



**HAL**  
open science

# Revêtements polyuréthane-acrylate organiques/inorganiques superhydrophobes

Aymeric Fourmentin

► **To cite this version:**

Aymeric Fourmentin. Revêtements polyuréthane-acrylate organiques/inorganiques superhydrophobes. Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEI096 . tel-01715618

**HAL Id: tel-01715618**

**<https://theses.hal.science/tel-01715618>**

Submitted on 22 Feb 2018

**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.



# INSA

N°d'ordre NNT : 2016LYSEI096

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**l'INSA de LYON**

**Ecole Doctorale N° 34**  
**Matériaux**

**Spécialité de doctorat :**  
**Science des Matériaux**

Soutenue publiquement le 11/10/2016, par :  
**Aymeric Fourmentin**

---

## **Revêtements polyuréthane-acrylate organiques/inorganiques superhydrophobes**

---

Devant le jury composé de :

BARTHEL Étienne	Directeur de Recherche-ESPCI Paris	Rapporteur
GROHENS Yves	Professeur-Université de Bretagne Sud	Rapporteur
ROUCOULES Vincent	Professeur-Université de Haute- Alsace	Examineur
CAMPAZZI Elisa	Docteur-Airbus Group	Examinatrice
GALY Jocelyne	Directrice de Recherche-INSA LYON	Directrice de thèse
GERARD Jean-François	Professeur-INSA LYON	Co-directeur de thèse
Charlot Aurélia	Maître de Conférences-INSA LYON	Co-directrice de thèse



## Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> étage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a> Insa : R. GOURDON	<b>M. Stéphane DANIELE</b> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a>  Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr">Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES <a href="mailto:Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Gudrun BORNETTE</b> CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 <a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a> Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE <a href="mailto:Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b> INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> étage <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie CALABRETTO</b> LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>  Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a>  Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a>  Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT <a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a>	<b>Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# RESUME

---

Ce travail de thèse a porté sur le développement de revêtements organiques/inorganiques photopolymérisables superhydrophobes à partir de procédés d'élaboration simples associés à des produits commerciaux largement diffusés. Pour cela, des revêtements à matrice polyuréthane acrylate (PUA), intrinsèquement hydrophiles, incluant différents composés à base de silicium ont été élaborés par enduction ou pulvérisation. L'objectif a été d'apporter en surface des revêtements une structuration multi-échelle et une chimie à caractère hydrophobe nécessaires pour atteindre la superhydrophobie, c'est-à-dire un angle de contact avec l'eau supérieur à  $150^\circ$  et une hystérésis de mouillage inférieure à  $10^\circ$ .

L'introduction de molécules de polysilsesquioxane polyédrique (POSS), présentant un ligand acrylate et sept ligands isobutyle, a apporté une nanostructuration et un comportement hydrophobe aux revêtements PUA à des concentrations très faibles ( $\leq 1\%$  en masse.). Cependant, la rugosité apportée se révèle trop faible et cette stratégie ne peut aboutir à la superhydrophobie des revêtements.

L'introduction de particules de silice pyrogénée, modifiées en surface par des chaînes polydiméthylsiloxane, a permis d'établir une structuration multi-échelle et une chimie à caractère hydrophobe à la surface des revêtements PUA, leur conférant ainsi la superhydrophobie. De plus, le procédé d'élaboration a joué un rôle majeur sur les modifications physico-chimiques de surface des revêtements : la superhydrophobie est obtenue à une concentration relativement élevée de 30 et 60% en masse de silice pyrogénée respectivement par pulvérisation et enduction.

Afin de diminuer ces concentrations, la combinaison des deux stratégies précédentes, c'est-à-dire l'introduction simultanée de POSS et de silice pyrogénée, a été considérée. Ceci a permis d'exacerber le caractère hydrophobe des revêtements tout en préservant la rugosité établie par la silice pyrogénée. Cette approche a conduit à la diminution de la concentration de silice nécessaire pour obtenir la superhydrophobie dans le cas des revêtements élaborés par pulvérisation.

# SUMMARY

---

This work deals with the development of organic/inorganic superhydrophobic UV-curable coatings manufactured through simple processes and from commercially available products. To achieve this goal, a hydrophilic polyurethane acrylate matrix (PUA) was used, in which several silicon-based compounds were introduced. The coatings were deposited using either bar- or spray-coating. The main objective was to structure the surface thanks to a multiscale roughness, while bringing a hydrophobic character, two properties needed to obtain a superhydrophobic coating (defined by a water contact angle superior to  $150^\circ$  and a water contact angle hysteresis inferior to  $10^\circ$ ).

The introduction of polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules (POSS), presenting one acrylate and seven isobutyl ligands, brought a nanostructuration and a hydrophobic behavior to PUA coatings, even at low concentrations ( $\leq 1\%_{wt.}$ ). However, the roughness obtained was not sufficient to bring the superhydrophobicity to the coatings.

The introduction of fumed silica particles, functionalized by PDMS chains, established multiscale roughness and hydrophobic behavior at the surface, leading to superhydrophobic coatings. Moreover, the process had a high influence on physico-chemical modifications at the coatings' surface: superhydrophobicity is obtained for a relatively high concentration of fumed silica,  $30\%_{wt.}$  and  $60\%_{wt.}$  respectively for spray and bar-coating.

In order to decrease these concentrations, we tried the combination of the two previous strategies: introduction of POSS molecules and fumed silica particles. This path raised the hydrophobic behavior of the coatings while keeping intact the roughness brought by fumed silica particles. This approach allowed to decrease the silica concentration needed to obtain superhydrophobicity for spray-coated coatings.

# REMERCIEMENTS

---



# SOMMAIRE GENERAL

---

## **INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

## **I. CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 5**

### **1. CONCEPTS THEORIQUES DE LA MOUILLABILITE ..... 8**

#### 1.1. GENERALITES ..... 8

#### 1.2. MESURES ASSOCIEES A LA MOUILLABILITE..... 8

##### 1.2.1. Angle de contact..... 8

##### 1.2.2. Hystérésis de mouillage ..... 9

##### 1.2.3. Angle de glissement ..... 10

#### 1.3. MODELES D'ENERGIE DE SURFACE D'UN SOLIDE..... 11

##### 1.3.1. Modèle de Zisman ..... 11

##### 1.3.2. Modèle d'Owens-Wendt ..... 12

#### 1.4. MOUILLABILITE DES SURFACES TEXTUREES ..... 13

##### 1.4.1. Les modèles ..... 13

##### 1.4.2. États de mouillabilité..... 15

##### 1.4.3. Condition de stabilité de l'état de Cassie-Baxter ..... 17

##### 1.4.4. États de mouillabilité observés sur des surfaces à structuration multi-échelle ..... 19

#### 1.5. CONCLUSION..... 21

### **2. COMMENT CREER DES REVETEMENTS POLYMERES SUPERHYDROPHOBES ?..... 22**

#### 2.1. STRATEGIES..... 23

##### 2.1.1. Via la réplique de surfaces naturelles ..... 23

##### 2.1.2. Via une gravure ..... 24

##### 2.1.3. Via un mécanisme de séparation de phase..... 25

##### 2.1.4. Via un contrôle de la cristallisation ..... 25

##### 2.1.5. Via le procédé de dépôt ..... 26

##### 2.1.6. Via l'introduction de particules ..... 27

#### 2.2. CAS PARTICULIER DE L'INTRODUCTION DE COMPOSES A BASE DE SILICIUM..... 28

##### 2.2.1. Molécules de POSS ..... 29

##### 2.2.2. Particules de silice colloïdale..... 36

##### 2.2.3. Particules de silice pyrogénée ..... 44

##### 2.2.4. Autres stratégies ..... 54

### **3. CONCLUSIONS, CHALLENGES ET DEMARCHE..... 55**

## **II. CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES ..... 57**

### **1. PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES ..... 60**

#### 1.1. SUBSTRATS ..... 60

#### 1.2. MATRICES POLYMERES ..... 60

#### 1.3. PHOTOAMORCEUR ..... 62

1.4.	POSS .....	63
1.5.	SILICES COLLOÏDALES .....	63
1.6.	SILICE PYROGENEE .....	64
<b>2.</b>	<b>ÉLABORATION DES MATERIAUX.....</b>	<b>66</b>
2.1.	NOMENCLATURE DES MATERIAUX DEVELOPPES .....	66
2.2.	DISPERSION DES ADDITIFS .....	66
2.3.	ENDUCTION .....	67
2.4.	PULVERISATION .....	67
2.5.	POLYMERISATION UV .....	68
<b>3.</b>	<b>TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>69</b>
3.1.	ANALYSES SPECTRALES .....	69
3.1.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	69
3.1.1.	Spectroscopie X à dispersion d'énergie .....	70
3.1.2.	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X .....	70
3.1.3.	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol .....	70
3.2.	ANALYSES MORPHOLOGIQUES .....	71
3.2.1.	Microscopie électronique à balayage .....	71
3.2.2.	Microscopie électronique en transmission .....	71
3.2.3.	Microscopie à force atomique .....	71
3.2.4.	Profilométrie mécanique de précision .....	73
3.3.	MESURES DE MOUILLABILITE .....	74
3.3.1.	Angles de contact .....	74
3.3.2.	Hystérésis de mouillage .....	74
3.3.3.	Angles de glissement .....	76
3.3.4.	Calcul de l'énergie de surface .....	76
3.4.	ANALYSES RHEOLOGIQUES .....	77
3.4.1.	Analyse thermomécanique dynamique .....	77
3.4.2.	Mesure de la viscosité dynamique .....	77
3.5.	ANALYSES THERMIQUES .....	77
3.5.1.	Analyse thermogravimétrique .....	77
3.5.2.	Calorimétrie différentielle à balayage .....	77
3.6.	AUTRES ANALYSES .....	78
3.6.1.	Mesure de la masse molaire des prépolymères .....	78
3.6.2.	Mesure d'épaisseur .....	78
<b>III.</b>	<b>CHAPITRE 3 : REVETEMENTS PUA INCLUANT DES MOLECULES DE POSS .....</b>	<b>79</b>
<b>1.</b>	<b>DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS .....</b>	<b>82</b>
1.1.	CARACTERISATION DES PREPOLYMERES URETHANE-ACRYLATE ET POLYMERES ASSOCIES .....	82
1.1.1.	Analyse des prépolymères .....	82
1.1.2.	Analyse des PUA réticulés .....	85
1.2.	CARACTERISATIONS DU POSS .....	88
1.3.	FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS .....	91
1.3.1.	Dispersion des POSS .....	91
1.3.2.	Formulations .....	93

1.3.3.	Dépôt des formulations.....	94
1.3.4.	Polymérisation.....	94
1.3.5.	Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements .....	94
1.3.6.	Conversion.....	95
1.3.7.	Les POSS ont-ils copolymérisé avec le PUA ? .....	95
1.4.	CONCLUSIONS .....	96
<b>2.</b>	<b>PROPRIETES EN VOLUME DES REVETEMENTS .....</b>	<b>97</b>
2.1.	TRANSPARENCE DES REVETEMENTS .....	97
2.2.	STABILITE THERMIQUE .....	97
2.3.	PROPRIETES THERMOMECANIQUES .....	98
2.4.	CONCLUSIONS .....	99
<b>3.</b>	<b>PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>100</b>
3.1.	REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION .....	100
3.1.1.	Composition de surface.....	100
3.1.2.	Morphologie de surface .....	106
3.1.3.	Physico-chimie de surface .....	111
3.1.4.	Conclusions.....	115
3.2.	REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION .....	116
3.2.1.	Composition de surface.....	116
3.2.2.	Morphologie de surface .....	118
3.2.3.	Physico-chimie de surface .....	121
3.2.4.	Conclusions.....	123
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>124</b>

