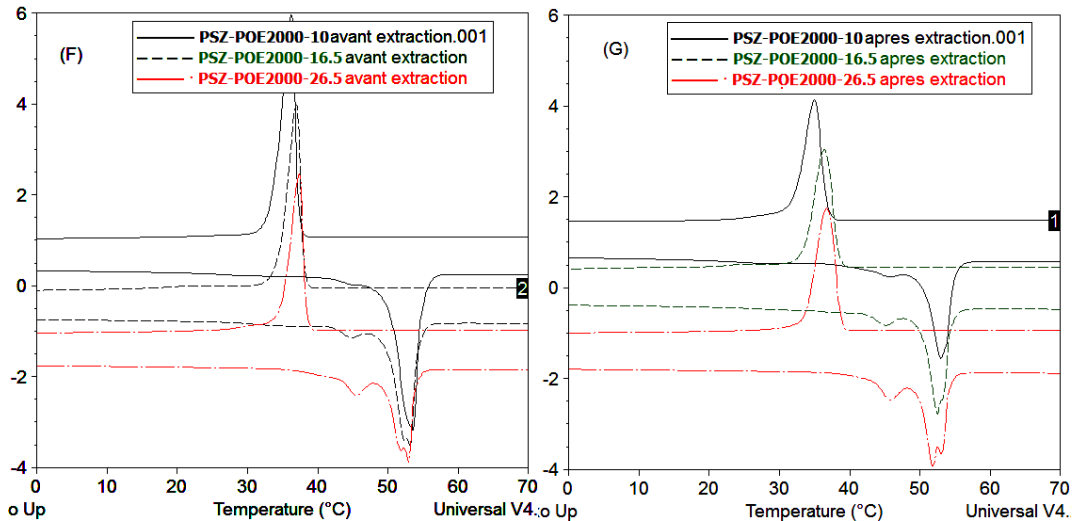


Figure III. 15. Analyse DSC (10°C/min) des produits réticulés par voie humide

(A) : Thermogramme du PSZ ;

(B) et (C) : Thermogrammes des PSZ-POE350s avant et après extraction ;

(D) et (E) : Thermogrammes des PSZ-POE750s avant et après extraction ;

(F) et (G) : Thermogrammes des PSZ-POE2000s avant et après extraction.

### III.5.2. Dégradation thermique

L'objectif de cette partie est de caractériser le comportement thermique des PSZ et PSZ-POEs par analyse thermogravimétrique (ATG) sous balayage de gaz inerte (azote ou argon) ou sous atmosphère oxydante.

#### III.5.2.1. Conversion polymère-céramique des PSZ

Les thermogrammes ATG du PSZ avant et après traitement par voie humide sont reportés sur la figure III.16 sous forme de la perte de masse (%), du signal dérivé de la perte de masse (%/°C) et du flux de chaleur (W/g).

Les effets de la réticulation par voie humide à température ambiante sur le processus de décomposition du PSZ sont spectaculaires, quel que soit l'environnement de pyrolyse.

Sous azote, le rendement céramique n'est que de 30.6% pour le PSZ liquide alors qu'il s'élève à 86.3% après réticulation par voie humide. De même, une perte de masse importante est observée dès 50°C dans le cas du PSZ liquide alors qu'après réticulation à température ambiante, le PSZ est stable jusqu'à environ 300°C.

La perte de masse observée pour le PSZ liquide entre 50 et 500°C est due successivement à l'évaporation d'oligomères légers (se produisant en général pour les oligosilazanes jusqu'à 220°C) puis, au-delà de 220°C, à la formation de dihydrogène et d'ammoniac par des

réactions de déshydrogénation et de transamination, respectivement. La réticulation par voie humide limite fortement les pertes de volatiles dans cette gamme de température. Les réactions de transamination et de déshydrogénation sont également inhibées par la diminution de la fonctionnalité en groupements Si-H et N-H dans le matériau réticulé. Une seconde perte de masse se produit sous azote pour le PSZ liquide entre 500 et 750°C : elle peut être associée à l'étape de minéralisation et à la rupture de liaisons C-C et C-H, plus stables que les liaisons Si-H ou Si-N <sup>[15]</sup>. Ces ruptures induisent la formation d'espèces gazeuses telles que le méthane, l'hydrogène, l'éthane, l'éthylène ou le propène <sup>[15]</sup>. On constate également que la nature de l'environnement inerte, azote ou argon, n'a aucune influence sur le comportement thermique du PSZ. La décomposition du PSZ réticulé se produit également en deux étapes : les pertes entre 300 et 600°C sont sans doute essentiellement dues aux réactions de transamination et déshydrogénation impliquant les fonctions Si-H et Si-N résiduelles alors que les pertes observées au-delà de 600°C sont liées à l'étape de minéralisation.

Les réactions associées aux pertes de masse sont endothermiques sous azote et exothermiques sous air. Ces réactions exothermiques sont associées à des réactions d'oxydation des fragments carbonés du PSZ. Le résidu du PSZ liquide sous air est blanc : il ne contient donc pas de résidu carboné et a une composition proche de la silice. Le % de perte calculé, associé à une conversion totale du PSZ liquide en SiO<sub>2</sub> est de 12.4%. Le % de perte mesuré expérimentalement est nettement supérieur : 54.4%. Ce résultat confirme que même sous air, une perte importante par évaporation d'oligomères se produit simultanément aux phénomènes d'oxydation. Ces pertes de volatiles silylés se produisent à des températures inférieures à 300°C et correspondent à un phénomène endothermique qui compense en partie le caractère exothermique des réactions d'oxydation : cela explique la faible exothermie observée jusqu'à 300°C dans le cas du PSZ liquide. Contrairement au résidu du PSZ liquide, le résidu sous air du PSZ réticulé est de couleur grise et correspond donc à un produit amorphe Si/C/N/O. La perte de volatile avant 300°C est limitée dans le cas du PSZ réticulé et, par conséquent, l'exotherme mesurée est nettement plus importante dans la gamme de température 50-300°C qu'avec le PSZ liquide.



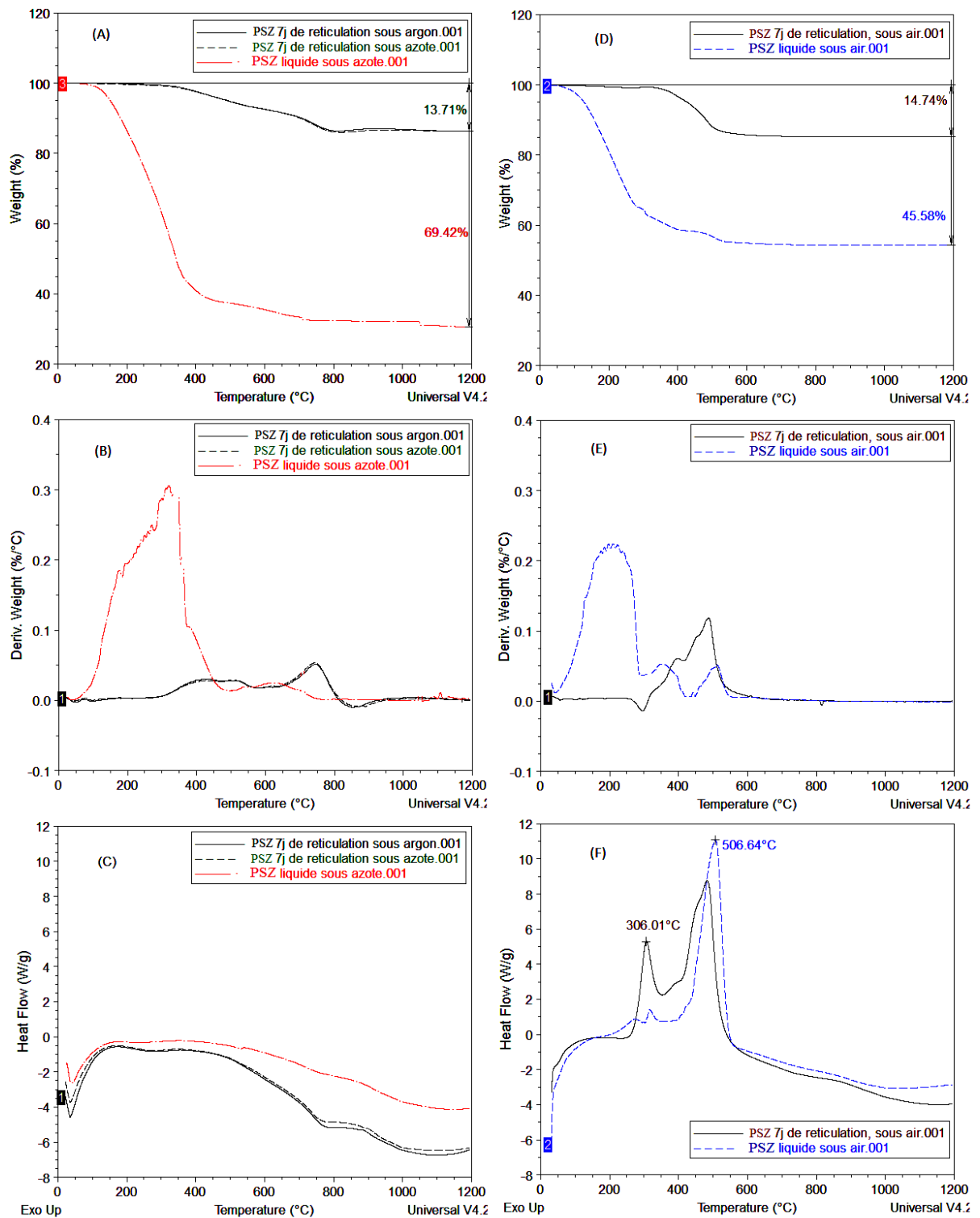


Figure III. 16. Thermogrammes ATG (10°C/min) du PSZ liquide et du PSZ réticulé par voie humide sous gaz inerte (azote, argon) et sous air. (A), (D) : perte de masse ; (B), (E) : Signal dérivée de la perte de masse ; (C), (F) : flux de chaleur

### III.5.2.2. Dégradation thermique des Allyl-POEs

Les thermogrammes ATG des allyl-POEs sous air et sous azote sont présentés figure III.17.

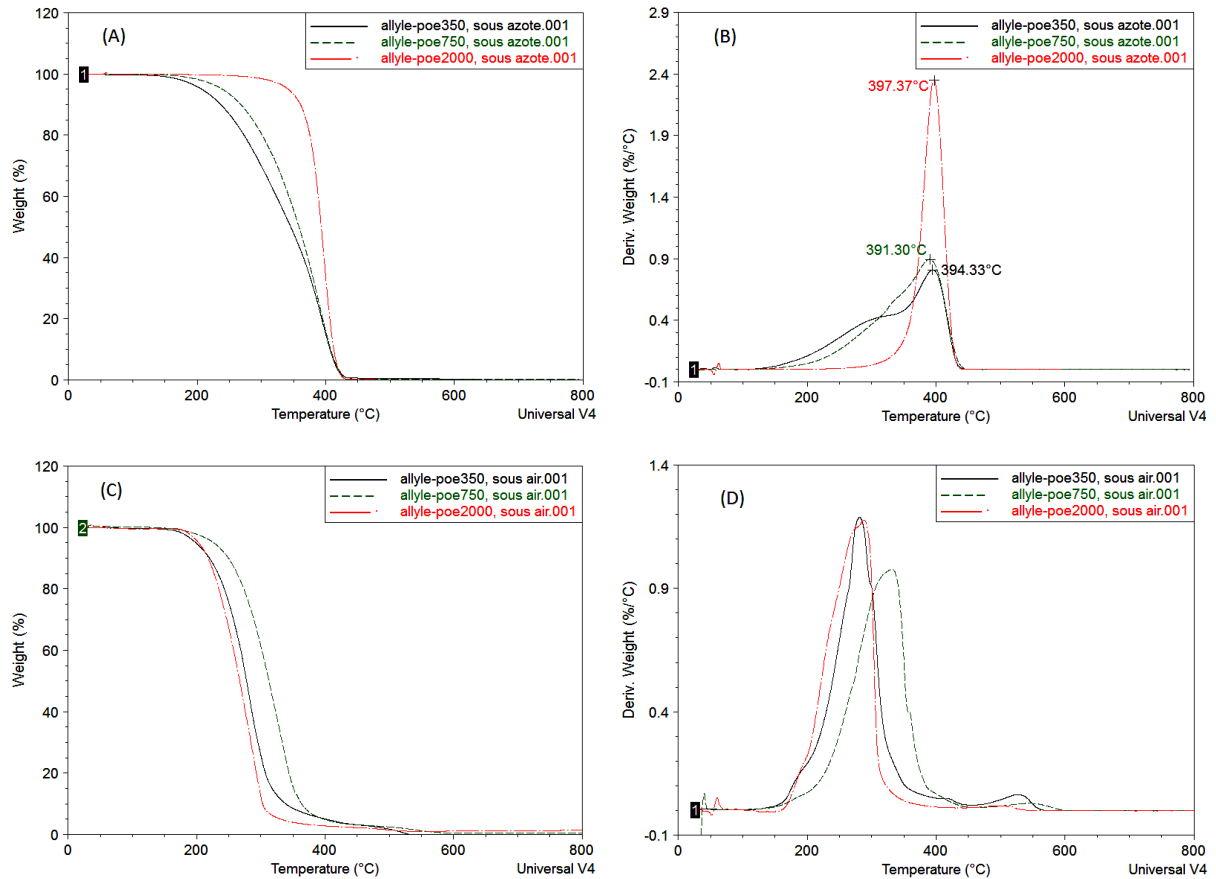


Figure III. 17. Thermogrammes ATG des allyl-POEs  
 Pertes et signal dérivée de la perte de masse, (A) et (B) : sous azote  
 Pertes et signal dérivée de la perte de masse, (C) et (D) : sous air

Dans l'atmosphère de gaz inerte, la dégradation thermique des allyl-POEs a lieu en une seule étape à environ 395°C. Ils se décomposent par dépolymérisation et formation de fragments volatiles issus d'une coupure primaire aléatoire de la chaîne principale [13]. Pour l'allyl-POE350 et l'allyl-POE750, la perte de masse s'étend sur une gamme de température très étendue. Cela est sans doute dû à la polydispersité de ce polymère [16], [17]. La stabilité thermique des allyl-POEs augmente avec la longueur de la chaîne POE entre 350 et 2000 g/mol.

Sous air, la dégradation thermique des allyl-POEs se produit en 2 étapes. La 1<sup>ère</sup> étape se produit entre 150 et 450°C et correspond à un mécanisme radicalaire en chaîne d'oxydation. Les volatiles formés lors de cette étape sont notamment l'éthylène glycol, le

diéthylène glycol, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide malonique <sup>[18]</sup>. Les résidus formés lors de la 1<sup>ère</sup> étape se décomposent entre 450 et 600°C. D'après D. Mantzavinos et al. <sup>[18]</sup>, les acides carboxyliques formés sont très résistants à l'oxydation chimique. Pour les oxyder totalement en dioxyde de carbone, des conditions sévères sont nécessaires. La deuxième perte de masse à 527°C est attribuée à l'oxydation complète de ces composés en CO<sub>2</sub>. Les allyl-POEs se décomposent plus facilement sous atmosphère oxydante que sous atmosphère inerte mais la différence de stabilité entre les deux environnements s'estompe fortement pour les chaînes POE de faible masse molaire (POE350 et POE750).

### III.5.2.3. Dégradation thermique des PSZ-POEs

Les thermogrammes ATG des PSZ-POEs réticulés par voie humide sous air et sous azote sont présentés Figures III.18 et III.19, respectivement. Les résultats exploités à partir de ces analyses thermogravimétriques sont regroupés dans le tableau III.4.

On constate que la perte de masse totale augmente lorsque la masse molaire de la chaîne POE augmente et lorsque le ratio molaire Si-H/Allyle diminue en raison de l'augmentation de la fraction organique dans le produit réticulé. Après immersion des films réticulés dans le méthanol, la perte de masse enregistrée sur le thermogramme ATG diminue de façon significative. Ceci confirme l'extraction des chaînes POE non greffées lors de l'immersion du film dans le méthanol.

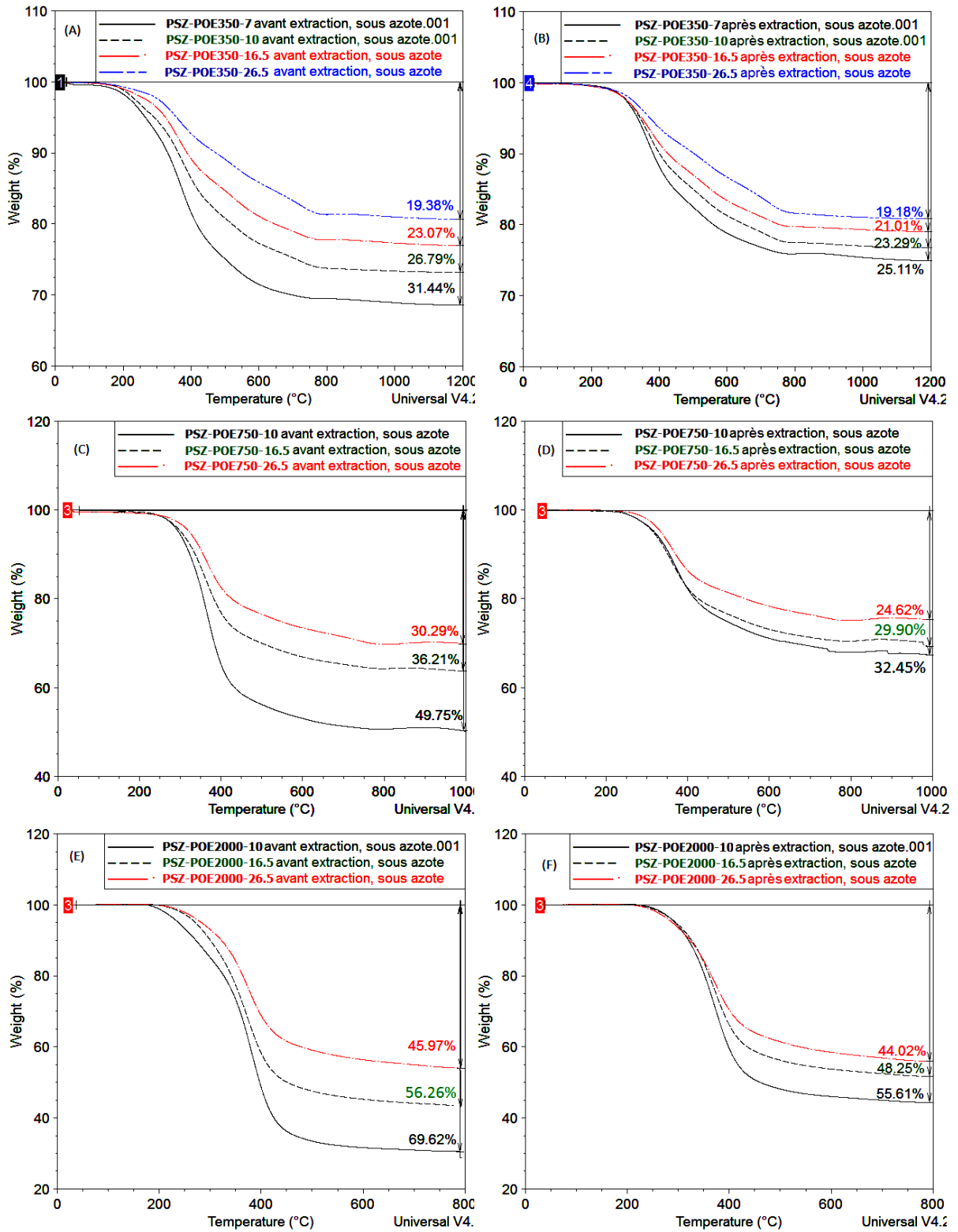


Figure III. 18. Thermogrammes ATG sous azote (10°C/min) des PSZ-POEs réticulés par voie humide avant et après extraction

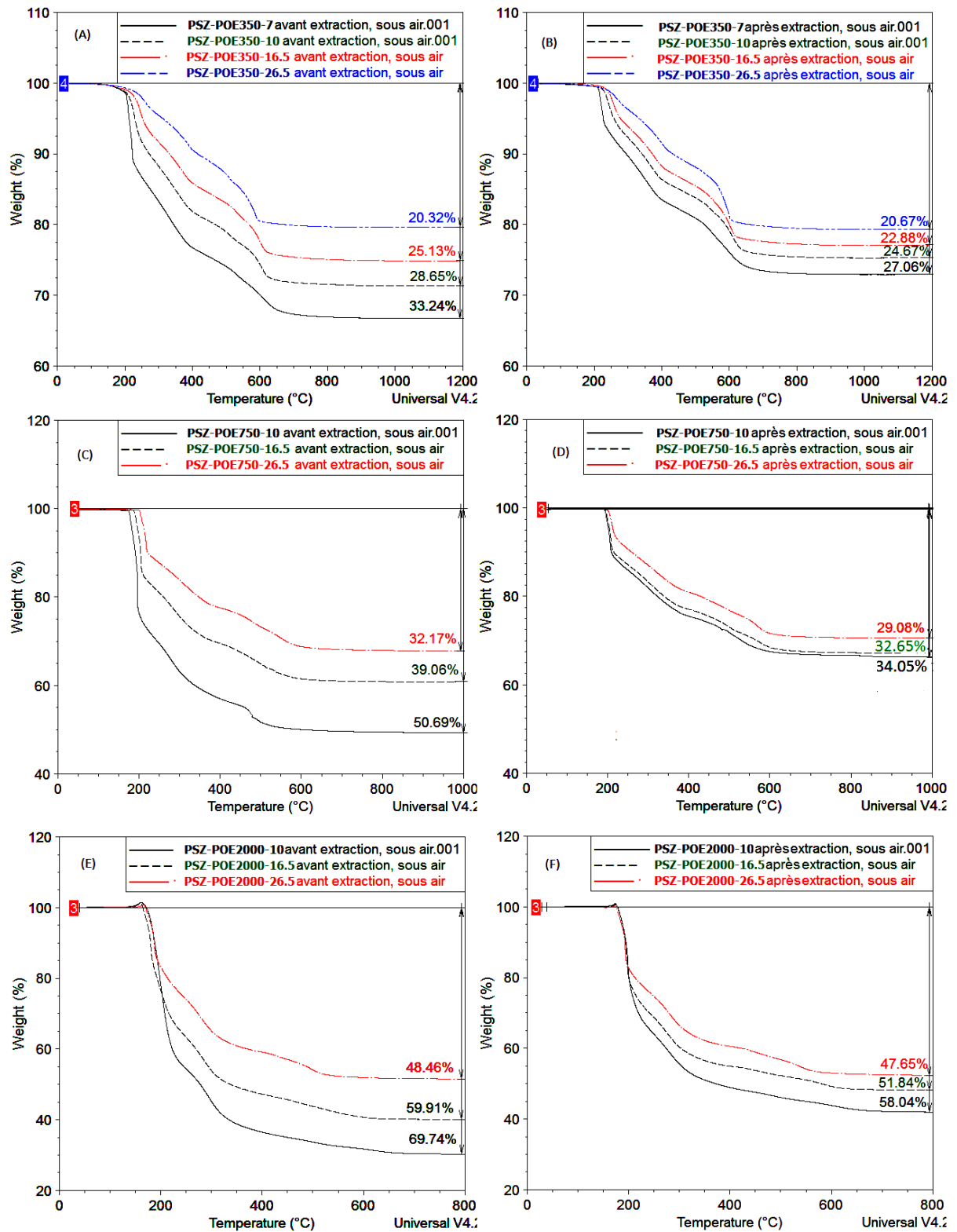


Figure III. 19. Thermogrammes ATG sous air ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) des PSZ-POEs réticulés par voie humide avant et après extraction

Tableau III. 4. Dégradation thermique sous azote et sous air des allyl-POEs, PSZ et PSZ-POEs

Produits	Sous azote				Sous air			
	T <sub>décomposition</sub> (°C)	Perte de masse (%)			T <sub>décomposition</sub> (°C)	Perte de masse (%)		
		Expérimental	Calcul	Δ		Expérimental	Calcul	Δ
<b>SC</b>								
PSZ réticulé	494	13,7			427	14,7		
<b>POE350</b>								
allyl-POE350	206	100	100		198	100	100	
PSZ-POE350-7 avant extraction	262	31.4	41.1	9.7	212	33.2	41.8	8.6
PSZ-POE350-7 après extraction 10min	335	25.1	30.7	5.6	226	27.1	31.5	4.4
PSZ-POE350-10 avant extraction	290	26.8	34.9	8.1	228	28.7	35.7	7.0
PSZ-POE350-10 après extraction 10min	344	23.3	30.1	6.8	258	24.7	30.9	6.2
PSZ-POE350-16.5 avant extraction	324	23.1	28.0	4.9	252	25.1	28.8	3.7
PSZ-POE350-16.5 après extraction 10min	349	21.0	26.0	5.0	277	22.9	26.8	3.9
PSZ-POE350-26.5 avant extraction	357	19.4	23.2	3.8	312	20.3	24.1	3.8
PSZ-POE350-26.5 après extraction 10min	372	19.2	22.3	3.1	333	20.7	23.2	2.5
<b>POE750</b>								
allyl-POE750	239	100	100		227	100	100	
PSZ-POE750-10 avant extraction	296	49.8	47.9	-1.9	182	50.7	48.7	-2.0
PSZ-POE750-10 après extraction 20min	319	32.5	38.8	6.3	202	34.1	39.8	5.7
PSZ-POE750-16.5 avant extraction	302	36.2	38.2	2.0	197	39.1	39.2	0.1
PSZ-POE750-16.5 après extraction 20min	315	29.9	32.5	2.6	205	32.7	33.6	0.9
PSZ-POE750-26.5 avant extraction	323	30.3	30.7	0.4	213	32.2	31.8	-0.4
PSZ-POE750-26.5 après extraction 20min	334	24.6	28.5	3.9	213	29.1	29.6	0.5
<b>POE2000</b>								
allyl-POE2000	342	100	100		203	100	100	
PSZ-POE2000-10 avant extraction	238	69.6	68.2	-1.4	182	69.7	68.5	-1.2
PSZ-POE2000-10 après extraction 3h	293	55.6	57.7	2.1	188	58.0	57.9	-0.1
PSZ-POE2000-16.5 avant extraction	271	56.3	47.6	-8.7	174	59.9	58.1	-1.8
PSZ-POE2000-16.5 après extraction 3h	295	48.3	57.4	9.1	188	51.8	48.1	-3.7
PSZ-POE2000-26.5 avant extraction	283	46.0	47.5	1.5	181	48.5	48.2	-0.3
PSZ-POE2000-26.5 après extraction 3h	288	44.0	42.6	-1.4	186	47.7	43.2	-4.5

T<sub>décomposition</sub> : la température de début de dégradation est prise à 5% de perte de masse ; Δ : différence entre perte calculée et perte expérimentale.

Dans le tableau III.4, le calcul de perte de masse est effectué en considérant que les isomères sont extraits complètement et que la fraction organique est totalement éliminée. De ce fait, la perte de masse est calculée selon les deux formules suivantes :

Perte avant extraction = (%m pertes de PSZ \* %m PSZ) + %m allyl-POE greffé + %m isomères

Perte après extraction = (%m pertes de PSZ \* %m PSZ) + %m allyl-POE greffé

(%m allyl-POE greffé et %m des isomères sont extraits des tableaux 2, 3 et 4 de l'annexe 2)

Les résultats obtenus dans le tableau III.4 montrent que, pour la plupart des produits PSZ-POEs, les pertes de masse expérimentales, sous azote ou sous air, avant ou après extraction, sont toujours inférieures aux pertes de masse calculées. Ainsi, une fraction significative de résidu carboné reste piégée dans les cendres à l'issue du traitement thermique. Cela est confirmé par la couleur noire des résidus obtenus à 800°C.

On constate que les températures de début de dégradation dans les PSZ-POE350s sont supérieures aux températures de début de dégradation de l'allyl-POE350. D'autre part, la température de dégradation des PSZ-POEs après extraction est supérieure à celle avant extraction et augmente avec l'augmentation du ratio Si-H/Allyle, c'est-à-dire avec l'augmentation de la fraction en polysilazane. Les chaînes POE courtes (350 g/mol) semblent donc être stabilisées par la matrice PSZ. Au contraire, dans les cas des chaînes POE plus longues (750 g/mol et 2000 g/mol), la température de début de dégradation des PSZ-POEs est inférieure à celle des allyl-POEs.

Ces résultats nous suggèrent que le polysilazane a tendance à augmenter la stabilité thermique des chaînes de faible masse molaire (350 g/mol) mais a un effet déstabilisant dans le cas des chaînes plus longues (POE750 et POE2000). Cet effet de stabilisation des chaînes POE 350 g/mol est plus particulièrement spectaculaire en conditions oxydantes (sous air) comme l'illustrent les Figure III.20 et III.21.

La dégradation thermique sous azote se produit en trois étapes. La comparaison avec les thermogrammes des allyl-POEs et les thermogrammes du PSZ réticulé permet d'attribuer la première perte de masse à la décomposition des chaînes POE et les deux pertes de masse suivantes à la décomposition du PSZ réticulé telle que nous l'avons décrit précédemment.

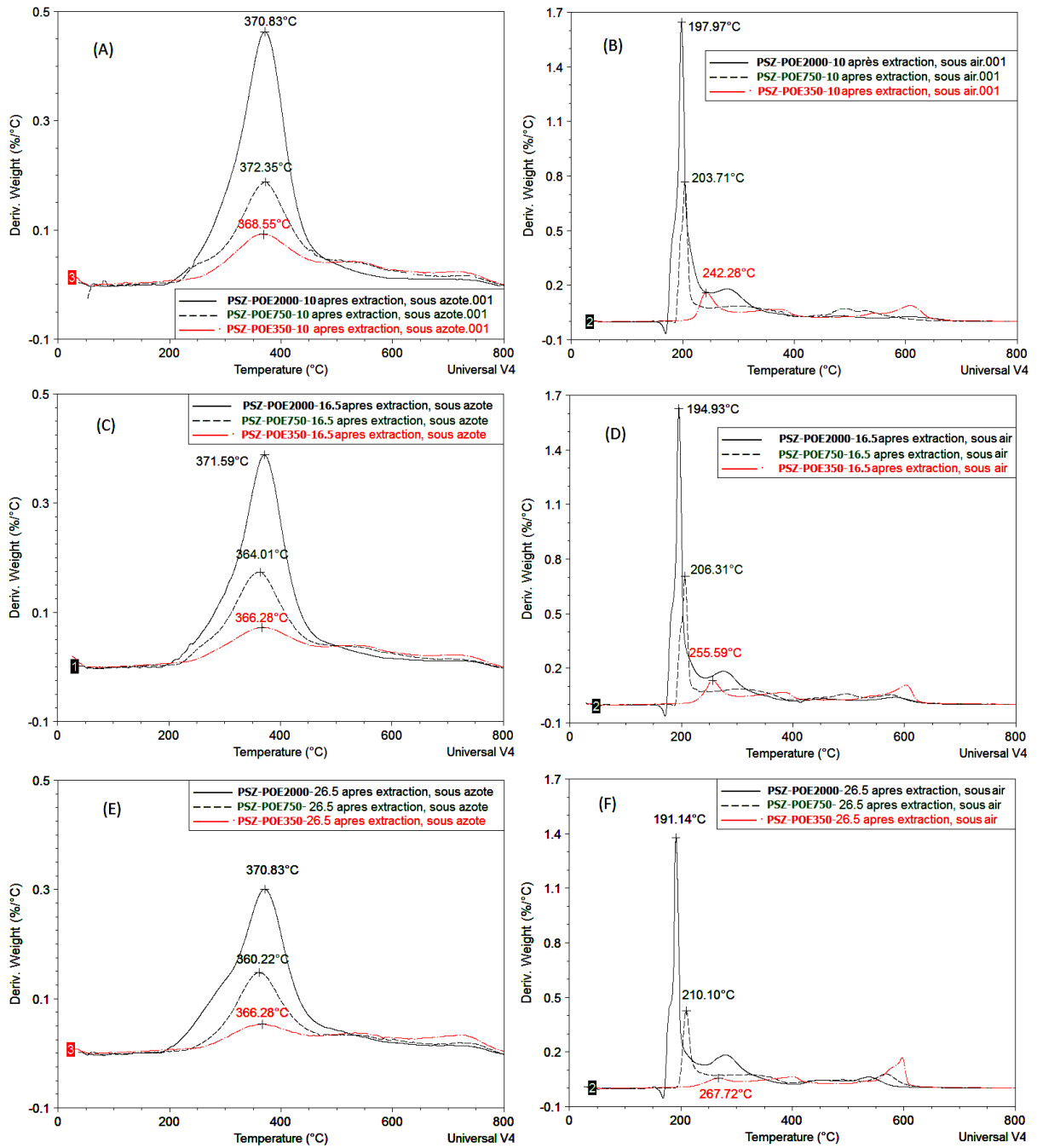


Figure III. 20. Effet de la longueur de chaîne POE sur les thermogrammes ATG des PSZ-POEs (dérivée de masse en fonction de la température)

(A) ; (C) ; (E) : sous azote

(B) ; (D) ; (F) : sous air.



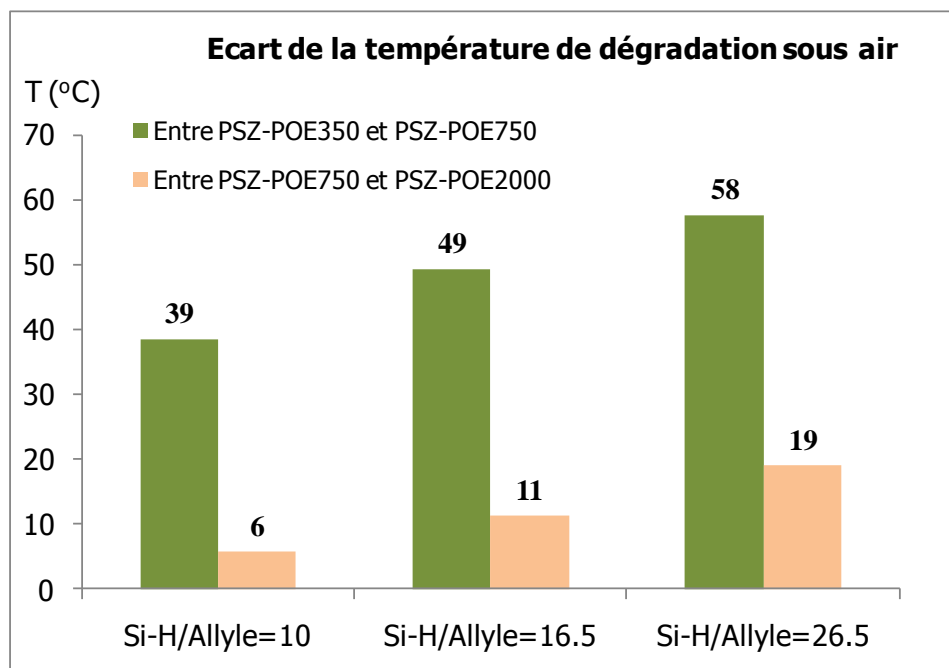


Figure III. 21. Ecart de la température de dégradation ( $T_{\max}$  du 1<sup>er</sup> pic du signal DTG) entre les PSZ-POEs sous atmosphère oxydante (air)

### III.6. Hydrophilie et Energie de surface

L'étude de l'hydrophilie et de l'énergie de surface des PSZ-POEs répond à un triple objectif : (i) s'assurer de la présence des greffons POE à la surface des revêtements, (ii) évaluer l'influence des paramètres de synthèse (ratio Si-H/Allyle, longueur des chaînes POE) sur le caractère hydrophile-hydrophobe de la surface et (iii) relier cette chimie de surface à sa capacité ou non à inhiber l'adhésion bactérienne (étudiée dans la partie III.7).

Le caractère hydrophile-hydrophobe des revêtements PSZ et PSZ-POEs a été étudié par mesure de l'angle de contact statique d'une goutte d'eau et l'énergie de surface de ces revêtements a été déterminée en s'appuyant sur le modèle de Owens-Wendt (voir détails en annexe 2, parties 7 et 8).

#### III.6.1. Caractère hydrophile-hydrophobe des surfaces

Les valeurs moyennes mesurées des angles de contact de l'eau avant et après extraction des isomères de l'allyl-POE sont regroupées dans la figure III.22. Les barres d'erreur indiquent les valeurs minimum et maximum mesurées des angles de contact.