#### **IV. CHAPITRE 4 : INTRODUCTION DE SILICE PREFORMEE DANS LES REVETEMENTS PUA .....**125

##### **PARTIE A: SILICE COLLOÏDALE.....**129

<b>1.</b>	<b>DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS .....</b>	<b>130</b>
1.1.	CARACTERISATION DES SUSPENSIONS DE SILICES COLLOÏDALES .....	130
1.2.	FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS .....	131
1.2.1.	Dispersion des charges.....	131
1.2.2.	Dépôt des formulations.....	131
1.2.3.	Polymérisation.....	132
1.2.4.	Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements .....	132
1.2.5.	Conversion.....	133
1.2.6.	Transparence des revêtements obtenus.....	133
1.3.	CONCLUSIONS .....	134
<b>2.</b>	<b>PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>135</b>
2.1.	REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION .....	135
2.1.1.	Composition de surface.....	135
2.1.2.	Morphologie de surface .....	136
2.1.1.	Physico-chimie de surface .....	139
2.2.	REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION .....	140

2.2.1. Composition de surface.....	140
2.2.2. Morphologie de surface .....	141
2.2.3. Physico-chimie de surface.....	143
<b>3. CONCLUSIONS.....</b>	<b>143</b>

**PARTIE B: À BASE DE SILICE PYROGENEE .....144**

<b>1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS .....</b>	<b>145</b>
1.1. CARACTERISATION DE LA SILICE PYROGENEE HYDROPHOBE .....	145
1.2. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS .....	146
1.2.1. Procédé d'enduction .....	146
1.2.2. Procédé de pulvérisation.....	148
1.2.3. Polymérisation.....	149
1.2.4. Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements .....	150
1.2.5. Conversion.....	151
1.2.6. Transparence des revêtements obtenus.....	152
1.3. CONCLUSIONS .....	153
Discussion autour de l'épaisseur des revêtements.....	153
<b>2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>154</b>
2.1. REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION .....	154
2.1.1. Composition de surface.....	154
2.1.2. Morphologie de surface .....	161
2.1.3. Physico-chimie de surface .....	173
2.1.4. Conclusions.....	178
2.2. REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION .....	179
2.2.1. Composition de surface.....	180
2.2.2. Morphologie de surface .....	186
2.2.3. Physico-chimie de surface.....	196
2.2.4. Conclusions.....	199
2.3. INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION.....	200
<b>3. CONCLUSIONS.....</b>	<b>202</b>

**V. CHAPITRE 5 : REVETEMENTS PUA INCLUANT DES POSS ET DES PARTICULES DE SILICE PYROGENEE .....203**

<b>1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS .....</b>	<b>206</b>
1.1. NOMENCLATURE.....	206
1.2. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS HYBRIDES.....	206
1.2.1. Dispersion des charges.....	206
1.2.2. Dépôt des formulations.....	207
1.2.3. Polymérisation.....	207
1.2.4. Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements .....	207
1.2.5. Conversion.....	208
1.2.6. Transparence des revêtements obtenus.....	209

1.2.7. Conclusions.....	209
<b>2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>210</b>
2.1. REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION .....	210
2.1.1. Composition de surface.....	210
2.1.2. Morphologie de surface .....	214
2.1.3. Physico-chimie de surface.....	221
2.1.4. Conclusions.....	229
2.2. REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION .....	230
2.2.1. Morphologie de surface .....	230
2.2.2. Physico-chimie de surface.....	236
2.2.3. Conclusions.....	239
2.3. DISCUSSION .....	240
2.4. DURABILITE ET SUPERHYDROPHOBIE.....	241
<b>3. REVETEMENTS MULTICOUCHES : ESSAIS PRELIMINAIRES .....</b>	<b>243</b>
<b>4. CONCLUSIONS .....</b>	<b>245</b>

<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>247</b>
--	------------

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>251</b>
---	------------

<b>VI. ANNEXES.....</b>	<b>261</b>
-------------------------	------------

<b>ANNEXE II.1 : PRINCIPE DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE LA COMPOSITION DE SURFACE .....</b>	<b>262</b>
--	------------

<b>ANNEXE III.1 : CALCUL DE LA CONCENTRATION DES POSS EN SURFACE DU PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E A PARTIR DES MESURES XPS .....</b>	<b>266</b>
--	------------

<b>ANNEXE III.2 : CALCUL DE LA CONCENTRATION MINIMALE DE POSS A INTRODUIRE DANS LES REVETEMENTS POUR RECOUVRIR TOTALEMENT LEUR SURFACE .....</b>	<b>267</b>
--	------------

<b>ANNEXE III.3 : REVETEMENTS INCLUANT DE FORT TAUX DE POSS ELABORES PAR ENDUCTION .....</b>	<b>269</b>
--	------------

<b>ANNEXE III.4 : REVETEMENTS INCLUANT DE FORT TAUX DE POSS ELABORES PAR PULVERISATION .....</b>	<b>274</b>
--	------------

<b>ANNEXE III.5 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SOLVANT DANS LES FORMULATIONS SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS PUA-POSS ELABORES PAR PULVERISATION .....</b>	<b>277</b>
--	------------

<b>ANNEXE III.6 : INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT UTILISEE DANS LES FORMULATIONS SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS PUA-POSS ELABORES PAR PULVERISATION .....</b>	<b>281</b>
--	------------

<b>ANNEXE IV.1 : STRUCTURE DES CHAINES PDMS GREFFEES EN SURFACE DE LA SILICE PYROGENEE HYDROPHOBE ....</b>	<b>287</b>
--	------------

<b>ANNEXE IV.2 : CALCUL DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE EN SURFACE A PARTIR DES ANALYSES XPS.....</b>	<b>289</b>
--	------------

<b>ANNEXE V.1 : CALCUL DE LA CONCENTRATION MINIMALE DE POSS DANS LES REVETEMENTS PUA POUR OBTENIR UN RECOUVREMENT COMPLET DE LEUR SURFACE .....</b>	<b>291</b>
---	------------

<b>ANNEXE V.2 : MECANISMES D'AGGLOMERATION DE LA SILICE ET DES POSS DANS LES MATRICES PUA.....</b>	<b>292</b>
--	------------

<b>ANNEXE V.3 : OPTIMISATION DE LA CONVERSION DE LA COUCHE INFERIEURE DE REVETEMENTS MULTICOUCHES ...</b>	<b>293</b>
---	------------

<b>INDEX DES FIGURES.....</b>	<b>295</b>
-------------------------------	------------

<b>INDEX DES TABLEAUX.....</b>	<b>305</b>
--------------------------------	------------



# INTRODUCTION GENERALE

---

Les revêtements organiques sont utilisés pour faire face à deux besoins : *i*) d'une part pour protéger un objet, un équipement ou une structure vis-à-vis des agressions liées à leur environnement: agressions mécaniques (rayures, abrasion, érosion) ou chimiques (actions de l'humidité, de la température, des radiations UV etc...), *ii*) d'autre part, à des fins esthétiques. Des technologies répondant spécifiquement à chacun de ces besoins arrivent à maturité dans des secteurs majeurs tels que le bâtiment et les transports. Les recherches actuelles sont maintenant tournées vers l'étude de revêtements multifonctionnels, c'est-à-dire combinant plusieurs propriétés.

La Nature a développé des matériaux pouvant montrer des propriétés fascinantes. En particulier, les feuilles de lotus présentent des propriétés de mouillabilité avec l'eau exceptionnelles, caractérisées par des angles de contact avec l'eau ( $\theta_{H_2O}$ ) supérieurs à  $150^\circ$  et une hystérésis de mouillage ( $\Delta\theta_{H_2O}$ ) inférieure à  $10^\circ$ <sup>1</sup>, illustrées Figure 1.a. Les gouttes d'eau se retrouvent donc sous forme sphérique à la surface de ces feuilles et en glissent très facilement. Les origines de ce phénomène, appelé « effet lotus », ont été étudiées par les botanistes Barthlott et Neinhuis<sup>2</sup>. Ils ont établi que cette propriété particulière est due à la présence d'une double échelle de rugosité, micro- et nanométrique (Figure 1.b), associée à une chimie de surface à caractère hydrophobe.

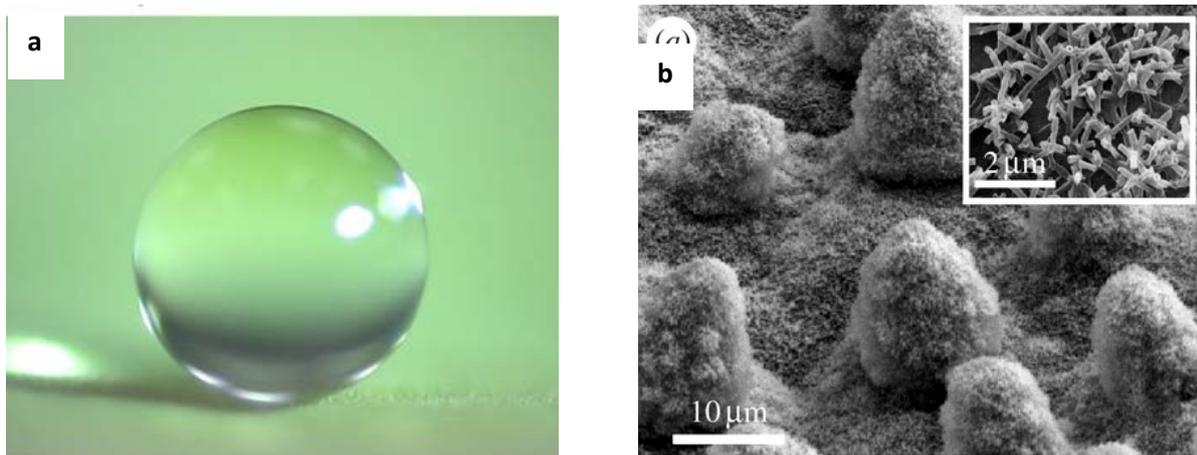


Figure 1: a) Goutte d'eau déposée sur une feuille de lotus<sup>1</sup> et b) observations par microscopie électronique de la surface d'une feuille de lotus<sup>3</sup>

Depuis ces quinze dernières années, une attention considérable a été portée sur le développement de surfaces artificielles superhydrophobes\*, le nombre de publications scientifiques ne faisant qu'augmenter d'année en année (Figure 2).

---

\* Dans la suite de ce manuscrit, les matériaux présentant un angle de contact supérieur à  $150^\circ$  et une hystérésis inférieure à  $10^\circ$  seront qualifiés de superhydrophobes, selon la terminologie définie par Marmur<sup>155</sup>.