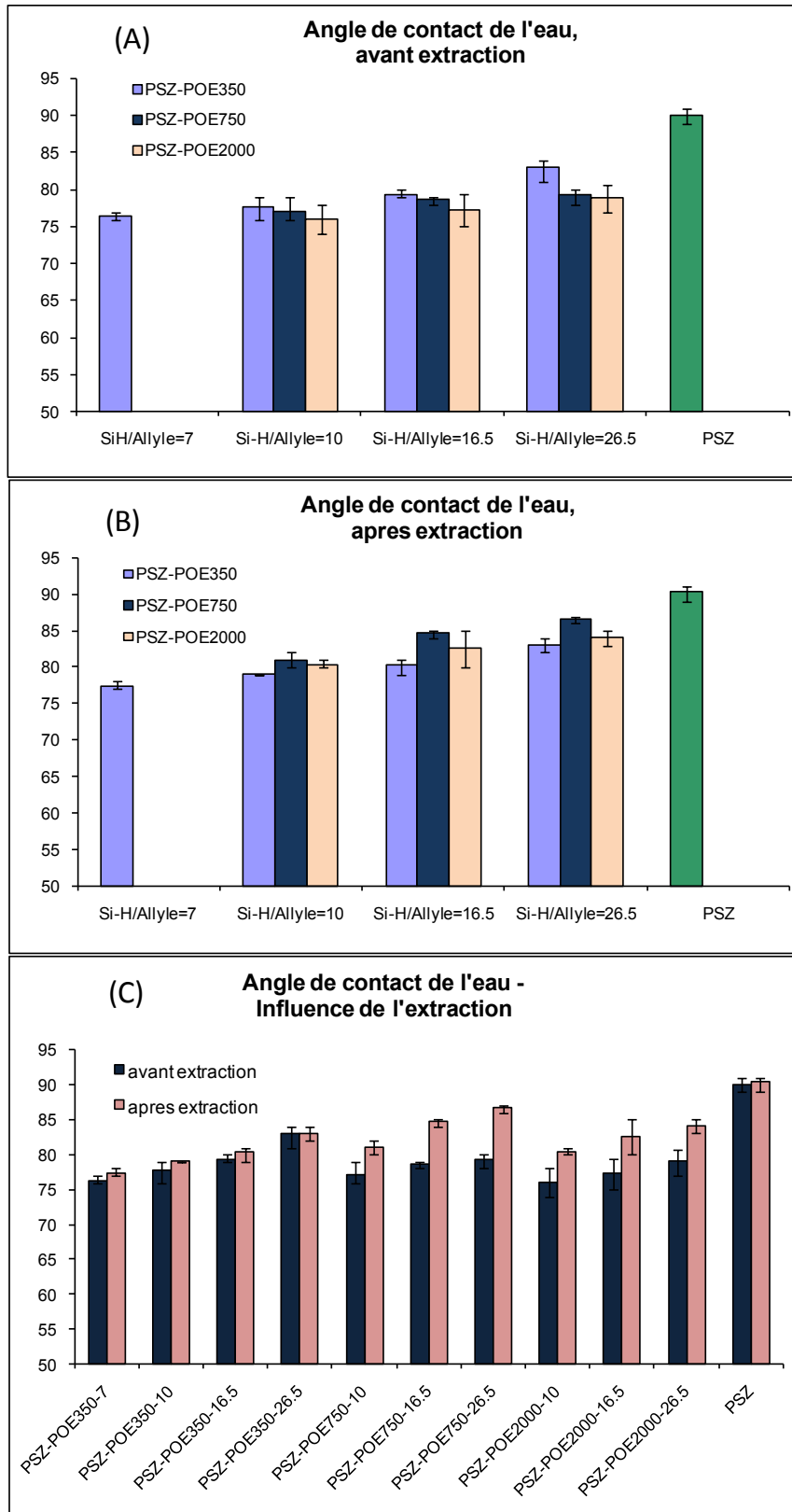


Figure III. 22. Angle de contact de l'eau sur les revêtements PSZ-POEs  
 (A) : avant extraction des isomères de l'allyl-POE et de l'allyl-POE en excès ;  
 (B) : après extraction des isomères de l'allyl-POE et de l'allyl-POE en excès ;  
 (C) : Comparaison avant et après extraction des isomères de l'allyl-POE et de l'allyl-POE en excès.

Le PSZ présente un caractère hydrophobe assez marqué avec un angle de contact avec l'eau d'environ 90°. Ce résultat est dû à la présence d'une proportion importante de groupements  $\equiv\text{Si-CH}_3$  et  $\text{OSi(CH}_3)_2\text{O}$  dans le film réticulé par l'humidité. Toutes les surfaces PSZ-POEs présentent des valeurs d'angle de contact plus faibles par rapport à la surface PSZ. Ce résultat est une preuve indirecte de la présence de chaînes POE à la surface des PSZ-POEs. Les angles de contact avant et après extraction des isomères de l'allyl-POE augmentent avec l'augmentation du ratio Si-H/Allyle à longueur de chaîne POE fixée. Le caractère hydrophile de la surface augmente donc, de façon logique, avec la densité en chaînes POE de la surface. Les angles de contact avant extraction varient dans l'ordre croissant  $\text{PSZ-POE2000} < \text{PSZ-POE750} < \text{PSZ-POE350}$  à ratio Si-H/Allyle fixé. L'ordre relatif d'hydrophilie des surfaces varie après extraction :  $\text{PSZ-POE350} > \text{PSZ-POE2000} > \text{PSZ-POE750}$ . Les faibles angles de contacts mesurés sur PSZ-POE750 et PSZ-POE2000 avant extraction sont dus à la présence d'une fraction importante d'allyl-POE et de ses isomères à la surface. Après extraction de ces chaînes POE non greffées, l'angle de contact pour ces deux revêtements augmente de façon significative. Par contre, le PSZ-POE350 présente une densité de POE greffé supérieure aux PSZ-POE750 et PSZ-POE2000 et une faible proportion de POE non greffé. Par conséquent, le caractère hydrophile ne diminue que très peu après extraction des chaînes POE non greffées dans le cas du PSZ-POE350. L'ordre observé d'hydrophilie après extraction est donc contrôlé à la fois par la densité en greffons POE et par la longueur des greffons POE.

On constate sur la figure III.23 que l'extraction des chaînes POE non greffées augmente fortement la transparence des films déposés sur substrat de verre. Le caractère translucide des revêtements avant extraction est dû à la cristallisation des chaînes POE à la surface (voir résultats de DSC).

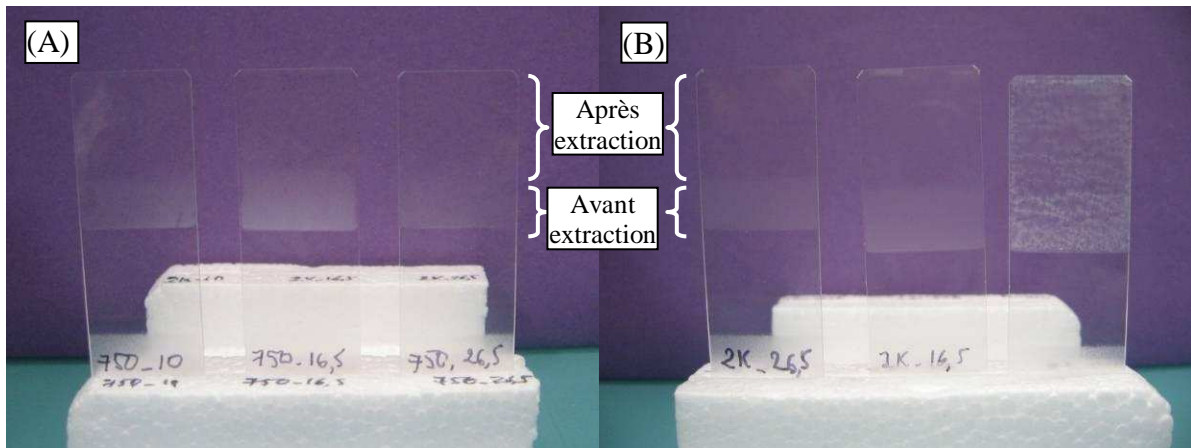


Figure III. 23. Comparaison de l'aspect des films PSZ-POEs avant et après extraction des chaînes POE non greffées. (A) : PSZ-POE750s ; (B) : PSZ-POE2000s

### III.6.2. Energie de surface des revêtements PSZ-POEs

L'énergie libre de surface et les composantes dispersives et polaires des films PSZ-POEs ont été calculées selon le modèle d'Owens-Wendt. Ce calcul est détaillé dans l'annexe 2. Les résultats sont regroupés dans les tableaux III.5 et III.6.

La composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_s^d$ ) apparaît négligeable devant la composante polaire ( $\gamma_s^p$ ) pour l'ensemble des revêtements à l'exception du PSZ sans greffons POE. L'énergie de surface et sa composante polaire augmentent de façon significative lorsque le rapport Si-H/Allyle diminue et donc la densité de surface en greffons POE augmente.

Tableau III. 5. Energie de surface des films PSZ-POEs avant extraction

Avant extraction					
Revêtement	Angle de contact		Energie de surface (mN/m)		
	eau	glycérine	Composante polaire ( $\gamma_s^p$ )	Composante dispersif ( $\gamma_s^d$ )	Total ( $\gamma_s$ )
PSZ	90		12.3	5.9	18.2
		88			
PSZ-POE350-26.5	83		22.7	2.1	24.8
		87			
PSZ-POE350-16.5	79		30.1	0.7	30.8
		87			
PSZ-POE350-10	78		32.2	0.6	32.8
		86			
PSZ-POE350-7	76		33.6	0.6	34.2
		85			
PSZ-POE750-26.5	79		27.2	1.6	28.8
		85			
PSZ-POE750-16.5	79		30.0	0.9	30.9
		86			
PSZ-POE750-10	77		32.2	0.8	32.9
		85			
PSZ-POE2000-26.5	79		29.3	1.0	30.3
		86			
PSZ-POE2000-16.5	77		31.4	0.9	32.3
		85			
PSZ-POE2000-10	76		34.4	0.5	34.9
		85			

Tableau III. 6. Energie de surface des films PSZ-POEs après extraction

Après extraction					
Revêtement	Angle de contact		Energie de surface (mN/m)		
	eau	glycerol	Composante polaire ( $\gamma_s^p$ )	Composante dispersif ( $\gamma_s^d$ )	Total ( $\gamma_s$ )
PSZ	90		11.8	6.2	18.0
		88			
PSZ-POE350-26.5	83		22.7	2.1	24.8
		87			
PSZ-POE350-16.5	80		29.4	0.7	30.0
		88			
PSZ-POE350-10	79		30.8	0.6	31.4
		87			
PSZ-POE350-7	77		31.4	0.9	32.3
		85			
PSZ-POE750-26.5	87		19.7	2.1	21.8
		90			
PSZ-POE750-16.5	85		23.3	1.3	24.6
		90			
PSZ-POE750-10	81		29.4	0.5	29.9
		89			
PSZ-POE2000-26.5	84		20.8	2.6	23.5
		87			
PSZ-POE2000-16.5	83		23.3	2.0	25.3
		87			
PSZ-POE2000-10	80		29.4	0.7	30.0
		88			

Les énergies de surface avant extraction varient dans l'ordre croissant PSZ-POE350 < PSZ-POE750 < PSZ-POE2000 (à ratio Si-H/Allyle fixé) et, après extraction dans l'ordre croissant PSZ-POE750 < PSZ-POE2000 < PSZ-POE350. L'énergie de surface est donc contrôlée par les mêmes facteurs que le caractère hydrophile-hydrophobe de la surface : la densité en greffons POE et la longueur des greffons POE. Une densité et une longueur élevées en greffons POE induisent une augmentation de l'énergie de surface.

### **III.7. Capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne**

La capacité des revêtements élaborés à inhiber l'adhésion des microorganismes est étudiée dans cette partie.

L'étude de l'adhésion des microorganismes a été effectuée dans deux milieux de culture favorisant leur croissance. L'un à base d'eau sucrée, nommé Sapec-pepton et l'autre à base d'eau salée, nommé VNSS.

Le protocole expérimental suivi pour cette étude est décrit dans la partie 2.9 de l'annexe 2.

Les microorganismes examinés sont isolés à partir d'eau de mer prélevée à Danang, Vietnam. Après 5 isolations successives, 3 types de bactéries marines ont pu être isolées :

- 1 bacille appartenant au genre Clostridium : Clostridium sp. SR1.
- 1 microcoque de grande taille appartenant au genre Neisseria : Neisseria sp. LC1.
- 1 microcoque de petite taille appartenant au genre Neisseria : Neisseria sp. SC1.

L'adhésion de ces bactéries marines sur la surface des revêtements est évaluée par le nombre des colonies formées par unité de surface de revêtement en CFU/cm<sup>2</sup>.

Chaque type de film a été testé 3 fois dans chaque milieu de culture.

L'influence du ratio molaire Si-H/Allyle et de la longueur des greffons POE seront successivement examinées.

#### **III.7.1. Influence du rapport Si-H/Allyle**

L'étude de l'influence du rapport Si-H/Allyle a été réalisée sur les revêtements PSZ-POE350s et le PSZ.

La figure III.24 indique que les greffons POE350 inhibent fortement l'adhésion des bactéries étudiées, et ce, dans les deux milieux de culture. Cette capacité à inhiber l'adhésion bactérienne augmente avec une diminution du ratio molaire Si-H/Allyle et donc, avec l'augmentation de la densité de greffons POE. Ainsi, le film PSZ-POE350-7 présente les meilleures propriétés inhibitrices et conduit à une réduction du nombre de bactéries adhérees d'environ 80% par rapport au film PSZ sans greffons POE. En comparaison, le PSZ-POE350-26.5 conduit à une diminution d'environ 40% du nombre de bactéries adhérees.

On peut noter également sur la figure III.24 une différence significative entre la valeur absolue CFU/cm<sup>2</sup> du nombre de bactéries adhérees dans le milieu Sapec-pepton par rapport au milieu VNSS. Le milieu Sapec-pepton est très sucré et protéique et conduit à une multiplication des bactéries adhérees, et ce, pour les 3 bactéries étudiées.

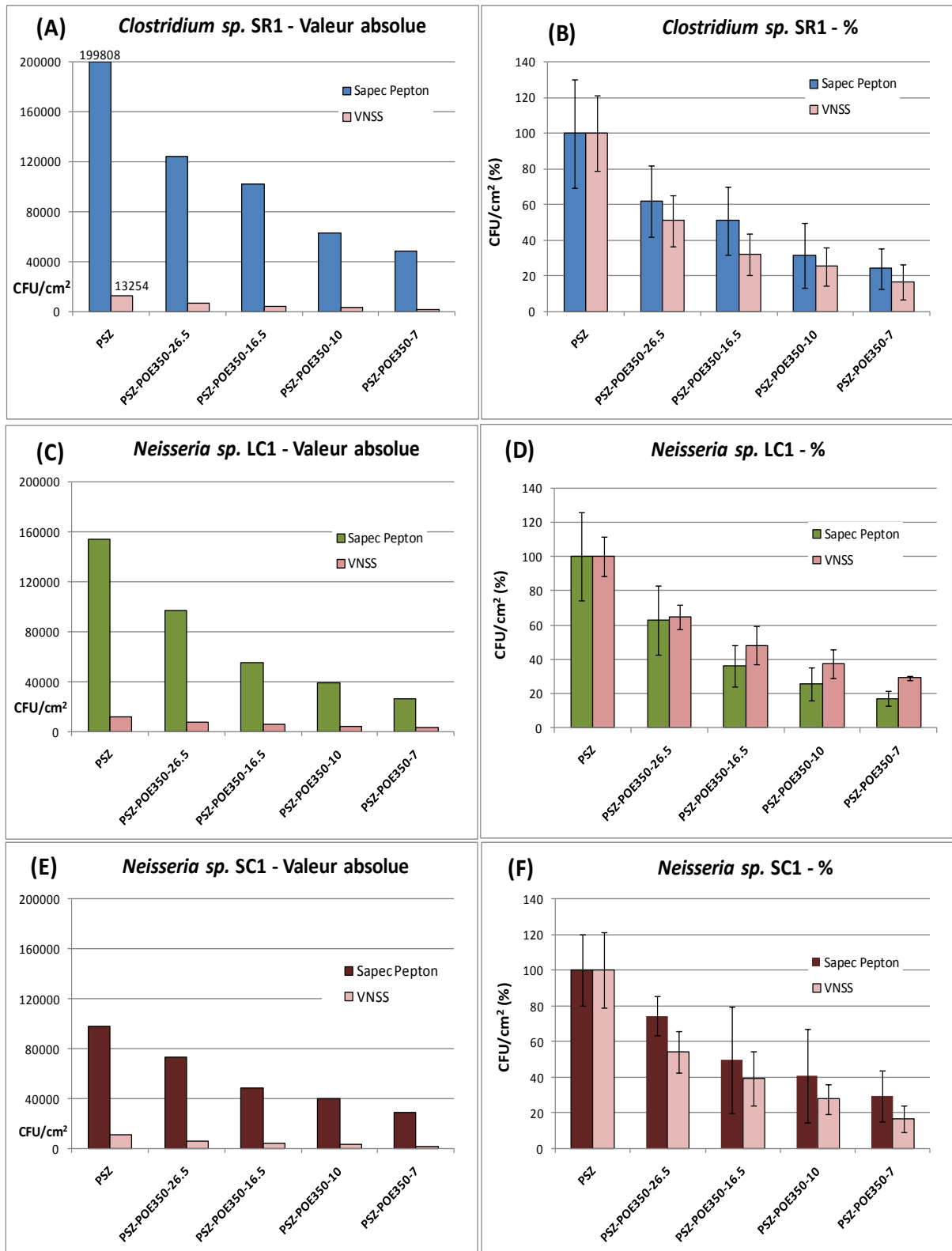


Figure III. 24. Valeurs moyennes en CFU/cm<sup>2</sup> et pourcentages moyens des bactéries marines adhérentes sur les revêtements des PSZ-POE350s dans les milieux Sapec Pepton et VNSS  
 (A), (B) : Evolution de l'adhésion de Clostridium sp. SR1  
 (C), (D) : Evolution de l'adhésion de Neisseria sp. LC1  
 (E), (F) : Evolution de l'adhésion de Neisseria sp. SC1



### III.7.2. Influence de la longueur des greffons POE

L'influence de la longueur des greffons POE sur l'adhésion bactérienne est illustrée dans la Figure III.25.

Par rapport à la surface de PSZ non modifié, toutes les surfaces greffées POE présentent des niveaux inférieurs d'adhésion des bactéries marines. Les PSZ greffés POE750 et POE2000 suivent la même évolution que le PSZ greffé POE350 avec le ratio Si-H/Allyle, l'efficacité inhibitrice variant en sens inverse du ratio Si-H/Allyle.

La capacité croissante des greffons POE à inhiber l'adhésion bactérienne évolue dans l'ordre  $POE750 < POE2000 < POE350$ . Ce résultat peut sembler en désaccord avec plusieurs études précédentes qui montrent que le POE2000 est le plus efficace pour lutter contre l'adhésion bactérienne <sup>[19], [20], [21], [22]</sup>. Cependant, les surfaces PSZ-POE350s étudiées ont toutes une densité de molécules POE plus élevée que les POE750 et POE2000 à ratio molaire Si-H/Allyle fixé (voir tableau II.12). Cela conduit à une efficacité supérieure des surfaces greffées POE350. A cet égard, les résultats de cette étude sont en accord avec les travaux de Jeon et al. <sup>[23]</sup>. A partir d'un modèle d'interaction protéine-surface, ces auteurs ont montré que la densité de surface en chaînes POE a un effet plus important que la longueur de la chaîne POE dans l'inhibition de l'adhésion bactérienne.

Comme la densité en greffons POE750 et POE2000 greffée sur la surface de PSZ est sensiblement égale, l'efficacité relative de ces deux types de greffons est contrôlée par la longueur de la chaîne POE. Le PSZ-POE2000 est ainsi plus efficace que le PSZ-POE750. On peut noter que l'ordre relatif à l'inhibition de l'adhésion bactérienne suit l'ordre relatif à l'hydrophilie des surfaces : les surfaces les plus efficaces à repousser les bactéries sont également les plus hydrophiles. Ce résultat est bien sur propre à notre système (PSZ, bactéries étudiées...) et ne doit en aucun cas être généralisé à d'autres surfaces.

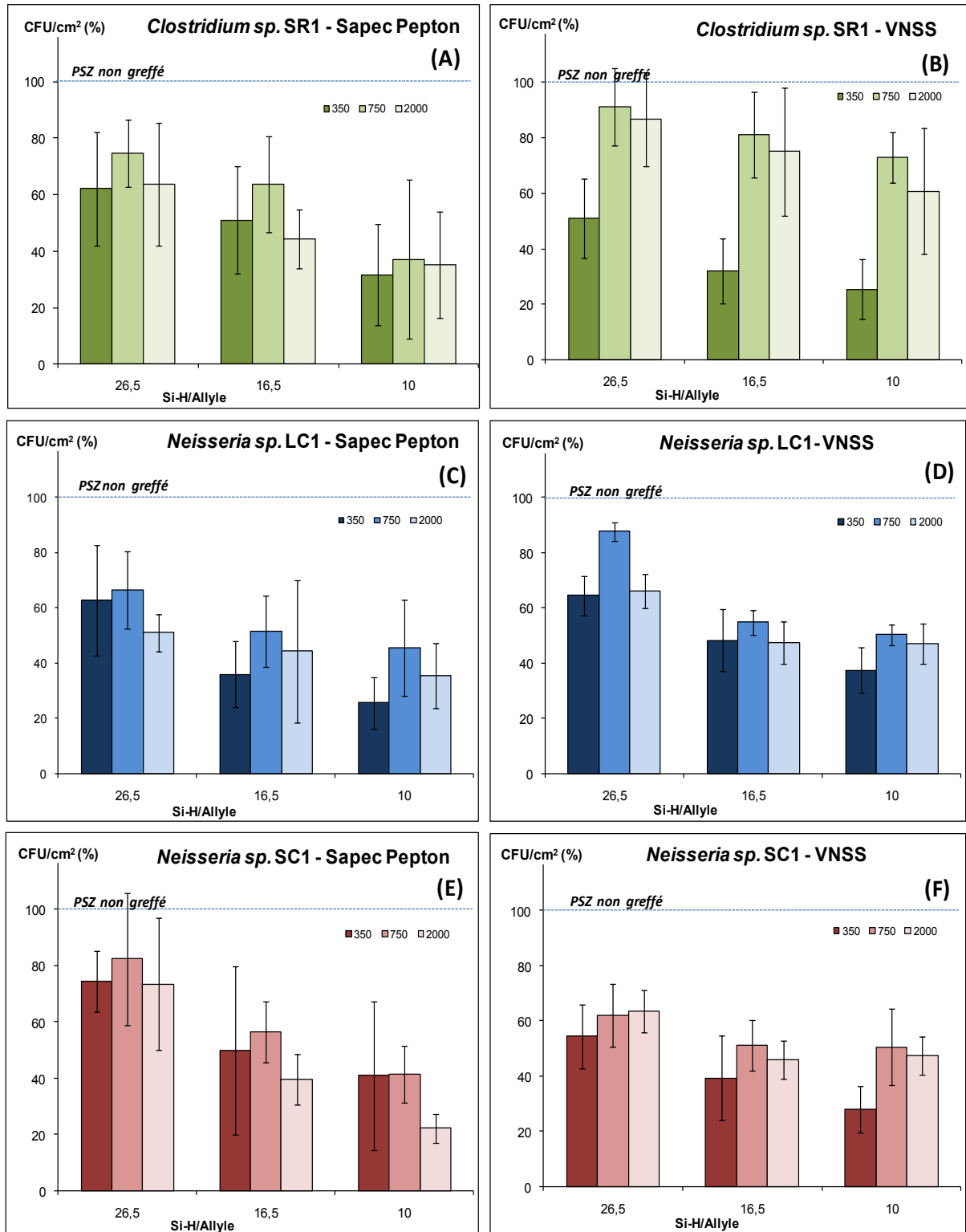


Figure III. 25. Evolution de l'adhésion de trois bactéries marines pour des longueurs de chaîne POE différentes en fonction des ratios molaires Si-H/Allyle dans les deux milieux de culture (100% correspond à l'adhésion bactérienne sur le PSZ non greffé)

(A), (B) : Adhésion de *Clostridium* spp. SR1

(C), (D) : Adhésion de *Neisseria* spp. LC1

(E), (F) : Adhésion de *Neisseria* spp. SC1

### **Références bibliographiques**

---

- [1]. Frank Bauer, Ulrich Decker, Horst Ernst Andreas Dierdorf, Roswitha Heller, Hubert Liebe, and Reiner Mehnert. "Preparation of moisture curable polysilazane coatings. Part I. Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy." *Progress in Coating*, 2005, 53, 183-190.
- [2]. Lewis Greenspan. "Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions." Lewis Greenspan, *Journal of Research - A. Physics and Chemistry*, 1977, Vol. 81A, No. 1., 89-96.
- [3]. Tran D. Hong, Steve Edgington, Richard H. Ellis, Marilena Aquino de Muro, Dave Moore. "Saturated salt solutions for humidity control and the survival of dry powder and oil formulations of *Beauveria bassiana* conidia." *Journal of Invertebrate Pathology*, 2005, 89, 136-143.
- [4]. "The scale of relative humidity of air certified against saturated salt solutions." OIML R 121, 1996.
- [5]. Helen N. Han, David A. Lindquist, John S. Haggerty, Dietmar Seyferth. "Pyrolysis Chemistry of Poly(organosilazanes) to Silicon Ceramics." *Chemistry of Materials*, 1992, 4, 705-711.
- [6]. V. Roche, F.X. Perrin, D. Gigmes, F. Vacandio, F. Ziarelli, D. Bertin. "Tracking the fate of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane from the sol state to the dried film state." *Thin Solid Films*, 2010, 518, 3640-3645.
- [7]. Michel Dalibart, Laurent Servant. "Spectroscopie dans l'infrarouge." P2845. *Techniques de l'Ingénieur*.
- [8]. Satu Ek, Eero I. Iiskola, Lauri Niinistö. "A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR Study on the Surface Species of Gas-Phase-Deposited  $\gamma$ -Aminopropylalkoxysilanes on Heat-Treated Silica." *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 11454-11463.
- [9]. Williams, Elizabeth A. "Chapter 8: NMR Spectroscopy of Organosilicon Compounds." In *Organic Silicon Compounds Volume 1 and Volume 2*, by Zvi Rappoport Saul Patai, 511-554. John Wiley & Sons, Ltd, 1989.

- [10]. Frank Bauer, Volker Sauerland, Horst Ernst, Hans-Jurgen Glasel, Sergej Naumov, Reiner Mehnert. "Preparation of Scratch- and Abrasion-Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles,4a. Application of MALDI-TOF Mass Spectrometry to the Characterization of Surface Modified Nanoparticles." *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, 204, 375-383.
- [11]. Krzysztof Pielichowski, Kinga Flejtuch. "Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials." *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13, 690-696.
- [12]. Wunderlich, Bernhard. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, page 616-620. CBS Publishers, New Delhi, India , 2005.
- [13]. Krzysztof Pielichowski, Kinga Flejtuch. "Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study." *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2005, 73, 131-138.
- [14]. C. P. Buckley, A. J. Kovacs. "Melting behaviour of low molecular weight poly (ethylene-oxide) fractions. 2. Folded chain crystals." *Colloid And Polymer Science*, 1976, 254, 695-715.
- [15]. Yive, N. S. Choong Kwet, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux. "Silicon Carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of Oligosilazane model compounds." *Chemistry of Materials*, 1992, 4: 141-146.
- [16]. Stephen G. Yeates, Hoon Hong Teo, Richard H. Mobbs, Colin Booth. "Ethylene glycol oligomers." *Die Makromolekulare Chemie*, 1984, 184, 1559-1563.
- [17]. Mohammadi-Rovshandeh, Jamshid. "Synthesis and thermal properties of novel multiblock biodegradable copolymers derived from polyethylene glycol,  $\epsilon$ -caprolactone and p-dioxanone." *ScienceAsia* 2008, 34, 207-213.
- [18]. Dionissios Mantzavinos, Andrew G. Livingston, Rolf Hellenbrand, Ian S. Metcalfe. "Wet air oxidation of polyethylene glycols; mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical-biological wastewater treatment". *Chemical Engineering Science*, 1996, 51, 4219-4235.

- [19]. Baiyan Dong, Sorin Manolache, Amy C. L. Wong, Ferencz S. Denes. "Antifouling ability of polyethylene glycol of different molecular weights grafted onto polyester surfaces by cold plasma." *Polymer Bulletin*, 2011, 66, 517–528.
- [20]. W R Gombotz, G H Wang, T A Horbett, A S Hoffman. "Protein adsorption to poly(ethylene oxide) surfaces." *Journal of Biomedical Materials Research*, 1991, 25, 1547-1562.
- [21]. S. Rahima Benhabbour, Heather Sheardown, Alex Adronov. "Protein resistance of PEG-functionalized dendronized surfaces: Effect of PEG molecular weight and dendron generation." *Macromolecules*, 2008, 41, 4817-4823.
- [22]. Astrid Roosjen, Henny C. van der Mei, Henk J. Busscher, Willem Norde. "Microbial Adhesion to Poly(ethylene oxide) Brushes: Influence of Polymer Chain Length and Temperature." *Langmuir*, 2004, 20, 10949-10955.
- [23]. S. I. Jeon, J. H. Lee, J. D. Andrade, P. G. De Gennes. "Protein-Surface Interactions in the Presence of Polyethylene Oxide. I. Simplified Theory." *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142, 149-158.

**CHAPITRE IV**  
**Systèmes antibactériens PSZ**  
**à base de cuivre**

## SOMMAIRE

IV.1. Caractérisation du précurseur de cuivre : l'acétylacétonate de cuivre II.....	123
IV.2. Caractérisation de l'oligosilazane à fonctionnalités vinyliques (PVS).....	127
IV.3. Réticulation thermique du PVS.....	129
IV.4. Pyrolyse du PVS.....	133
IV.5. Formation des films céramiques à base de Cu.....	137
IV.6. Identification des composés du cuivre.....	140
IV.6.1. Influence des conditions de pyrolyse.....	140
IV.6.2. Influence du taux de cuivre.....	147
IV.7. Morphologie des films céramiques.....	147
IV.8. Capacité des films Cu(O)/Si(O)/C/N à inhiber l'adhésion bactérienne.....	152
IV.8.1. Influence du taux de Cuivre.....	154
IV.8.2. Influence des conditions de pyrolyse.....	155
Références bibliographiques.....	157

L'étude de matériaux céramiques antibactériens a connu un engouement certain au cours de la dernière décennie <sup>[1,2,3,4,5,6,7,8]</sup>, en particulier, dans les applications nécessitant une bonne biocompatibilité. Les propriétés antibactériennes sont inhérentes aux propriétés du matériau céramique (cas par exemple de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> anatase photocatalytiques <sup>[8]</sup>) ou, le plus souvent, apportées par un agent externe antibactérien tels que l'argent <sup>[2], [3], [4]</sup>, le zinc <sup>[5]</sup> ou le cuivre <sup>[6], [7]</sup>.

Ces céramiques ont été préparées le plus souvent par voie sol-gel mais également par pyrolyse de précurseurs polymères inorganiques <sup>[9], [10], [11]</sup>. Parmi les polymères inorganiques étudiés, les polysilazanes sont particulièrement intéressants car les conditions de pyrolyse (température et atmosphère) permettent de générer des céramiques de composition et structure variées <sup>[12], [13], [14]</sup>.

Bakumov et al. <sup>[15]</sup> ont produit des nanocomposites céramique-argent à partir d'un polysilazane Ceraset®VL20. Ces matériaux sont constitués d'une dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de nitrure de silicium (et de carbone) Ag/Si(C)N et révèlent une activité bactéricide contre des bactéries à Gram-négatif (*E. coli*) et à Gram positif (*S. aureus*). Yongming Li et al. <sup>[16]</sup> ont synthétisé un polysilazane contenant du fer par polycondensation d'un sel de lithium de silazane avec FeCl<sub>3</sub> dans le but d'améliorer la stabilité à l'oxydation d'huile silicone. Wang et al. <sup>[17]</sup> ont étudié les réactions à l'interface polysilazane - cuivre dans le cas de films poreux de PSZ à faible constante diélectrique.

Dans notre étude, nous avons exploité la réactivité d'un organosilazane précurseur pour synthétiser des matériaux céramiques hybrides Cu(O)/Si(O)/C/N à activités antibactériennes à partir du polyvinylsilazane KiON HTT 1800 (Clariant) et d'acétylacétonate de cuivre II [Cu(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

#### ***IV.1. Caractérisation du précurseur de cuivre : l'acétylacétonate de cuivre II***

L'acétylacétonate de cuivre II Cu(acac)<sub>2</sub> (98%, Aldrich Sigma) a été utilisé comme source de cuivre (Figure IV.1).

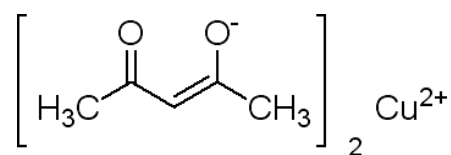


Figure IV. 1. Structure chimique de Cu(acac)<sub>2</sub>



Ce complexe est en particulier utilisé comme précurseur pour la déposition chimique en phase vapeur en raison de sa tendance à se sublimer entre 160 et 190°C [18], [19].

Le  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  a été caractérisé par spectrométrie IRTF, par DRX et ATG.

Les bandes à  $1573\text{ cm}^{-1}$  et  $1395\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence symétrique et asymétrique des groupements C=O, respectivement (figure IV.2) [20].

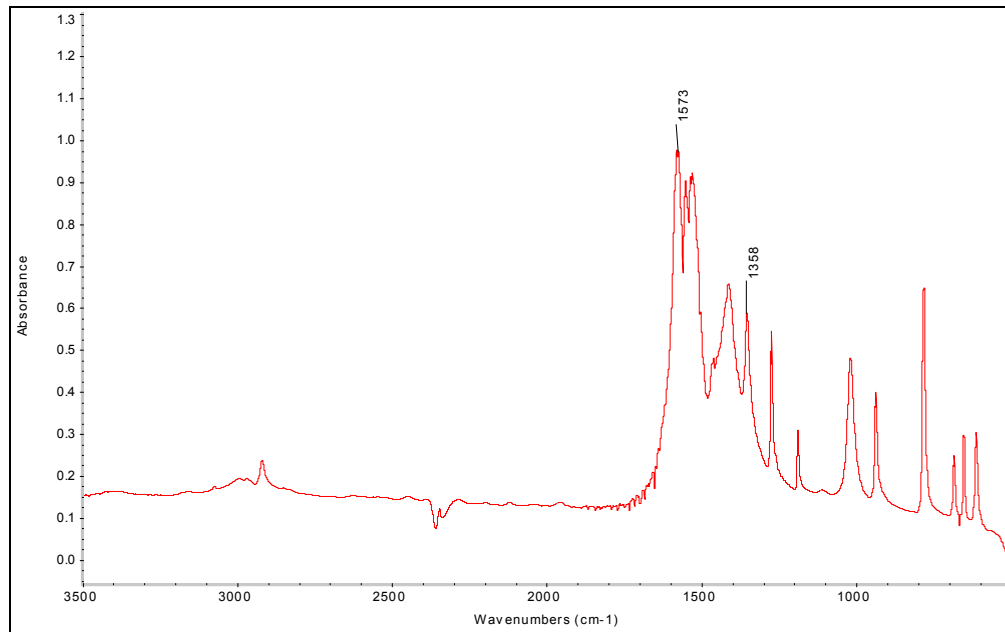


Figure IV. 2. Spectre IRTF du  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  en mode transmission (pastille KBr)

Le diffractogramme DRX présenté sur la figure IV.3 montre des pics caractéristiques du  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  en accord avec la fiche JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) de ce composé (fiche n° 11-0800).

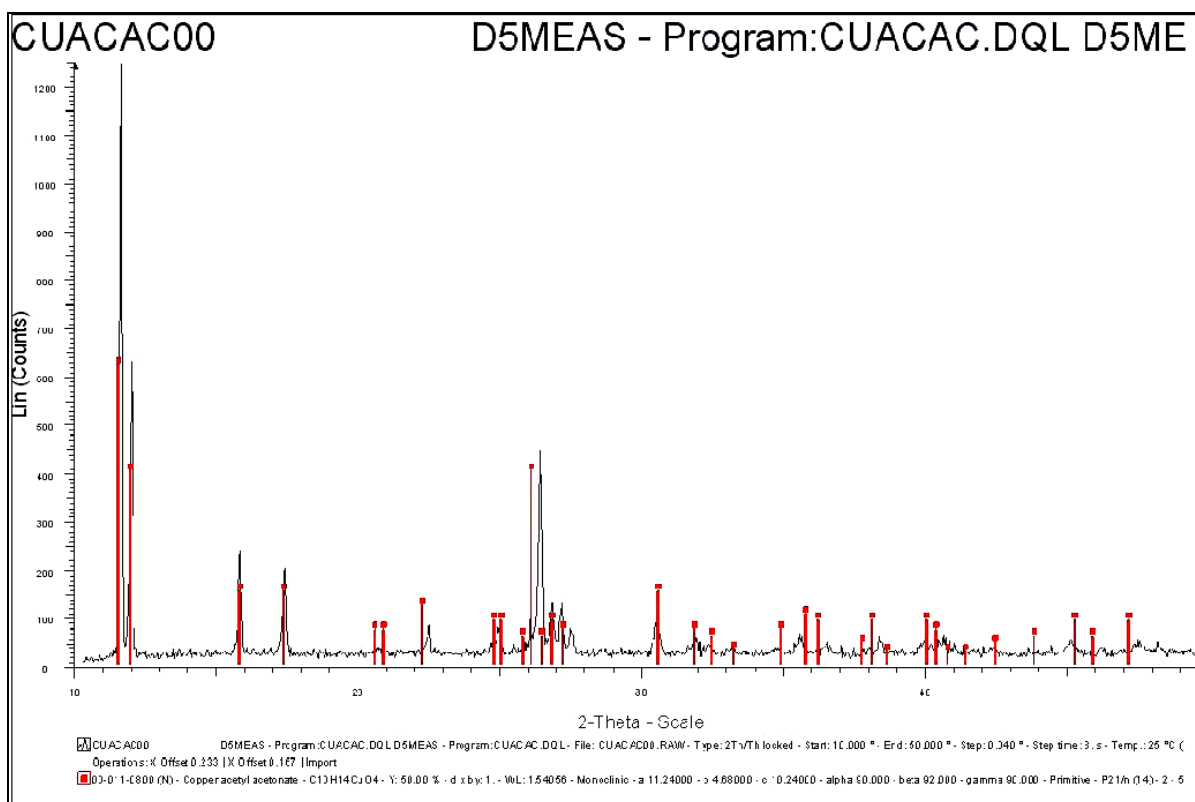


Figure IV. 3. Diagramme de diffraction des rayon X du Cu(acac)<sub>2</sub>

Les mesures thermogravimétriques du Cu(acac)<sub>2</sub> ont été effectuées sous air et sous azote avec une vitesse de rampe de 10°C/min (Figure IV.4).

La courbe de perte de masse montre que la décomposition thermique de Cu(acac)<sub>2</sub> sous air et aussi sous azote se produit à partir de 168°C et se termine vers 295°C avec une vitesse maximale de perte à 265°C. Sous azote, le processus est essentiellement endothermique avec une perte totale de 99.4%. Cette perte de masse est associée à la sublimation de Cu(acac)<sub>2</sub>. La décomposition exothermique qui se produit simultanément au delà de 260°C conduit à un résidu dont la couleur est caractéristique du cuivre Cu (Figure IV.5A). Sous air, la décomposition exothermique qui suit la sublimation est plus marquée que sous azote. Ce pic exothermique est associé à l'oxydation de Cu(acac)<sub>2</sub> en CuO de couleur noire (Figure IV.5B) <sup>[21]</sup>.

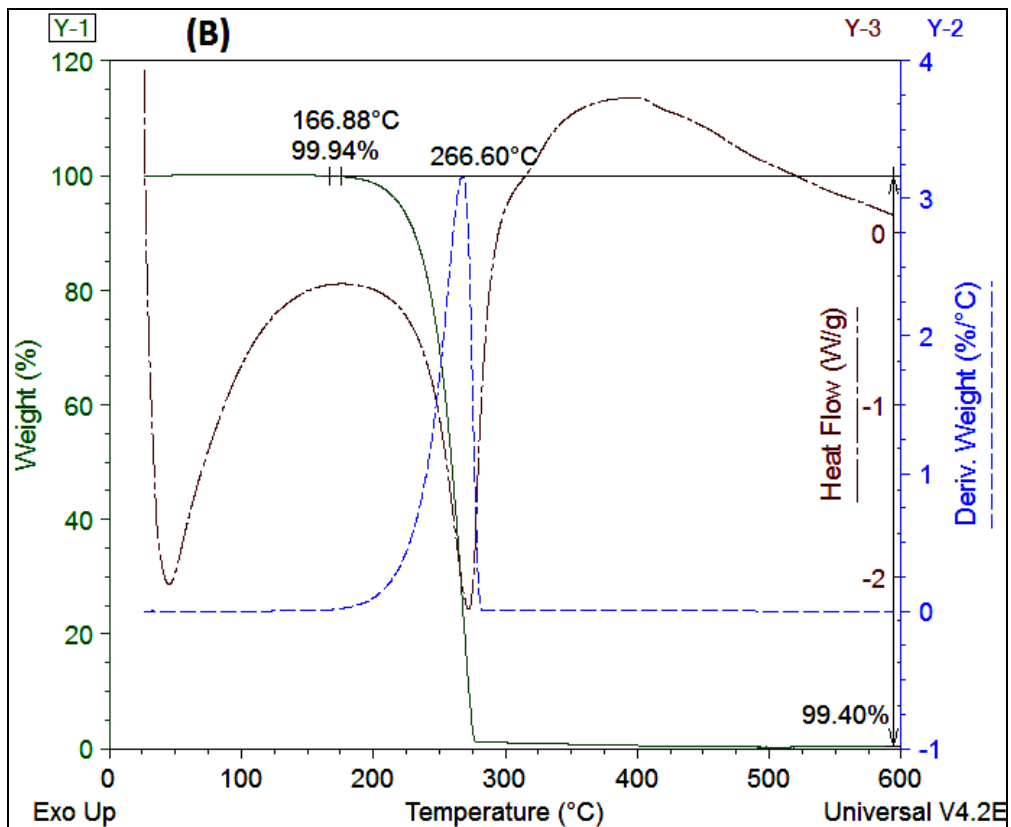
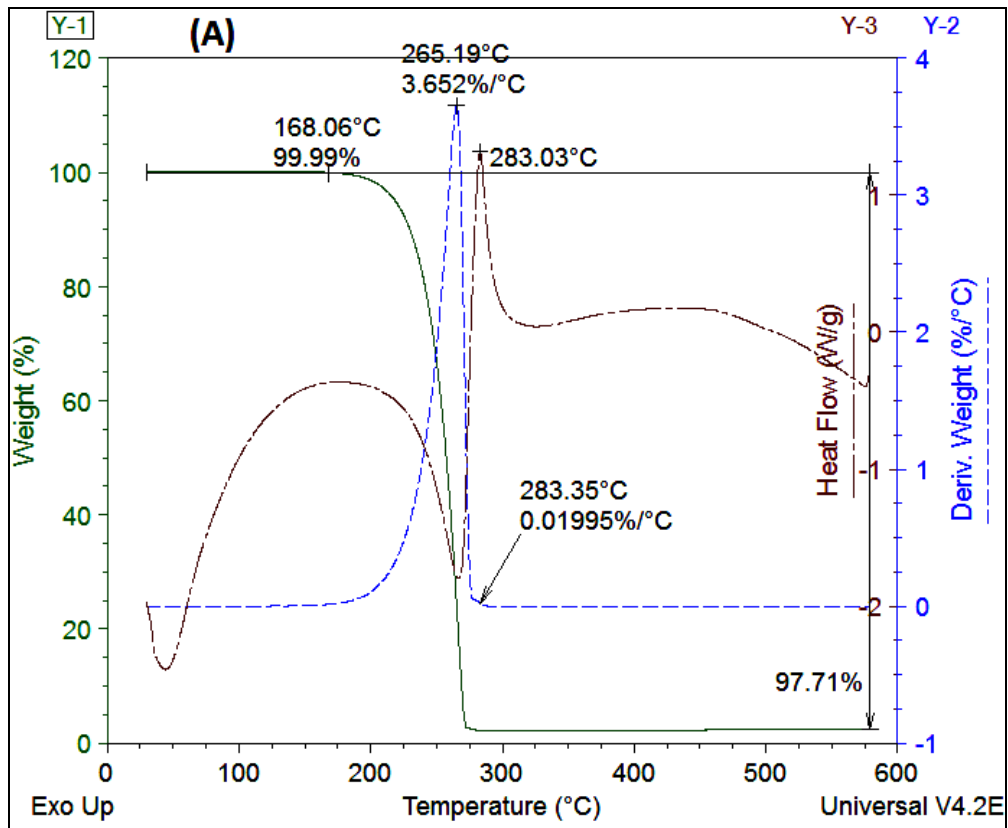


Figure IV. 4. Thermogrammes ATG (10°C/min) du  $\text{Cu}(\text{acac})_2$

(A) : sous Air

(B) : sous Azote

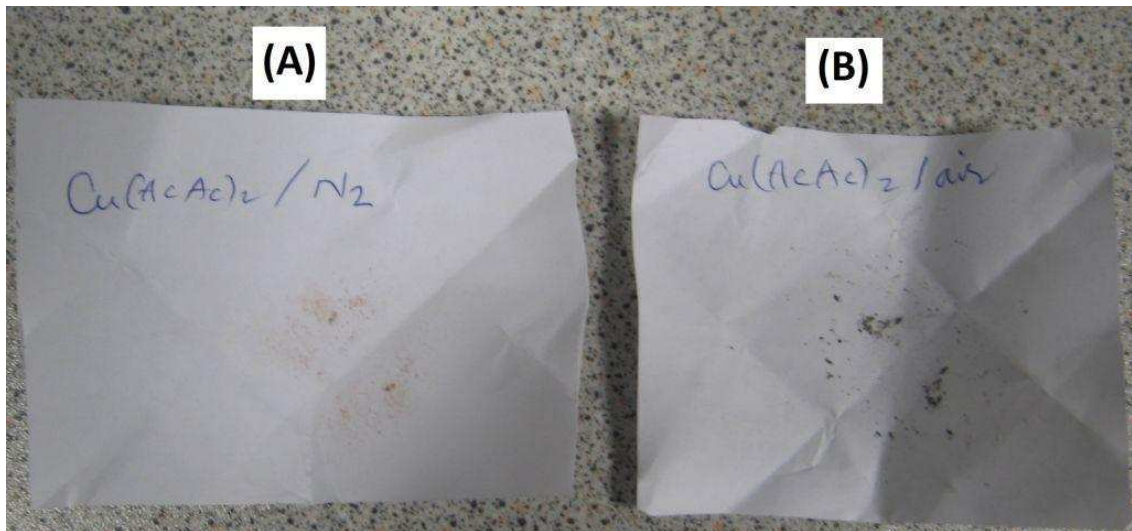


Figure IV. 5. Photos des résidus de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$   
(A) : sous azote ; (B) : sous air

## IV.2. Caractérisation de l'oligosilazane à fonctionnalités vinyliques (PVS)

La sublimation de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dès  $160^\circ\text{C}$  nous a orienté vers un polysilazane apte à se solidifier à  $T < 160^\circ\text{C}$ . Cela permettra également de limiter les pertes par vaporisation d'oligosilazanes ou dépolymérisation lors de la pyrolyse <sup>[22]</sup>. Dans le but de former des phases Si/C/N, il est important qu'un procédé de réticulation du PSZ par une voie autre que l'humidité soit utilisé. Notre choix s'est porté sur le polyvinylosilazane KiON HTT1800 dont la structure est représentée sur la figure IV.6.

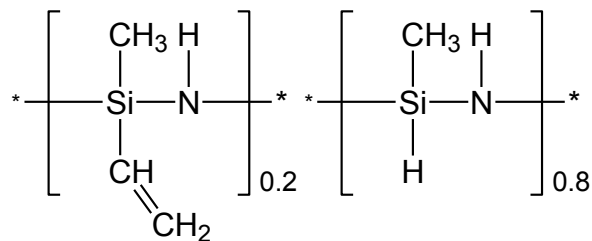


Figure IV. 6. Structure chimique du polyvinylosilazane KiON HTT1800

Ce polysilazane présente des fonctions vinyliques activables thermiquement à  $180\text{-}200^\circ\text{C}$  en l'absence d'amorceur radicalaire et à température plus basse en présence d'un amorceur radicalaire de type peroxyde <sup>[23]</sup>.

Les spectres de RMN-<sup>1</sup>H (figure IV.7) et de RMN-<sup>13</sup>C (figure IV.8) du PVS ont confirmé la structure indiquée par Clariant. Les valeurs de l'intégration des protons trouvées sur la figure IV.7 conduisent en effet à une fraction molaire de 0.21 en motifs méthyle(vinyle)silazane et de 0.79 en motifs méthyle(hydro)silazane.

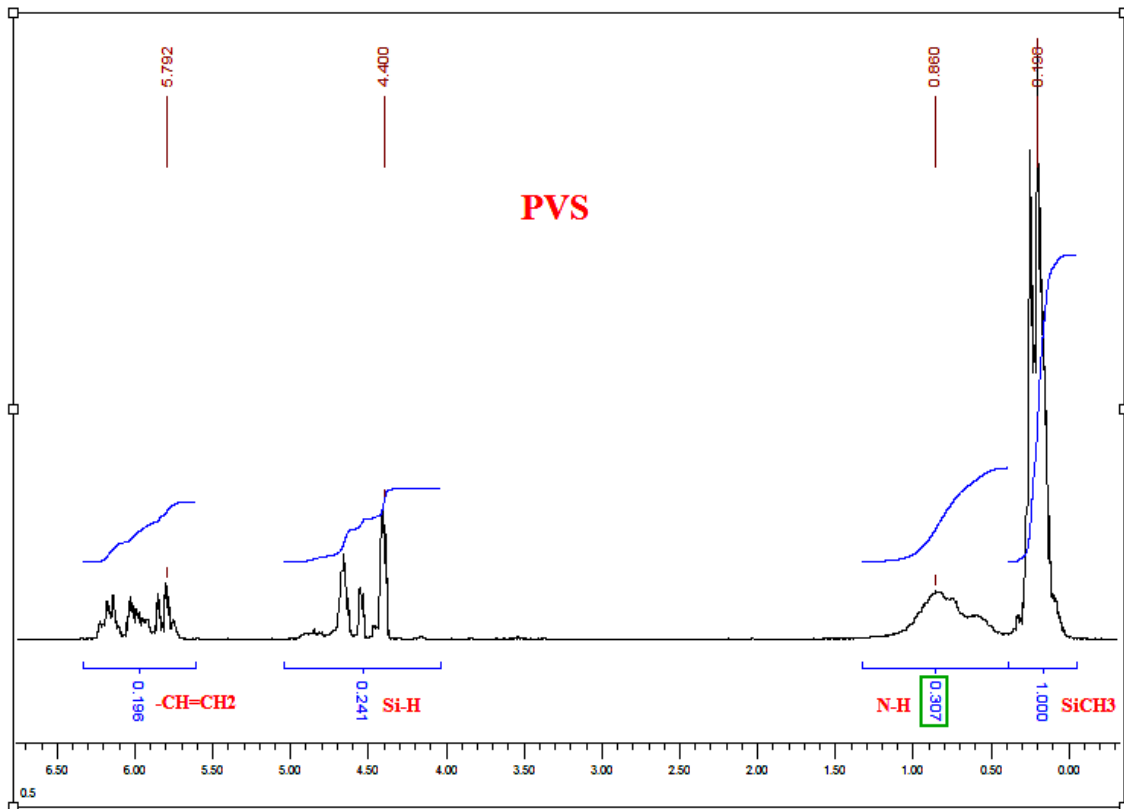


Figure IV. 7. Spectre RMN- $^1\text{H}$  du PVS dans  $\text{CDCl}_3$  [24]

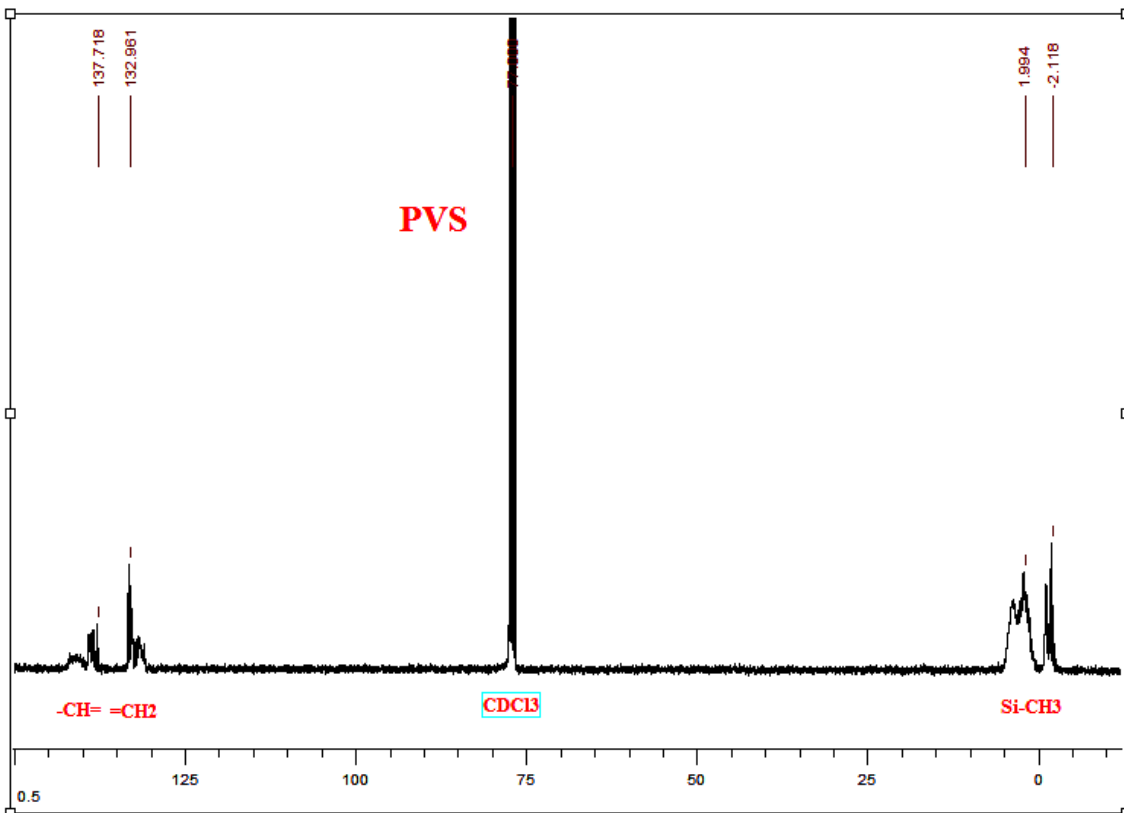


Figure IV. 8. Spectre RMN- $^{13}\text{C}$  du PVS dans  $\text{CDCl}_3$  [25]

L'attribution des bandes principales du spectre IRTF du PVS est indiquée figure IV.9.

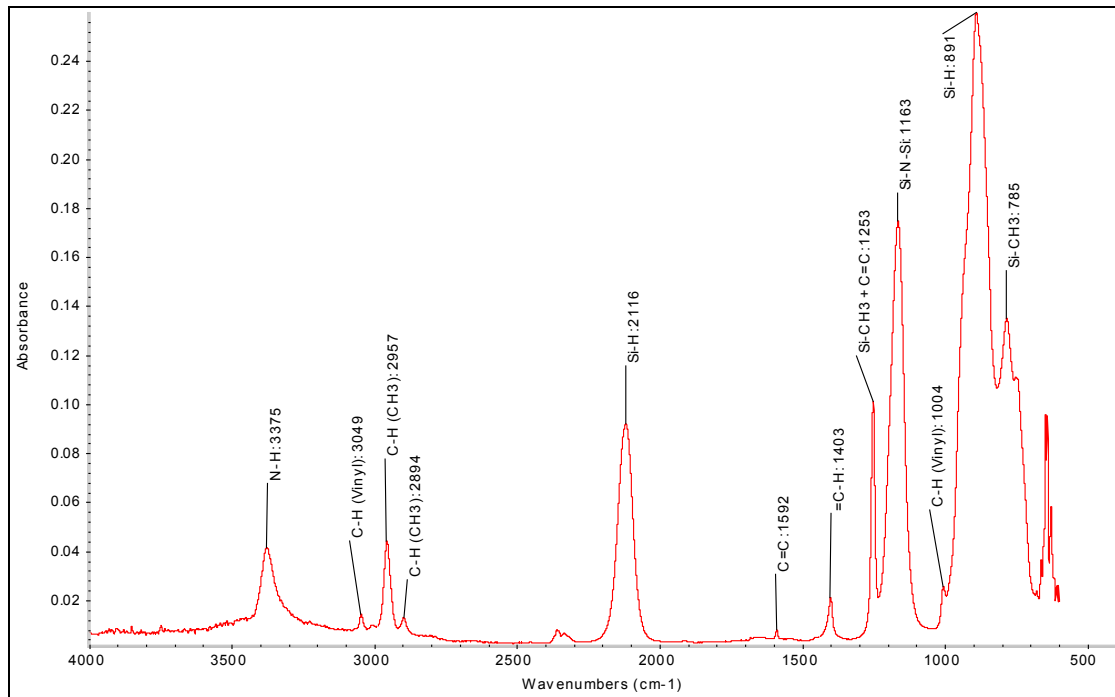


Figure IV. 9. Spectre IRTF du PVS en technique ATR [26], [27], [28]

### IV.3. Réticulation thermique du PVS

Afin de limiter les pertes de volatiles lors de la pyrolyse (oligomères de faible masse molaire et sublimation de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) et ainsi, d'augmenter le rendement céramique, une étape de solidification et densification par voie thermique sous atmosphère d'azote a été effectuée. Les principales réactions de réticulation thermique sont la polymérisation des groupements vinyliques, l'hydrosilylation et la transamination (la déshydrogénation est négligeable dans la gamme de température étudiée [29]) (voir partie I.1.2). Les paramètres de réticulation étudiés sont la température ( $90^\circ\text{C}$  ou  $120^\circ\text{C}$ ) et la quantité d'amorceur dicumylperoxyde (DCP) (0%, 0.2% et 1% en masse). Il faut souligner qu'un amorceur radicalaire, en plus d'amorcer la polymérisation des groupements vinyliques, peut activer les réactions d'hydrosilylation [30]. Les temps de gel sont regroupés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Temps de gel et Conversion (%C) des groupements fonctionnels du PVS

T(°C)	%m DCP	$\tau$ (min)	Perte de mass (%m)	IRTF			RMN- <sup>1</sup> H		
				%C C=C	%C Si-H	C=C/Si-H	%C C=C	%C Si-H	C=C/Si-H
120	0	495	18	14.0	8.5	<b>1.6</b>	-	-	-
120	0.2	60	1	15.3	7.5	<b>2.0</b>	26.0	7.5	<b>3.5</b>
120	1	24	1	20.3	6.0	<b>3.4</b>	23.5	4.6	<b>5.1</b>
90	1	290	7	12.8	7.5	<b>1.7</b>	-	-	-

(-) : non examiné ;  $\tau$  (min) : le temps de gel a été déterminé par l'arrêt de rotation du barreau magnétique dans le milieu réactionnel.

L'analyse en spectrométrie IRTF et RMN-<sup>1</sup>H des gels obtenus a été effectuée pour déterminer la conversion du groupement vinylique ainsi que celles des groupements Si-H et N-H. Les spectres RMN-<sup>1</sup>H et IRTF sont présentés Figures IV.10 et IV.11.

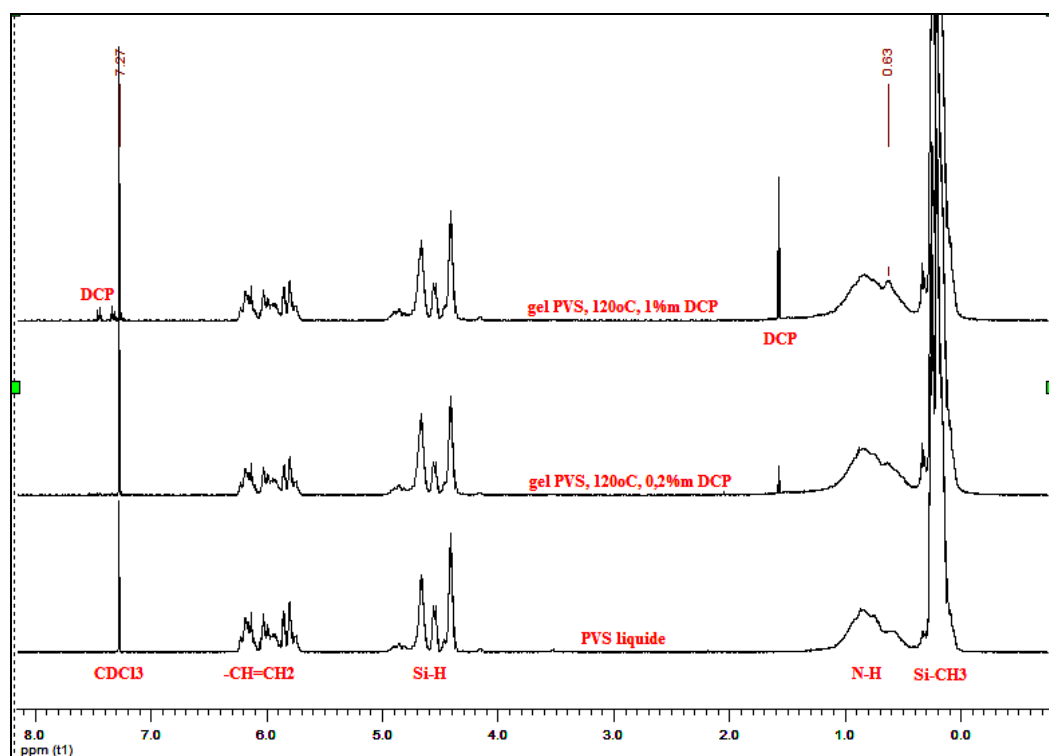


Figure IV. 10. Superposition des spectres RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) du PVS liquide et des gels PVS (après 30min d'agitation ultrasonique)

La bande à 1403 cm<sup>-1</sup> des =CH, plus intense que la bande d'élongation C=C vers 1592 cm<sup>-1</sup>, a été utilisée pour calculer la conversion des groupements vinyles. La conversion en groupements N-H n'est pas présentée dans le Tableau IV.1 car les valeurs obtenues apparaissent peu reproductibles. On note cependant une augmentation de l'absorbance de la bande N-H à 3375 cm<sup>-1</sup> de l'ordre de 5 à 20%. Ces problèmes de reproductibilité sont liés à la

présence d'ammoniac dans le gel, formé par réaction de transamination. D'après la formule du PVS, une conversion des C=C et Si-H exclusivement par réaction d'hydrosilylation doit donner un rapport de conversion C=C/Si-H = 4. On constate que pour des temps courts de réaction, c'est-à-dire en présence d'amorceur et à température élevée (120°C), le rapport des conversions C=C/Si-H est peu éloigné de cette valeur. Par contre, en l'absence d'amorceur ou à basse température (90°C), les temps longs de gélification conduisent à un rapport de conversion C=C/Si-H largement inférieur à 4. Dans ce cas, les Si-H sont également consommés par des réactions de transamination. Les pertes de masse significatives, liées au dégagement d'ammoniac, mesurées à T=90°C ou en l'absence d'amorceur radicalaire confirment cette hypothèse. La perte de masse négligeable mesurée sur les échantillons réticulés en présence d'amorceur à 120°C suggère que les réactions de transamination sont dans ce cas négligeables. Le rapport de conversion C=C/Si-H proche de 4 pour ces échantillons indique donc que les C=C sont essentiellement convertis par réactions d'hydrosilylation plutôt que par polyaddition des groupements vinyliques. Il faut également noter qu'à l'état de gel, il reste encore une fraction importante de groupements C=C (environ 80%) n'ayant pas réagi. La conversion en groupements C=C déterminée par IRTF apparaît plus faible que celle déterminée par RMN-<sup>1</sup>H. Cependant, la comparaison des rapports de conversion C=C/Si-H entre les différents échantillons conduit aux mêmes conclusions.

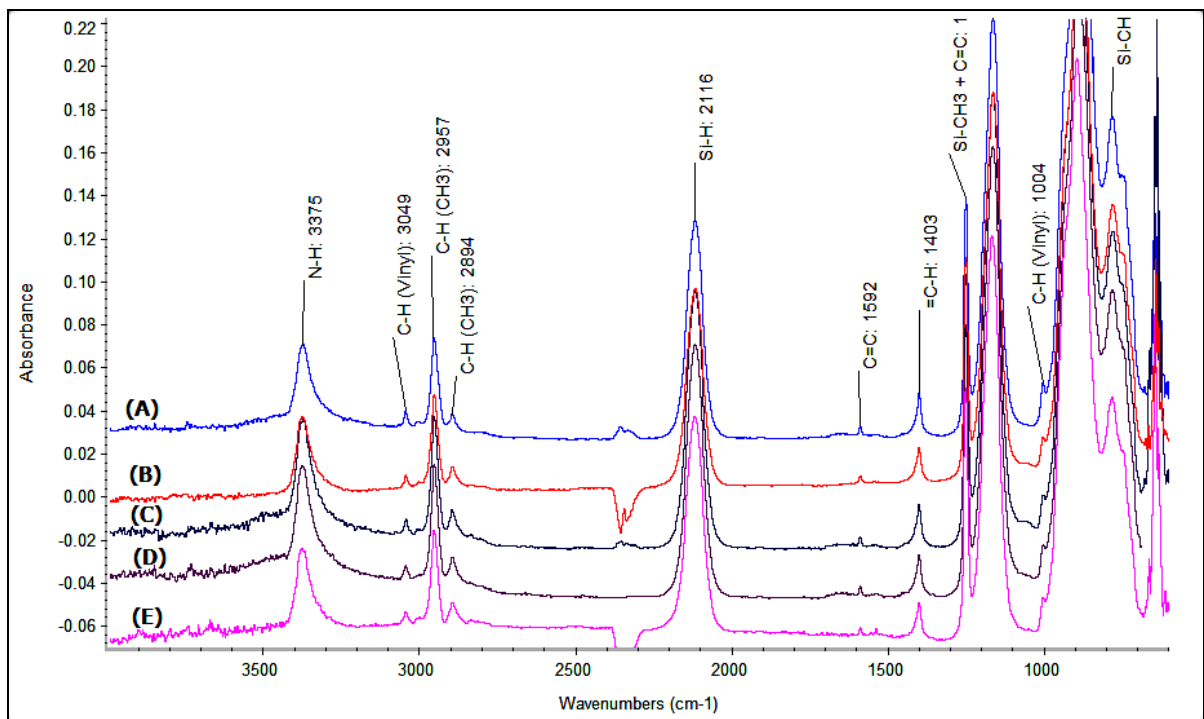


Figure IV. 11. Superposition des spectres IRTF (ATR) du PVS avant et après gélification  
 (A) : PVS liquide ; (B) : gel PVS réticulé à 120°C en absence de DCP ;



- (C) : gel PVS réticulé à 120°C avec 0,2% m DCP ;
- (D) : gel PVS réticulé à 120°C avec 1% m DCP ;
- (E) : gel PVS réticulé à 90°C avec 1% m DCP.

On peut noter également sur le spectre RMN-<sup>1</sup>H des gels PVS (figure IV.10), un nouveau signal à 0.63ppm. Ce signal peut être attribué à la résonance des protons du groupement Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si formé par hydrosilylation entre les groupements Si-H et Si-CH=CH<sub>2</sub>.

Les conditions choisies pour la réticulation thermique du PVS sont :

- Température : 120°C ;
- Quantité de DCP : 0.2% m ;
- Durée de gélification : 60 min ;
- Atmosphère : Azote.

Dans ces conditions, le fait que les réactions impliquées soient essentiellement des réactions d'hydrosilylation et que la quantité de DCP utilisée soit faible est bénéfique en terme de rendement céramique et de pureté des phases céramiques obtenues par pyrolyse.

Après gélification sous N<sub>2</sub>, le gel PVS est incolore et transparent alors que le gel PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> est bleu-noir (figure IV.12).



Figure IV. 12. Photos des gels PVS et PVS/Cu(acac)<sub>2</sub>

Le Schéma IV.1 résume les différentes étapes d'élaboration des céramiques Cu(O)/Si(O)/C/N en masse.

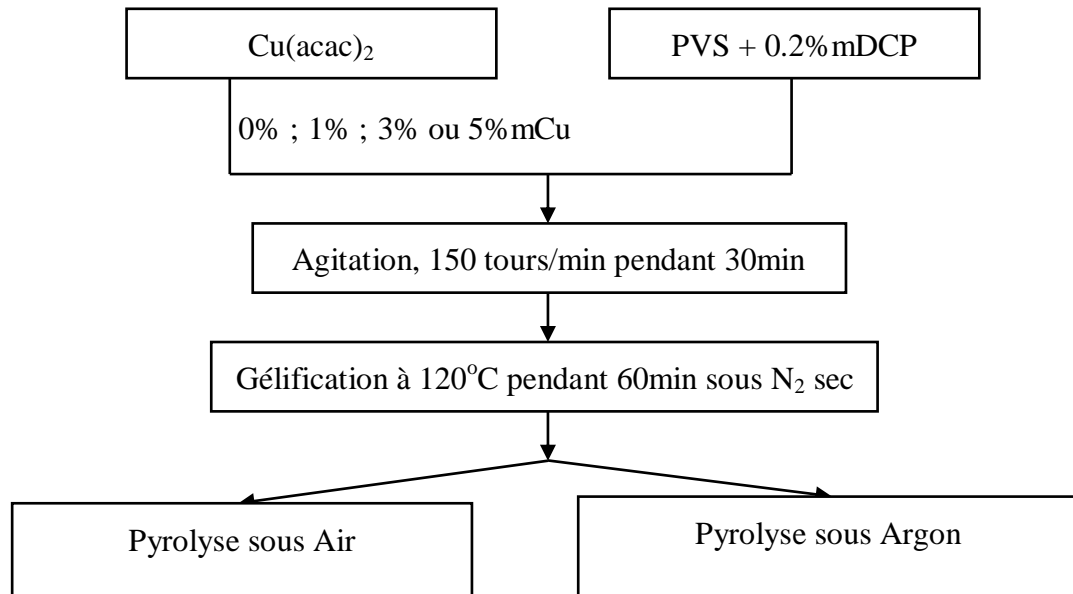


Schéma IV. 1. Préparation des céramiques Cu(O)/Si(O)/C/N en masse

#### ***IV.4. Pyrolyse du PVS***

Contrairement à l'étude sur les PSZ à greffons POE, l'objectif ici est d'élaborer un revêtement céramique à activités antibactériennes par pyrolyse d'un précurseur oligosilazane. Il est donc important d'étudier les différentes modifications structurales qui se produisent lors du traitement thermique. Dans ce but, des analyses ATG sur le précurseur liquide et le précurseur pré-réticulé (à T=120°C pendant 1 heure avec 0.2% m de DCP) ont été effectuées sous deux environnements : un environnement oxydant (air) et une atmosphère inerte (azote). Les thermogrammes ATG sous air et sous azote sont regroupés Figure IV.13.