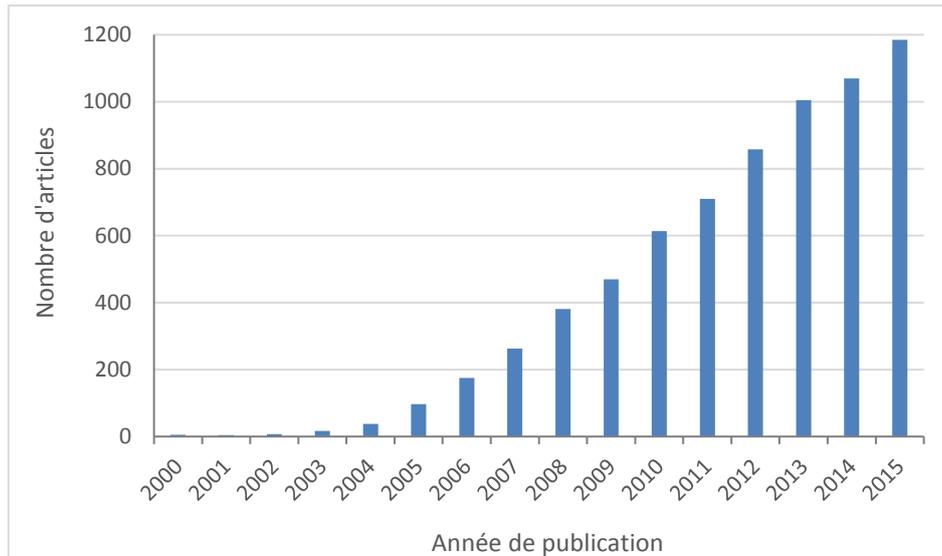


Figure 2: Évolution du nombre d'articles incluant les termes « superhydrophobic » ou « superhydrophobicity » au cours des années (de 2000 à 2015) indexés par le moteur de recherche Web of Knowledge

Cet intérêt provient du fait que les surfaces superhydrophobes sont généralement multifonctionnelles<sup>4-6</sup>. En effet, elles montrent des propriétés autonettoyantes, anti-givre ou anti-encrassement (biofouling des coques de bateau), apportent une amélioration de la biocompatibilité ou de la protection contre la corrosion, une réduction de la traînée hydrodynamique, etc. Les applications potentielles de ces surfaces sont donc très nombreuses et s'inscrivent dans des secteurs très variés : automobile, aéronautique, bâtiment, maritime, panneaux photovoltaïques, textile, etc. De plus, dans un contexte de développement durable, les surfaces autonettoyantes permettraient de diminuer l'utilisation de détergents et lessives (13 millions de tonnes dans le monde en 2006<sup>7</sup>).

Ce travail de thèse vise le développement de revêtements polymère hybrides organiques /inorganiques superhydrophobes par un procédé de dépôt simple, de préférence en une étape, transposable à l'échelle industrielle et à des pièces de grandes dimensions, associé à des produits commerciaux largement diffusés sans additifs fluorés. La stratégie envisagée porte sur l'introduction de composés à base de silicium, à savoir des molécules de POSS, des particules de silice colloïdale et de silice pyrogénée, dans une matrice polymère de type polyuréthane-acrylate (PUA), largement utilisée dans le domaine des revêtements organiques. De plus, ces revêtements ont été élaborés par enduction ou pulvérisation, procédés de dépôts simples, suivie d'une étape de photopolymérisation. Ainsi, à travers la composition des revêtements et le procédé employé, l'objectif est d'atteindre une structuration multi-échelle et une chimie de surface à caractère hydrophobe, nécessaires à la superhydrophobie. De tels revêtements présenteraient un intérêt majeur pour l'innovation technologique dans les différents domaines d'application des revêtements, en particulier le secteur des transports. Actuellement, des solutions académiques existent mais restent peu transposables à grande échelle.

Cette thèse a été financée par la fondation Airbus Group et a été réalisée au sein du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères basé à l'INSA de Lyon (IMP@INSA). Ce financement, sans contrainte industrielle, nous a permis de réaliser une recherche à caractère plutôt fondamental sans viser d'application bien définie. Cependant, la viabilité des revêtements développés, à travers le choix des matériaux et la méthodologie employée, a été un critère important de ce travail.

Cette étude s'articule autour de 5 chapitres. Le premier chapitre présente brièvement les approches théoriques relatives à la mouillabilité, nécessaires à la compréhension des résultats, et un état de l'art des différentes stratégies de préparation de revêtements polymère superhydrophobes. Le second chapitre décrit les matériaux et les techniques expérimentales employés au cours de ce travail. Les trois derniers chapitres concernent l'introduction de composés à base de silicium dans un revêtement polyuréthane acrylate (PUA). Respectivement, les chapitres 3 et 4 s'intéressent à l'introduction, individuellement, de molécules de POSS et de particules de silice préformées (colloïdale ou pyrogénée). Enfin, le dernier chapitre consiste à associer les deux stratégies précédentes, c'est-à-dire l'introduction simultanée de molécules de POSS et de silice pyrogénée dans des revêtements PUA. Dans ces trois chapitres, l'aptitude de chacun de ces composés à modifier les propriétés de surface des revêtements, en termes de composition, de rugosité et de mouillabilité avec l'eau a été examinée en détail. Notamment, la connaissance et l'identification des différents régimes de mouillabilité (Wenzel et Cassie-Baxter) ont fait l'objet d'une attention particulière. Par ailleurs, l'influence du procédé de dépôt sur les modifications de surface des revêtements a été étudiée de manière approfondie.

# CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, de se familiariser avec les concepts théoriques de la mouillabilité des surfaces et en particulier avec la superhydrophobie. Dans cette partie, des exemples de matériaux issus de la littérature seront cités sans être nécessairement en lien direct avec les travaux de cette thèse. Ensuite, un rapide état de l'art sera réalisé sur les différentes techniques utilisées pour développer des revêtements polymère superhydrophobes en nous intéressant tout particulièrement à l'introduction de composés à base de silicium dans ces matériaux, stratégie privilégiée dans ce travail.

## Sommaire

<b>1. CONCEPTS THEORIQUES DE LA MOUILLABILITE.....</b>	<b>8</b>
1.1. GENERALITES .....	8
1.2. MESURES ASSOCIEES A LA MOUILLABILITE.....	8
1.2.1. ANGLE DE CONTACT.....	8
1.2.2. HYSTERESIS DE MOUILLAGE.....	9
1.2.3. ANGLE DE GLISSEMENT .....	10
1.3. MODELES D'ENERGIE DE SURFACE D'UN SOLIDE.....	11
1.3.1. MODELE DE ZISMAN.....	11
1.3.2. MODELE D'OWENS-WENDT .....	12
1.4. MOUILLABILITE DES SURFACES TEXTUREES .....	13
1.4.1. LES MODELES .....	13
1.4.2. ÉTATS DE MOUILLABILITE .....	15
1.4.3. CONDITION DE STABILITE DE L'ÉTAT DE CASSIE-BAXTER .....	17
1.4.4. ÉTATS DE MOUILLABILITE OBSERVES SUR DES SURFACES A STRUCTURATION MULTI-ECHELLE .....	19
1.5. CONCLUSION.....	21
<b>2. COMMENT CREER DES REVETEMENTS POLYMERE SUPERHYDROPHOBES ? .....</b>	<b>22</b>
2.1. STRATEGIES .....	23
2.1.1. VIA LA REPLICATION DE SURFACES NATURELLES .....	23
2.1.2. VIA UNE GRAVURE.....	24
2.1.3. VIA UN MECANISME DE SEPARATION DE PHASE.....	25
2.1.4. VIA UN CONTROLE DE LA CRISTALLISATION.....	25
2.1.5. VIA LE PROCEDE DE DEPOT.....	26
2.1.6. VIA L'INTRODUCTION DE PARTICULES.....	27
2.2. CAS PARTICULIER DE L'INTRODUCTION DE COMPOSES A BASE DE SILICIUM.....	28
2.2.1. MOLECULES DE POSS.....	29
2.2.2. PARTICULES DE SILICE COLLOÏDALE .....	36
2.2.3. PARTICULES DE SILICE PYROGENEE.....	44
2.2.4. AUTRES STRATEGIES .....	54
<b>3. CONCLUSIONS, CHALLENGES ET DEMARCHE .....</b>	<b>55</b>

# 1. CONCEPTS THEORIQUES DE LA MOUILLABILITE

D'un point de vue fondamental, il est essentiel de comprendre l'origine des propriétés de mouillabilité d'un matériau et de les modéliser, afin de pouvoir les contrôler à façon. Après avoir défini quelques généralités, les différentes mesures associées à la mouillabilité et les modèles majeurs établis depuis les travaux précurseurs de Young en 1805<sup>8</sup> seront présentés.

## 1.1. Généralités

La mouillabilité ou mouillage est l'étude du comportement d'un liquide à la surface d'un solide. Chacune de ces phases, liquide et solide, possède une énergie de surface  $\gamma$ . Un matériau condensé (liquide ou solide) peut être vu comme un ensemble d'atomes ou de molécules. La cohésion de ce matériau vient du fait que chaque fois que deux atomes ou molécules sont accolés, une énergie est gagnée, correspondant au type d'interactions attractives créées (Tableau I-1).

Type d'interaction	Énergie de dissociation (kJ/mol)
Liaison covalente	150-1100
Liaison hydrogène	20-50
Forces de Keesom/Debye	2-10
Force de London	0,05-20

Tableau I-1: Énergie des différentes forces intermoléculaires<sup>9</sup>

Si l'on fracture un tel matériau, une énergie correspondant à la séparation des atomes ou des molécules doit être fournie. C'est cette énergie qui est appelée énergie de surface, puisqu'elle correspond à la création de deux surfaces entre le matériau et le milieu environnant. Cette énergie s'exprime en  $J/m^2$  ou en  $N/m$ . D'un point de vue énergétique, une surface minimise son aire (forme sphérique dans le cas des liquides). Ces considérations sont généralisables à toute interface entre deux matériaux, on parle alors de tension interfaciale. De plus, l'énergie des interactions interatomiques et intermoléculaires variant en  $1/kT$ , cette tension interfaciale décroît avec la température, typiquement de  $-0,1 \text{ mJ/m}^2$  par degré<sup>10</sup> : de  $72,8 \text{ mJ/m}^2$  à  $20^\circ\text{C}$ , la valeur de la tension superficielle de l'eau chute à  $58 \text{ mJ/m}^2$  à  $100^\circ\text{C}$ . Le mouillage d'un liquide sur un solide est une conséquence directe des interactions intermoléculaires (non-covalentes) mises en jeu entre phases solide, liquide et gaz et donc de leurs énergies de surface.

## 1.2. Mesures associées à la mouillabilité

### 1.2.1. Angle de contact

Lors du dépôt d'un liquide sur un solide, deux cas de figure peuvent se présenter : soit un mouillage partiel caractérisé par une goutte présentant un angle de contact  $\theta_e$  avec une ligne de contact finie à l'interface des trois phases appelée ligne triple (Figure I-1), soit un mouillage total avec la formation d'un film liquide à la surface du solide ( $\theta_e = 0^\circ$ ).

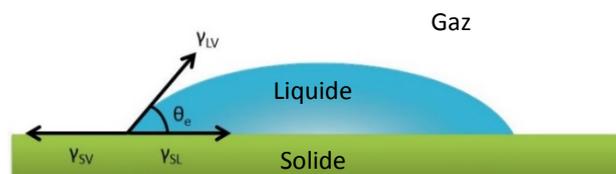


Figure I-1: Représentation schématique des trois énergies interfaciales en équilibre lors du dépôt d'un liquide sur un solide avec l'angle de contact associé.

Au point de rencontre des trois phases (point ou ligne triple), chaque tension agit de manière à réduire la surface de l'interface correspondante. Leur projection sur le solide s'annule à l'équilibre, ce qui conduit à la relation de Young<sup>8</sup> :

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$$

Équation I-1: Relation de Young, avec  $\gamma_{ij}$  tension interfaciale de l'interface  $ij$  (Solide, Liquide, Vapeur)

Le solide subit également une force normale de tension ( $\gamma_{LV} \sin\theta$ ). Généralement, la déformation associée n'est pas évaluable.

Selon l'angle de contact avec l'eau observé, deux comportements classiques sont définis : lorsque l'angle est inférieur à 90°, le matériau est dit hydrophile et lorsque l'angle est supérieur à 90°, le matériau est hydrophobe.

### 1.2.2. Hystérésis de mouillage

En théorie, l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$ , défini par Young, est unique pour un couple liquide/solide donné. En pratique, il convient de prendre en compte le mouillage et le démouillage du liquide. En effet, une surface réelle présente une valeur d'angle de contact comprise entre celle de l'angle à l'avancée  $\theta_A$  et celle de l'angle au retrait  $\theta_R$ . Lorsque l'on alimente en liquide une goutte déposée sur une surface réelle (b), l'angle de contact augmente jusqu'à ce que la ligne triple commence à avancer ; cet angle correspond à  $\theta_A$ . Si à l'inverse, on enlève du liquide de la goutte (c), l'angle de contact diminue jusqu'à ce que la ligne triple recule, cet angle correspond à  $\theta_R$ . Une schématisation de ce phénomène est donnée Figure I-2.

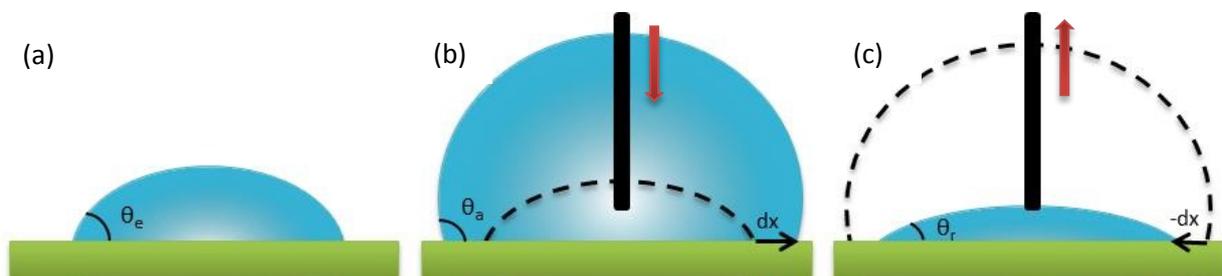


Figure I-2: Schéma de représentation de la mesure de l'hystérésis de mouillage

La différence entre ces deux angles,  $\theta_A - \theta_R$ , est l'hystérésis de mouillage, notée  $\Delta\theta$ . L'eau est généralement utilisée comme liquide sonde. L'hystérésis de mouillage reflète l'irréversibilité du cycle de mouillage/démouillage. Cette hystérésis de mouillage peut être associée à divers phénomènes<sup>11-15</sup> : déformation de la surface solide par tension au point triple (cas des surfaces élastomères), mobilité moléculaire avec réarrangements des groupements présentant des interactions spécifiques avec le liquide (surfaces macromoléculaires), présence à la surface de (nano)phases avec interactions spécifiques avec le liquide (hétérogénéités chimiques), adhésion du liquide générée par une rugosité (hétérogénéités physiques).

Dans le cas des revêtements superhydrophobes, une hystérésis de mouillage inférieure à 10° est recherchée en limitant les différents phénomènes explicités ci-dessus, afin de diminuer l'adhésion liquide/solide.

### 1.2.3. Angle de glissement

La mesure de l'angle de glissement  $\alpha$  permet d'évaluer l'aptitude d'une goutte de liquide à glisser de la surface d'un solide. Expérimentalement, la mesure de l'angle de glissement consiste à déposer une goutte de liquide (généralement de l'eau) sur un solide en position horizontale, puis à une vitesse donnée d'incliner ce substrat de 0 à 90°. Deux résultats sont fournis lors de cette expérience : l'angle de glissement (s'il y a glissement) et l'hystérésis de mouillage (Figure I-3). En effet, l'hystérésis peut être mesurée sur la goutte juste avant le glissement de celle-ci. Ces conditions sont très proches des conditions de mesures de l'hystérésis décrites précédemment: la goutte se déforme en front d'inclinaison jusqu'à augmentation de la surface de contact ( $\theta_A$ ) et s'étale de l'autre côté jusqu'à diminution de la surface de contact ( $\theta_R$ ).

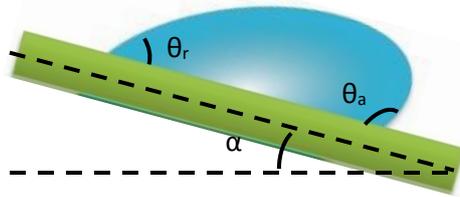


Figure I-3: Représentation d'une goutte d'eau sur une surface solide inclinée d'un angle  $\alpha$  avant son glissement

Furmidge<sup>16</sup> a donné, en premier, une relation reliant l'angle de glissement à une expression dérivée de l'hystérésis de mouillage :

$$\frac{mg \sin \alpha}{W} = \gamma_{LV}(\cos \theta_R - \cos \theta_A)$$

Équation I-2: Équation de Furmidge reliant l'angle de glissement avec une expression dérivée de l'hystérésis de mouillage, avec  $m$  : masse de la goutte et  $W$  : largeur de la goutte

Cette relation provient de l'équilibre des deux forces s'exerçant sur la goutte : son propre poids et la force d'adhésion solide/liquide. Récemment, Quéré et Callies<sup>17</sup> ont formulé une relation reliant l'angle de glissement et une expression de l'hystérésis pour les surfaces superhydrophobes, donc pour une faible déformation de la goutte :

$$\rho V g \sin \alpha = \pi R \sin \left( \frac{\theta_A - \theta_R}{2} \right) \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A)$$

Équation I-3: Équation de Quéré et Callies reliant l'angle de glissement à une expression de l'hystérésis pour des surfaces superhydrophobes, avec  $\rho$  : masse volumique du liquide,  $V$  : volume du liquide,  $g$  : accélération de la pesanteur,  $R$  : rayon de la goutte de liquide

D'après les différentes équations proposées, l'angle de glissement dépend donc de l'hystérésis de mouillage du matériau (rugosité et inhomogénéités chimiques) et du volume de la goutte déposée. Il est en effet important de souligner que contrairement à l'angle de contact<sup>8</sup> et à l'hystérésis de mouillage<sup>12,18-20</sup>, l'angle de glissement est dépendant du volume de goutte déposé. L'influence du volume de la goutte sur les valeurs d'angle de glissement a été étudiée par une équipe japonaise<sup>21,22</sup> sur un substrat lisse à base de silicone fluoré. Les résultats ont montré une diminution notable de l'angle de glissement, d'environ 80° à 20° avec l'augmentation du volume de goutte de 10 à 40  $\mu\text{L}$ . (Figure I-4).

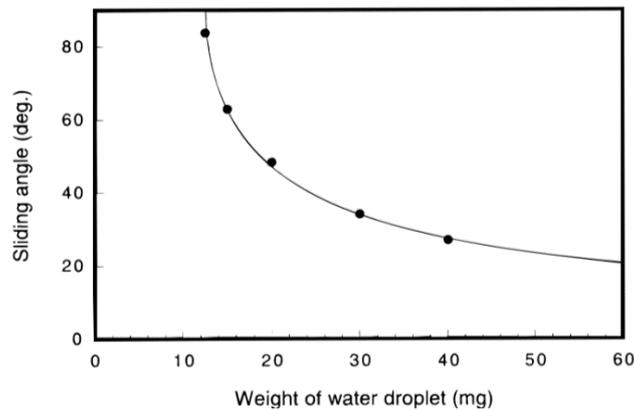


Figure I-4: Influence du volume d'une goutte d'eau sur l'angle de glissement d'une surface de silicone fluoré<sup>21</sup>

Le poids de la goutte devenant de plus en plus important devant les forces d'adhésion liquide/solide avec l'augmentation de son volume, la goutte glisse plus facilement de la surface.

Généralement, un angle de glissement avec l'eau inférieur à 10° est défini comme un critère de la superhydrophobie dans la littérature, mais sans toutefois préciser le volume de goutte qu'il faudrait considérer. Ainsi, des volumes de goutte d'eau variant de 5  $\mu\text{L}$ <sup>23</sup> à 30  $\mu\text{L}$ <sup>15</sup> sont utilisés pour réaliser les mesures d'angle de glissement pour déterminer la superhydrophobie des surfaces. Comme décrit précédemment, ce volume a une influence majeure sur la valeur d'angle de glissement mesurée, les résultats d'une publication à une autre sont donc difficilement comparables. Seule l'hystérésis de mouillage peut être réellement utilisée comme critère universel de l'adhésion liquide/solide. Cependant, les mesures d'angles de glissement peuvent apporter une réelle information lorsqu'on étudie à partir de quel volume les gouttes ne glissent plus<sup>22</sup>, ce qui garantirait la superhydrophobie de la surface considérée jusqu'à un volume critique.

### 1.3. Modèles d'énergie de surface d'un solide

À partir des mesures de mouillabilité, en particulier les angles de contact avec différents liquides sondes de tension superficielle connue, des modèles ont été établis pour déterminer l'énergie de surface d'un solide. Les modèles les plus utilisés, celui de Zisman et celui d'Owens-Wendt, vont être détaillés ici.

#### 1.3.1. Modèle de Zisman

Zisman<sup>24</sup> a introduit le concept de tension critique d'un matériau ( $\gamma_c$ ) qui stipule que tout liquide de tension superficielle inférieure à  $\gamma_c$  s'étalera complètement à sa surface (mouillage total). L'approche proposée par Zisman est empirique : elle consiste à tracer le cosinus de l'angle de contact en fonction des tensions superficielles des liquides sondes utilisés.

Un exemple d'application de cette approche sur des substrats de polytétrafluoroéthylène (PTFE) est donné Figure I-5.

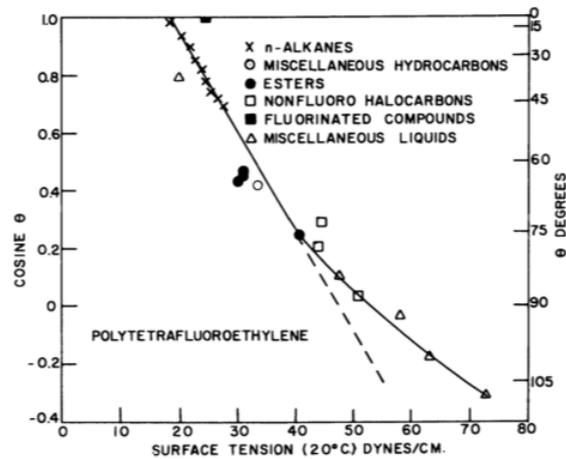


Figure I-5: Approche de Zisman testée avec différents liquides sondes sur une surface de polytétrafluoroéthylène<sup>24</sup>

Les cosinus des angles de contact avec différents alcanes se situent sur une même droite (représentés par des croix sur la Figure I-5). L'intersection de cette droite avec la limite  $\cos \theta = 1$  donne la valeur de la tension de surface critique du matériau. Par ailleurs, les valeurs des cosinus des angles de contact obtenues avec les autres liquides ne se situent pas sur la même droite que celle des alcanes. En effet, l'approche de Zisman est restrictive car seuls les alcanes peuvent être utilisés pour déterminer  $\gamma_c$ . Cependant, par extension, ce modèle est utilisé avec des liquides quelconques et reste une approche de la mouillabilité d'un matériau pertinente. Des travaux plus récents ont été réalisés pour étendre les limites de validité de ce modèle<sup>25</sup>.

### 1.3.2. Modèle d'Owens-Wendt

À partir des mesures d'angle de contact avec des liquides sondes de tension superficielle différente et connue, l'énergie de surface d'un matériau peut être déterminée par le modèle d'Owens-Wendt. Ce modèle est l'aboutissement de nombreux travaux réalisés depuis le début du XIX<sup>ème</sup> siècle (Young<sup>8</sup>, Dupré<sup>26</sup>, Berthelot<sup>27</sup>, Girifalco et Good<sup>28</sup>, Neumann<sup>29-31</sup>, Fowkes<sup>32</sup> et Owens et Wendt<sup>33</sup>). Le modèle d'Owens-Wendt est défini par :

$$\cos \theta_e = 2(\gamma_s^d)^{0,5} \frac{(\gamma_L^d)^{0,5}}{\gamma_L} + 2(\gamma_s^{nd})^{0,5} \frac{(\gamma_L^{nd})^{0,5}}{\gamma_L} - 1$$

Équation I-4: Énergie de surface exprimée par le modèle d'Owens-Wendt. Les indices *d* et *nd* se rapportent respectivement à la composante dispersive (interactions de London) et à la composante non-dispersive (interactions de Keesom, Debye et hydrogène) de la tension interfaciale considérée

L'équation comprenant deux inconnues,  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_s^{nd}$ , les valeurs des angles de contact de deux liquides au minimum sont nécessaires afin de déterminer l'énergie de surface du matériau.