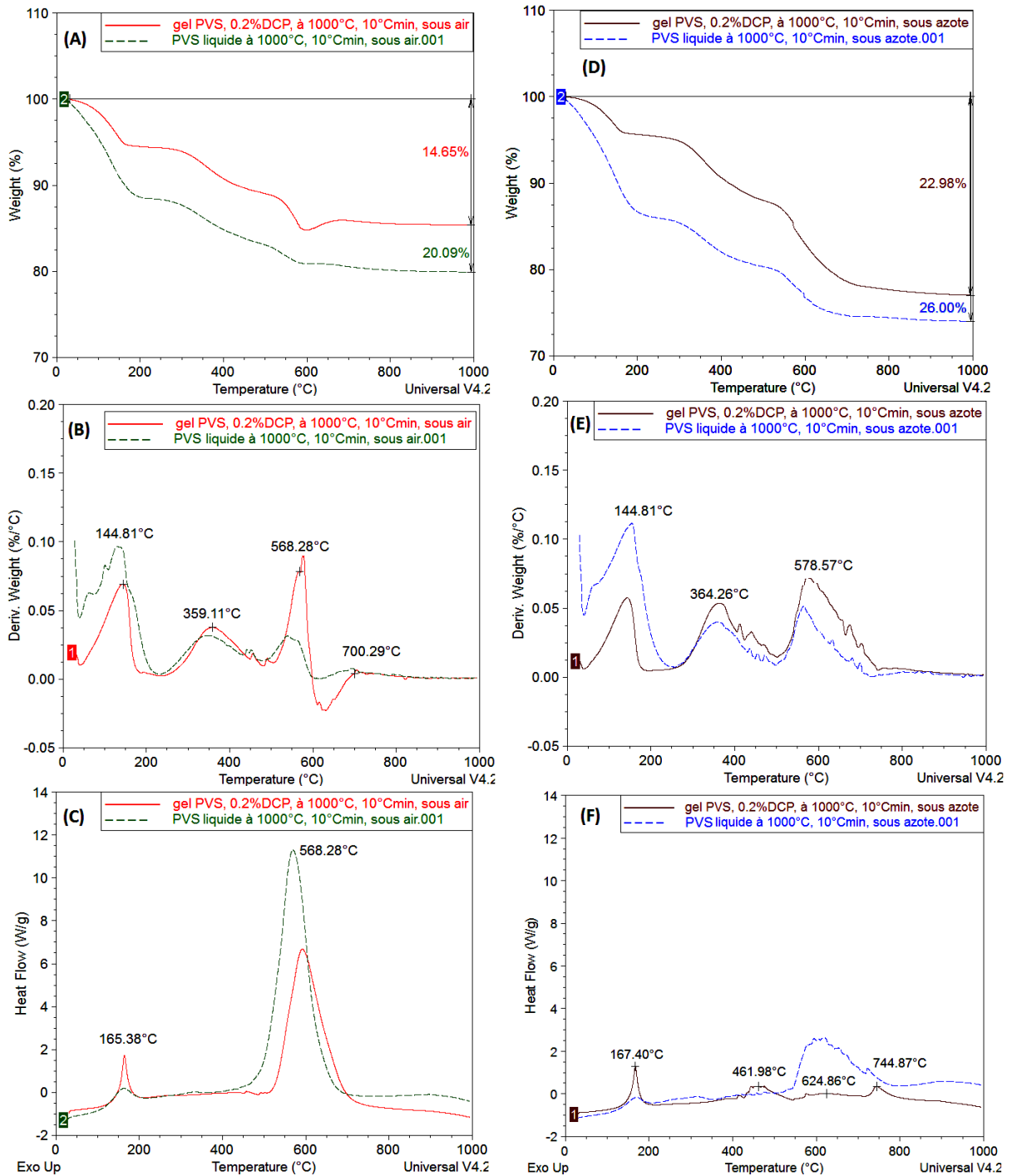


Figure IV. 13. Thermogrammes ATG (10°C/min) du PVS liquide et du PVS gélifié sous azote (A, B, C) et sous air (D, E, F)

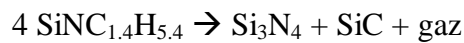
(A), (D) : Perte de masse ; (B), (E) : signal dérivé de perte de masse ;  
(C), (F) : Flux de chaleur

### Pyrolyse sous azote :

Le comportement thermique sous azote des précurseurs liquide et solide se traduit par une décomposition en 4 étapes. Le vinylsilazane  $(\text{ViSiHNNH})_x-(\text{MeSiHNNH})_y$  présente les mêmes caractéristiques ATG de Bahloul et al. [31]. La 1<sup>ère</sup> étape, entre 30 et 200°C, est associée à

l'évaporation d'oligomères de faible masse molaire. La perte associée à cette étape est de 14% avec le précurseur liquide et de seulement 4% avec le précurseur solide. Le pic exothermique peut être attribué aux réactions d'hydrosilylation et de polyaddition des groupements vinyliques qui se produisent simultanément à la perte des volatiles. La seconde perte observée entre 250 et 500°C est associée aux réactions de déshydrogénation et de transamination. La 3<sup>ème</sup> étape, dite de minéralisation, correspond à la rupture de liaisons C-C, Si-C et C-H et à la libération de méthane, d'hydrogène et de petites quantités d'hydrocarbures tels que l'éthylène et le propène. Lors de la dernière étape entre 750 et 1000°C, l'hydrogène libéré, induit une faible perte de masse (< 1%).

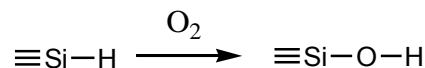
D'après la formule du PVS liquide et en considérant que SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont les seuls produits de pyrolyse, l'équation



conduit à un rendement en céramique de 70.3%. Malgré les pertes par évaporation d'oligomères de faibles masses molaires, le rendement en céramique mesuré expérimentalement (74%) est supérieur à la valeur théorique. Cela indique la présence de carbone en excès dans le résidu de pyrolyse. Cela est confirmé par la couleur noire du résidu. Le rendement en céramique mesuré avec le précurseur solide est de 77%. La comparaison des deux thermogrammes suggère que cette différence est essentiellement due à une perte par évaporation de volatiles limitée avec le précurseur solide. La gélification avant pyrolyse apparaît donc bénéfique en terme de rendement en céramique.

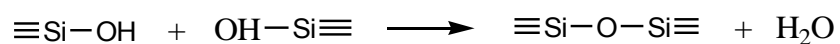
#### **Pyrolyse sous air :**

La 1<sup>ère</sup> étape, entre 30 et 200°C présente exactement les mêmes caractéristiques que sous azote. Elle peut donc être associée à l'évaporation d'oligomères de faibles masses molaires. Bahloul et al <sup>[31]</sup> ont montré que, dès 200°C, de l'oxygène est absorbé par oxydation des groupements Si-H :



Les groupements silanols peuvent se condenser selon trois chemins réactionnels :

- Condensation de deux groupements Si-OH avec formation d'eau :

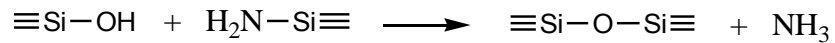
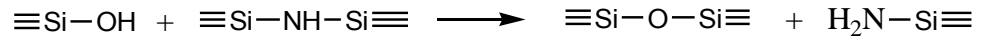


Selon Bahloul et al. <sup>[31]</sup>, cette réaction ne se produit de façon significative qu'à des températures supérieures à 350°C.

- Condensation avec les liaisons Si-H et départ d'hydrogène :



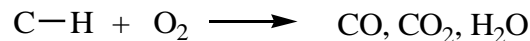
- Attaque nucléophile sur les liaisons Si-N et départ d'ammoniac :



La libération d'ammoniac peut aussi résulter de réactions de transamination.

Un pic exothermique intense est observé dans la gamme de température 450-650°C. Cet exotherme est associé à une perte de masse limitée (de l'ordre de 4%) et même à une reprise de masse entre 600 et 650°C (plus évidente sur le thermogramme du précurseur solide). Dans cette gamme de température, la perte de volatiles semble donc être largement compensée par le gain de masse lié à l'incorporation d'oxygène dans la structure. Le signal du flux de chaleur mesuré s'explique par le caractère exothermique des réactions d'oxydation. D'après Bahloul et al. <sup>[31]</sup>, en plus des réactions de minéralisation sous atmosphère d'azote, deux nouvelles réactions d'oxydation peuvent intervenir au delà de 400°C :

- Combustion des hydrocarbures :

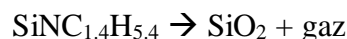


- Oxydation des liaisons Si-N :



Au delà de 650°C, selon les résultats TG/MS de Bahloul et al. <sup>[31]</sup>, la perte de masse mesurée est principalement due à la libération d'eau, formée par condensation des groupements silanols.

Sous air, le rendement en céramique est de 80.0% pour le précurseur liquide et de 85.3% pour le précurseur solide. Le rendement en céramique est donc plus élevé sous air que sous azote. Cela est du à l'incorporation d'oxygène dans le produit. D'après la formule du PVS liquide et en considérant une décomposition quantitative du produit en silice, l'équation



conduit à un rendement en céramique de 93.4%. Le rendement en céramique mesuré expérimentalement est nettement inférieur à la valeur théorique. Dans le cas du précurseur liquide, le % de perte entre 200 et 1000°C est de 8.5%. Le rendement en céramique se rapproche donc de la valeur théorique en prenant en compte la perte d'oligomères volatiles entre 30 et 200°C. Le résidu du précurseur liquide est blanc. La céramique obtenue après pyrolyse sous air du précurseur liquide a donc une composition proche de la silice. La couleur grise du produit de pyrolyse du précurseur solide suggère la présence de résidu carboné dans le produit final.

#### IV.5. Formation des films céramiques à base de Cu

Un solvant commun de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  et du PVS est nécessaire dans le but de former des couches minces. Les résultats des tests de solvant sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV. 2. Tests de solvant pour  $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Solvant	$\delta$ (SI) en (MPa) <sup>1/2</sup>	Solubilité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ / %mCu			
		1	3	5	10
THF	18.5	partielle	-	-	-
Xylène	18.2	partielle	-	-	-
EA	18.2	insoluble	-	-	-
BA		insoluble	-	-	-
$\text{CHCl}_3$	18.7	totale	totale	totale	totale
AN	24.1	partielle	-	-	-
Acetone	19.7	insoluble	-	-	-
MEK	19.3	partielle	-	-	-
DE	15.1	partielle	-	-	-
Benzène	18.7	partielle	-	-	-
Toluène	18.2	partielle	-	-	-
THN	19.4	partielle	-	-	-
DMSO	26.4	moyenne	-	-	-
DMF	24.7	partielle	-	-	-
DMAC	20.3	partielle	-	-	-

$\delta$  (MPa)<sup>1/2</sup> : paramètre de solubilité [32], (-) : non testé

Note 1. %mCu correspond au pourcentage massique d'élément Cu dans le mélange PVS-Cu(acac)<sub>2</sub>.

Note 2. Le volume de solvant utilisé est de 1mL pour 0.1g de mélange.

Parmi les solvants testés, le chloroforme est le seul bon solvant de Cu(acac)<sub>2</sub>. Le mélange PVS-Cu(acac)<sub>2</sub> dans le chloroforme est également homogène. Cependant, ce mélange n'est pas stable dans le temps : un précipité se forme après 5h pour la solution contenant 10% en masse de Cu et après 24 h pour la solution contenant 1% en masse de Cu. Parallèlement, la couleur de la solution, initialement bleue-noire vire au brun-rouge (Figure IV. 14A). Les précipités ont été récupérés par filtration, séchés et analysés par DRX. La Figure IV. 15 présente les pics de diffraction de cristaux de NH<sub>4</sub>Cl<sup>[33], [34]</sup>. Cela montre qu'il y a une réaction lente entre le chloroforme et le PVS. La formation des cristaux NH<sub>4</sub>Cl est également mise en évidence par l'opacité de la solution de PVS dans CHCl<sub>3</sub> après quelques heures de mélange comme l'illustre la figure IV.14B. Les deux halos de faible intensité à 2θ= 36° et 41.5° sont proches des pics de diffraction de Cu<sub>2</sub>O (111) et de Cu<sub>2</sub>O (200)<sup>[35]</sup>. Cela pourrait indiquer la formation de cristaux de Cu<sub>2</sub>O de taille nanométrique par réduction de Cu(acac)<sub>2</sub>.

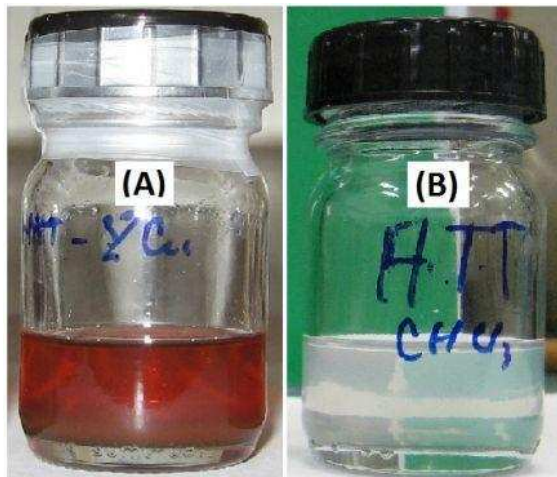


Figure IV. 14. Aspect des solutions de PVS dans CHCl<sub>3</sub>  
(A) : Solution de PVS + 3% mCu dans CHCl<sub>3</sub> après 22h  
(B) : Solution de PVS dans CHCl<sub>3</sub> après 5h

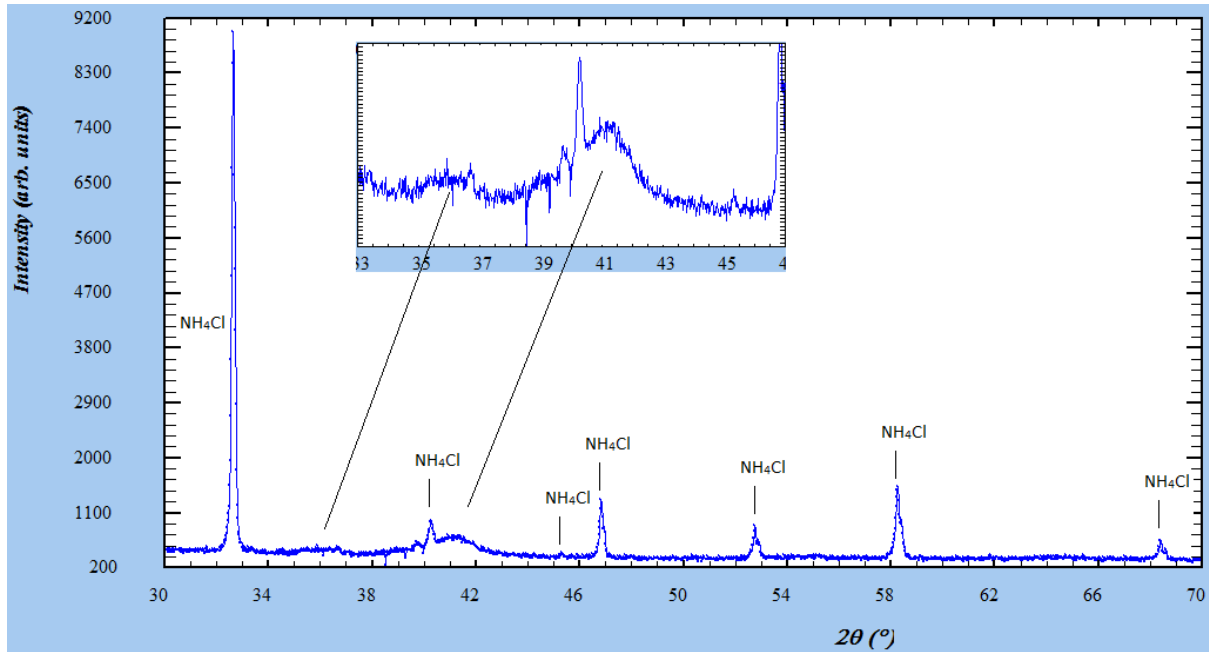


Figure IV. 15. Diffractogramme du précipité formé dans la solution «  $\text{CHCl}_3 + \text{Cu}(\text{acac})_2 + \text{PVS}$  »

Dans le but d'améliorer la stabilité des solutions de  $\text{PVS-Cu}(\text{acac})_2$ , plusieurs mélanges de solvants présentant un paramètre de solubilité voisin du chloroforme ( $18.7 \text{ MPa}^{1/2}$ ) ont été testés : xylène-acétone 2 :1, xylène-acrylonitrile 10.8 :1, THF-acrylonitrile 19 :1,  $\text{CHCl}_3$ -xylène 9 :1 (en volume). Le solvant  $\text{CHCl}_3$ -xylène 9 :1 conduit à des mélanges  $\text{PVS-Cu}(\text{acac})_2$  homogènes et sensiblement plus stables que  $\text{CHCl}_3$  (stables pendant 30 heures avec 10% mCu). Cependant, les films obtenus sur wafers de Si à partir de ces solutions sont moins uniformes et homogènes que les films obtenus à partir des mélanges dans  $\text{CHCl}_3$ .

Par conséquent, les couches minces ont été obtenues à partir de solutions de  $\text{PVS-Cu}(\text{acac})_2$  dans le chloroforme fraîchement préparées. Le protocole de formation des couches minces est décrit dans le Schéma IV.2.



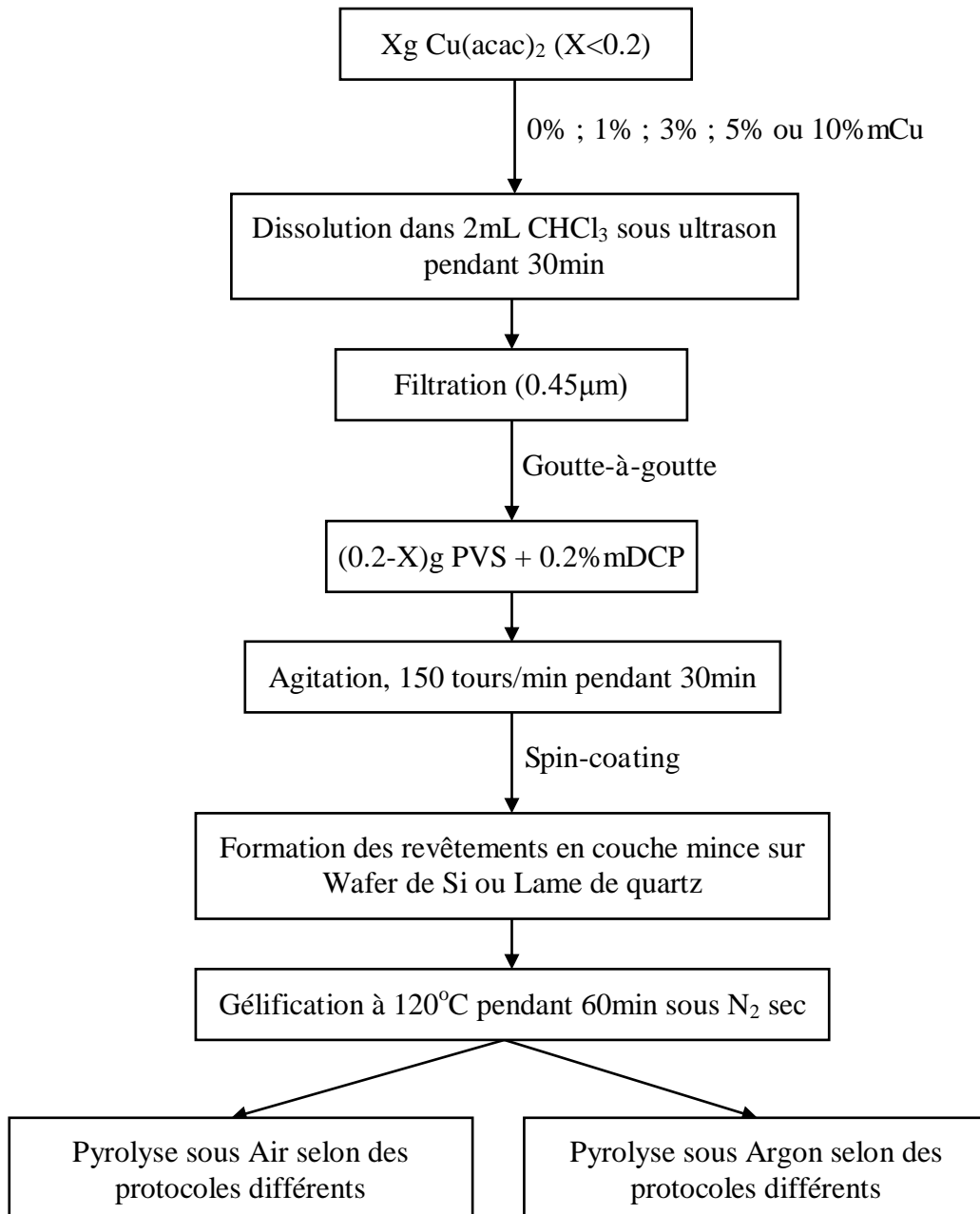


Schéma IV. 2. Protocole de formation des couches minces céramiques Cu(O)/Si(O)/C/N

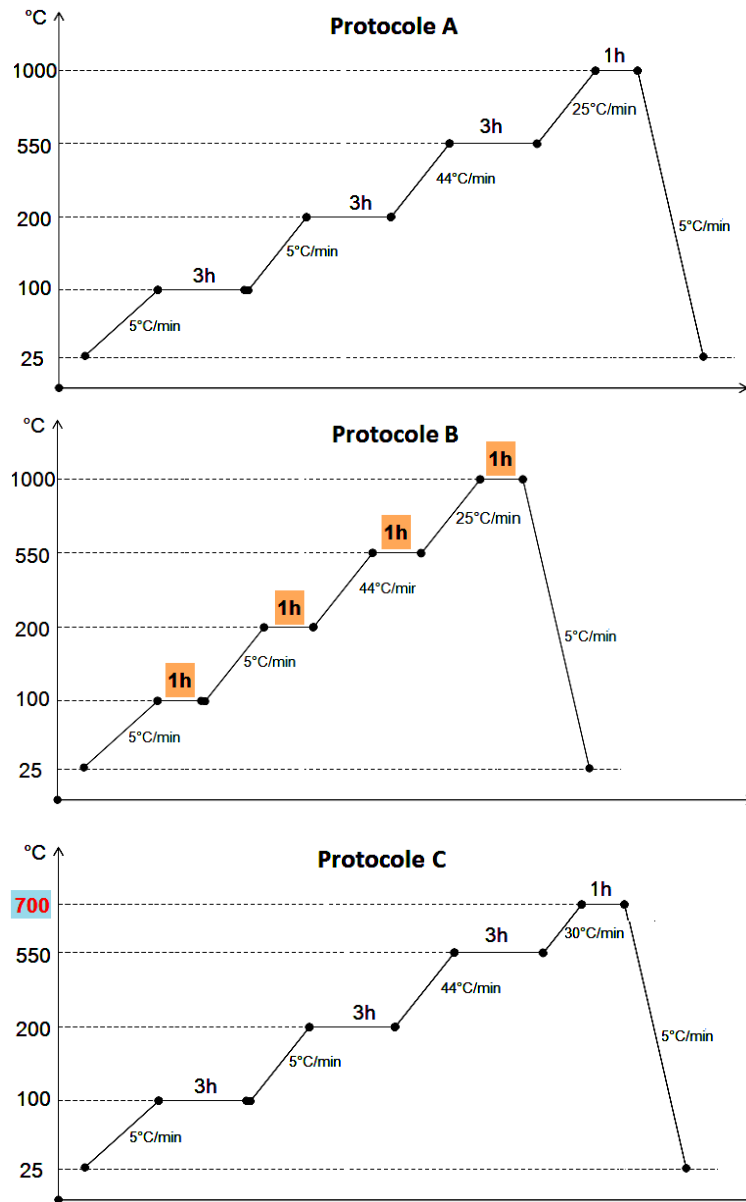
## IV.6. Identification des composés du cuivre

### IV.6.1. Influence des conditions de pyrolyse

La pyrolyse après dépôt a été effectuée sous 2 atmosphères différentes : sous argon et sous air. 4 programmes en température différents ont été testés. Ces programmes se différencient par la durée des paliers à  $T=100, 200$  et  $550^{\circ}\text{C}$ , par la température maximale imposée ( $700$  ou  $1000^{\circ}\text{C}$ ) ainsi que par l'absence ou non de paliers intermédiaires en température entre  $200^{\circ}\text{C}$  et la température maximale. Chaque protocole inclut un isotherme sous environnement inerte de 1h ou 3h à  $100$  ou  $140^{\circ}\text{C}$  afin d'assurer la solidification du PVS

(voir Figure IV.16). Cette étape vise à limiter à la fois les pertes de volatiles oligosilazane et la sublimation de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .

Dans l'intervalle 200-550°C, les réactions de transamination et déshydrogénation libèrent de l'hydrogène et de l'ammoniac susceptible de réduire  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  en Cu ou  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nasibulin et al. [36] ont en effet reporté la formation de Cu par réduction de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dans un mélange gazeux  $\text{H}_2\text{-N}_2$  à 432°C. Selon Chmielarz et al. [20], une silice mésoporeuse imprégnée par une solution de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dans le toluène puis traitée sous air à 550°C conduit à la formation de cations isolés  $\text{Cu}^{2+}$  et de CuO distribués au sein de la silice mésoporeuse. Le traitement sous air est donc susceptible de favoriser la formation d'espèces de Cu(II) de type CuO.



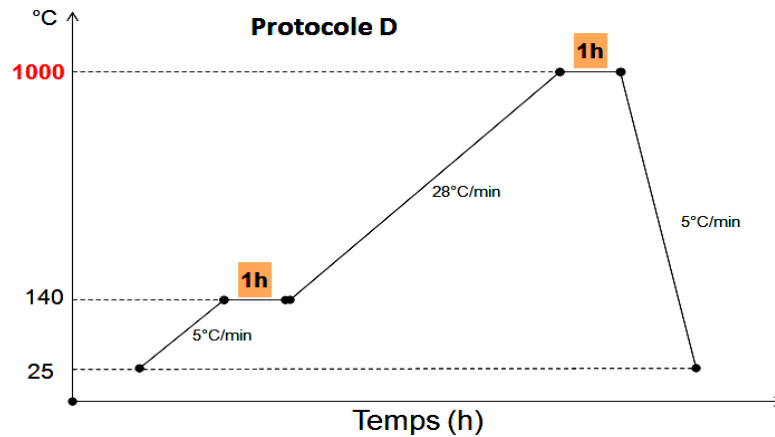


Figure IV. 16. Conditions de pyrolyse des mélanges PVS/Cu(acac)<sub>2</sub>

L'influence du protocole de pyrolyse sur la composition des céramiques Cu(O)/Si(O)/C/N a été étudiée pour des mélanges PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> contenant 3% mCu. Les pertes de masse mesurées après pyrolyse sous air selon les protocoles A, B, C et D sont de 17.9%, 16.1%, 14.4% et 15.3%, respectivement. La perte de volatiles et de gaz est donc plus importante lorsque le protocole inclut des isothermes intermédiaires et ces pertes augmentent également avec la durée des paliers (comparez les protocoles A, B et D). Ces résultats confirment également que des pertes de volatiles (essentiellement de l'hydrogène et des molécules d'eau formées par condensation des groupements silanols sous air) significatives se produisent entre 700 et 1000°C (comparez les protocoles A et C).

Les diagrammes DRX des poudres céramiques sont regroupés sur la figure IV.17. Le protocole D de pyrolyse conduit à la formation de Cu métallique malgré la présence d'O<sub>2</sub> pendant le traitement thermique. La matrice PVS en se décomposant libère de l'hydrogène et de l'ammoniac qui permet la réduction du complexe acétylacétonate en Cu. Afin de confirmer cette hypothèse et le rôle joué par la matrice oligosilazane, des mélanges PMMA/Cu(acac)<sub>2</sub> à 3% mCu ont été préparés et pyrolysés dans les mêmes conditions (sous air) selon les protocoles A et D. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure IV.18. Seuls des cristaux CuO ont pu dans ce cas être mis en évidence sur les digrammes DRX. Ce résultat confirme que la matrice PVS, en générant une atmosphère réductrice lors de sa décomposition, favorise la formation d'espèces du cuivre Cu(0) et Cu(I).

La Figure IV.17 montre que le protocole de pyrolyse a une influence significative sur la composition des espèces de cuivre générées in situ. Les protocoles A et B conduisent à une composition complexe (Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O). Les paliers isothermes semblent favoriser la formation d'espèces oxydées du cuivre par rapport au cuivre métal. Cela peut s'expliquer par l'existence de limites diffusionnelles de O<sub>2</sub> au sein du gel PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> alors que

l'atmosphère réductrice est générée in situ, à proximité des sites Cu et donc moins soumise à ces limites diffusionnelles. Seuls des pics de diffraction de faible intensité correspondants à des cristaux de CuO ont été mis en évidence après pyrolyse selon le protocole C. Ainsi, à l'état massif, une température maximale de pyrolyse de 1000°C semble favoriser la formation d'espèces de cuivre à différents degrés d'oxydation alors qu'une température maximale de 700°C conduit majoritairement à des espèces Cu(II).

Des analyses DRX en incidence rasante ont été également effectuées sur films déposés sur lames de quartz par spin coating. Les diagrammes obtenus sont difficilement exploitables car les signaux sont peu intenses (figure IV.19). On constate simplement que CuO semble être la phase majoritaire après pyrolyse sous air selon le protocole B. Ceci est en accord avec les résultats obtenus à l'état massif. On supposera par la suite (voir IV.8.) que la nature des composés du cuivre formés pour les films est comparable à ceux formés à l'état massif. On peut cependant noter que le degré moyen d'oxydation pourrait être sensiblement supérieur dans les films car la diffusion d'O<sub>2</sub> est moins limitante dans un film mince qu'à l'état massif.

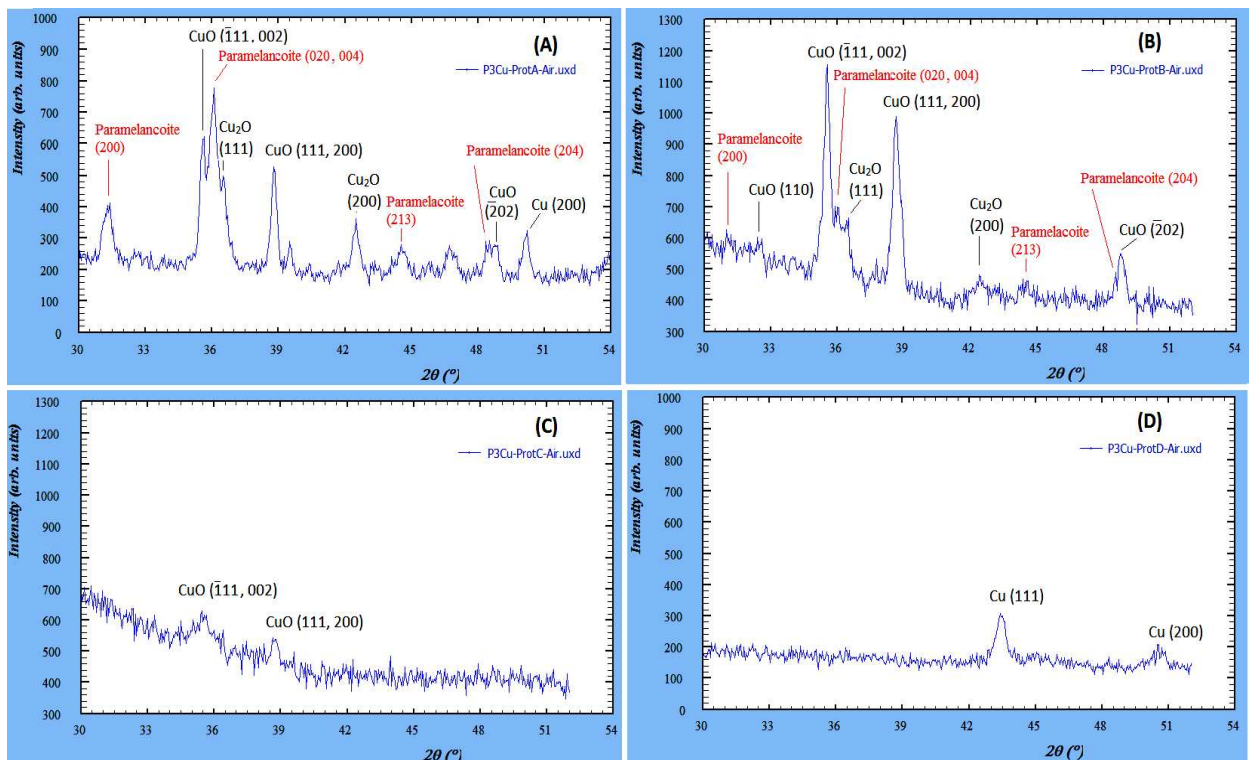


Figure IV. 17. Diffractogrammes des céramiques obtenues après pyrolyse sous air du gel PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> contenant 3% mCu selon les protocoles A, B, C et D

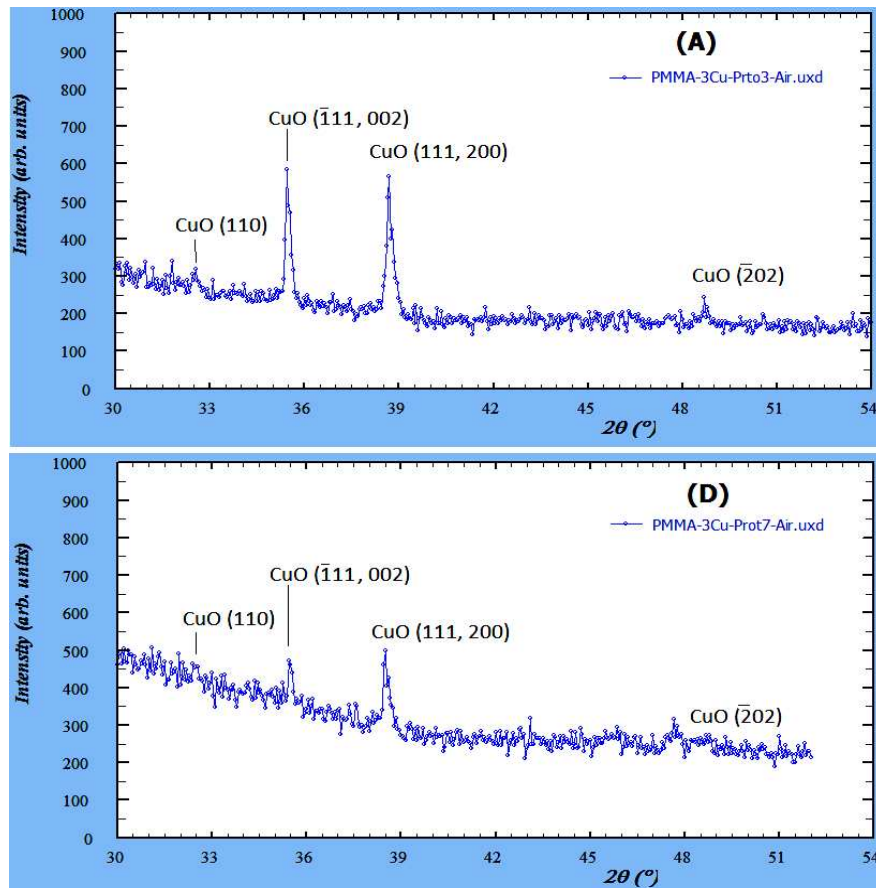


Figure IV. 18. Diffractogrammes des produits obtenus par pyrolyse sous air du mélange PMMA/Cu(acac)<sub>2</sub> contenant 3% mCu selon les protocoles A et D respectivement

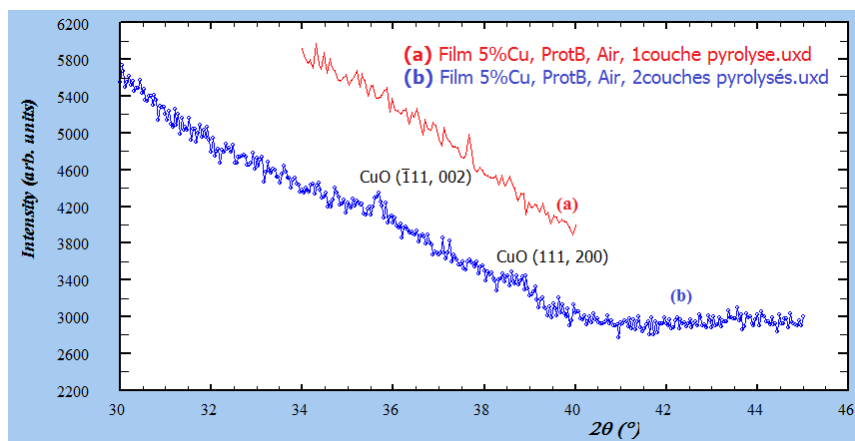


Figure IV. 19. Diffractogrammes de films PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> contenant 5% mCu après pyrolyse sous air selon le protocole B

L'influence de l'atmosphère de pyrolyse sur la composition des produits céramiques a été examinée sur les mélanges PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> contenant 3% mCu par analyse DRX et MEB.