D'autres modèles existent comme le modèle de Wu<sup>34</sup>, proche de celui d'Owens-Wendt, ou alors celui de Van Oss<sup>35</sup> basé sur la théorie acide/base ou d'autres plus récents basés sur l'hystérésis de mouillage<sup>14,36</sup>. Cependant, tous ces modèles restent encore peu utilisés.

## 1.4. Mouillabilité des surfaces texturées

Précédemment, nous avons établi que la superhydrophobie d'un matériau est apportée par une structuration de la surface associée à une faible énergie de surface. Sans structuration, aucun matériau ne présente actuellement cette propriété. En effet, le matériau présentant l'énergie de surface la plus faible jamais obtenue ( $6,7 \text{ mJ/m}^2$ ), possédant des groupements  $\text{CF}_3$  agencés de façon très compacte à sa surface, montre un angle de contact avec l'eau de seulement  $120^\circ$ <sup>37</sup>. De plus, il a été établi qu'il n'est pas nécessaire d'avoir l'énergie de surface la plus faible possible pour obtenir la superhydrophobie. En effet, la plupart des surfaces de plantes superhydrophobes présentent un caractère modérément hydrophobe, avec des groupements  $\text{CH}_2$  en surface<sup>38</sup>, puisque celles-ci sécrètent des cires. La structuration de la surface est donc le paramètre clé de la superhydrophobie<sup>39</sup>.

Cependant, la mouillabilité des surfaces texturées n'est pas régie par des lois identiques à celles définies précédemment. Deux grands modèles ont été établis pour définir l'influence majeure de la rugosité sur la mouillabilité des matériaux : le modèle de Wenzel<sup>40</sup> et celui de Cassie-Baxter<sup>41</sup>.

### 1.4.1. Les modèles

#### 1.4.1.1. Modèle de Wenzel

Le postulat initial du modèle de Wenzel est que *i)* la surface est chimiquement homogène, *ii)* l'échelle de la rugosité est faible devant celle de la goutte et *iii)* le liquide épouse parfaitement la surface du solide. Dans ce modèle, l'angle apparent  $\theta_w$  (angle mesuré) et l'angle d'équilibre  $\theta_e$  défini par Young (surface idéale) sont reliés par le paramètre de rugosité  $r_w$ , défini comme le rapport entre la longueur réelle et la longueur projetée. On peut évaluer  $\theta_w$  en considérant un petit déplacement  $dx$  de la ligne triple (Figure I-6)

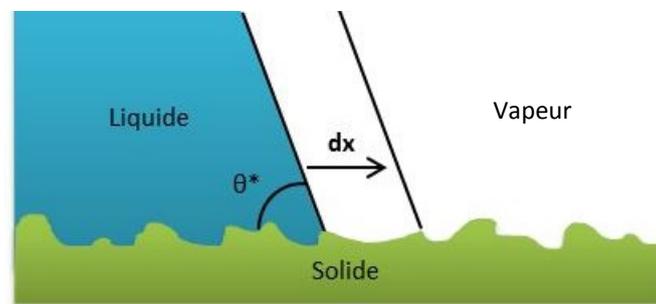


Figure I-6: Déplacement de la ligne triple sur une surface texturée selon le modèle de Wenzel

Lorsque la ligne triple se déplace sur le solide, les interfaces liquide/vapeur sont remplacées par des interfaces liquide/solide. La variation d'énergie  $dE$ , liée au déplacement  $dx$  de la ligne triple peut s'écrire<sup>42</sup> :

$$dE = r_w(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx \cos \theta_w$$

Équation I-5: Variation d'énergie  $dE$  lors d'un déplacement de la ligne triple selon la théorie de Wenzel

À l'équilibre ( $dE=0$ ), l'expression précédente conduit à la relation proposée par Wenzel :

$$\cos \theta_w = r_w \cos \theta_e$$

Équation I-6: Relation de Wenzel

Lorsque  $r_w$  est égal à 1 (surface lisse), la relation de Young est retrouvée. Lorsque  $r_w$  est supérieur à 1, la rugosité amplifie l'hydrophobie ou l'hydrophilie initiale du matériau. Une évolution des angles de

contact apparents de Wenzel en fonction du paramètre de rugosité  $r_w$  pour différents angles de contact à l'équilibre  $\theta_e$  (surface idéale) est représentée Figure I-7.

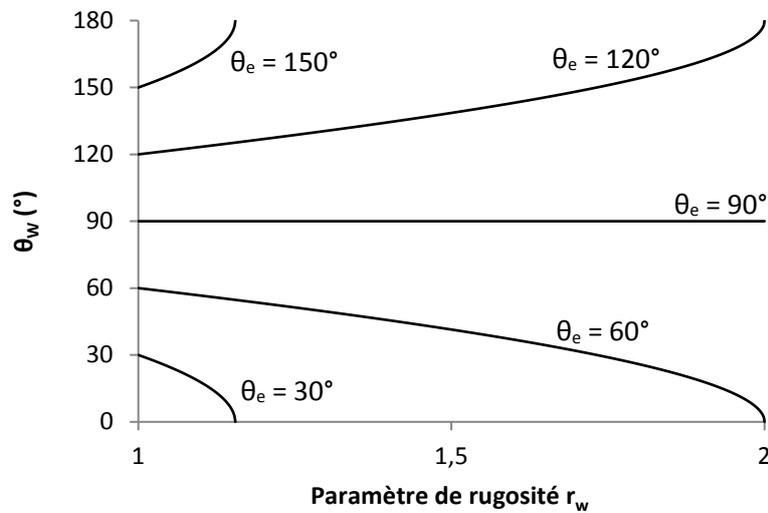


Figure I-7: Évolution de l'angle de contact apparent de Wenzel en fonction de la valeur du paramètre de rugosité  $r_w$  pour différents angles de contact à l'équilibre

Selon ce modèle, le paramètre clé qui dicte et contrôle l'angle de contact apparent est le paramètre de rugosité  $r_w$ . Toutefois, ce modèle présente des limitations. Premièrement, les angles de contact mesurés sur une surface rugueuse présentent une forte dispersion (angle unique selon Wenzel). De plus, ce modèle n'envisage pas un paramètre de rugosité supérieur à 2. Enfin, des angles de contact de 180° sont prédits mais cette valeur n'a jamais été observée expérimentalement.

#### 1.4.1.2. Modèle de Cassie-Baxter

Selon Cassie et Baxter, la rugosité et l'hydrophobie du matériau sont telles qu'elles conduisent à la formation de « poches d'air » sous la goutte : le liquide n'est en contact qu'avec le sommet des aspérités du solide (Figure I-9). Dans ce modèle, la surface du matériau est considérée comme un milieu poreux où la pénétration d'un liquide n'est pas favorable énergétiquement. On peut évaluer  $\theta_{CB}$ , angle apparent (angle mesuré) de Cassie et Baxter, en considérant un petit déplacement  $dx$  de la ligne triple (Figure I-8).

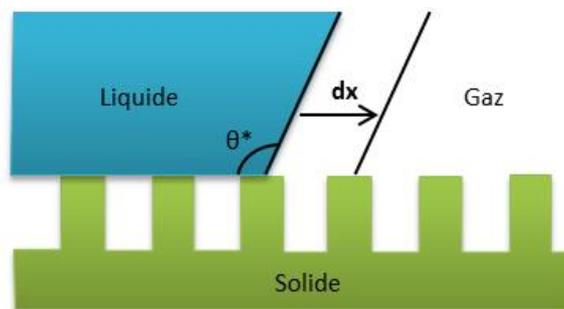


Figure I-8: Déplacement de la ligne triple sur une surface texturée selon le modèle de Cassie-Baxter

Lorsque la ligne de contact se déplace d'une longueur  $dx$ , la variation d'énergie  $dE$  est liée à la création de nouvelles interfaces liquide/solide mais aussi liquide/air.

En définissant  $\phi_s$  comme la fraction surfacique de l'interface liquide/solide et  $1 - \phi_s$  comme la fraction surfacique de l'interface liquide/air, la variation  $dE$  peut donc s'exprimer comme : (en supposant que les interfaces liquide/air soient planes)

$$dE = \phi_s(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + (1 - \phi_s)\gamma_{LV}dx + \gamma_{LV}dx \cos \theta_{CB}$$

Équation I-7: Variation d'énergie  $dE$  lors d'un déplacement de la ligne triple selon la théorie de Cassie-Baxter

À l'équilibre ( $dE=0$ ), l'expression précédente conduit à la relation proposée par Cassie-Baxter :

$$\cos \theta_{CB} = \phi_s \cos \theta_e + \phi_s - 1$$

Équation I-8: Relation de Cassie-Baxter

L'angle de contact sera donc intermédiaire entre l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$  et  $180^\circ$  (angle de contact dans l'air). Cependant, contrairement au modèle de Wenzel, un angle de  $180^\circ$  ne pourra pas être obtenu car il faut une valeur non-nulle de la fraction solide pour supporter la goutte. Une évolution des angles de contact apparents de Cassie-Baxter en fonction de la fraction surfacique de l'interface liquide/air ( $1 - \phi_s$ ) pour différents angles de contact à l'équilibre  $\theta_e$  (surface idéale) est représentée Figure I-9.

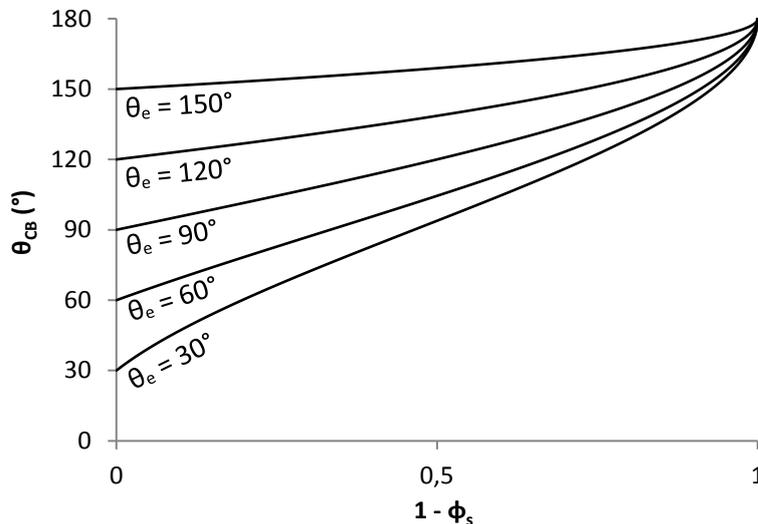


Figure I-9: Évolution de l'angle de contact apparent de Cassie-Baxter en fonction de la valeur de la fraction surfacique de l'interface liquide/air pour différents angles de contact à l'équilibre

Dans le modèle de Cassie-Baxter, le paramètre clé qui gouverne les propriétés de mouillabilité est la fraction surfacique de solide en contact avec le liquide ( $\phi_s$ ) : plus ce contact est faible et plus l'angle de contact apparent est élevé.

#### 1.4.2. États de mouillabilité

De ces deux approches, Wenzel et Cassie-Baxter, quelle est la plus pertinente ?

Les travaux précurseurs de Dettre et Johnson<sup>43</sup> en 1964 permettent de nous éclairer sur ce point. Ils ont mis en évidence expérimentalement l'effet de la rugosité sur la mouillabilité d'un matériau. Leurs essais consistent à mesurer les angles de contact à l'avancée et au retrait sur des cires hydrophobes fluorocarbonées dont la rugosité est importante initialement mais dont l'amplitude s'atténue au fur et à mesure des recuits successifs subis par le matériau (Figure I-10). Cette méthode permet d'évaluer uniquement l'influence de la rugosité, la composition chimique du matériau restant identique. Cependant, la rugosité des cires n'est pas quantifiée ici, elle est relative à un nombre de recuits

successifs. En effet, à cette époque, les techniques de caractérisation actuelles (profilométrie, AFM,...), qui permettent d'accéder à des paramètres de rugosité, n'étaient pas largement développées.

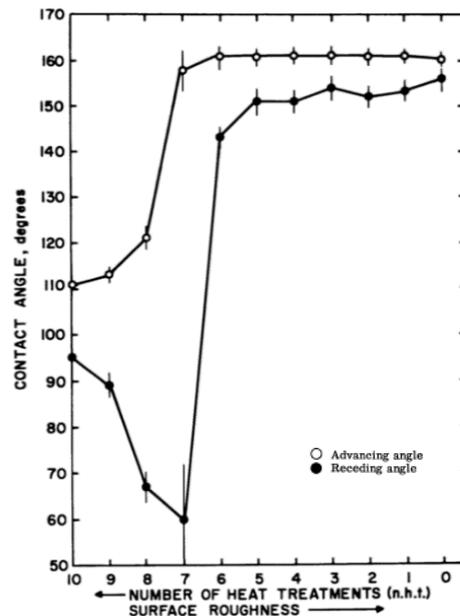


Figure 1-10: Évolution des angles à l'avancée (°) et au retrait (•) avec l'eau en fonction de la rugosité (ou du nombre de recuits successifs) sur des surfaces de cire fluorocarbonée<sup>43</sup>

Lorsque la surface de la cire est très rugueuse (de 0 à 5 recuits), les hystérésis de mouillage avec l'eau sont faibles, inférieures à 10°, et les différents angles de contact ont des valeurs autour de 150° : le matériau est superhydrophobe. À ces rugosités, les auteurs ont remarqué que de l'air était piégé sous la goutte d'eau, elle ne reposait que sur le sommet des aspérités : la goutte suit le modèle décrit par Cassie et Baxter.

En revanche, au 7<sup>ème</sup> recuit, une augmentation brutale de l'hystérésis de mouillage est observée avec un angle d'avancée de valeur très élevée, autour de 140°. Pour cette rugosité, les auteurs ont observé que l'eau pénétrait dans la rugosité et épousait parfaitement la surface de la cire : la goutte suit le modèle décrit par Wenzel. Cette observation a été également réalisée sur les surfaces ayant subi des recuits supplémentaires.

Les deux modèles sont donc valides pour décrire la mouillabilité des surfaces texturées<sup>42</sup> :

- sur une surface hydrophobe présentant une faible rugosité, l'énergie associée à la création d'une interface solide/liquide est plus faible que la création de poches d'air sous la goutte : le liquide épouse la surface rugueuse et la texturation augmente l'adhésion liquide/solide (augmentation de l'hystérésis). En effet, lorsqu'elle se retire, la goutte est en contact avec du liquide piégé dans la texturation, l'angle de contact au retrait est alors une moyenne entre l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$  et 0°, angle du liquide sur lui-même<sup>44</sup>.
- Au contraire, sur une surface hydrophobe présentant une forte rugosité, il devient énergétiquement plus favorable de créer des poches d'air sous le liquide que de pénétrer dans la rugosité : les défauts physiques et/ou chimiques « vus » par la goutte sont considérablement réduits, ce qui entraîne une diminution brutale de l'adhésion liquide/solide.

Les deux états de mouillabilité possibles sur une surface texturée, celui de Wenzel ou de Cassie-Baxter, sont très différents du point de vue de l'adhésion liquide/solide. Même si des angles de contact très élevés sont obtenus lorsqu'une goutte d'eau est dans un de ces deux états, seul celui de Cassie-Baxter permet d'apporter la propriété de superhydrophobie, telle que définie au début de ce chapitre (faible  $\Delta\theta$ ). Ainsi, il ne s'agit pas seulement de structurer la surface d'un matériau pour obtenir la superhydrophobie, il faut l'optimiser afin de favoriser le régime de Cassie-Baxter.

#### 1.4.3. Condition de stabilité de l'état de Cassie-Baxter

La condition de stabilité de l'état de Cassie-Baxter, basée sur les variations d'énergie ( $dE_{\text{Cassie-Baxter}} < dE_{\text{Wenzel}}$ ) peut s'exprimer sous cette forme<sup>45</sup> :

$$\cos \theta_e \leq \frac{(\phi_s - 1)}{(r - \phi_s)} = \cos \theta_c$$

Équation I-9: Expression de la condition de stabilité de l'état de Cassie-Baxter<sup>45</sup>

Cette condition signifie que l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$  doit être supérieur à un angle critique  $\theta_c$ , angle fixé par la texturation de la surface, pour que l'état de Cassie-Baxter soit énergétiquement plus favorable que l'état de Wenzel. En d'autres termes, à une structuration donnée, une énergie de surface minimale doit être présentée par le matériau lui-même pour parvenir au caractère superhydrophobe. Pour une surface hydrophobe ( $\theta_e > 90^\circ$ ), cette condition est représentée Figure I-11 .

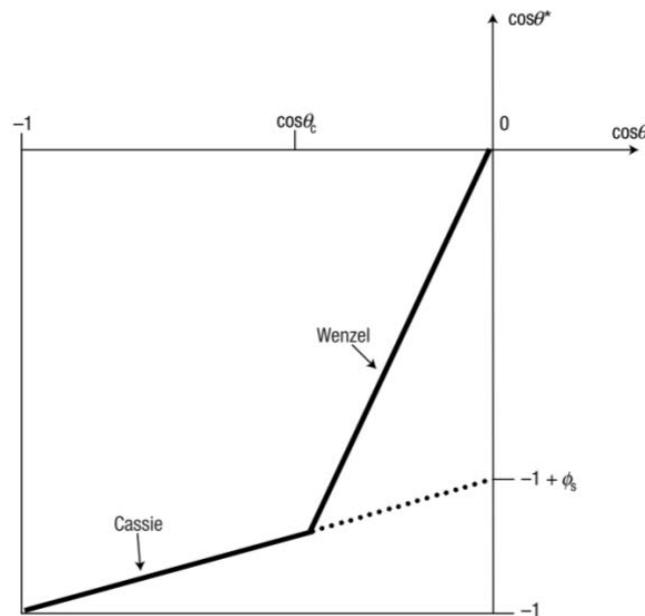


Figure I-11: Angle de contact apparent  $\theta^*$  en fonction de l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$  ( $\theta$  sur la figure) selon le modèle de Wenzel et de Cassie-Baxter<sup>44</sup>

Sur cette figure, lorsque  $90^\circ < \theta_e < \theta_c$ , le modèle de Wenzel est énergétiquement favorable (angle apparent le plus faible) et quand  $\theta_e > \theta_c$ , le modèle de Cassie-Baxter est favorisé.

Cependant, le régime de Cassie-Baxter peut être observé alors qu'il n'est pas énergétiquement favorable, représenté par une ligne en pointillés : l'état métastable de Cassie-Baxter.

Cet état métastable a été mis en évidence expérimentalement par Callies *et al.*<sup>17</sup> sur une surface hydrophobe microtexturée (Figure I-12). Une goutte déposée délicatement à sa surface est dans un état de Cassie-Baxter alors qu'une goutte tombant de quelques centimètres de hauteur se retrouve dans un état de Wenzel.

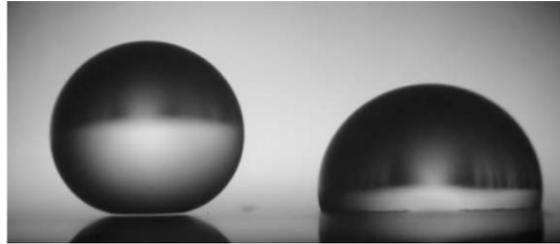


Figure I-12: Deux gouttes d'eau de même volume sur un substrat hydrophobe microtexturé ( $\phi_s = 0,01$ ). La goutte de gauche a été déposée délicatement alors que celle de droite est tombée d'une hauteur de quelques centimètres<sup>17</sup>

La transition de l'état de Cassie-Baxter à celui de Wenzel a également été observée en exerçant une pression sur une goutte d'eau<sup>44</sup>. Toute perturbation extérieure d'une goutte dans l'état de Cassie-Baxter métastable peut provoquer une transition vers l'état de Wenzel, lorsque ce dernier est plus stable énergétiquement<sup>42</sup>. De plus, cette transition est irréversible<sup>1</sup> (la transition Wenzel  $\rightarrow$  Cassie-Baxter n'a jamais été observée).

Des travaux ont montré l'importance des paramètres de rugosité sur la stabilité de l'état de Cassie-Baxter. Bhushan *et al.*<sup>1</sup> ont étudié l'influence de la fraction surfacique de l'interface liquide/solide ( $\phi_s$ ) sur l'état de mouillabilité d'une goutte d'eau en jouant sur l'espacement des plots de diamètre et de hauteur constants d'une surface microtexturée. Ils ont montré que lorsque  $\phi_s$  devient trop faible, l'état de Cassie-Baxter est défavorable énergétiquement et on observe une transition vers l'état de Wenzel, contrairement à ce qui est prédit par la théorie de Cassie-Baxter. Par ailleurs, Li *et al.*<sup>46</sup> ont montré que l'augmentation de la hauteur des plots, de diamètre et d'espacement constants, sur des surfaces analogues permettait à l'inverse de favoriser l'état de Cassie-Baxter. Cependant, cet état métastable de Cassie-Baxter est observé principalement pour une structuration simple de la surface par opposition à une structuration multi-échelle (feuilles de lotus). En effet, les structurations multi-échelles, micro- et nanométriques, stabilisent l'état de Cassie-Baxter<sup>44,47</sup>. De plus, la diversité des structurations multi-échelles observées sur les plantes aux surfaces superhydrophobes indiquent qu'il n'existe pas de paramètre de rugosité unique<sup>3,48</sup>.

Par ailleurs, même si la condition de stabilité du régime de Cassie-Baxter semble satisfaite, l'état de Wenzel peut être observé lorsqu'une goutte se forme par condensation<sup>49</sup>. En effet, le liquide commence par mouiller la surface entre les aspérités et ensuite lorsqu'une véritable goutte se forme le régime de Cassie-Baxter ne peut s'installer (Figure I-13).

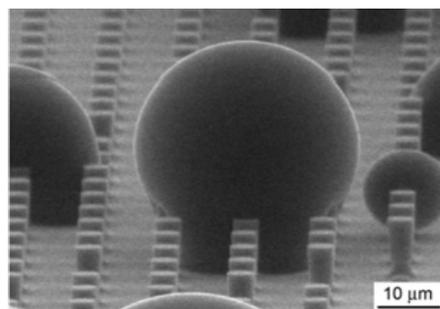


Figure I-13: Observation par microscopie électronique de la formation de goutte d'eau par condensation sur une surface superhydrophobe<sup>50</sup>

De plus, la transition du régime de Cassie-Baxter vers le régime de Wenzel peut être induite par évaporation<sup>50</sup> (Figure I-14).