Les diffractogrammes de la figure IV.20 montrent clairement que le cuivre métal est le composé principal formé sous argon, quel que soit le protocole de pyrolyse. Cela suggère que l'oxygène de l'air intervient bien activement dans la formation des espèces CuO et Cu<sub>2</sub>O identifiées lors des pyrolyses sous air.

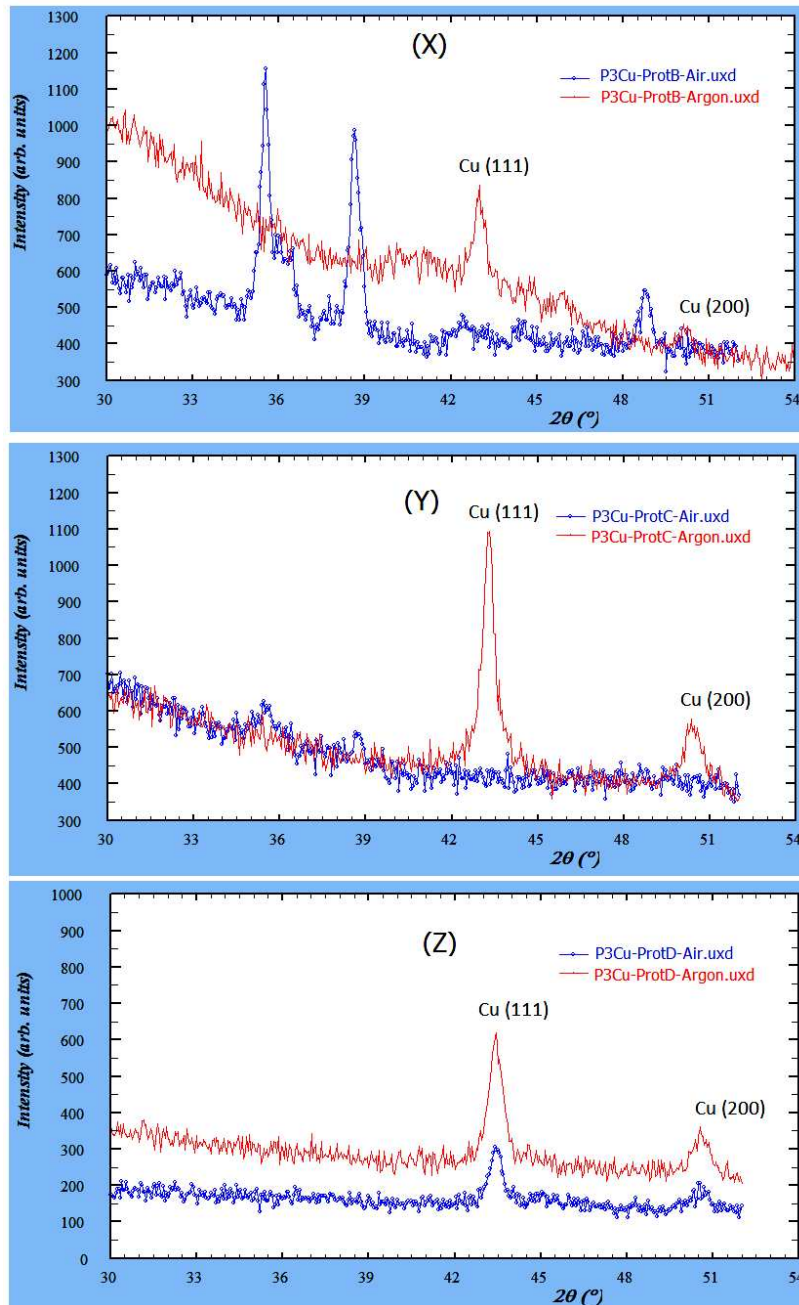


Figure IV. 20. Diffractogrammes des céramiques obtenues à partir d'un mélange PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> à 3% mCu après pyrolyse sous air et sous argon  
 (X) : Protocole B  
 (Y) : Protocole C  
 (Z) : Protocole D

Des analyses au MEB ont été effectuées sur les céramiques obtenues après pyrolyse selon le protocole B. Dix mesures à même grossissement et dans les mêmes conditions d'analyse (tension d'accélération, temps de comptage) ont été effectuées sur chaque échantillon et les valeurs moyennes des intégrales du pic de l'élément Cu sont reportées. La Figure IV.21 indique une concentration en élément Cu proche pour les deux environnements de pyrolyse. La concentration sensiblement plus faible de Cu après pyrolyse sous argon pourrait être due à des pertes du complexe acétylacétonate par sublimation favorisées par l'environnement non oxydant.

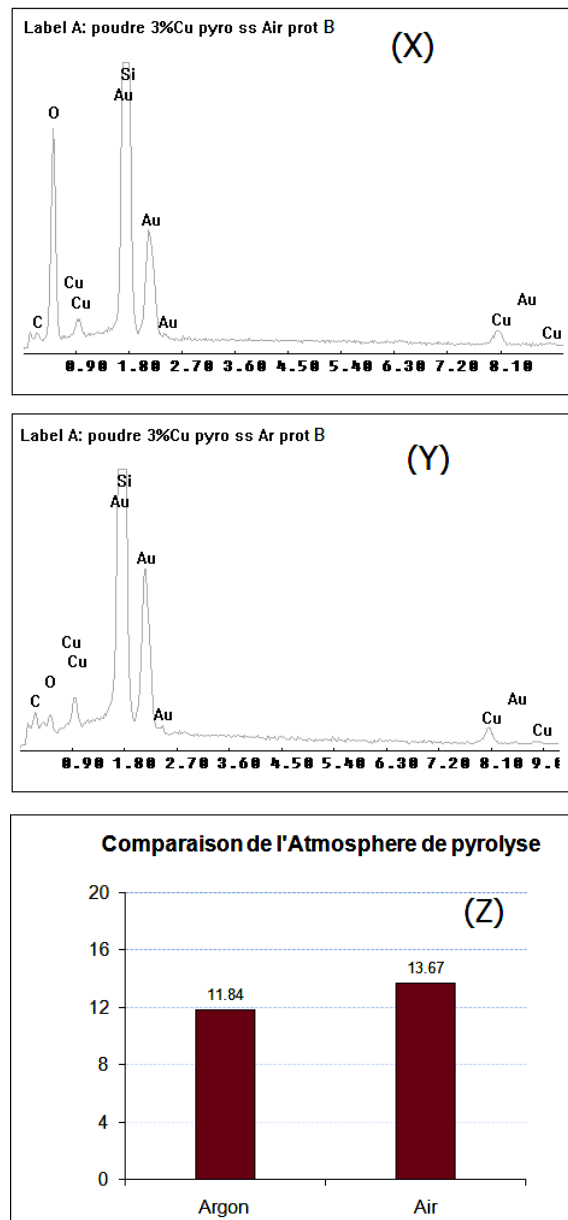


Figure IV. 21. Influence de l'atmosphère de pyrolyse sur la concentration en élément Cu dans la céramique obtenue à partir d'un mélange PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> à 3% mCu après pyrolyse selon le protocole B

- (X) : Spectre EDS du produit obtenu sous air ;
- (Y) : Spectre EDS de produit obtenu sous argon ;
- (Z) : Valeurs d'intégration de la raie L du Cu

#### IV.6.2. Influence du taux de cuivre

Les pertes de masse après pyrolyse sous air selon le protocole B des mélanges PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> contenant 1%, 3% et 5% mCu sont de 15.5%, 16.1% et 21.7%, respectivement. La perte de masse augmente avec le taux de Cu(acac)<sub>2</sub> dans le mélange. Ce résultat est sans doute lié à la fraction organique élevée du complexe acétylacétonate (77% de la masse du complexe).

Les diagrammes DRX de ces produits sont regroupés Figure IV.22.

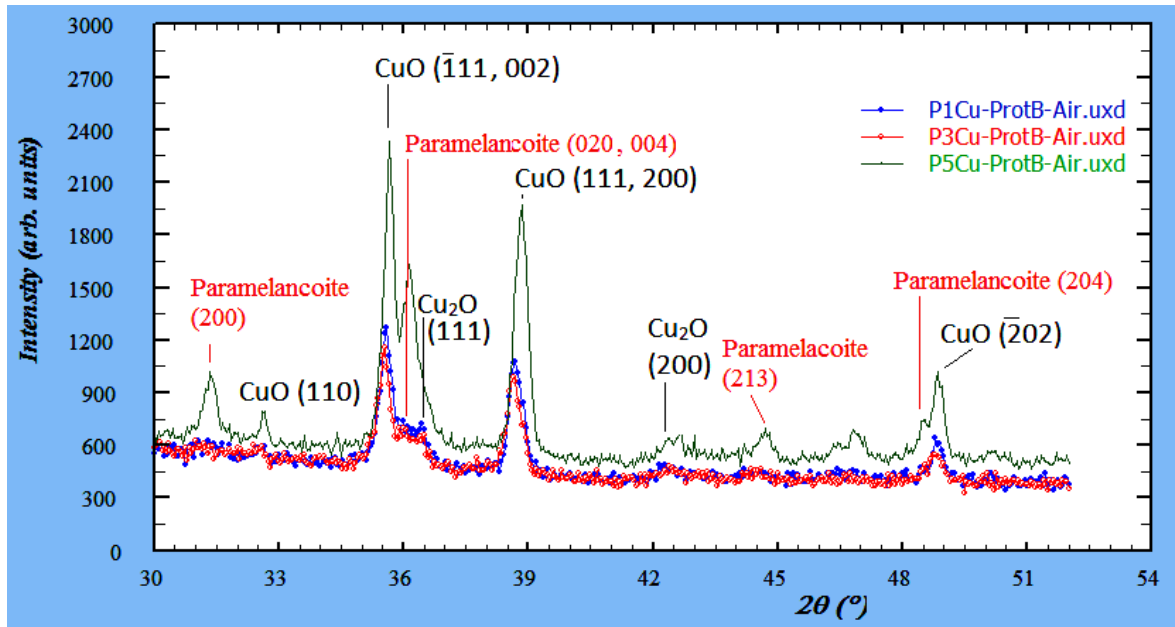


Figure IV. 22. Diffractogrammes des céramiques à différents taux de Cu obtenues après pyrolyse sous air selon le protocole B

Les composés du cuivre formés à partir des mélanges à 1% mCu et 3% mCu sont identiques. Par contre, un taux de cuivre supérieur (5% mCu) semble favoriser la formation de la phase paramelancoite.

#### IV.7. Morphologie des films céramiques

La morphologie des films céramiques a été étudiée par microscopie optique, microscopie à force atomique et microscope électronique à balayage. La Figure IV. 23 présente les images obtenues en microscopie optique à lumière polarisée des films obtenus après pyrolyse sous air selon le protocole B. Les clichés mettent en évidence la biréfringence



des cristaux monocliniques de CuO <sup>[37]</sup> et confirment l'augmentation de la concentration en cristaux CuO avec l'augmentation du taux de Cu dans le mélange initial. L'agglomération des cristaux de CuO sous forme de fagots est mise en évidence pour les teneurs les plus élevées en élément cuivre.

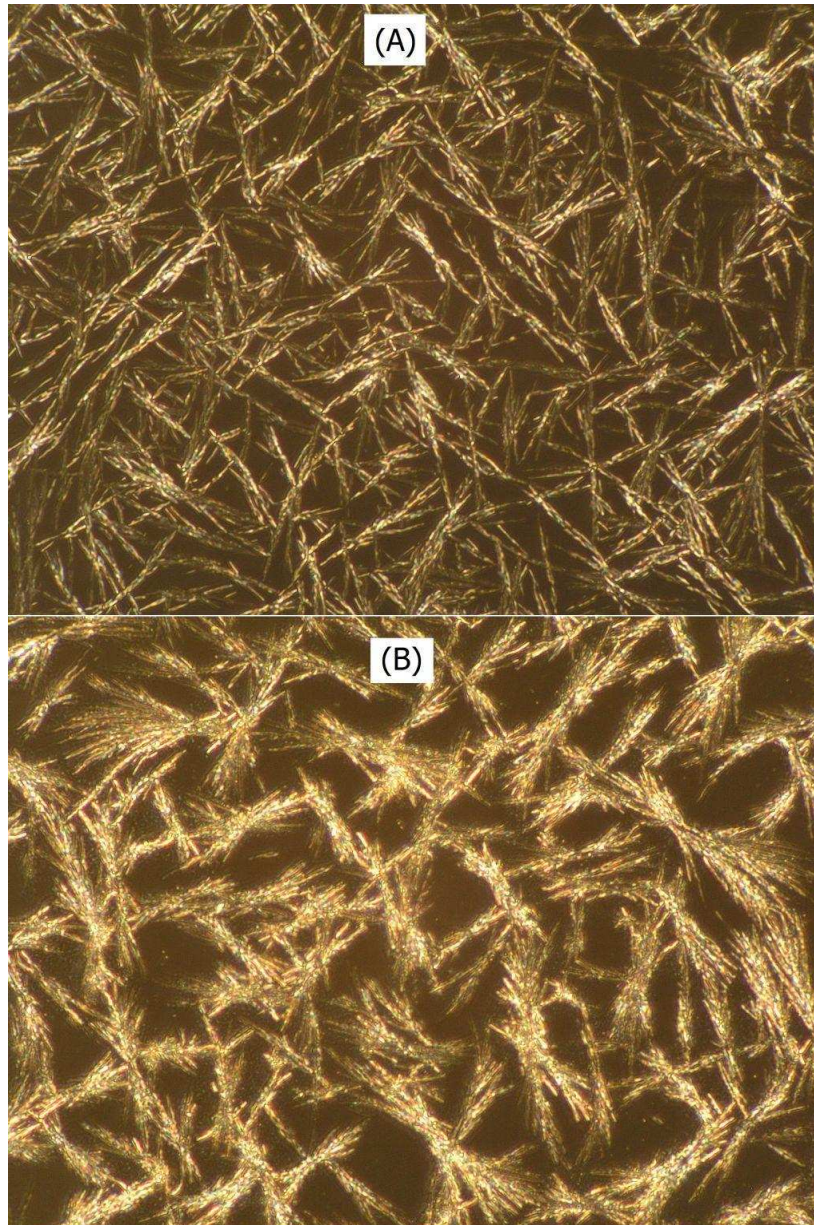


Figure IV. 23. Images de microscopie optique (entre polariseurs croisés) des films céramiques à 5% mCu (A) et à 10% mCu obtenus après pyrolyse sous air selon le protocole B

Les analyses EDAX présentées dans la Figure IV. 24 confirment que la teneur en cuivre dans les céramiques après pyrolyse augmente avec la teneur en cuivre dans le mélange initial.

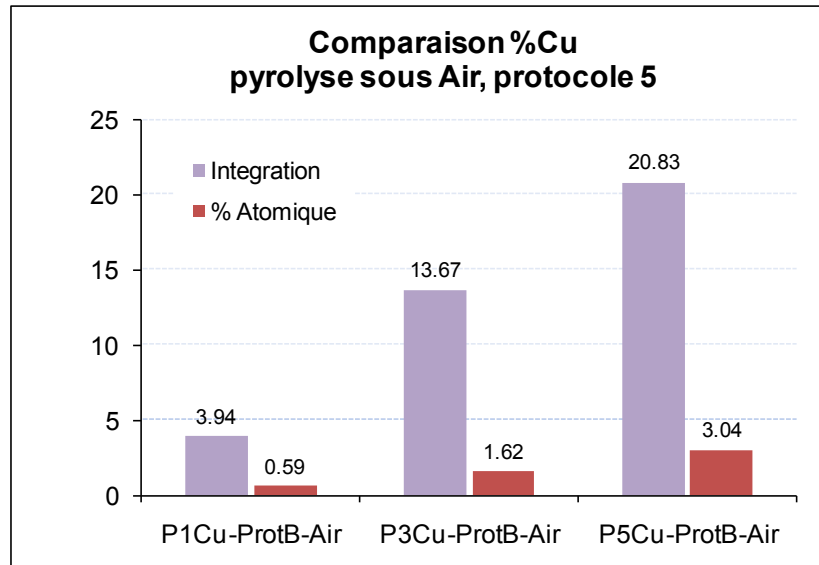


Figure IV. 24. Valeurs d'intégration et %atomique de Cu des films après pyrolyse sous air selon le protocole B

Les images AFM en mode contact intermittent d'un film contenant 5% $mCu$  pyrolysé selon le protocole C sous air sont présentées figure IV.25. Le déphasage mesuré sur l'image de phase (figure IV.25C) traduit la présence de cristaux aciculaires (d'environ 80 nm de largeur) à effets dissipatifs moins marqués que la matrice céramique. Ces structures aciculaires correspondent aux cristaux de  $CuO$ , plus durs que la matrice de composition proche de  $SiO_2$ . Ces structures semblent correspondre aux lamelles observées sur l'image topographique de surface en mode hauteur (figure IV.25A). Par ailleurs, le déphasage n'est pas un artéfact lié à la topographie car les parties les plus dures correspondent à des creux. En effet, si c'était le cas, la surface de contact pointe-échantillon dans les creux devrait générer le plus de déphasage dans cette zone<sup>[38]</sup>.

La rugosité moyenne de la surface déterminée grâce au logiciel NanoScope Software 6.13 est environ de 32 nm.

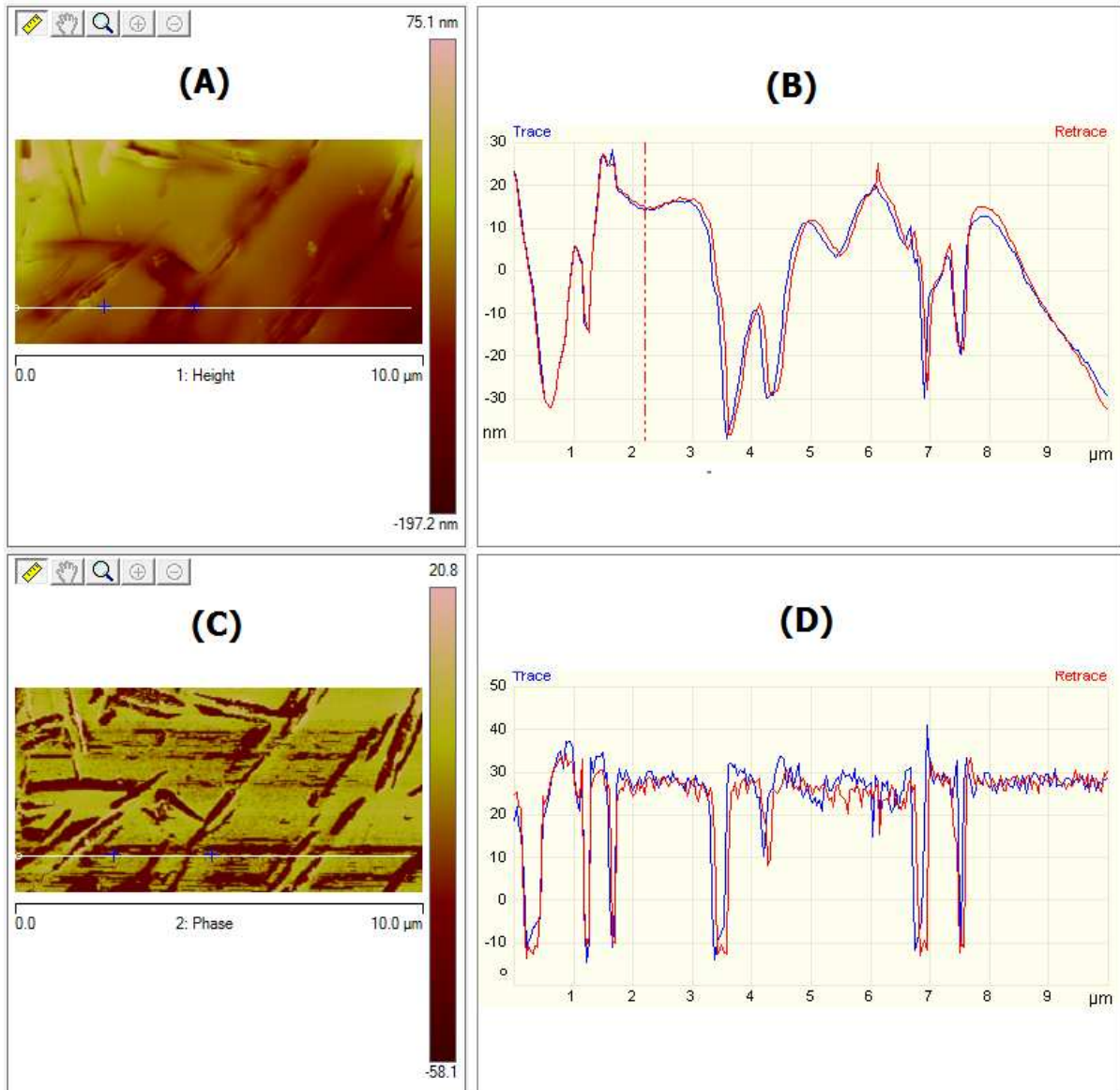


Figure IV. 25. Images AFM en mode contact intermittent sur film céramique contenant 5% mCu après pyrolyse sous air selon le protocole C

(A) ; (B) : Image en mode hauteur et ses courbes aller - retour

(C) ; (D) : Image de phase et ses courbes aller - retour

Les structures aciculaires sont également mises en évidence sur les clichés obtenus au MEB. Les aiguilles ont une largeur de l'ordre de 80 nm, une longueur de 500 nm à quelques µm et sont régulièrement réparties dans la matrice céramique (figure IV.26A, B, C).

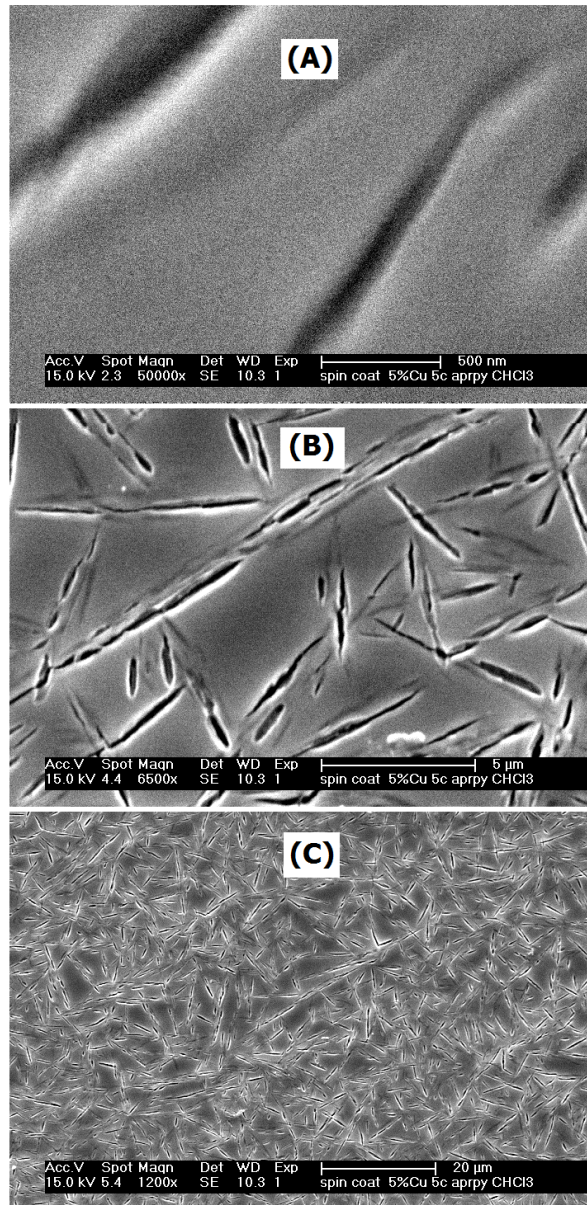


Figure IV. 26. Clichés MEB du film contenant 5% mCu après pyrolyse sous air selon le protocole C. (A) ; (B) ; (C) : grossissement x50000 ; x6500 ; x1200 respectivement

Les valeurs du ratio Cu/Si sont déterminées par analyse EDAX et illustrées sur la figure IV.27. Le ratio atomique Cu/Si dans le film pyrolysé est sensiblement supérieur au ratio Cu/Si dans le mélange initial. Cela peut s'expliquer par des pertes d'oligomères PVS lors du traitement thermique. Ces résultats suggèrent également que les pertes par sublimation de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  pendant la pyrolyse sont limitées.

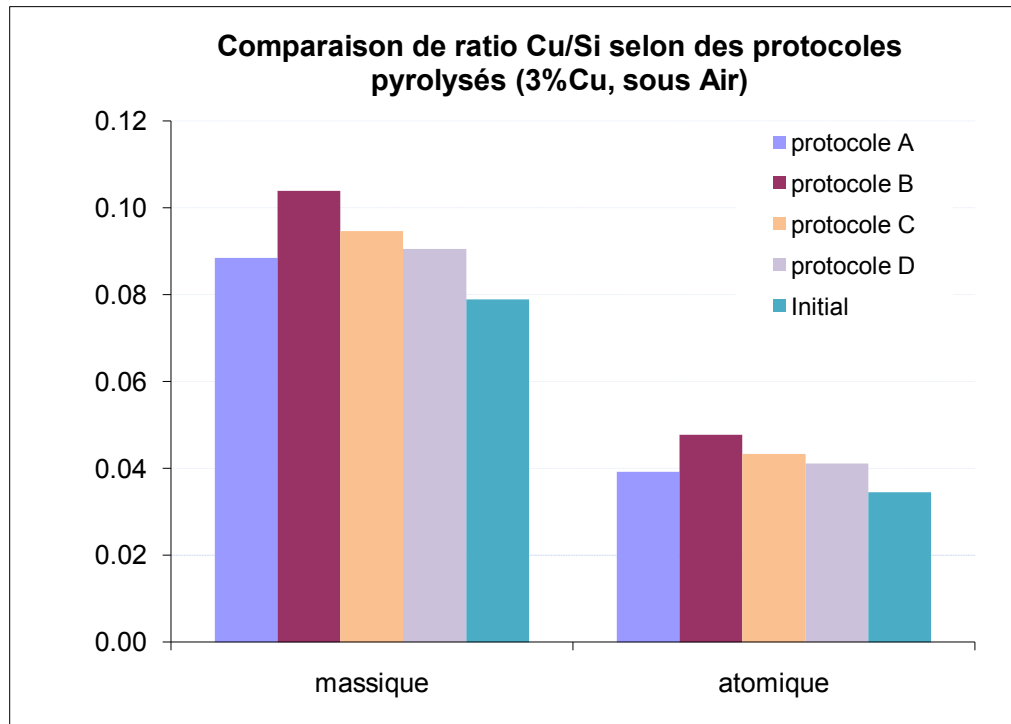


Figure IV. 27. Ratio Cu/Si des poudres pyrolysées sous air et du mélange initial

#### ***IV.8. Capacité des films Cu(O)/Si(O)/C/N à inhiber l'adhésion bactérienne***

La capacité des films suivants à inhiber l'adhésion a été étudiée :

- F10Cu-ProtB-Air
- F5Cu-ProtB-Air
- F3Cu-ProtB-Air
- F0Cu-ProtB-Air
- F5Cu-ProtC-Air
- F5Cu-ProtD-Air
- F5Cu-ProtA-Air
- F5Cu-ProtB-Argon
- F0Cu-ProtB-Argon

Le chiffre qui suit la lettre F représente le % en masse de cuivre dans le mélange PVS/Cu(acac)<sub>2</sub> initial. Le Tableau IV.3 rappelle les composés du cuivre identifiés dans chaque film lors des analyses DRX.

Tableau IV. 3. Nature de composés du cuivre dans les films céramiques

Echantillon	Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO
F10Cu-ProtB-Air	-	X	X
F5Cu-ProtB-Air	-	X	X
F3Cu-ProtB-Air	-	X	X
F0Cu-ProtB-Air	-	-	-
F5Cu-ProtC-Air	-	-	X
F5Cu-ProtD-Air	X	-	
F5Cu-ProtA-Air	X	X	X
F5Cu-ProtB-Argon	X	-	-
F0Cu-ProtB-Argon	-	-	-

Chaque film a été testé 5 fois dans le milieu de nourriture VNSS. Le protocole expérimental pour cette étude est le même que pour les films PSZ-POE. Cependant, un seul type de bactérie marine a été examiné : les bacilles *Clostridium* sp. SR1.

L'adhésion des bacilles sur la surface des films céramiques a été évaluée à partir du nombre de colonies formées sur une unité de surface de film en CFU/cm<sup>2</sup>.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV. 28.

Ces valeurs seront par la suite exploitées en pourcentage par rapport au nombre de bacilles adhérentes sur le film PVS sans cuivre pyrolysé sous argon (F0Cu-ProtB-Argon) afin d'évaluer l'influence du taux de Cu, de l'atmosphère de pyrolyse et du protocole de pyrolyse sur la capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne.

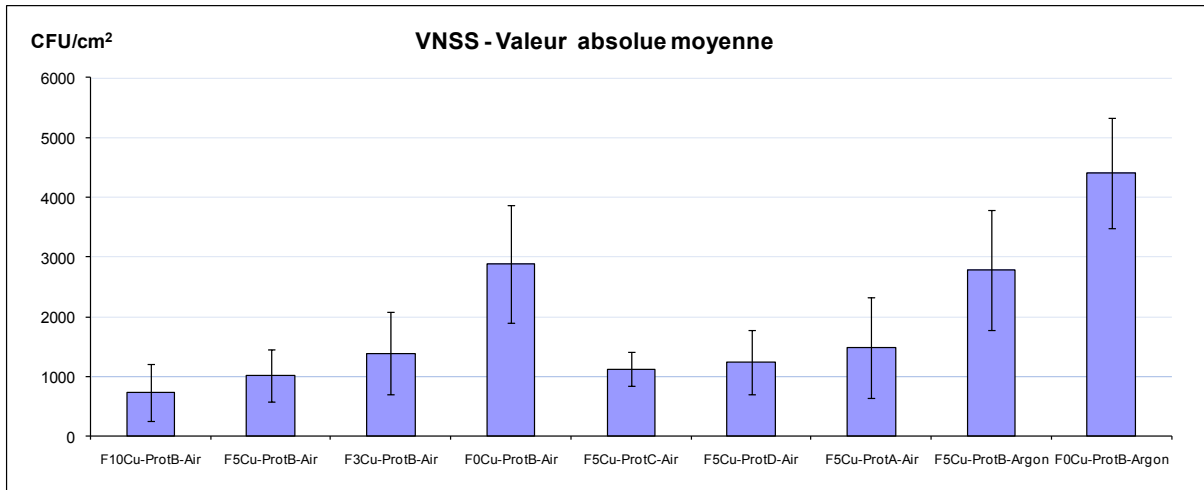


Figure IV. 28. Valeurs moyennes en CFU/cm<sup>2</sup> de Clostridium sp. SR1 adhérent sur les films céramiques dans le milieu VNSS

#### IV.8.1. Influence du taux de Cuivre

L'influence du taux de cuivre sur l'adhésion des bactéries sur les films est présentée dans la figure IV.29. Les films testés se distinguent par leur teneur en cuivre initiale de 10, 5, 3 et 0% m : F10Cu-ProtB-Air, F5Cu-ProtB-Air, F3Cu-ProtB-Air et F0Cu-ProtB-Air.

La figure IV.29 montre que l'adhésion bactérienne diminue lorsque le pourcentage de cuivre dans les films augmente.

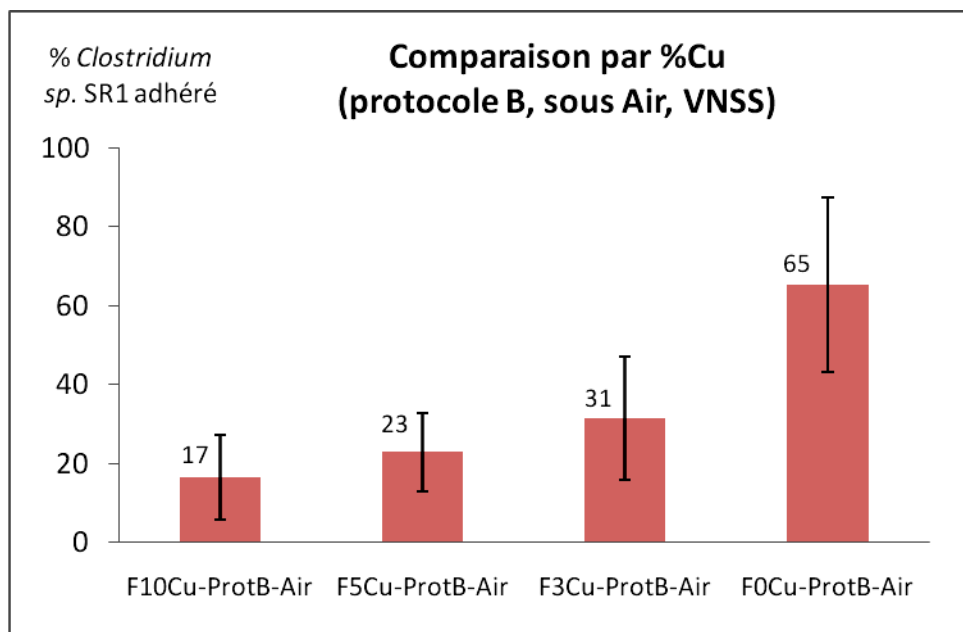


Figure IV. 29. Influence du taux de Cu sur la capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne dans le milieu VNSS

### IV.8.2. Influence des conditions de pyrolyse

Les résultats de l'adhésion bactérienne sur les films suivants sont reportés sur la figure IV.30 : F5Cu-ProtB-Air, F5Cu-ProtB-Argon, F0Cu-ProtB-Air et F0Cu-ProtB-Argon.

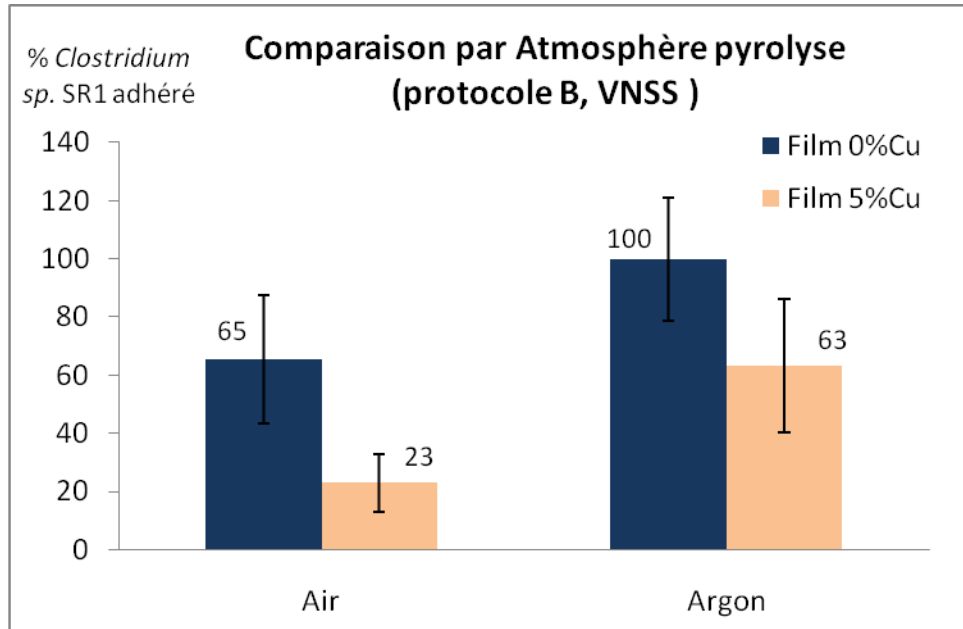


Figure IV. 30. Influence de l'atmosphère de pyrolyse sur la capacité des films céramiques à inhiber l'adhésion bactérienne

Les films obtenus par pyrolyse sous air sont plus efficaces pour lutter contre l'adhésion bactérienne que les films formés sous argon. La comparaison entre F0Cu-ProtB-Air et F0Cu-ProtB-Argon montre que la matrice céramique formée sous air, de composition proche de la silice limite davantage l'adhésion bactérienne qu'une matrice Si/C/N (+graphite) formée sous argon. Les différences encore plus marquées d'adhésion bactérienne entre F5Cu-ProtB-Air et F5Cu-ProtB-Argon suggèrent un effet additionnel lié à la nature des composés du cuivre présents : les cristaux CuO et Cu<sub>2</sub>O formés sous air semblent plus efficaces pour lutter contre l'adhésion bactérienne que le cuivre métal, formé sous argon. L'adhérence bactérienne inférieure des films pyrolysés sous air selon le protocole B par rapport aux films pyrolysés selon le protocole D (Figure IV.31) semble confirmer cette dernière hypothèse.

Les différences d'efficacité observées selon le protocole de pyrolyse (Figure IV.31) c'est-à-dire selon la nature des espèces de cuivre formées apparaissent cependant mineures comparées aux autres facteurs que sont le % d'espèces de cuivre ou la composition de la matrice céramique.



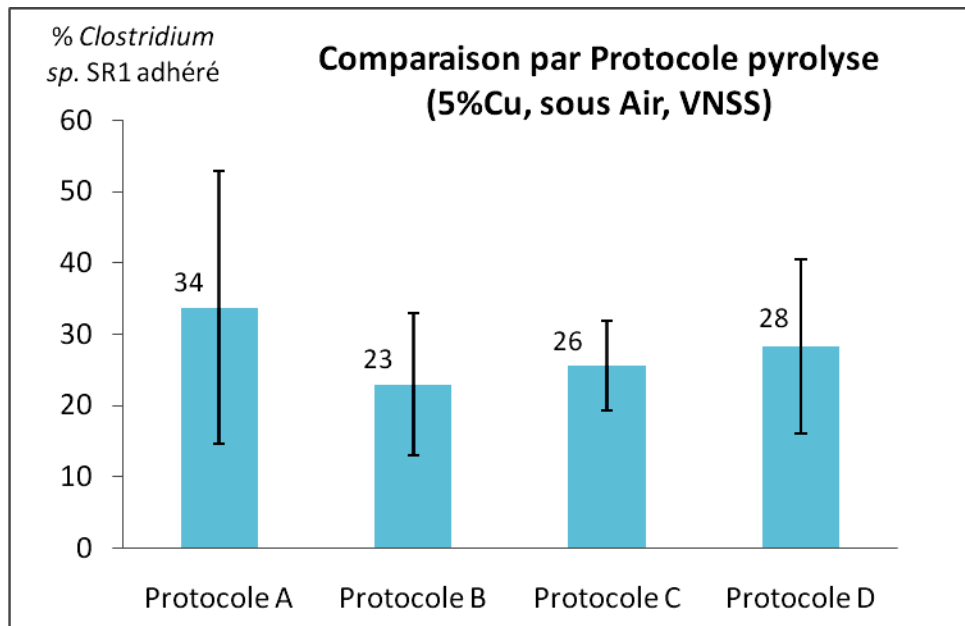


Figure IV. 31. *Capacité d'anti-fouling* dans milieu VNSS des films 5%Cu pyrolysés sous air selon des protocoles différents

## Références bibliographiques

---

- [1]. T. Yoshinari, M. Uchida. *J. Kor. Ceram.*, 1994, 119.
- [2]. M. Kokkoris, C.C. Trapalis, S. Kossionides, R. Vlastouc, B. Nsouli, R. Grotzschel, S. Spartalis, G. Kordas, Th. Paradellis. "RBS and HIRBS studies of nanostructured AgSiO<sub>2</sub> sol-gel thin coatings ." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 188, 67-72.
- [3]. M. Catauro, M. G. Raucci, F. de Gaetano, A. Marotta. "Antibacterial and bioactive silver-containing Na<sub>2</sub>O.CaO.2SiO<sub>2</sub> glass prepared by sol-gel method." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2004, 15, 831-837.
- [4]. M Kawashita, S Tsuneyama, F Miyaji, T Kokubo, H Kozuka, K Yamamoto. "Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method." *Biomaterials*, 2000, 21, 393-398.
- [5]. Ken Hirota, Maiko Sugimoto, Masaki Kato, Kazuhiko Tsukagoshi, Tooru Tanigawa, Hiroshi Sugimoto. "Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions." *Ceramics International*, 2010, 36, 497-506.
- [6]. Hirai, Akira. Process for preparing copper oxide-coated antibacterial material. US Patent 0172013 A1. August 3, 2006.
- [7]. C. C. TRAPALIS, M. KOKKORIS, G. PERDIKAKIS, G. KORDAS. "Study of Antibacterial Composite Cu/SiO<sub>2</sub> Thin Coatings." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 26, 1213-1218.
- [8]. Guifen Fu, Patricia S. Vary, Chhiu-Tsu Lin. "Anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposites for antimicrobial coatings." *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 8889-8898.
- [9]. Riedel, Ralf. "Advanced ceramics from inorganic polymers." *Materials Science and Technology*, 1996, 17B, 1-50.
- [10]. Greil, Peter. "Polymer derived engineering ceramics." *Advanced Engineering Materials*, 2000, 2, 339-348.
- [11]. Simmler, Walter. "Silicon Compounds, Inorganic." *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [12]. Krode, Edwin, Christoph Konetschny Ya-Li Li, Emmanuel Lecomte, Claudia Fasel, and Ralf Riedel. "Silazane derived ceramics and related materials." *Materials Science and Engineering*, 2000, 26, 97-199.
- [13]. Yu, Ga-er, Mohan J. Edirisinghe, Dudley S. Finch, Brian Ralph, and John Parrickb. "Synthesis of alpha-Silicon Nitride powder from a polymeric precursor." *Journal of the European Ceramic Society*, 15, 1995, 581-590.

- [14]. Yive, N. S. Choong Kwet, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux. "Silicon Carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of Oligosilazane model compounds." *Chemistry of Materials*, 1992, 4, 141-146.
- [15]. Vadym Bakumov, Katja Gueinzius, Corinna Hermann, Marcus Schwarz, Edwin Kroke. "Polysilazane-derived antibacterial silver–ceramic nanocomposites." *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, 3287-3292.
- [16]. Yongming Li, Zhimin Zheng, Caihong Xu, Changyu Ren, Zhijie Zhang, Zemin Xie. "Synthesis of Iron-Containing Polysilazane and Its Antioxidation Effect on Silicone Oil and Rubber." *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 306-309.
- [17]. J.H. Wang, P.T. Liu, T.S. Chang, T.C. Chang, L.J. Chen. "Structural characteristics and interfacial reactions of low dielectric constant porous polysilazane for Cu metallization." *Thin Solid Films*, 2004, 393-397.
- [18]. Guglielmo G. Condorelli, Graziella Malandrino, Ignazio Fragala. "Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Copper-Containing Phases: Kinetics and Reaction Mechanisms." *Chemistry of Materials*, 1994, 6, 1861-1866.
- [19]. M. Aslam Siddiqi, Rehan A. Siddiqui, Burak Atakan. "Thermal Stability, Sublimation Pressures, and Diffusion Coefficients of Anthracene, Pyrene, and Some Metal  $\beta$ -Diketonates." *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54, 2795-2802.
- [20]. L. Chmielarz, P.Kustrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant. "Catalytic performance of various mesoporous silicas modified with copper or iron oxides introduced by different ways in the selective reduction of NO by ammonia." *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62, 369-380.
- [21]. Jeffrey C. Kevlin, Mark G. White. "Preparation and characterization of supported mononuclear metal complexes as model catalysts." *Langmuir*, 1991, 7, 1198-1205.
- [22]. Yigal D. Blum, Kenneth B. Schwartz, Richard M. Laine. "Pre-ceramic polymer pyrolysis. Part 1 Pyrolytic properties of polysilazanes." *Journal of Materials Science*, 1989, 24, 1707-1718.
- [23]. KiON, Corporation. "TB1:KiON Ceraset Polyureasilazane and KiON Ceraset Polysilazane 20. Heat - Curable Resins." KiON Corporation Polysilazane Technical Bulletins.
- [24]. Lücke, J., J. Hacker, and D. Suttor and G. Ziegler. "Synthesis and Characterization of Silazane Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites." *Applied Organometallic Chemistry*, 1997, 11, 181-194.
- [25]. Justin W. Reutenauer, Timothy P. Coons, Christopher L. Hill, Kevin A. Arpin, Michael A. Kmetz, Steven L. Suib. "Synthesis and characterization of polyvinylsilazane as a precursor for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based ceramic materials." *Journal of Materials Science*, 2011, 46, 6538-6544.

- [26]. A. Kojima, S. Hoshii, T. Muto. "Characteristics of polysilazane compound and its application as coating for carbon material." *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21, 757-760.
- [27]. Li, Ya-Li, Edwin Kroke, Ralf Riedel, Claudia Fasel, Christel Gervais, and Florence Babonneau. "Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics." *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, 15, 820-832.
- [28]. A. Lavedrine, D. Bahloul, E Goursat. "Pyrolysis of Polyvinylsilazane Precursors to Silicon Carbonitride." *Journal of the European Ceramic Society*, 1991, 8, 221-227.
- [29]. Yive, Nee Sun Choong Kwet, Robert Corriu, Dominique Leclercq, P. Hubert Mutin, and André Vioux. "Polyvinylsilazane: a novel precursor to silicon carbonitride." *New Journal of Chemistry*, 15, 1991, 85-92.
- [30]. Lukevics E, Belyakova ZV, Pomerantseva MG, Voronkov MG. "« Organometallic Chemistry Reviews »." *Journal of Organometallic Chemistry, Library 5*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1977, 1-179.
- [31]. Djamila Bahloul, Mario Pereira, Paul Goursat, N. S. Choong Kwet Yive, Robert J. P. Corriu. "Preparation of Silicon Carbonitrides from an Organosilicon Polymer: I, Thermal Decomposition of the Cross-linked Polysilazane." *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 75, 1156-1162.
- [32]. <http://www.atomer.fr/1/1Hildebrand.html>.
- [33]. Sang-Do Yeo, Jae-Ho Choi, Tae-Jong Lee. "Crystal formation of BaCl<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>Cl using a supercritical fluid antisolvent." *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, 16: 235-246.
- [34]. J. Chena, X. Shi, J. Yuana, J. Ulrich, H. Zhang, X. Ji. "The charactor of mixed Potassium Chloride and Ammonium Chloride crystals."
- [35]. Lidia Armelao, Davide Barreca, Gregorio Bottaro. "Copper Silica Nanocomposites Tailored by the Sol Gel Route." *Chem. Mater.*, 2005, 17, 1450-1456.
- [36]. Albert G. Nasibulin, Esko I. Kauppinen, David P. Brown, Jorma K. Jokiniemi. "Nanoparticle Formation via Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition in the Presence of Hydrogen and Water." *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 11067-11075.
- [37]. [http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM\\_CSP\\_Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml](http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM_CSP_Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml).
- [38]. K. D. O'Neil, O. A. Semenikhin. "AFM Phase Imaging of Thin Films of Electronically Conducting Polymer Polybithiophene Prepared By Electrochemical Potentiodynamic Deposition." *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, 46, 1345-1352.

## CONCLUSION

De nouveaux revêtements polysilazane (PSZ) à activité antibactérienne ont été élaborés dans le cadre de ce travail de Thèse. Deux stratégies ont été étudiées : le greffage de chaînes poly(oxyde d'éthylène) (POE) (350, 750 ou 2000 g/mol) sur les chaînes PSZ par réactions d'hydrosilylation d'une part, et l'incorporation de composés du cuivre dans un film céramique issu de la pyrolyse d'un précurseur PSZ, d'autre part. Les conditions optimales de synthèse des PSZ greffés POE ont été définies afin de limiter notamment la réaction d'isomérisation de l'allyl-POE. Nous avons notamment montré qu'il était préférable d'effectuer la réaction en masse plutôt qu'en milieu dilué, en raison du caractère respectivement intramoléculaire et intermoléculaire des réactions d'isomérisation et d'hydrosilylation. Les résultats obtenus ont montré une moindre réactivité des groupements Si-H du PSZ comparée à des groupements Si-H de polymère silicone. En effet, à une température de 80°C, des temps de réaction supérieurs à 24 h sont nécessaires même dans le cas d'un fort excès de fonctions Si-H/Allyle. La liaison Si-N des silazanes est caractérisée par l'interaction entre le doublet électronique de l'atome d'azote et les orbitales d du silicium. Cela pourrait expliquer la faible réactivité des groupements Si-H des polysilazanes. La forte tendance des silazanes à former des structures cycliques oligomères peut également engendrer une gêne stérique à la formation des complexes actifs de Pt. Malgré ces difficultés, dans les conditions optimales (ratio Si-H/Allyle élevé et chaînes courtes POE), des taux de greffage de l'ordre de 90 % sont atteints. Des réactions de transamination et déshydrogénation se produisent parallèlement à l'hydrosilylation mais ces dernières n'occasionnent pas de gélification du milieu réactionnel. Les PSZ greffés POE peuvent donc être utilisés pour élaborer des films minces ou épais sur une grande variété de substrats. La solidification du film est assurée par un traitement par voie humide à température ambiante qui présente l'avantage de préserver les chaînes POE thermosensibles. Le suivi cinétique de la réaction de réticulation a été réalisé par spectrométrie infrarouge en mode réflexion-absorption sur des films minces (épaisseur de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). Les résultats obtenus montrent clairement que le mécanisme de solidification du PSZ est basé sur l'hydrolyse des fonctions Si-H, Si-N et des groupements alkoxy-silyl. L'étude par spectrométrie RMN du  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide montre que les groupements silanols formés se condensent pour former un réseau polymère à atomes de Si de type  $\text{T}_3$ ,  $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ . Les structures linéaires après hydrolyse totale ( $\text{D}_2$ ) et partielle ( $\text{D}_2^{\text{H}}$  et/ou  $\text{D}_2^{\text{N}}$ ) se sont également formées en proportion significative. Le

greffage des chaînes POE se traduit par une augmentation du rapport des signaux  $(D_2+D_2^{POE})/(T_0+T_1+T_2+T_3)$ .

Les greffons POE n'ont pas d'effet significatif sur l'hydrolyse des fonctions Si-H du polysilazane. Notamment, l'équilibre chimique est atteint dans tous les films à un taux de conversion en Si-H identique, de l'ordre de 60%. Des mesures en DSC ont montré que la cristallisation des chaînes courtes de POE (350 g/mol) était totalement inhibée alors que l'aptitude des chaînes longues POE (750 et 2000 g/mol) à cristalliser était préservée. La stabilité thermique des PSZ-POEs réticulés a été examinée par ATG en atmosphère oxydante et non oxydante. Les chaînes POE courtes (350 g/mol) greffées sur le PSZ apparaissent plus stables que les chaînes non greffées. Au contraire, le greffage a un effet déstabilisant pour les chaînes plus longues (POE750 et POE2000). Le caractère hydrophile-hydrophobe et la capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne a été étudiée sur des revêtements à densités de greffons et à longueur de chaînes POE différentes. Une densité et une longueur élevées en greffons POE induisent une augmentation de l'énergie de surface et de l'hydrophilie. La capacité des revêtements PSZ-POEs à inhiber l'adhésion de trois types de bactéries marines, *Clostridium* sp. SR1, *Neisseria* sp. LC1 et *Neisseria* sp. SC1, dans deux milieux de culture, Sapec-pepton et VNSS a été étudiée. La capacité des greffons POE à inhiber l'adhésion bactérienne évolue dans l'ordre POE750 < POE2000 < POE350. L'ordre relatif à l'inhibition de l'adhésion bactérienne suit l'ordre relatif à l'hydrophilie des surfaces : les surfaces les plus efficaces pour inhiber l'adhésion bactérienne sont également les plus hydrophiles. Le film PSZ greffé POE 350 g/mol préparé à un ratio SiH/Allyle=7 présente les meilleures propriétés inhibitrices et conduit, pour les 3 bactéries de l'étude, à une réduction du nombre de bactéries adhérentes d'environ 80% par rapport au film PSZ sans greffons POE.

Des films céramiques incorporant du cuivre ont été également préparés par pyrolyse d'un oligovinylsilazane en présence d'acétylacétonate de cuivre II sous atmosphère oxydante ou non oxydante. L'identification des phases des composés du cuivre a été effectuée par analyse DRX. L'environnement réducteur généré lors de la pyrolyse du PSZ favorise la formation d'espèces de cuivre (0) et cuivre (I) au détriment de cuivre (II). Ainsi, on a pu montrer que l'élément cuivre formé après pyrolyse jusqu'à 1000°C, sans paliers isothermes intermédiaires, se trouvait exclusivement sous forme de cuivre métal, même lorsque la pyrolyse est effectuée sous air. Nous avons également montré que les composés du cuivre formés à partir des mélanges à 1% (en masse) de Cu et à 3% de Cu sont identiques, alors qu'un taux de cuivre supérieur (5% Cu) favorise la formation de la phase paramelancoite.

Les études bactériennes suggèrent que les cristaux CuO et Cu<sub>2</sub>O sont plus efficaces que le cuivre métal pour lutter contre l'adhésion bactérienne. Le mécanisme lié à cette activité antibactérienne n'est cependant pas encore compris. En particulier, les tests effectués ne permettent pas de conclure sur une réelle activité bactéricide par contact ou sur un simple effet lié à la topographie ou à la nano/microstructuration de la surface. Les perspectives liées à ce travail viseraient à clarifier ce mécanisme d'action en évaluant la nano-microstructuration de chacune des surfaces testées. Il serait également intéressant de compléter les tests d'activités antibactériennes par des tests de longues durées par immersion en eau de mer naturelle afin d'évaluer la capacité des systèmes à base de cuivre à lutter contre le macrofouling. Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus en termes d'activité antibactérienne sur ces systèmes polysilazane sont prometteurs et méritent de futurs développements. La réactivité élevée et multi-sites des polysilazanes est un frein majeur à la formation in situ de charges actives nanométriques à partir de précurseur moléculaire au sein d'une matrice PSZ. Ainsi, l'une des pistes à exploiter consisterait à identifier d'autres précurseurs de cuivre ou d'argent caractérisés à la fois par une bonne miscibilité et une bonne stabilité avec les oligosilazanes.

# **ANNEXE 1**

## **Techniques de caractérisation**



## SOMMAIRE

1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	165
1.2. Résonance magnétique nucléaire.....	165
1.3. Rhéomètre rotatif de type cône – plan .....	165
1.4. Dureté Persoz.....	167
1.5. Analyse élémentaire.....	168
1.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	168
1.7. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	169
1.8. Diffraction des rayons X (DRX) .....	169
1.9. Microscopie à lumière polarisée.....	172
1.10. Microscopie à force atomique (AFM) .....	172
1.11. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	172
Références bibliographiques .....	173

### **1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un spectromètre IRTF Nexus de ThermoNicolet. Le logiciel OMNIC 6.2 est utilisé pour l'acquisition et le traitement des spectres.

- Les produits liquides ont été analysés en mode ATR à l'aide d'un accessoire Thunderdome monoréflexion (cristal de Germanium).
- Les poudres (sous forme de pastille KBr) et films libres ont été caractérisés en mode transmission.
- Les films déposés sur supports réfléchissants ont été étudiés en mode réflexion-absorption à un angle d'incidence de 45°.

### **1.2. Résonance magnétique nucléaire**

Les analyses RMN du proton et du carbone ont été réalisées avec un spectromètre Brüker Avance 400 (400 MHz). Les produits analysés ont été dissout dans le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>).

Les spectres RMN du silicium ont été analysés à l'IRCELYON (CNRS - UMR 5256) sur un spectromètre DSX400 Brüker (79.501MHz) par RMN à l'état solide (CP-MAS) et RMN MAS (pour les liquides). Les lettres s, d, t, q et m indiquent respectivement un signal de type singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet. Le logiciel MestReC est utilisé pour le traitement des spectres.

### **1.3. Rhéomètre rotatif de type cône - plan**

La géométrie cône - plan est constituée d'un plan et d'un cône tronqué qui sont coaxiaux. Le cône de demi-angle  $\theta$  au sommet et de rayon R est mis en rotation sous l'action d'un couple constant M ou à la vitesse angulaire constante  $\omega_0$ . Le sommet du cône est en contact avec le plan fixe perpendiculaire. La substance est emprisonnée entre le plateau et le cône de révolution et est alors soumise à un mouvement laminaire de cisaillement lors de la rotation du cône. On peut imposer soit un couple soit une vitesse de rotation et on mesure alors la vitesse de rotation résultante ou le couple résultant.

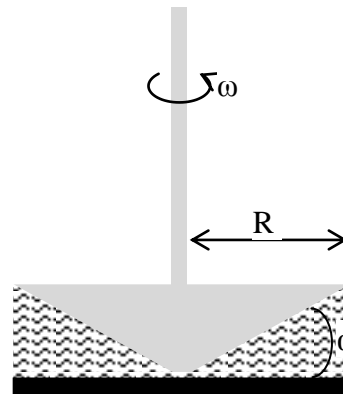


Figure 1. 1. Rhéomètre cône-plan

La caractéristique essentielle de l'écoulement cône/plan est l'uniformité de la contrainte et du taux de cisaillement, permettant d'établir une relation entre le couple et la viscosité indépendamment de la loi de comportement du fluide.

Donc, la contrainte ( $\tau$ ) et le taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) sont constants dans tout l'espace occupé par l'échantillon (toujours homogène) et sont égaux à <sup>[1]</sup>:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi.R^3}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha}$$

avec M - moment du couple appliqué,

R - rayon maximal du cône,

$\alpha$  - angle d'ouverture du cône

Avec un couple constant M, à partir de la mesure de vitesse angulaire  $\omega$ , on déduit la viscosité. La viscosité  $\mu$  s'exprime par :

$$\mu = \frac{3\alpha.M}{2\pi.R^3.\omega}$$

Les propriétés rhéologiques des produits liquides dans la thèse sont analysées à l'aide d'un rhéomètre cône – plan Bohlin. Le cône utilisé a un rayon de 20 mm et un angle

d'ouverture de 2°. Les mesures sont effectuées à 25°C et avec un balayage en taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (1 → 1000 s<sup>-1</sup>).

La viscosité dynamique du MPEG350 à 25°C est calculée selon la formule :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Où :  $\nu$ - viscosité cinématique à 25°C = 27 cSt <sup>[2]</sup>

$\mu$ - viscosité dynamique (cP)

$\rho$ - masse volumique à 20°C = 1.088 g/mL <sup>[3]</sup>

Soit  $\mu_{25°C} \approx 1.088 * 27 = 29 \text{ cP} = 29 \text{ mPa.s} = 0.029 \text{ Pa.s}$ .

L'allyl-POE350 et ses isomères ne diffèrent du MPEG350 que par la terminaison de chaîne qui est, dans tous les cas, une chaîne hydrocarbonée. On peut donc considérer que les produits à chaîne POE350 ont des valeurs de viscosité dynamique très proches. La valeur de viscosité dynamique du réactif polysilazane utilisé dans cette étude est de 0.03 Pa.s (voir Figure II.29A).

#### **1.4. Dureté Persoz**

Cette technique a été utilisée selon la norme NF T 30-016.

Le principe de cet essai est basé sur la mesure de la période d'amortissement des oscillations d'un pendule reposant sur le feuil à étudier par deux billes d'acier, de même diamètre (8mm), faisant partie intégrante du pendule. La masse du pendule est de 500g ± 0.1g. La grandeur mesurée par le pendule correspond à la durée (exprimée en secondes) nécessaire pour que l'amplitude des oscillations passe de 12° à 4°. Cette période est directement reliée à la dureté superficielle du matériau. En effet, plus le matériau est mou, plus les oscillations sont amorties et le temps d'amortissement faible. Le temps d'amortissement normalisé sur le verre est de 430 ± 10 secondes. L'équipement standard comprend une coiffe de protection contre les courants d'air, installé avec une porte avant et une ouverture latérale pour simplifier la mise en place de l'échantillon. Il comprend également un système facilitant la fixation de l'échantillon et la charge du pendule, avec

libération automatique. Les dimensions maximales de l'échantillon sont de l'ordre de 200 x 110 x 15 mm<sup>3</sup>.

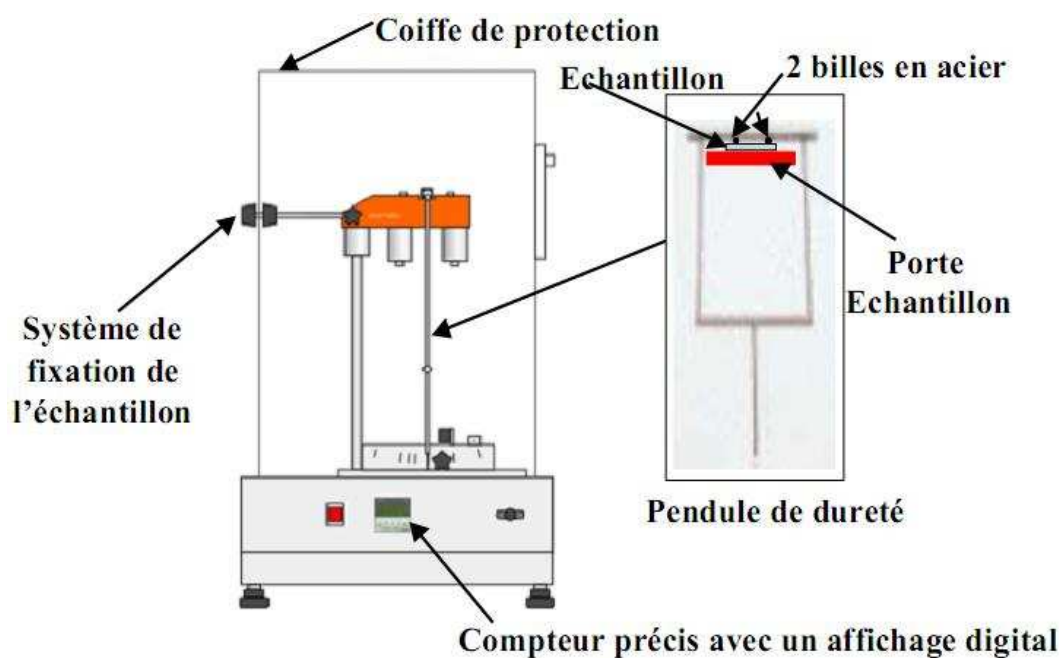


Figure 1. 2. Schéma simplifié du dispositif de mesure de dureté Persoz.

Trois mesures ont été effectuées pour chaque analyse en déplaçant l'éprouvette et la valeur moyenne est reportée pour chaque type d'échantillon.

### **1.5. Analyse élémentaire**

Les analyses élémentaires (Si, C, H, N) ont été réalisées au Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS à Vernaison (Lyon).

### **1.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Les analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) sont réalisées à l'aide des appareils Q100 et Q10 (TA Instruments) sous un courant d'azote de 50 mL/min et à une vitesse de rampe de 10 K/min.

Les mesures DSC Q100 ont été effectuées pour les produits à base de polysilazane en effectuant une montée de -90°C à 100°C suivie d'une descente de 100°C à -90°C et d'une seconde montée de -90°C à 100°C.

Les mesures DSC Q10 ont été réalisées pour les allyl-POEs en effectuant une montée de -120°C à 100°C suivi d'une descente de 100°C à -120°C et d'une seconde montée de -120°C à 100°C. Les transitions thermiques des produits sont mesurées sur la seconde rampe.

### **1.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil ATG Q600 de TA Instruments couplé à une DSC. Les expériences ont été effectuées avec environ 10 mg d'échantillon. Deux gaz vecteurs ont été testés : un gaz oxydant (air) et un gaz inerte (argon ou azote). Dans les deux cas, le débit est imposé à 100mL/min. La gamme de température explorée se situe entre 30°C et 1000°C pour les produits à base de polysilazanes et entre 30°C et 600°C pour les allyl-POEs et Cu(acac)<sub>2</sub>. La vitesse de rampe est de 10°C/min.

### **1.8. Diffraction des rayons X (DRX)**

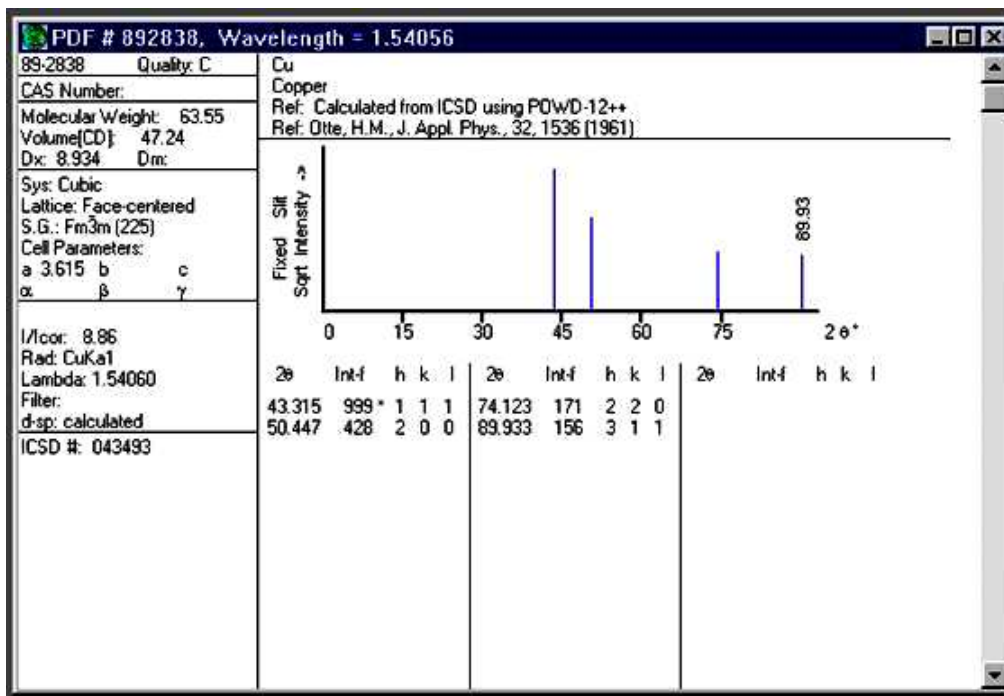
Les analyses DRX ont été effectuées à l'aide du diffractomètre Bruker-Siemens, modèle D 5000. Les radiations utilisées sont celles d'une anticathode de cuivre K<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1.5406 \cdot 10^{-10}$  m) et K<sub>α2</sub> ( $\lambda = 1.5406 \cdot 10^{-10}$  m), bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension de 45 kV.

Les diffractogrammes sont enregistrés suivant deux modes :

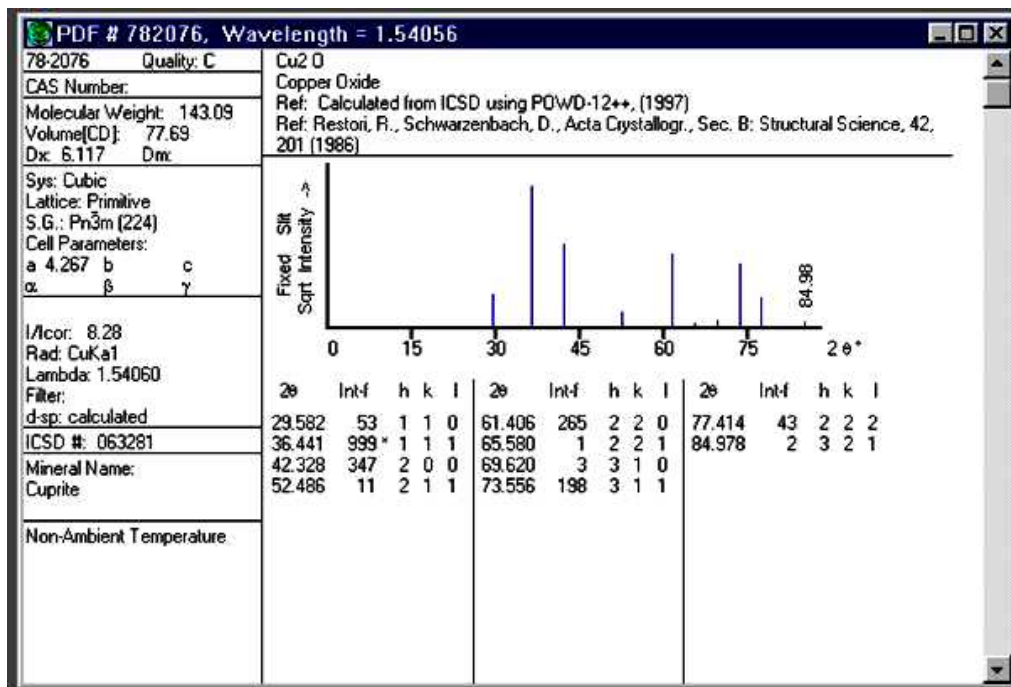
- Diffraction de rayons X classique  $\theta/2\theta$  pour la caractérisation des poudres :  $2\theta$  varie entre 30° et 52° avec un pas de 0.05° et un temps de comptage de 40 secondes par pas. L'échantillon n'est pas soumis à une rotation.
- Diffraction de rayons X en incidence rasante  $\alpha/2\theta$ , où  $\alpha$  est l'angle que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon, technique adaptée à l'étude des couches minces. L'angle  $\alpha$  a été optimisé expérimentalement en testant plusieurs angles de 0.3° à 1°. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un angle de 0.5° sur une plage de  $2\theta$  comprise entre 30° et 45° avec un pas de 0.04° et un temps de comptage de 460 secondes par pas d'acquisition.

L'identification de la phase cuivrée est confirmée par comparaison avec les fiches JCPDS suivantes :

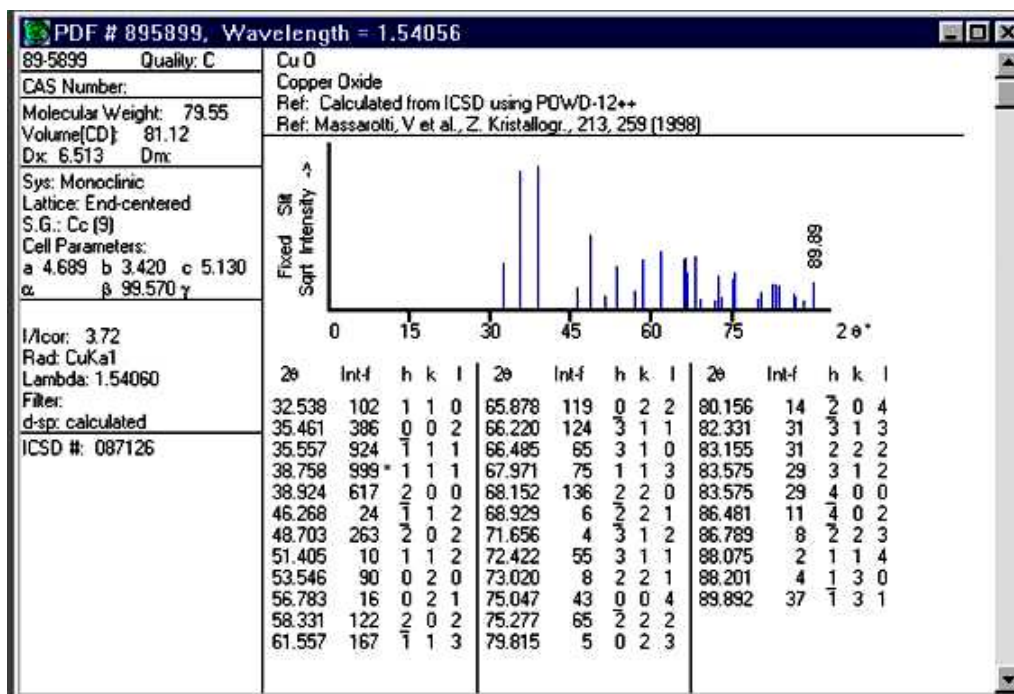
- Cu : fiche n° 89-2838 ;



- Cu<sub>2</sub>O : fiche n° 78-2076 ;

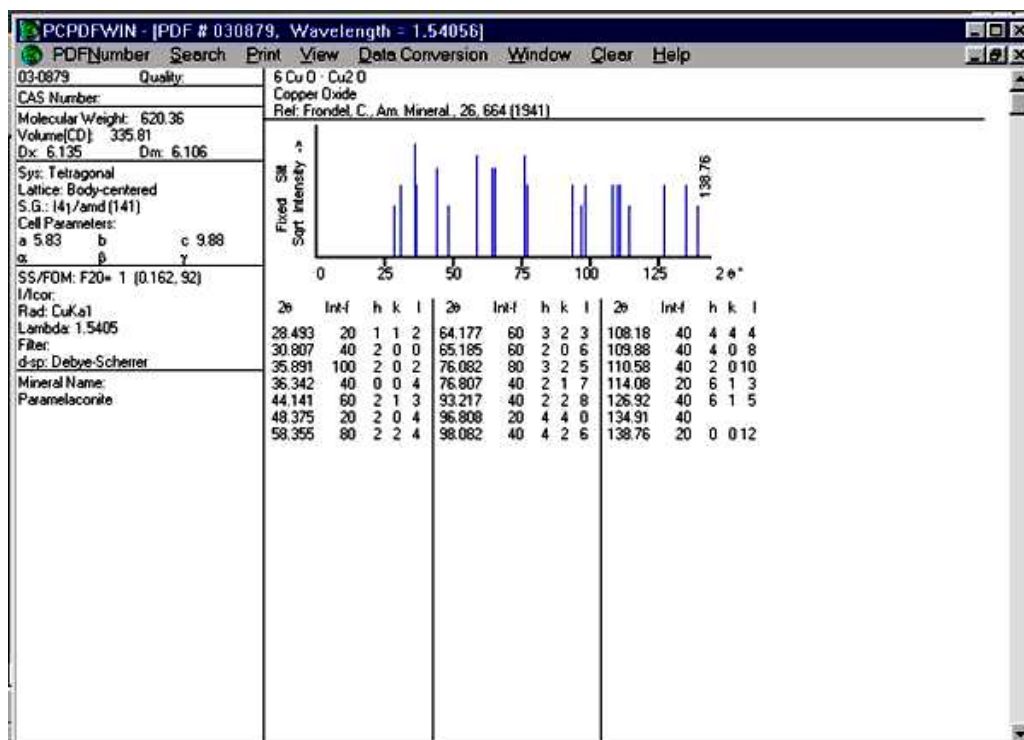


- CuO : fiche n° 89-5899 ;





- Paramelanconite  $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$  : fiche n° 03-0879



## 1.9. Microscopie à lumière polarisée

Les micrographies présentées dans ce travail ont été obtenues grâce à un microscope optique Olympus. L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire d'une caméra numérique et du logiciel de traitement d'images ImageTool UTHSCSA Version 3.0.