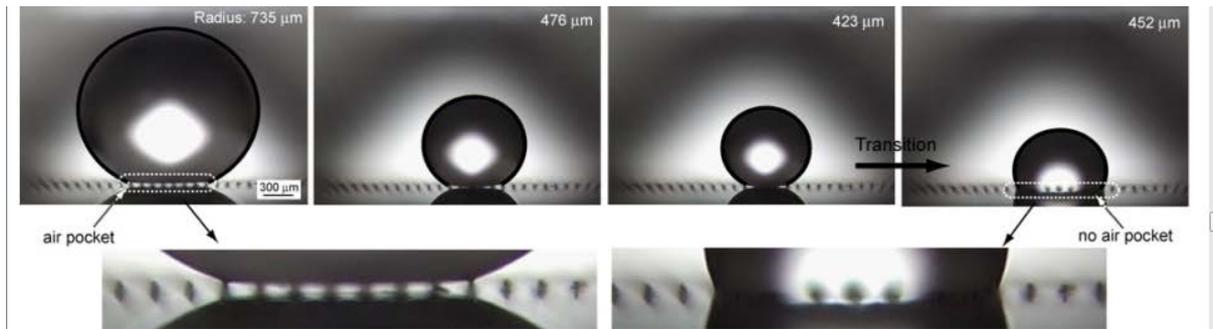


Figure I-14: Évaporation d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe<sup>50</sup>

Cette observation, confirmée par d'autres travaux<sup>17,21,22</sup>, montre qu'un revêtement n'est superhydrophobe que jusqu'à une certaine taille critique de goutte, taille critique qui est fonction de la texturation de surface. En effet, pour de faibles volumes de goutte, l'échelle de la rugosité n'est plus adaptée. La connaissance de ce volume critique est donc une caractéristique très importante d'un revêtement superhydrophobe. Pourtant cette valeur n'est que peu, voire pas rapportée dans la littérature.

#### 1.4.4. États de mouillabilité observés sur des surfaces à structuration multi-échelle

De manière générale, il existe deux états de mouillabilité sur des surfaces texturées : l'état de Wenzel et l'état de Cassie Baxter. Cependant, sur des surfaces présentant une structuration multi-échelle, de légères variations de ces états sont observées dans la nature et méritent d'être précisées ici.

##### 1.4.4.1. L'effet « lotus »

Comme énoncé précédemment, les feuilles de lotus présentent une double-échelle de rugosité, micrométrique et nanométrique, associée à une chimie de surface à caractère hydrophobe<sup>2</sup> (les bâtonnets nanométriques à leur surface sont constitués de cristaux de cire paraffine, présentant principalement des groupements  $\text{CH}_2$ <sup>38</sup>), ce qui conduit à la superhydrophobie. L'état de mouillabilité d'une goutte d'eau sur ces feuilles est un état de Cassie-Baxter poussé au maximum : le liquide repose sur les aspérités à l'échelle nanométrique, ce qui diminue considérablement les interfaces solide-liquide<sup>51</sup> (Figure I-15).

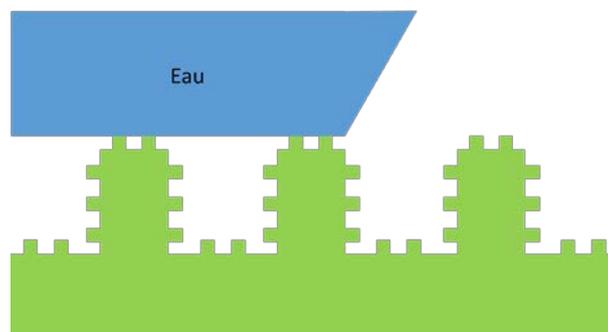


Figure I-15: Représentation simplifiée de l'état de mouillabilité de l'effet lotus

De plus, cette double rugosité permet d'obtenir un état de Cassie-Baxter stable<sup>44,47</sup>. Ces différentes caractéristiques apportent aux feuilles de lotus une propriété autonettoyante. En effet, cette plante pousse dans des eaux boueuses et ses feuilles restent toujours propres (ce qui en fait un symbole de pureté en Inde). Le mécanisme conduisant à cette propriété est illustré Figure I-16.

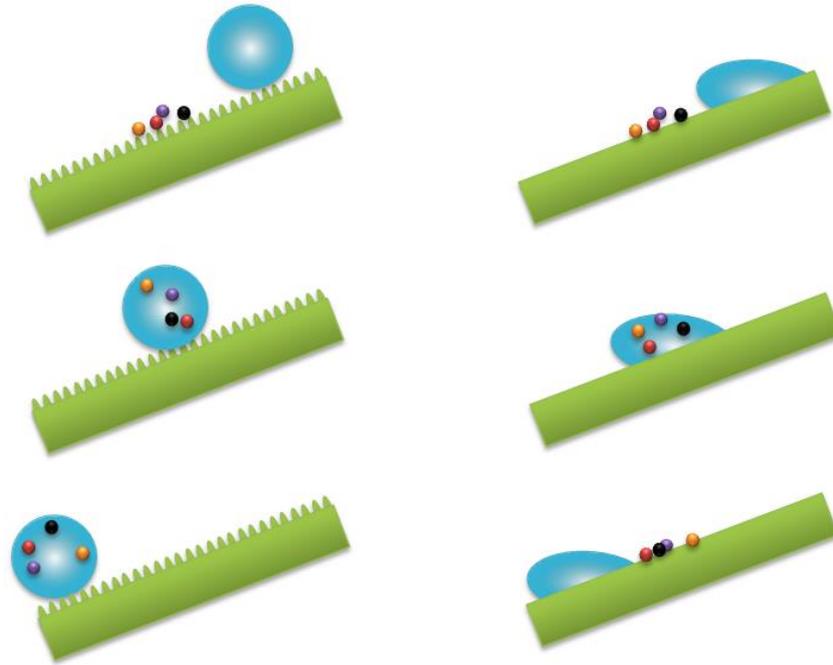


Figure I-16: Illustration de la propriété autonettoyante : à gauche, surface d'une feuille de lotus et à droite, surface quelconque

Généralement, les particules de poussière présentent une plus forte adhésion avec l'eau qu'avec une surface solide et elles sont de taille supérieure à la texturation établie à la surface d'une feuille de lotus<sup>52</sup>. Sur la feuille de lotus, une goutte d'eau glisse facilement et élimine ainsi les impuretés, qui reposent au sommet des aspérités de la surface. En revanche, dans le cas d'une surface quelconque, le glissement d'une goutte d'eau n'est pas facilité. Même si les particules sont entraînées également par le passage du liquide, les impuretés sont uniquement redistribuées à la surface et polluent toujours le matériau.

#### 1.4.4.2. L'effet « pétale »

Les pétales de certaines plantes présentent également une double rugosité, à l'échelle micro- et nanométrique, associée à une faible énergie de surface mais leurs propriétés de mouillabilité avec l'eau sont différentes de celles de la feuille de lotus. Si un angle de contact avec l'eau supérieur à  $150^\circ$  est mesuré, une très forte adhésion liquide/solide est observée<sup>53</sup> : la goutte d'eau ne glisse pas, même lorsque le pétale est retourné. Ce phénomène s'explique par un espacement plus important entre les aspérités micrométriques, comparé à celles observées sur la feuille de lotus. Cet état de mouillabilité particulier, appelé état de Cassie-Baxter imprégné ou effet pétale<sup>53</sup>, est représenté Figure I-17.

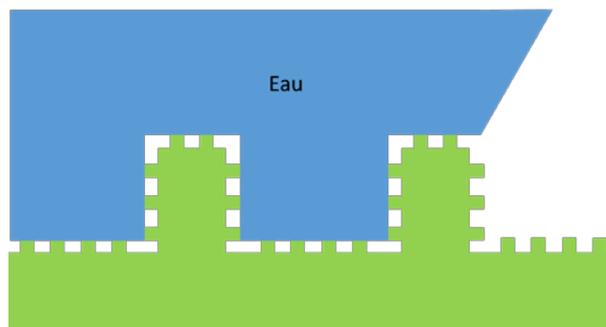


Figure I-17: Représentation simplifiée de l'effet pétale

La goutte d'eau pénètre dans les aspérités micrométriques mais repose sur les aspérités nanométriques. L'effet pétale permet aux plantes de s'humidifier et donc de rester pleines de vitalité en fixant les gouttes d'eau à leur surface.

Des travaux pour recréer de telles surfaces artificiellement ont été réalisés<sup>54,55</sup>. En effet, cet état de mouillabilité particulier peut être intéressant dans le transport de liquide de faible volume sans perte.

### 1.5. Conclusion

La superhydrophobie d'un matériau est caractérisée par un angle de contact avec l'eau supérieur à  $150^\circ$  et une hystérésis de mouillage avec l'eau inférieure à  $10^\circ$ . Elle est obtenue par une structuration simple ou multi-échelle de la surface associée à une chimie de surface à caractère hydrophobe. Nous avons mis en évidence que le paramètre clé qui gouverne la superhydrophobie est la texturation de la surface.

Deux états de mouillabilité existent pour une goutte de liquide sur une surface texturée, très différent du point de l'adhésion liquide/solide : l'état de Wenzel où le liquide épouse parfaitement la surface du solide (forte adhésion liquide/solide) et l'état de Cassie-Baxter où la goutte repose uniquement sur le sommet de la texturation (création des poches d'air sous la goutte). Seul l'état de Cassie-Baxter (faible adhésion liquide/solide) permet d'atteindre la superhydrophobie.

Cependant, la stabilité du régime de Cassie-Baxter est précaire. Cette stabilité peut être améliorée par une optimisation de la texturation comme par exemple établir une double-échelle de rugosité, micro et nanométrique (feuille de lotus).

## 2. COMMENT CREER DES REVETEMENTS POLYMERES SUPERHYDROPHOBES ?

Depuis le travail de Onda *et al.*<sup>19</sup> à la fin des années 90, le développement de surfaces superhydrophobes a été une voie de recherche très active. De telles surfaces ont pu être obtenues à partir de matériaux et de procédés très variés (Figure I-18).

Material	Technique	Contact angle (deg)	Notes	Source
Teflon	Plasma	168		Zhang et al. [207], Shiu et al. [187]
Fluorinated block polymer solution	Casting under humid environment	160	Transparent	Yabu and Shimomura [203]
PFOS	Electro- and chemical polymerization	152	Reversible (electric potential)	Xu et al. [202]
PDMS	Laser treatment	166		Khorasani et al. [109]
PS-PDMS block copolymer	Electrospinning	>150		Ma et al. [113]
PS, PC, PMMA	Evaporation	>150		Bormashenko et al. [39]
PS nanofiber	Nanoimprint	156		Lee et al. [129]
Polyaniline nanofiber	Chemical polymerization	175		Chiou et al. [57]
PET	Oxygen plasma etching	>150		Teshima et al. [191]
Organo-triethoxysilanes	Sol-gel	155	Reversible (temperature)	Shirtcliffe et al. [186]
Al	Chemical etching	>150		Qian and Shen [173]
Copper	Electrodeposition	160	Hierarchical	Shirtcliffe et al. [185]
Si	Photolithography	170		Bhushan and Jung [26]
Si	E-beam lithography	164		Martines et al. [137]
Si	X-ray lithography	>166		Furstner et al. [76]
PS, PMMA	AFM nanolithography			Martin et al. [136], Cappella and Bonaccorso [50]
Si	Casting	158	Plant leaf replica	Sun et al. [189], Furstner et al. [76]
Si (Black Si)	Plasma etching	>150	For liquid flow	Jansen et al. [95]
Silica	Sol-gel	150		Hikita et al. [89], Shang et al. [182]
Silica	Layer-by-layer assembly	160	Hierarchical	Zhao et al. [213]
Polyelectrolyte multilayer surface overcoated with silica nanoparticles	Self-assembly	168		Zhai et al. [206]
Epoxy resin with synthetic and plant waxes	Replication and self-assembly	173	Hierarchical	Bhushan et al. [31,32,35,36], Koch et al. [119]
Nano-silica spheres	Dip coating	105		Klein et al. [112]
Silica colloidal particles in PDMS	Spin coated	165	Hierarchical	Ming et al. [140]
Au clusters	Electrochemical deposition	>150		Zhang et al. [208]
Carbon nanotubes	Chemical vapor deposition	>165		Lau et al. [127]
Carbon nanotubes	Chemical vapor deposition	159	Hierarchical	Huang et al. [91]
Carbon nanotubes	Replication and spray coating	170	Hierarchical	Jung and Bhushan [106]
ZnO, TiO <sub>2</sub> Nanorods	Sol-gel	>150	Reversible (UV irradiation)	Feng et al. [75]

Figure I-18: Matériaux et techniques d'élaboration employés pour développer des surfaces superhydrophobes<sup>1</sup>

Dans cette partie, seuls les revêtements polymère seront présentés. En premier lieu, les différentes stratégies utilisées pour obtenir la superhydrophobie à partir de ces matériaux seront présentées. Par la suite, le cas particulier de l'introduction de composés à base de silicium sera détaillé, étant l'objet de ce travail de thèse.