Les observations sont réalisées à un grossissement de x500.

## 1.10. Microscopie à force atomique (AFM)

Afin d'observer la morphologie des revêtements céramiques, des images AFM ont été obtenues en mode contact par Veeco.

Les traitements des images sont réalisés à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis 1.2.

## 1.11. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée par Philips XL30. Les observations sont réalisées sous la tension de 20 kV. Les images sont réalisées en utilisant les électrons secondaires ou rétrodiffusés, collectés par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur.

Les analyses qualitatives et quantitatives de la composition chimique sont réalisées à l'aide d'un système du type EDAX, basé sur des études de spectres EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) obtenus par l'émission des rayons X.

### ***Références bibliographiques***

---

[1]. Belec, L. "Cours de "Rheologie"." Université Sud Toulon Var, 2008.

[2]. Flick, Ernest W. Cosmetics additives: an industrial guide. New Jersey – US, Noyes Publication, 1991

[3 ].

[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO%7CBRAND\\_KEY&N4=81318%7CFLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=81318%7CFLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC)

# **ANNEXE 2**

## **Partie expérimentale**

## SOMMAIRE

2.1. Synthèse des Allyl-POEs .....	176
2.2. Synthèse des PSZ-POEs par hydrosilylation .....	178
2.2.1. Réaction en masse .....	178
2.2.2. Réaction en milieu dilué .....	178
2.3. Suivi de réaction par spectrométrie IRTF .....	178
2.4. Elaboration des films de PSZ et PSZ-POEs.....	179
2.5. Extraction de l'allyl-POE et de ses isomères dans les PSZ-POEs .....	180
2.6. Déconvolution des spectres RMN- <sup>29</sup> Si .....	181
2.7. Mesure de l'angle de contact.....	187
2.8. Calcul des énergies de surface.....	187
2.9. Protocole expérimental de l'analyse d'adhésion des bactéries marines .....	188
2.10. Caractérisation du Dicumylperoxide par RMN- <sup>1</sup> H .....	192
2.11. Pyrolyse du PVS et de PVS/Cu(acac) <sub>2</sub> .....	193
Références bibliographiques .....	194

## 2.1. Synthèse des Allyl-POEs

L'Allyl-POE350, l'Allyl-POE750 et l'Allyl-POE2000 ont été synthétisés par réaction entre le MPEG et un excès de bromure d'allyle.

Le bromure d'allyle est purifié par distillation sous azote puis conservé à l'abri de la lumière. Les MPEG350, MPEG750 et MPEG2000 sont séchés sous vide à 50°C pendant 12 heures immédiatement avant utilisation. Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une arrivée d'argon, on introduit successivement sous agitation le bromure d'allyle, le MPEG et les granulés de soude.

Les quantités de réactifs utilisées sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1. Ratio molaire des réactifs pour la synthèse des Allyl-POEs

Produit	Ratio molaire	
	$\frac{\text{Allyl - Br}}{\text{MPEG}}$	$\frac{\text{NaOH}}{\text{MPEG}}$
<b>Allyl-POE350</b>	7	2
<b>Allyl-POE750</b>	8	2.5
<b>Allyl-POE2000</b>	12	3

Le mélange réactionnel est agité à 70°C pendant 24 heures sous argon. Le mélange obtenu est alors purifié en plusieurs étapes :

1. Séparation de la soude par filtration ;
2. Récupération des allyl-POEs dans la soude par lavage avec du chloroforme ;
3. Elimination du bromure d'allyle et du chloroforme à l'évaporateur rotatif ;
4. Elimination des traces de MPEGs n'ayant pas réagi par extraction dans eau/chloroforme ;
5. Séchage de la phase organique dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre ;
6. Elimination du chloroforme à l'évaporateur rotatif ;
7. Séchage sous vide des allyl-POEs pendant 12h à 50°C.

Dans le cas de l'allyl-POE2000, l'élimination du chloroforme est plus difficile. La phase chloroforme est précipitée dans l'éther diéthylique anhydre. L'allyl-POE2000 est obtenu après filtration et séchage sous vide à 60°C pendant 12h.

L'Allyl-POE350 est un liquide visqueux incolore. L'allyl-POE750 est une pâte blanche. L'allyl-POE2000 est un solide blanc. Le rendement de synthèse des allyl-POEs est de l'ordre de 95%. Les allyl-POEs obtenus sont caractérisés par RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>13</sup>C afin de confirmer leur structure.

**Allyl-POE350** : RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3.34 [s, 3H, CH<sub>3</sub>-O], 3.4÷3.8 [m, 29H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O], 3.99 [d, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O], 5.22 [m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-], 5.87 [m, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-].

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 58.41 [CH<sub>3</sub>-O], 68.64 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>], 69.78 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-], 71.13 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>], 71.36 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-], 116.18 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-], 134.02 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-].

**Allyl-POE750** : RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3.36 [s, 3H, CH<sub>3</sub>-O], 3.4÷3.8 [m, 67H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O], 4.01 [d, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O], 5.23 [m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-], 5.89 [m, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-].

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 57.94 [CH<sub>3</sub>-O], 68.53 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>], 69.63 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-], 70.99 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>], 71.10 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-], 115.78 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-], 133.99 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-].

**Allyl-POE2000** : RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3.37 [s, 3H, CH<sub>3</sub>-O], 3.4÷3.8 [m, 194H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O], 4.01 [d, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O], 5.24 [m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-], 5.90 [m, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-].

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 58.55 [CH<sub>3</sub>-O], 68.98 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>], 70.12 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-], 71.48 [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>], 71.72 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-], 116.54 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-], 134.36 [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-].

## 2.2. Synthèse des PSZ-POEs par hydrosilylation

### 2.2.1. Réaction en masse

Le catalyseur Pt(dvs) est ajouté dans un ballon tricol contenant une quantité d'allyl-POE sec (rapport molaire [Pt]/[allyl-POE] de  $1 \times 10^{-3}$  ou  $3 \times 10^{-3}$ ). Après 15 minutes d'agitation, le PSZ est introduit en une fois (rapport molaire [Si-H]/[allyl-POE] de 7, 10, 16.5 ou 26.5). La réaction est effectuée sous argon ou sous air sec (dans ce cas, le ballon réactionnel est équipé d'un raccord long en verre contenant de chlorure de calcium anhydre). La réaction se produit sous agitation à une température de 70, 80 ou 85°C.

Des prélèvements sont régulièrement effectués pour le suivi cinétique de la réaction.

### 2.2.2. Réaction en milieu dilué

Pour la réaction en milieu solvant, l'allyl-POE et le PSZ sont préalablement dilués avec une quantité identique de toluène. Le volume de toluène utilisé est tel que la concentration de PSZ est de 133.3 g/L de toluène dans le mélange réactionnel de départ.

## 2.3. Suivi de réaction par spectrométrie IRTF

Les groupements fonctionnels dans la structure des polysilazanes sont Si-H, N-H et C=C (dans le cas du PVS).

Les conversions en groupement Si-H, N-H et C=C sont calculées selon les équations de 1, 2 et 3 suivantes :

$$\%C_{\text{Si-H}} = \frac{\frac{A_{\text{Si-H}(o)} - A_{\text{Si-H}(t)}}{A_{\text{Si-CH}_3(o)} - A_{\text{Si-CH}_3(t)}}{\frac{A_{\text{Si-H}(o)}}{A_{\text{Si-CH}_3(o)}}} \times 100 \quad (\text{Equation 1})$$

$$\%C_{\text{N-H}} = \frac{\frac{A_{\text{N-H}(o)} - A_{\text{N-H}(t)}}{A_{\text{Si-CH}_3(o)} - A_{\text{Si-CH}_3(t)}}{\frac{A_{\text{N-H}(o)}}{A_{\text{Si-CH}_3(o)}}} \times 100 \quad (\text{Equation 2})$$

$$\%C_{C=C} = \frac{\frac{A_{C=C(o)} - A_{C=C(t)}}{A_{Si-CH_3(o)}}}{\frac{A_{Si-CH_3(o)}}{A_{Si-CH_3(o)}}} \times 100 \quad (\text{Equation 3})$$

avec,

$A_{Si-CH_3(o)}$ ,  $A_{Si-CH_3(t)}$  : absorption du Si-CH<sub>3</sub> à 1253cm<sup>-1</sup> initiale et au temps t, respectivement ;

$A_{Si-H(o)}$ ,  $A_{Si-H(t)}$  : absorption du Si-H à 2125cm<sup>-1</sup> initiale et au temps t, respectivement ;

$A_{N-H(o)}$ ,  $A_{N-H(t)}$  : absorption du N-H à 3384cm<sup>-1</sup> initiale et au temps t, respectivement ;

$A_{C=C(o)}$ ,  $A_{C=C(t)}$  : absorption du C=C à 1592cm<sup>-1</sup> ou 1403cm<sup>-1</sup> initiale et au temps t, respectivement.

#### 2.4. Elaboration des films de PSZ et PSZ-POEs

- Pour le suivi cinétique de réticulation, l'analyse de la mouillabilité et l'évaluation de la capacité à repousser les bactéries, les dépôts en couche mince sont effectués par la méthode de trempage-retrait (dip-coating) avec 5 cycles successifs : immersion à 240 mm/min, repos pendant 2 secondes, retrait à 120 mm/min, séchage pendant 30 secondes.

Le suivi cinétique de réticulation est effectué dans les conditions ambiantes (HR ≈ 55% ; T ≈ 21÷22°C). Dans ce cas, le polysilazane et les produits greffés PSZ-POE350s sont dilués dans l'acétate d'éthyle à une concentration de 1g /10 mL de solvant. Les PSZ-POE750s et PSZ-POE2000s sont dissous dans le chloroforme à la même concentration. Le substrat utilisé est une plaque d'aluminium (2.5cmx5cmx0.1cm), préalablement dégraissée dans l'éthanol et l'acétone.

L'épaisseur des films est de l'ordre de 1 à 3 μm (Elcometer F.345).

- Les films épais libres ou sur supports sont obtenus à l'aide d'un applicateur automatique de film Sheen 1137 avec un bar-coater 120μm. Le PSZ et les PSZ-POE350s sont déposés directement sur les substrats alors que les PSZ-POE750s et PSZ-POE2000s sont préalablement dissous dans un mélange 50-



50 (en volume) de toluène et de chloroforme. La concentration des PSZ-POE750s et PSZ-POE2000s est respectivement de 70% et 50% en masse.

L'épaisseur des films secs est d'environ 60µm.

- Pour les films à base de cuivre, la méthode d'enduction centrifuge (spin-coating) est utilisée avec un disque dur à 5400 tours/min. Lorsque plusieurs dépôts successifs sont effectués, le temps de repos entre 2 dépôts est de 3min.

A l'exception des films destinés au suivi cinétique de réticulation, les films sont systématiquement réticulés pendant 7 jours à une humidité relative de 84% (voir partie III.1).

### ***2.5. Extraction de l'allyl-POE et de ses isomères dans les PSZ-POEs***

Les produits PSZ-POEs obtenus après synthèse possèdent une quantité significative d'isomères de l'allyl-POE et/ou d'allyl-POE n'ayant pas réagi. L'extraction a été suivie par spectrométrie IRTF en mode transmission sur films libres. Les conditions optimales d'extraction sont les suivantes :

- Solvant : Méthanol
- Durée : 10min pour les PSZ-POE350s ;  
20min pour les PSZ-POE750 ;  
3h pour les PSZ-POE2000s.

La composition des films avant et après extraction des isomères de l'allyl-POE peut être calculée connaissant la perte de masse du PSZ associée à sa réticulation (voir figure III.4) et les résultats développés dans les tableaux II.10 et II.11. Les compositions sont détaillées dans les Tableaux 2, 3 et 4.

Tableau 2. Composition des PSZ-POE350s

produits	composition dans mélange initial (%m)		composition dans produit final (% m)			composition dans film réticulé avant extraction (% m)			composition dans film réticulé après extraction (% m)	
	allyl-poe	PSZ	isomères	allyl-poe greffé	PSZ	isomères	allyl-poe greffé	PSZ	allyl-poe greffé	PSZ
PSZ	0	100	0	0	100	0	0	100	0	100
PSZ-POE350-7	29.8	70.2	14.1	15.6	70.2	15.1	16.7	68.2	19.7	80.3
PSZ-POE350-10	22.9	77.1	6.5	16.4	77.1	6.9	17.7	75.4	19.0	81.0
PSZ-POE350-16.5	15.2	84.8	2.5	12.8	84.8	2.7	13.8	83.5	14.2	85.8
PSZ-POE350-26.5	10.1	89.9	1.0	9.0	89.9	1.1	9.8	89.0	9.9	90.1

Tableau 3. Composition des PSZ-POE750s

produits	composition dans mélange initial (%m)		composition dans produit final (% m)			composition dans film réticulé avant extraction (% m)			composition dans film réticulé après extraction (% m)	
	allyl-poe	PSZ	isomères	allyl-poe greffé	PSZ	isomères	allyl-poe greffé	PSZ	allyl-poe greffé	PSZ
PSZ	0	100	0	0	100	0	0	100	0	100
PSZ-POE750-10	37.5	62.5	14.0	23.6	62.5	14.8	25.0	60.2	29.3	70.7
PSZ-POE750-16.5	26.7	73.3	7.8	18.9	73.3	8.4	20.2	71.4	22.1	77.9
PSZ-POE750-26.5	18.5	81.5	2.9	15.6	81.5	3.1	16.8	80.0	17.4	82.6

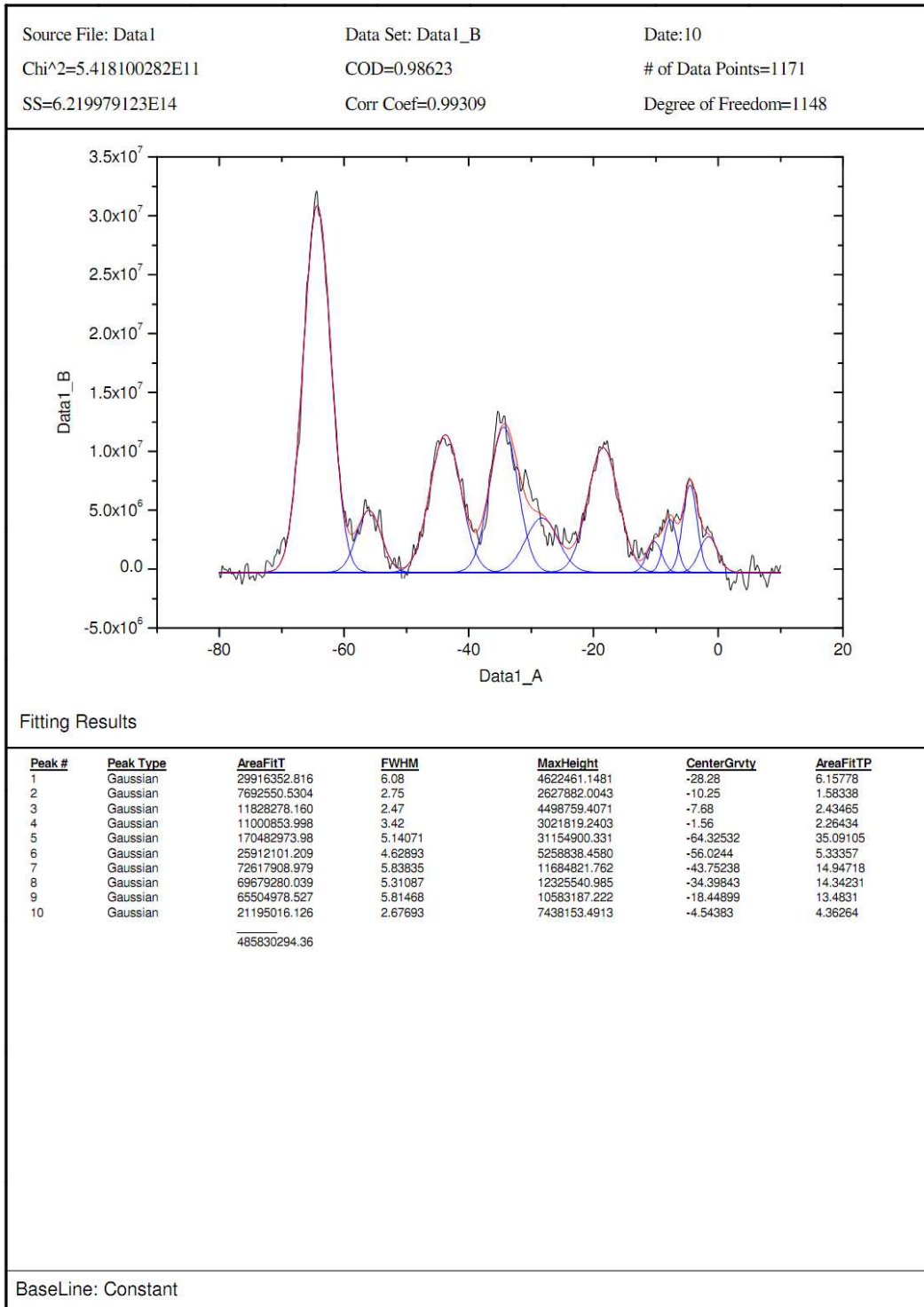
Tableau 4. Composition des PSZ-POE2000s

produits	composition dans mélange initial (%m)		composition dans produit final (% m)			composition dans film réticulé avant extraction (% m)			composition dans film réticulé après extraction (% m)	
	allyl-poe	PSZ	isomères	allyl-poe greffé	PSZ	isomères	allyl-poe greffé	PSZ	allyl-poe greffé	PSZ
PSZ	0	100	0	0	100	0	0	100	0	100
PSZ-POE2000-10	60.8	39.2	24.4	36.5	39.2	25.2	37.8	37.0	50.6	49.4
PSZ-POE2000-16.5	48.5	51.5	18.4	30.0	51.5	19.3	31.5	49.2	39.1	60.9
PSZ-POE2000-26.5	36.9	63.1	8.2	28.7	63.1	8.7	30.4	60.8	33.3	66.7

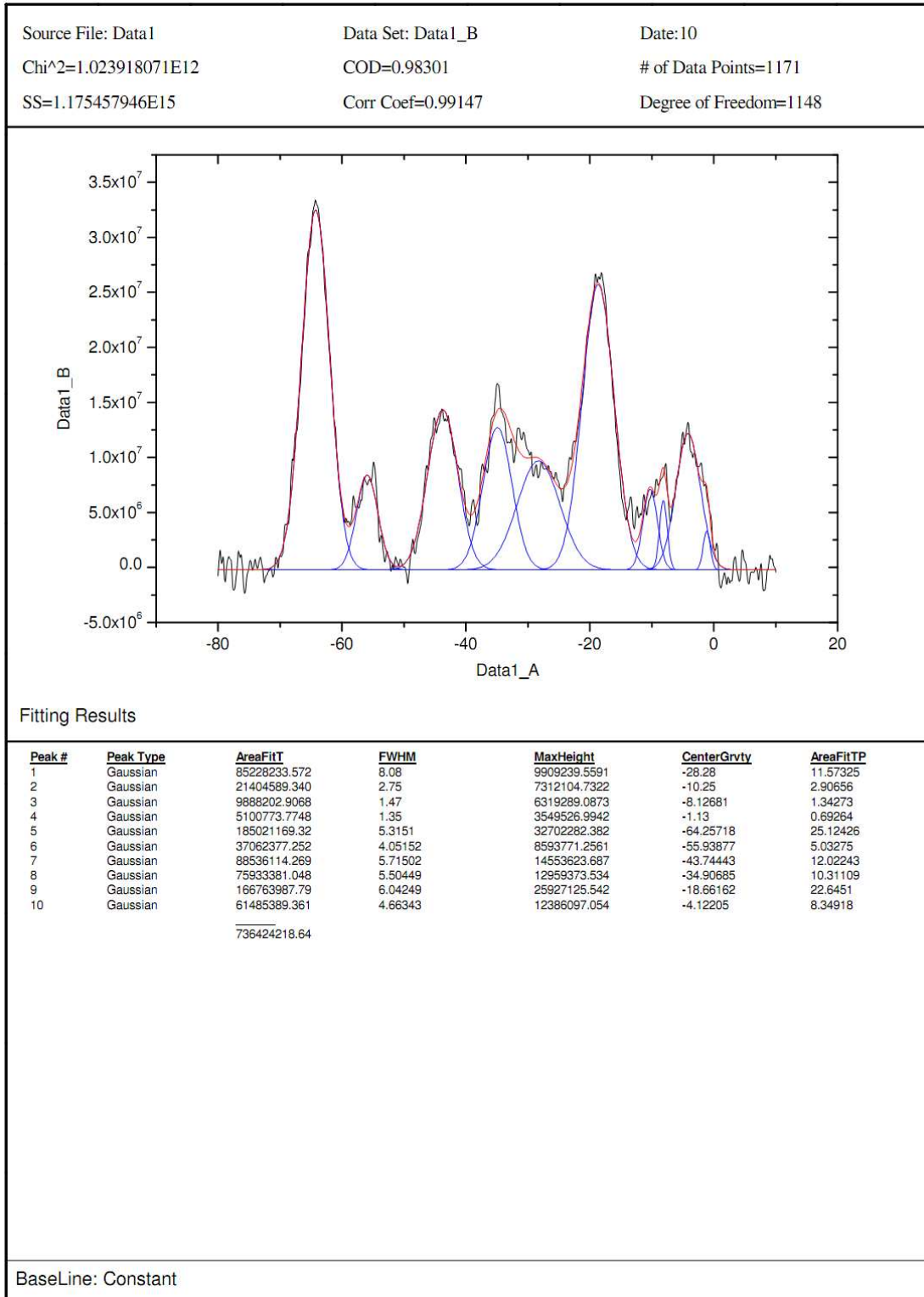
## 2.6. Déconvolution des spectres RMN-<sup>29</sup>Si

La déconvolution des spectres RMN-<sup>29</sup>Si a été effectuée à l'aide du logiciel Origin en considérant une allure gaussienne des pics individuels. Les résultats obtenus pour PSZ, PSZ-POE350-7, PSZ-POE350-26.5, PSZ-POE750-26.5 et PSZ-POE2000-26.5 sont décrits ci-dessous.

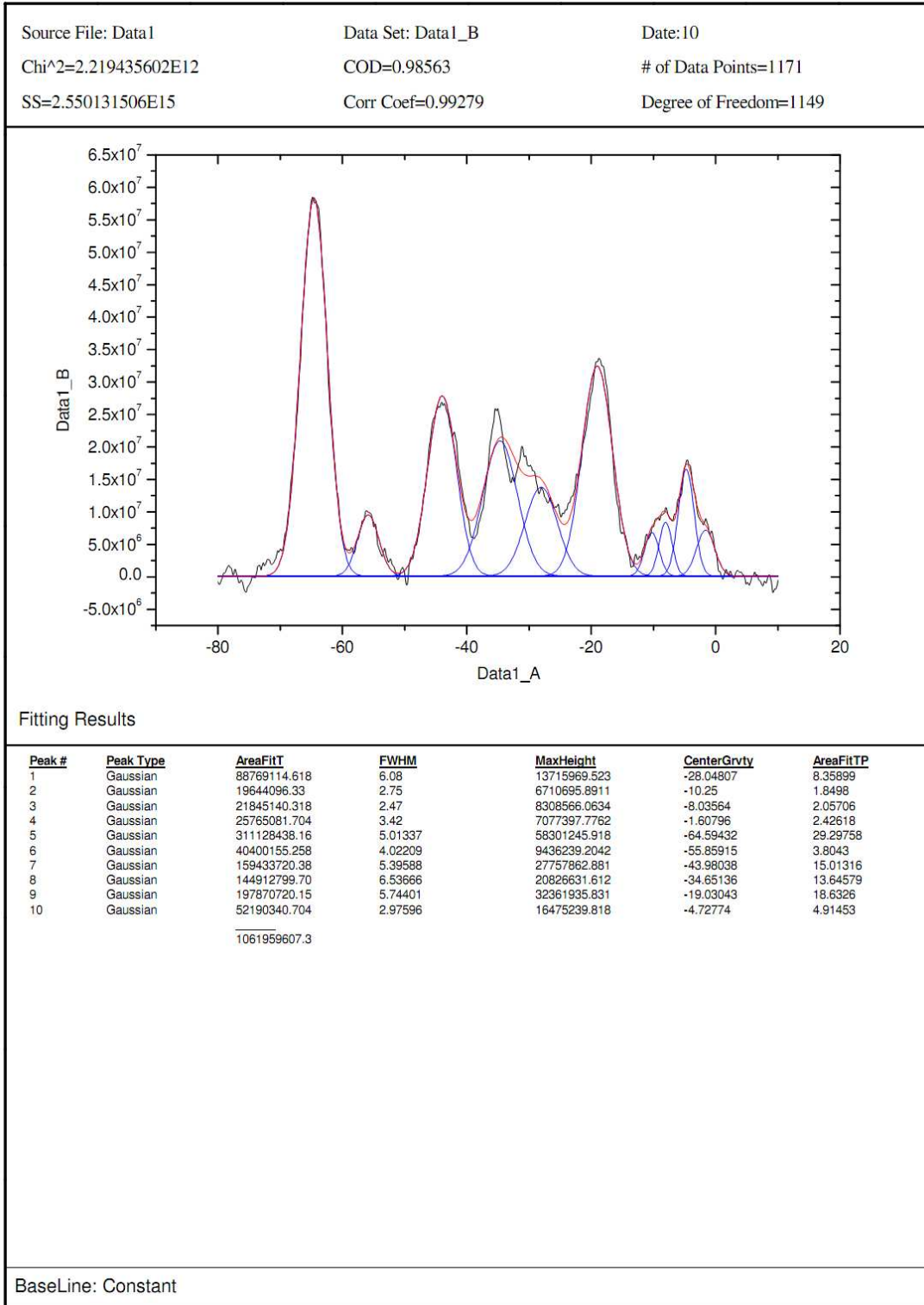
## PSZ réticulé



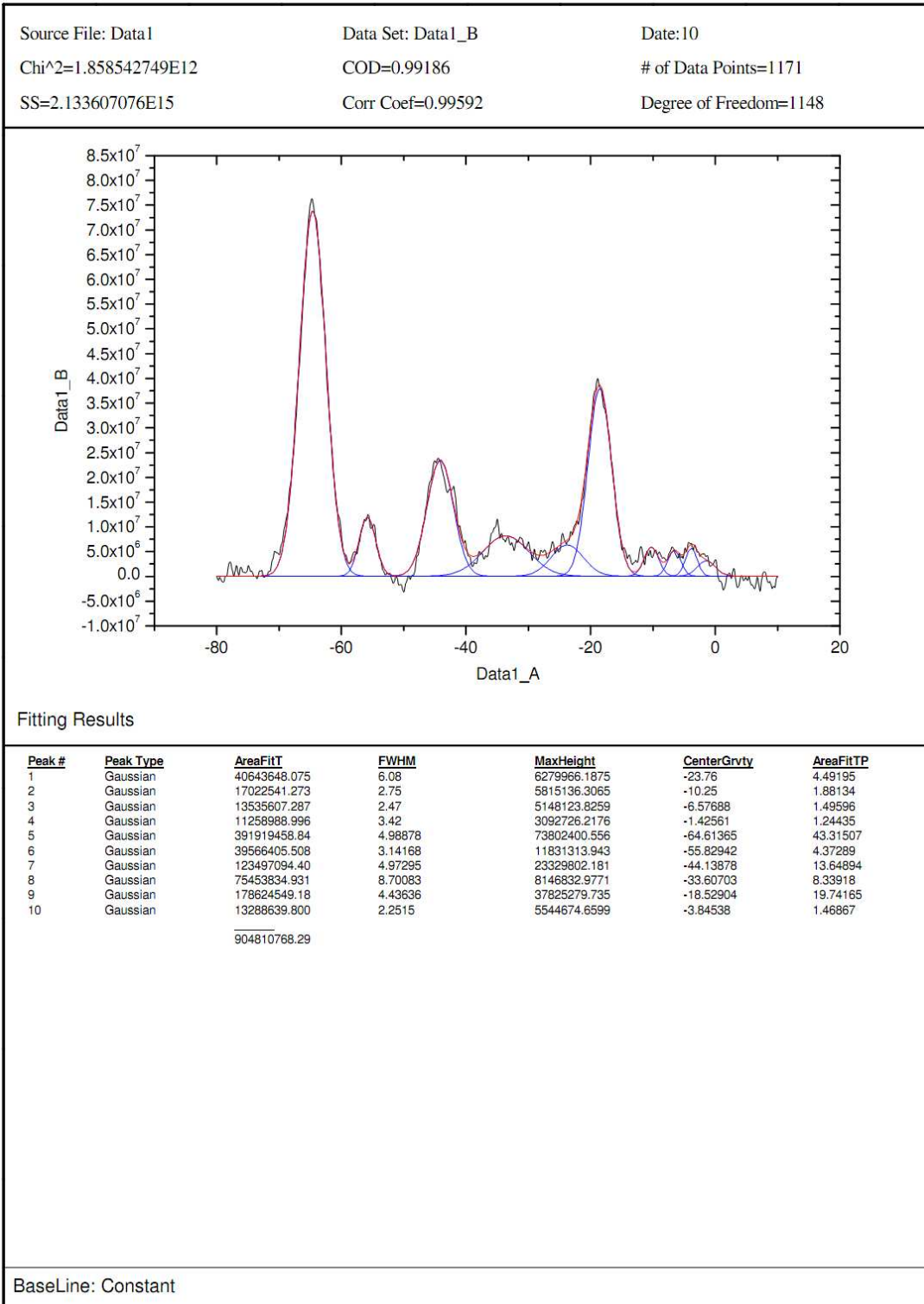
**PSZ-POE350-7**



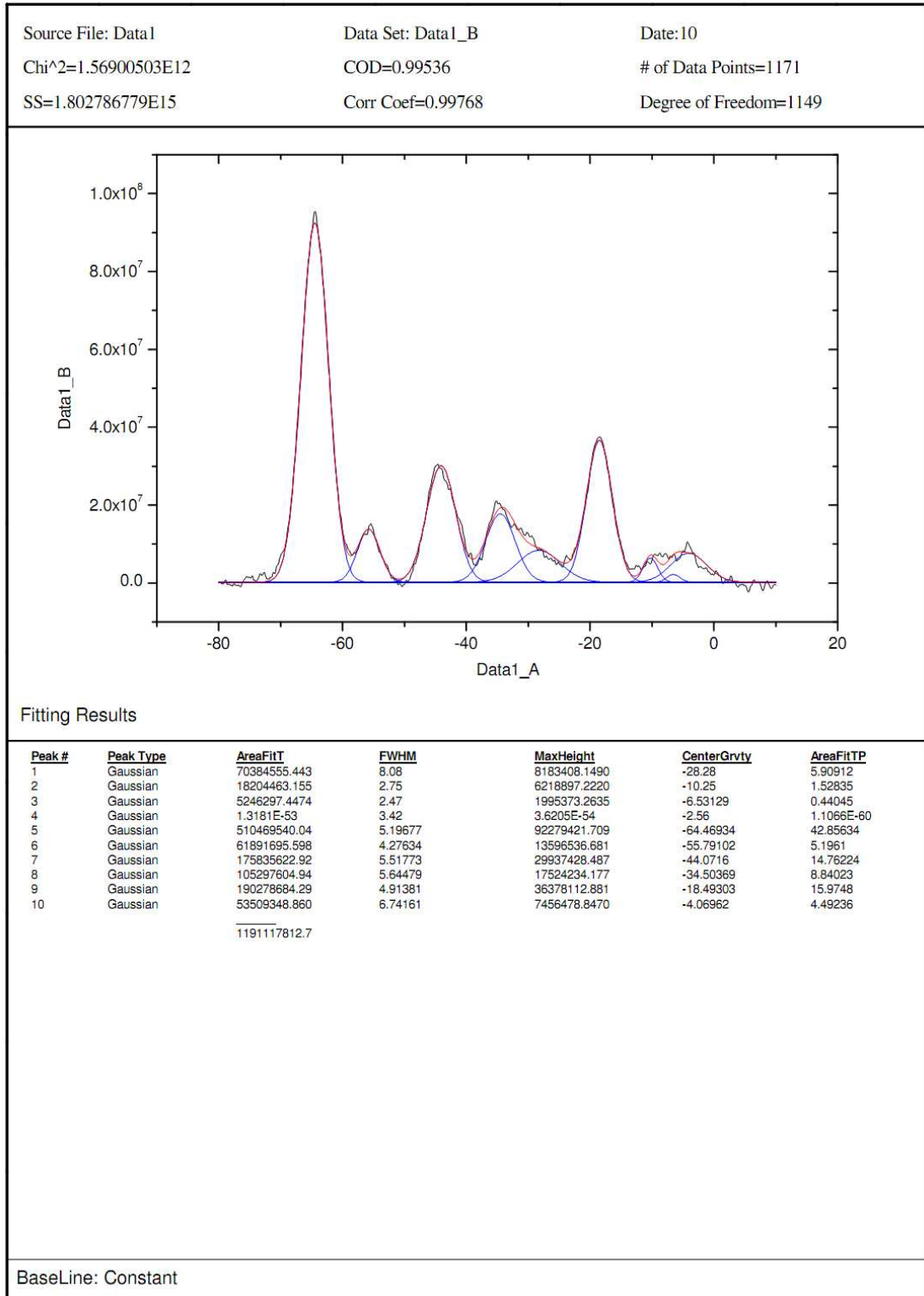
## PSZ-POE350-26.5



### PSZ-POE750-26.5



## PSZ-POE2000-26.5



## 2.7. Mesure de l'angle de contact

Le caractère hydrophile-hydrophobe des revêtements PSZ et PSZ-POEs a été étudié par mesure de l'angle de contact statique d'une goutte d'eau, à température ambiante (25°C). Les revêtements PSZ et PSZ-POEs sont déposés sur lame de verre. Une goutte d'eau de 4  $\mu\text{L}$  est déposée à l'aide d'une micropipette. L'image de la goutte est capturée par un appareil photographique numérique. L'angle de contact à droite ou à gauche est alors mesuré 30s après dépôt de la goutte <sup>[1]</sup> à l'aide du logiciel AutoCad 2008 (Figure 2.1). Cinq mesures ont été effectuées sur chaque éprouvette à des endroits différents de la surface pour calculer la valeur moyenne ainsi d'extraire les valeurs minimum et maximum des angles de contact.

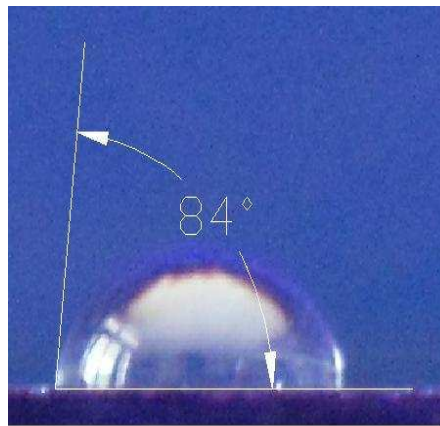


Figure 2. 1. Détermination de l'angle de contact

## 2.8. Calcul des énergies de surface

Le calcul des énergies de surface des films PSZ-POEs a été effectué selon le modèle Owens-Wendt. Les énergies de surface des liquides et du solide ont été séparées en deux composantes, l'une dite dispersive  $\gamma^d$  et l'autre polaire  $\gamma^p$ , avec respectivement pour la phase liquide et solide une énergie de surface totale :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

L'équation d'Owens-Wendt est la moyenne géométrique :

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}$$



Les inconnues sont les composantes polaire et dispersive de la phase solide. Elles sont calculées à partir de mesures d'angle de contact réalisées à l'aide d'au moins deux liquides dont les composantes polaire et dispersive sont connues (tableau 5).

Tableau 5. Composantes de la tension de surface des liquides de référence (mN/m)

Liquide	Tension de surface selon Owens-Wendt (mN/m)		
	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^p$	$\gamma_L$
Eau	21.8	51.0	72.8
Glycerol	37.0	26.4	63.4

On procède par régression linéaire de la forme :

$$y = ax + b$$

Par transformation de l'équation d'Owens-Wendt, on a pour chaque liquide :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$$

La régression conduit directement aux composantes polaire et dispersive du solide :

$$\gamma_S^p = a^2$$

$$\gamma_S^d = b^2$$

## ***2.9. Protocole expérimental de l'analyse d'adhésion des bactéries marines***

La capacité des revêtements à inhiber l'adhésion des bactéries isolées dans l'eau de mer a été étudiée. Ces essais ont été effectués dans le laboratoire de Microbiologie de la faculté de Chimie de l'Ecole Polytechnique de Danang, Vietnam.

La verrerie et les milieux de culture sont stérilisés en autoclave pendant 20 min à 121°C.

La composition des milieux de culture utilisés est décrite dans le tableau 6.

Tableau 6. Composition des milieux de culture

<b>Sapéc-pepton</b>		<b>VNSS (Vaatanen Nine-Salts Solution)</b>	
<b>Saccharose</b>	<b>30</b> (g/L d'eau distillée)	<b>NaCl</b>	<b>17.6</b> (g/L d'eau distillée)
Peptone	5.0	Peptone	1.0
NaNO <sub>3</sub>	3.0	Glucose	0.5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.47
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.5	NaHCO <sub>3</sub>	0.08
KCl	0.5	KCl	0.25
FeSO <sub>4</sub>	0.01	KBr	0.04
CaCO <sub>3</sub>	3.0	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1.87
		CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0.41
		SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.01
		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.01
		Yeast extract	0.5
		Amidon soluble	0.5
		FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.01
		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.01

Le protocole d'adhésion des bactéries marines est le suivant :

- Les films testés sont préalablement immergés dans le méthanol pour stériliser les éprouvettes ;
- Mise en culture dans le milieu Sapéc-pepton ou VNSS pendant 24h à 30°C (figure 2.2):

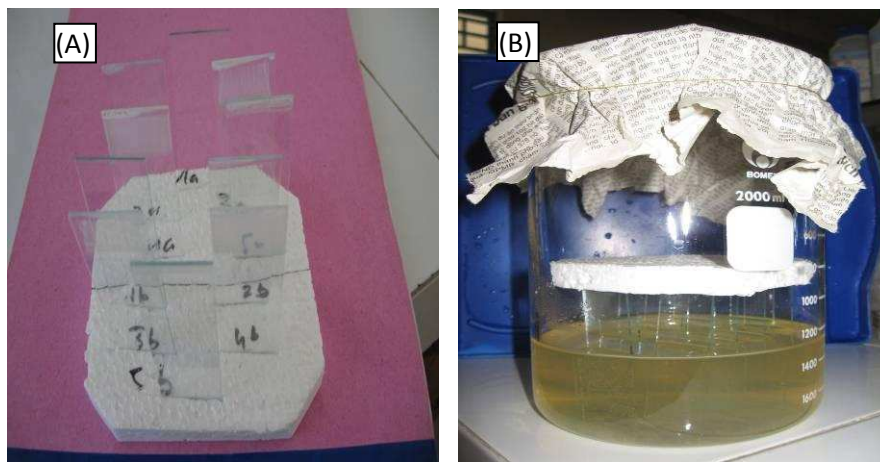
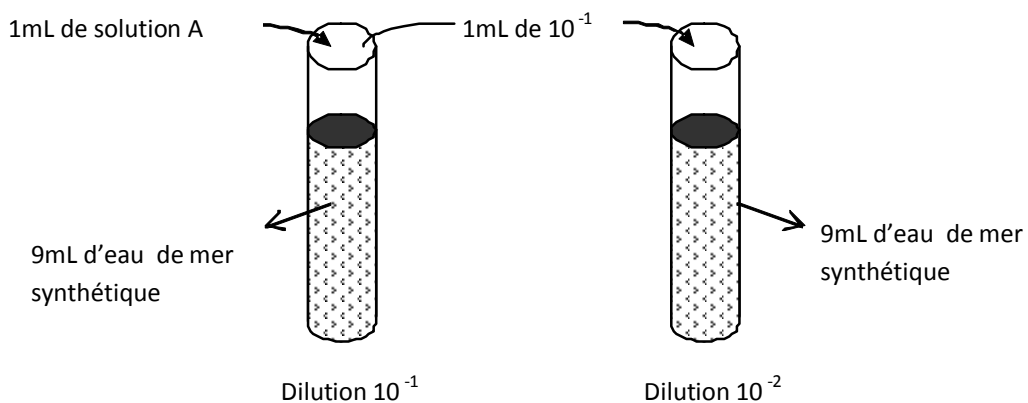


Figure 2. 2. (A). Fixation des échantillons (B). Mise en culture des revêtements dans le milieu de culture

- Rinçage des échantillons avec une solution PBS stérilisée pour éliminer les bactéries non-adhérées [2];
- Nettoyage de la partie non-revêtue avec un coton imbibé d'éthanol ;
- Récupération des bactéries adhères par lavage ultrasonique pendant 5min [3], [4] avec 5mL d'eau de mer synthétique stérilisée (solution A);
- Dilution de chaque échantillon en 2 temps :



- 1mL des solutions diluées sont placées dans 6 boîtes de Pétri :
  - 3 boîtes pour la dilution  $10^{-2}$  : pour compter et prendre la valeur moyenne ;

- 3 boîtes pour la dilution  $10^{-1}$  : au cas où les colonies apparaissent pas assez ou trop nombreuses dans la boîte à dilution  $10^{-2}$  (le nombre de colonies d'une boîte doit être supérieur à 10 et inférieur à 300).
- Ajouter 10mL de milieu de culture contenant agar-agar et tourner légèrement à la main pour bien mélanger avec la solution diluée de bactérie ;
- Mise en culture pendant 24h à 30°C ;
- Comptage des colonies avec l'appareil BZG 30 (Colony Counter BZG30).

$$\text{Nombre de Colonies (CFU/cm}^2\text{)} = \text{Nombre de colonies d'une boîte} \cdot 10^2 \cdot V / \text{Surface revêtue}$$

(CFU: Colony Forming Unit) (V = volume d'eau de mer synthétique utilisé pour le lavage ultrasonique)

#### **Préparation d'un litre de PBS 10% :**

- Dissoudre dans 800mL d'eau distillée : 8g de NaCl ; 0.2g de KCl ; 1.44g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  et 0.24g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ;
- Ajuster le pH à 7.4 avec HCl ;
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 1 litre ;
- Répartir la solution en aliquotes et les stériliser en autoclave (20 min, 121°C).

#### **Préparation d'un litre de l'eau de mer synthétique selon la norme ASTM D1141 :**

- Dissoudre dans 1L d'eau distillée : 24.53g de NaCl ; 5.2g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; 4.09g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ; 1.16g de  $\text{CaCl}_2$  ; 0.695g de KCl ; 0.201g de  $\text{NaHCO}_3$  ; 0.101g de KBr ; 0.027g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ; 0.025g de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 0.003g de NaF.
- Le pH de cette de solution est ajusté à 8.2 par addition d'une solution décimale de soude.
- La solution est aérée naturellement.
- Répartir la solution en aliquotes et les stériliser en autoclave (20 min, 121°C).

## 2.10. Caractérisation du Dicumylperoxyde par RMN-<sup>1</sup>H

Le dicumylperoxyde (DCP) est fréquemment utilisé comme amorceur dans la polymérisation des groupements vinyle <sup>[5], [6]</sup>. La structure chimique du DCP est présentée Figure 2.3.

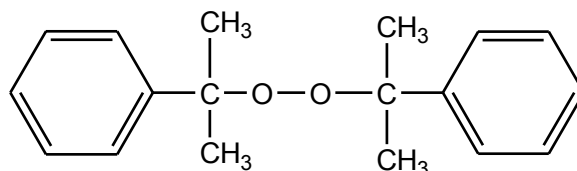


Figure 2. 3. Structure chimique du DCP

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du DCP (figure 2.4) comporte les signaux des protons aromatiques à 7.42ppm et les protons des groupements méthyles à 1.56 ppm.

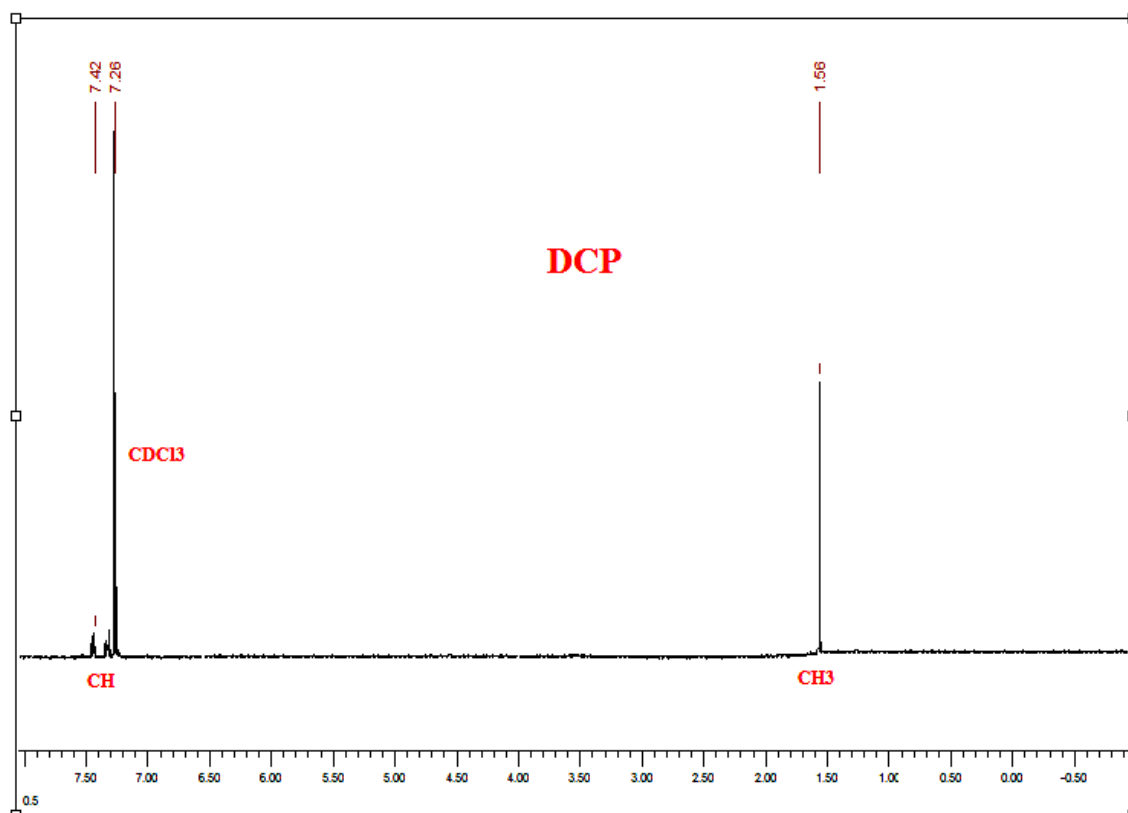


Figure 2. 4. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du DCP dans CDCl<sub>3</sub>

### **2.11. Pyrolyse du PVS et de PVS/Cu(acac)<sub>2</sub>**

Les deux étapes à basse température (paliers à 100 ou 140°C et à 200°C) ont été réalisées sous air dans un four Thermolyne 6000. Les deux étapes à température élevée (paliers à 550°C et à 700 à ou 1000°C) ont été effectuées dans un four Lenton 404. La pyrolyse sous air est effectuée en statique alors que la pyrolyse sous atmosphère inerte est effectuée dans un four cylindrique sous un balayage d'argon de 100 mL/min.

## **Références bibliographiques**

---

- [1]. Daoji Gan, Anja Mueller, Karen L. Wooley. "Amphiphilic and Hydrophobic Surface Patterns Generated from Hyperbranched Fluoropolymer/Linear Polymer Networks: Minimally Adhesive Coatings via the Crosslinking of Hyperbranched Fluoropolymers." *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 2003, 41, 3531-3540.
- [2]. Ki Dong Park, Young Soo Kim, Dong Keun Han, Young Ha Kim, Eun Hee Bae Lee, Hwal Suh, Kyu Suk Choi. "Bacterial adhesion on PEG modified polyurethane surfaces." *Biomaterials*, 1998, 19, 851-859.
- [3]. A Zipsa, G Schauleb, H C Flemmingb. "Ultrasound as a means of detaching biofilms." *Biofouling*, 1990, 2, 323-333.
- [4]. Carpentier, Brigitte. "Avancées en Hygiène des surfaces grâce aux plans fractionnaires." *Anses*.
- [5]. Schiavon, Marco A., Gian Domenico Soraru, and Valeria P. Yoshida. "Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 304, 76-83.
- [6]. A. Kojima, S. Hoshii, T. Muto. "Characteristics of polysilazane compound and its application as coating for carbon material." *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21, 757-760.

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I. 1. Classification des matériaux hybrides organique-inorganique .....	6
Figure I. 2. Formule générale des polysilazanes.....	7
Figure I. 3. Polysilazanes les plus couramment étudiés .....	8
Figure I. 4. Structure de polycarbosilazane hyperbranchée .....	11
Figure I. 5. Mécanisme de pyrolyse sous argon proposé pour la minéralisation du polyhydridométhylsilazane .....	17
Figure I. 6. Mécanisme de pyrolyse sous argon proposé pour la minéralisation du polyvinylsilazane .....	18
Figure I. 7. Structure proposée de l'état amorphe Si/C/N obtenue par pyrolyse d'un polyvinylsilazane à 1050°C .....	19
<i>Figure I. 8. Techniques de mise en forme d'un revêtement polysilazane .....</i>	<i>20</i>
<i>Figure I. 9. Mécanisme de réticulation hydrique d'un polysilazane .....</i>	<i>21</i>
<i>Figure I. 10. Mécanisme d'adhésion d'un polysilazane sur un substrat polaire .....</i>	<i>21</i>
Figure I. 11. Formation du biofilm primaire et secondaire .....	23
Figure I. 12. Des structures chimiques hydrophiles internes influençant sur la capacité à repousser des protéines .....	27
<i>Figure I. 13. Mécanisme d'anti-fouling par « cils moléculaires » sur la surface revêtue par PEG .....</i>	<i>27</i>
<i>Figure I. 14. Impact du cuivre sur la sécrétion d'EPS (en Polysaccharide et en protéine) ..</i>	<i>29</i>



## CHAPITRE II. GREFFAGE DE CHAÎNE POE SUR POLYSILAZANE

Figure II. 1. Structure chimique du polysilazane trialcoxysilylé, PSZ .....	41
Figure II. 2. Spectre RMN- <sup>1</sup> H du PSZ dans CDCl <sub>3</sub> .....	42
Figure II. 3. Spectre RMN- <sup>13</sup> C du PSZ dans CDCl <sub>3</sub> .....	43
Figure II. 4. Spectre IRTF du PSZ en mode ATR .....	44
Figure II. 5. Spectre RMN- <sup>29</sup> Si MAS du PSZ.....	45
Figure II. 6. Structure chimique des MPEG utilisés.....	46
Figure II. 7. Spectre IRTF du MPEG350 en mode ATR .....	47
Figure II. 8. Spectre RMN- <sup>1</sup> H du MPEG350 dans CDCl <sub>3</sub> .....	48
Figure II. 9. Spectre RMN- <sup>13</sup> C du MPEG350 dans CDCl <sub>3</sub> .....	49
Figure II. 10. Spectre RMN- <sup>1</sup> H du MPEG750 dans CDCl <sub>3</sub> .....	50
Figure II. 11. Spectre RMN- <sup>13</sup> C du MPEG750 dans CDCl <sub>3</sub> .....	50
Figure II. 12. Spectre RMN- <sup>1</sup> H du MPEG2000 dans CDCl <sub>3</sub> .....	51
Figure II. 13. Spectre RMN- <sup>13</sup> C du MPEG2000 dans CDCl <sub>3</sub> .....	52
Figure II. 14. Spectres RMN- <sup>1</sup> H du <i>MPEG350</i> et de <i>l'allyl-POE350</i> .....	53
Figure II. 15. Spectres RMN- <sup>13</sup> C du <i>MPEG350</i> et de <i>l'Allyl-POE350</i> .....	54
Figure II. 16. Superposition des spectres RMN- <sup>1</sup> H des allyl-POEs dans CDCl <sub>3</sub> .....	55
Figure II. 17. Spectres RMN- <sup>13</sup> C des allyl-POEs dans CDCl <sub>3</sub> .....	55
Figure II. 18. Chaîne POE greffée sur PSZ .....	57
Figure II. 19. Comparaison des spectres RMN- <sup>1</sup> H de mélange initial et final .....	57
Figure II. 20. Spectre RMN- <sup>13</sup> C du PSZ-POE350 dans CDCl <sub>3</sub> .....	58
Figure II. 21. Suivi cinétique par RMN- <sup>1</sup> H de greffage du POE350 sur la chaîne PSZ .....	59
Figure II. 22. Structure chimique des isomères cis et trans de <i>l'allyl-POE</i> .....	59
Figure II. 23. Conversion de <i>l'allyl-POE350</i> à différents ratios [Si-H/Allyle] .....	62
Figure II. 24. Suivi cinétique par RMN- <sup>1</sup> H du greffage du POE750 (A) et du POE2000 (B) à Si-H/Allyle = 10 .....	64
Figure II. 25. Suivi cinétique par RMN- <sup>1</sup> H du greffage du POE750 (A) et du POE2000 (B) à Si-H/Allyle = 26.5 .....	65
Figure II. 26. Evolution de la conversion de Si-H totale et associée à la réaction <i>d'hydrosilylation</i> .....	67
Figure II. 27. % conversion des Si-H du PSZ dans les conditions suivantes.....	68
Figure II. 28. Examen de la stabilité du PSZ-POE350-10 lors d'un stockage à température ambiante .....	69
Figure II. 29. Comportement rhéologique des produits à greffons POE350 et du PSZ.....	71

### CHAPITRE III. REVÊTEMENT PSZ-POE : FORMATION ET PROPRIÉTÉS

Figure III. 1. Spectres IRTF du PSZ après différentes durées de traitement dans les conditions ambiantes (HR=55%, T=21÷22°C).....	80
Figure III. 2. Evolution des bandes à 2120, 3380 et 1160 cm <sup>-1</sup> en fonction du temps de réaction en conditions ambiantes (HR =55%, T=21÷22°C).....	80
Figure III. 3. Conversion en Si-H du PSZ et des PSZ-POE350s à différents taux Si-H/Allyle.....	81
Figure III. 4. Suivi de la perte de masse des PSZ-POE350s au cours de la réticulation .....	82
Figure III. 5. Conversion en Si-H des PSZ-POEs à greffons POE de masse molaire 350 g/mol et 750 g/mol.....	82
Figure III. 6. Suivi de la dureté Persoz des films PSZ pendant la réticulation par voie humide (HR=84%).....	83
Figure III. 7. Spectres IRTF des PSZ-POE350-10 <i>liquides au cours de l'étape de greffage</i> des chaînes POE (Cas de Pt/Allyle = 3x10 <sup>-3</sup> ; T = 80°C ; sous Air sec ; sans solvant).....	84
Figure III. 8. Spectres IRTF des films libres de PSZ-POE350-10 après différentes durées <i>d'immersion dans le méthanol</i> .....	85
Figure III. 9. Rendements d'extraction des isomères du PSZ-POE350-10.....	86
<i>Figure III. 10. Spectre IRTF de l'extrait (après évaporation du méthanol) du PSZ-POE350-10</i> .....	86
Figure III. 11. Spectre RMN- <sup>1</sup> H <i>de l'extrait (après évaporation du méthanol) du PSZ-POE350-10</i> .....	87
Figure III. 12. Superposition des spectres MAS- <sup>29</sup> Si du PSZ liquide et CPMAS- <sup>29</sup> Si du PSZ réticulé .....	91
Figure III. 13. Superposition des spectres CPMAS- <sup>29</sup> Si des PSZ et PSZ-POEs réticulés .....	91
Figure III. 14. (A) : Thermogrammes DSC des MPEGs ; (B) : Thermogrammes DSC des allyl-POEs .....	93
Figure III. 15. Analyse DSC (10oC/min) des produits réticulés par voie humide .....	98
Figure III. 16. Thermogrammes ATG (10°C/min) du PSZ liquide et du PSZ réticulé par voie humide sous gaz inerte (azote, argon) et sous air. (A), (D) : perte de masse ; (B), (E) : Signal dérivée de la perte de masse ; (C), (F) : flux de chaleur .....	100
Figure III. 17. Thermogrammes ATG des allyl-POEs.....	101
Figure III. 18. Thermogrammes ATG sous azote (10°C/min) des PSZ-POEs réticulés par voie humide avant et après extraction .....	103

Figure III. 19. Thermogrammes ATG sous air (10°C/min) des PSZ-POEs réticulés par voie humide avant et après extraction .....	104
Figure III. 20. Effet de la longueur de chaîne POE sur les thermogrammes ATG des PSZ-POEs (dérivée de masse en fonction de la température) .....	107
Figure III. 21. Ecart de la température de dégradation (Tmax du 1er pic du signal DTG) entre les PSZ-POEs sous atmosphère oxydante (air) .....	108
<i>Figure III. 22. Angle de contact de l'eau sur les revêtements PSZ-POEs .....</i>	<i>109</i>
<i>Figure III. 23. Comparaison de l'aspect des films PSZ-POEs avant et après extraction des chaînes POE non greffées. (A) : PSZ-POE750s ; (B) : PSZ-POE2000s .....</i>	<i>111</i>
Figure III. 24. Valeurs moyennes en CFU/cm <sup>2</sup> et pourcentages moyens des bactéries marines adhérees sur les revêtements des PSZ-POE350s dans les milieux Sapec Pepton et VNSS.....	115
<i>Figure III. 25. Evolution de l'adhésion de trois bactéries marines pour des longueurs de chaîne POE différentes en fonction des ratios molaires Si-H/Allyle dans les deux milieux de culture (100% correspond à l'adhésion bactérienne sur le PSZ non greffé) .....</i>	<i>117</i>

## CHAPITRE IV. SYSTÈMES ANTIBACTÉRIENS PSZ À BASE DE CUIVRE

Figure IV. 1. Structure chimique de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....	123
Figure IV. 2. Spectre IRTF du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en mode transmission (pastille KBr) .....	124
Figure IV. 3. Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....	125
Figure IV. 4. Thermogrammes ATG ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....	126
Figure IV. 5. Photos des résidus de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....	127
Figure IV. 6. Structure chimique du polyvinylsilazane KiON HTT1800 .....	127
Figure IV. 7. Spectre RMN- $^1\text{H}$ du PVS dans $\text{CDCl}_3$ .....	128
Figure IV. 8. Spectre RMN- $^{13}\text{C}$ du PVS dans $\text{CDCl}_3$ .....	128
Figure IV. 9. Spectre IRTF du PVS en technique ATR .....	129
Figure IV. 10. Superposition des spectres RMN- $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) du PVS liquide et des gels PVS (après 30min d'agitation ultrasonique).....	130
Figure IV. 11. Superposition des spectres IR-TF (ATR) du PVS avant et après gélification	131
Figure IV. 12. Photos des gels PVS et PVS/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....	132
Figure IV. 13. Thermogrammes ATG ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) du PVS liquide et du PVS gélifié sous azote (A, B, C) et sous air (D, E, F).....	134
Figure IV. 14. Aspect des solutions de PVS dans $\text{CHCl}_3$ .....	138
Figure IV. 15. Diffractogramme du précipité formé dans la solution « $\text{CHCl}_3 + \text{Cu}(\text{acac})_2 + \text{PVS}$ » .....	139
Figure IV. 16. Conditions de pyrolyse des mélanges $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{PVS}$ .....	142
Figure IV. 17. Diffractogrammes des céramiques obtenues après pyrolyse sous air du gel PVS/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ contenant 3% mCu selon les protocoles A, B, C et D.....	143
Figure IV. 18. Diffractogrammes des produits obtenus par pyrolyse sous air du mélange PMMA/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ contenant 3% mCu selon les protocoles A et D respectivement .....	144
Figure IV. 19. Diffractogrammes de films PVS/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ contenant 5% mCu après pyrolyse sous air selon le protocole B .....	144
Figure IV. 20. Diffractogrammes des céramiques obtenues à partir d'un mélange PVS/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à 3% mCu après pyrolyse sous air et sous argon.....	145
Figure IV. 21. Influence de l'atmosphère de pyrolyse sur la concentration en élément Cu dans la céramique obtenue à partir d'un mélange PVS/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à 3% mCu après pyrolyse selon le protocole B.....	146

Figure IV. 22. Diffractogrammes des céramiques à différents taux de Cu obtenues après pyrolyse sous air selon le protocole B .....	147
Figure IV. 23. Images de microscopie optique (entre polariseurs croisés) des films céramiques à 5% mCu (A) et à 10% mCu obtenus après pyrolyse sous air selon le protocole B .....	148
<i>Figure IV. 24. Valeurs d'intégration et %atomique de Cu des films après pyrolyse sous air selon le protocole B .....</i>	<i>149</i>
Figure IV. 25. Images AFM en mode contact intermittent sur film céramique contenant 5% mCu après pyrolyse sous air selon le protocole C .....	150
Figure IV. 26. Clichés MEB du film contenant 5% mCu après pyrolyse sous air selon le protocole C. (A) ; (B) ; (C) : grossissement x50000 ; x6500 ; x1200 respectivement.....	151
Figure IV. 27. Ratio Cu/Si des poudres pyrolysées sous air et du mélange initial .....	152
Figure IV. 28. Valeurs moyennes en CFU/cm <sup>2</sup> de Clostridium sp. SR1 adhérent sur les films céramiques dans le milieu VNSS .....	154
<i>Figure IV. 29. Influence du taux de Cu sur la capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne dans le milieu VNSS .....</i>	<i>154</i>
<i>Figure IV. 30. Influence de l'atmosphère de pyrolyse sur la capacité des films céramiques à inhiber l'adhésion bactérienne .....</i>	<i>155</i>
<i>Figure IV. 31. Capacité d'anti-fouling dans milieu VNSS des films 5% Cu pyrolysés sous air selon des protocoles différents .....</i>	<i>156</i>

## ANNEXE 1. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Figure 1. 1. Rhéomètre cône-plan .....	166
Figure 1. 2. Schéma simplifié du dispositif de mesure de dureté Persoz. ....	168

## ANNEXE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

<i>Figure 2. 1. Détermination de l'angle de contact.....</i>	187
Figure 2. 2. (A). Fixation des éprouvettes (B). Mise en culture des revêtements dans le milieu de culture .....	190
Figure 2. 3. Structure chimique du DCP.....	192
Figure 2. 4. Spectre RMN- <sup>1</sup> H du DCP dans CDCl <sub>3</sub> .....	192

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 1. Rendement en céramique de PSZs de composition différente.....	15
<i>Tableau I. 2. Influence de l'atmosphère de pyrolyse sur le rendement en céramique, la composition et la phase cristalline .....</i>	<i>19</i>

### CHAPITRE II. GREFFAGE DE CHAÎNE POE SUR POLYSILAZANE

Tableau II. 1. Interprétation de la RMN- <sup>1</sup> H du PSZ.....	42
Tableau II. 2. Attribution des signaux de résonance des carbones du PSZ.....	44
<i>Tableau II. 3. Attribution des bandes d'absorption IRTF du PSZ.....</i>	<i>45</i>
Tableau II. 4. Attribution des déplacements chimiques des Si du PSZ.....	46
Tableau II. 5. Caractéristiques du MPEG350.....	49
Tableau II. 6. Caractéristiques du MPEG750.....	51
Tableau II. 7. Caractéristiques du MPEG2000.....	52
Tableau II. 8. Valeurs des intégrales des spectres RMN- <sup>1</sup> H des allyl-POEs synthétisés .....	56
Tableau II. 9. Conditions opératoires et résultats de synthèse des PSZ-POEs.....	61
Tableau II. 10. Greffage du POE350 à différents ratio Si-H/Allyle .....	62
Tableau II. 11. Greffage du POE750 et du POE2000 à différents ratios Si-H/Allyle.....	66
Tableau II. 12. Densité des chaînes POE greffés sur le PSZ .....	70

### CHAPITRE III. REVÊTEMENT PSZ-POE : FORMATION ET PROPRIÉTÉS

Tableau III. 1. Analyse élémentaire des produits PSZ et PSZ-POE350-7 avant et après réticulation.....	88
Tableau III. 2. Rapport de $(D_2 + D_2^{POE}) / (T_0 + T_1 + T_2 + T_3)$ des PSZ et PSZ-POEs réticulés.....	92
Tableau III. 3. Transitions thermiques des MPEGs, des allyl-POEs et des films réticulés PSZ et PSZ-POEs.....	95
Tableau III. 4. Dégradation thermique sous azote et sous air des allyl-POEs, PSZ et PSZ-POEs .....	105
Tableau III. 5. Energie de surface des films PSZ-POEs avant extraction .....	112
Tableau III. 6. Energie de surface des films PSZ-POEs après extraction .....	112

### CHAPITRE IV. Systèmes antibactériens PSZ à base de cuivre

Tableau IV. 1. Temps de gel et Conversion (%C) des groupements fonctionnels du PVS ...	130
Tableau IV. 2. Tests de solvant pour $Cu(acac)_2$ .....	137
Tableau IV. 3. Nature de composés du cuivre dans les films céramiques .....	153

### ANNEXE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 1. Ratio molaire des réactifs pour la synthèse des allyl-POEs.....	176
Tableau 2. Composition des PSZ-POE350s.....	181
Tableau 3. Composition des PSZ-POE750s.....	181
Tableau 4. Composition des PSZ-POE2000s.....	181
Tableau 5. Composantes de la tension de surface des liquides de référence (mN/m).....	188
Tableau 6. Composition des milieux de culture.....	189



## **LISTE DES SCHÉMAS**

### **CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Schéma I. 1. Matrices polymères dans les peintures antisalissures ..... 24

### **CHAPITRE II. GREFFAGE DE CHAÎNE POE SUR POLYSILAZANE**

Schéma II. 1. Synthèse des allyl-POEs..... 52

Schéma II. 2. Synthèse des PSZ-POEs *par réaction d'hydrosilylation*..... 56

### **CHAPITRE III. REVÊTEMENT PSZ-POE : FORMATION ET PROPRIÉTÉS**

Schéma III. 1. Réticulation par voie humide du polysilazane ..... 78

### **CHAPITRE IV. Systèmes antibactériens PSZ à base de cuivre**

Schéma IV. 1. Préparation des céramiques Cu(O)/Si(O)/C/N en masse ..... 133

Schéma IV. 2. Protocole de formation des couches minces céramiques Cu(O)/Si(O)/C/N.. 140

## REVÊTEMENTS POLYSILAZANE À ACTIVITÉS ANTIBACTÉRIENNES

### Résumé

Ce travail porte sur l'étude de revêtements polysilazane (PSZ) élaborés dans le but d'inhiber l'adhésion des bactéries marines. Deux stratégies ont été étudiées : le greffage de chaînes poly(oxyde d'éthylène) (POE) (350, 750 ou 2000 g/mol) sur les chaînes PSZ par réactions d'hydrosilylation d'une part, et l'incorporation de composés du cuivre dans un film céramique issu de la pyrolyse d'un précurseur PSZ, d'autre part. Les conditions optimales de synthèse des PSZ greffés POE ont été définies afin de limiter notamment la réaction d'isomérisation de l'allyl-POE. La réticulation des PSZ greffés POE est alors effectuée par voie humide à température ambiante et procède par hydrolyse-condensation des fonctions alcoxysilane, Si-H et Si-N du précurseur PSZ. La prédominance des Si de type T<sub>3</sub> (RSi(OSi)<sub>3</sub>) a été mise évidence par spectrométrie RMN du <sup>29</sup>Si à l'état solide. La cristallisation des chaînes courtes de POE (350 g/mol) est totalement inhibée alors que l'aptitude des chaînes longues POE (750 et 2000 g/mol) à cristalliser est préservée. Le caractère hydrophile-hydrophobe et la capacité des films à inhiber l'adhésion bactérienne a été étudiée sur des revêtements à densités de greffons et à longueur de chaînes POE différentes. Les PSZs greffés POE 350g/mol avec un taux de greffage maximal conduisent à l'activité bactérienne la plus élevée de l'ensemble des revêtements étudiés.

Les films céramiques incorporant du cuivre ont été préparés par pyrolyse d'un oligovinylsilazane en présence d'acétylacétonate de cuivre II sous atmosphère oxydante ou non oxydante. L'identification des phases des composés du cuivre a été effectuée par analyse DRX. L'environnement réducteur généré lors de la pyrolyse du PSZ favorise la formation d'espèces de cuivre (0) et cuivre (I) au détriment de cuivre (II). Les études bactériennes suggèrent que les cristaux CuO et Cu<sub>2</sub>O sont plus efficaces que le cuivre métal pour lutter contre l'adhésion bactérienne.

**Mots clés :** polysilazane, poly (oxyde d'éthylène), Cu, Cu<sub>2</sub>O, revêtements antibactériens, revêtements céramiques, bactéries marine, revêtements organique/inorganique.

## POLYSILAZANE COATINGS WITH ANTIBACTERICIDE ACTIVITY

### Abstract

The objective of this work was to develop new polysilazane (PSZ) coatings which can inhibit the adhesion of marine bacteria. Two chemical strategies have been investigated: the grafting of poly(ethylene oxide) (POE) (350, 750, 2000 g/mol) on PSZ chains by hydrosilylation and the association of copper compounds with a pyrolyzed vinylsilazane matrix. The optimum conditions for grafting POE were defined to have a high selectivity toward olefin hydrosilylation. Crosslinking of POE-graft-PSZ was performed by moisture curing at room temperature. The main reactions occurring during curing are hydrolysis-condensation reactions of alkoxy silane, Si-H and Si-N functionalities. <sup>29</sup>Si NMR in the solid state revealed the formation of a large amount of T<sub>3</sub> Si (RSi(OSi)<sub>3</sub>). The crystallization of short POE chains (350 g/mol) was found to be totally inhibited whereas long POE grafts (750 and 2000 g/mol) are still able to crystallize. The hydrophilic-hydrophobic properties and the antibactericidal activity of films with different graft density and POE chain length were studied. The POE (350 g/mol)-graft-PSZ with the greatest graft density were found to have the best antibactericidal activity.

The incorporation of copper compounds in a pyrolyzed oligovinylsilazane was performed using copper acetylacetonate as a copper source. Pyrolysis was conducted in air or in Argon atmosphere. Identification of the copper phases was performed by XRD analysis. The reductive environment during thermal degradation of PSZ was found to favour the formation of copper (0) and copper (I) species relative to copper (II) species. The study of bacterial adhesion suggested that CuO and Cu<sub>2</sub>O crystals were more effective against bacterial adhesion than copper metal.

**Keywords:** polysilazane, poly (ethylene oxide), Cu, Cu<sub>2</sub>O, ceramic coatings, antibactericide coatings, marine bacteria, organic-inorganic coatings.