## 2.1. Stratégies

Dans la littérature, les voies de développement d'un revêtement polymère superhydrophobe peuvent être divisées en deux grandes catégories :

- Structurer la surface d'un polymère de faible énergie de surface
- Structurer et modifier chimiquement la surface d'un polymère non hydrophobe

Structurer la surface d'un polymère de faible énergie de surface est la voie la plus utilisée car elle présente l'avantage d'être la plus simple, avec généralement un procédé en une seule étape. Cependant, cette voie n'est applicable qu'à un nombre réduit de matériaux polymère. Structurer et modifier chimiquement la surface d'un revêtement polymère non hydrophobe permet de découpler les propriétés de mouillabilité et les propriétés de volume des matériaux, ce qui élargit le champ des applications des revêtements polymère superhydrophobes. De plus, il y a de nombreuses méthodes actuellement pour modifier chimiquement la surface d'un matériau : greffage chimique, physisorption ou dépôt de film mince<sup>38</sup>. Typiquement, un greffage d'alkoxysilane par dépôt en phase vapeur (CVD) est employé. Même si les exemples présentés dans la suite de cette partie concernent exclusivement les polymères de faible énergie de surface (polymères les plus utilisés dans la littérature), ils restent applicables à l'ensemble des polymères à condition qu'une étape finale de fonctionnalisation hydrophobe de la surface soit réalisée. Enfin, cette partie n'a pas pour objectif d'être exhaustive mais plutôt de montrer, à travers quelques exemples pertinents issus de la littérature, la diversité des stratégies employées pour structurer la surface d'un revêtement polymère.

### 2.1.1. Via la répllication de surfaces naturelles

De nombreux travaux portent sur la répllication de la structuration présente à la surface des plantes superhydrophobes<sup>56-58</sup>. Notamment, Sun *et al.*<sup>56</sup> ont répliqué la structuration multi-échelle de la feuille de lotus. La stratégie employée est simple : fabriquer un moule du négatif de la texturation de la plante pour ensuite réaliser des revêtements à partir de ce moule (Figure I-19).

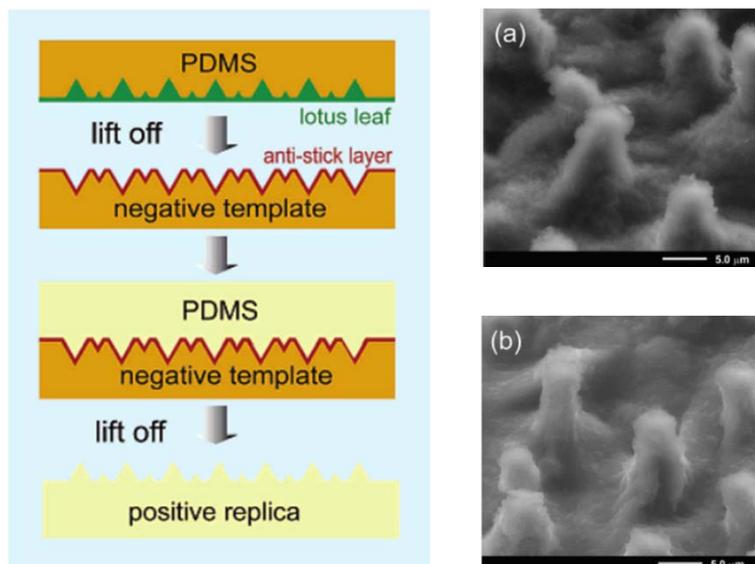


Figure I-19 : Stratégie de répllication de la structuration de la feuille de lotus à gauche et observation microscopique de la surface de la feuille de lotus (a) et de la surface PDMS artificielle répliquée (b) à droite

Pour réaliser le moule, un mélange liquide de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de catalyseur est déposé sur une feuille de lotus. Après réticulation 24h à température ambiante, la couche de PDMS est enlevée et présente la structuration négative de la feuille de lotus. Ensuite, une couche anti-adhésive,

composée de triméthylchlorosilane, est déposée à la surface du moule. Pour réaliser les revêtements, le même mélange liquide de PDMS et de catalyseur est coulé dans le moule puis réticulé à 80°C pendant 25 min. Au final, le revêtement PDMS résultant présente une structuration multi-échelle fidèle à celle observée sur la feuille de lotus et est superhydrophobe, caractérisé par un angle de contact supérieur à 150° et un angle de glissement inférieur à 2°.

### 2.1.2. Via une gravure

Différents types de gravure peuvent être employés pour apporter une structuration à la surface de revêtements polymère et conduire à leur superhydrophobie.

Khorasani *et al.*<sup>59</sup> ont modifié la surface d'un revêtement polydiméthylsiloxane (PDMS), élaboré par pressage à chaud, grâce à un laser au CO<sub>2</sub> pulsé. Ce procédé conduit à une rugosité à l'échelle micrométrique et à une augmentation de l'angle de contact avec l'eau de 105° sur surface plane à 175° après traitement (Figure I-20).

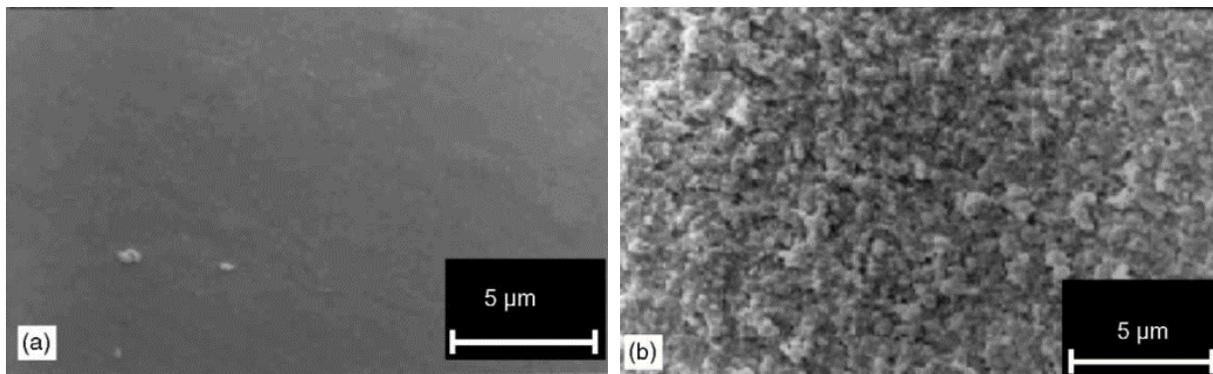


Figure I-20: Observations par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PDMS non traité (a) et d'un revêtement après traitement laser pulsé au CO<sub>2</sub> (b)<sup>59</sup>

De la même manière, Morra *et al.*<sup>60</sup> ont obtenu un revêtement superhydrophobe ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ) après avoir traité du polytétrafluoroéthylène (PTFE) par traitement plasma à oxygène sur des temps très longs, ce qui a généré une rugosité à l'échelle micrométrique sans modifier la composition chimique de surface (confirmé par spectroscopie de photoélectrons X).

Wang *et al.*<sup>61</sup> ont, quant à eux, obtenu des revêtements superhydrophobes en abrasant la surface de revêtements PTFE/PVDF (30/70 en volume) élaborés par pressage à chaud avec du papier de verre. Ce procédé a généré une texturation très importante à l'échelle micrométrique, illustrée dans la Figure I-21.

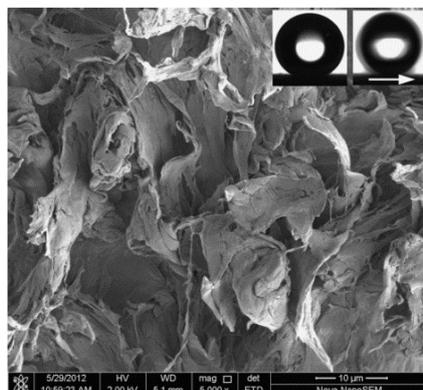


Figure I-21: Observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PTFE/PVDF (30/70 en volume) après abrasion avec du papier de verre<sup>61</sup>

### 2.1.3. Via un mécanisme de séparation de phase

Des travaux jouant sur le phénomène de séparation de phase ont été également menés afin d'apporter une structuration de surface à des revêtements polymère et conduire à leur superhydrophobie<sup>62-64</sup>. En particulier, Xie *et al.*<sup>62</sup> ont réalisé des revêtements à partir de copolymères à blocs polypropylène et polyméthacrylate de méthyle (PP-b-PMMA). En effet, un polymère à blocs peut former des micelles dans certains solvants. Dans ces travaux, le copolymère PP-b-PMMA a été dissous dans le N-N'-diméthylformamide (DMF) à une concentration de 50 mg.mL<sup>-1</sup> pour former une solution micellaire. Des micelles formées d'un cœur PP (insoluble dans le DMF) entouré de chaînes PMMA ont ainsi été obtenues. Cette solution a ensuite été déposée par coulée sur un substrat en verre à température ambiante. Lors de l'évaporation du solvant, une agrégation des micelles intervient. La morphologie de surface des revêtements finaux est donnée Figure I-22.

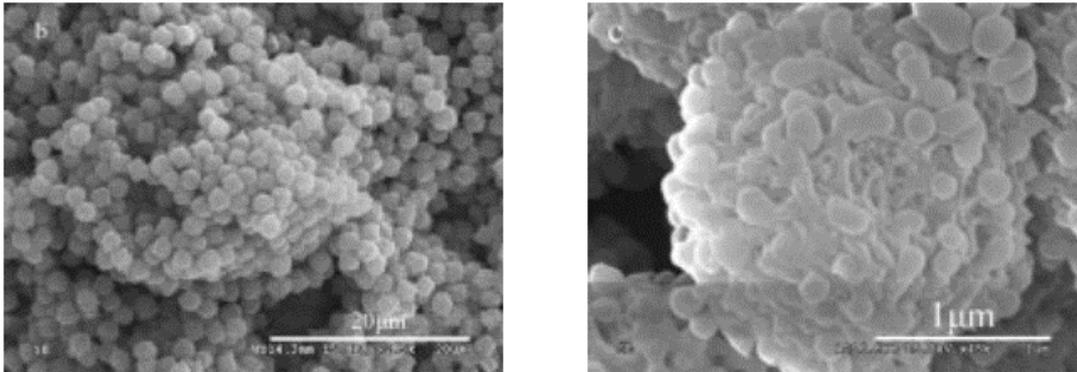


Figure I-22: Observation par microscopie électronique à différents grossissements de la surface d'un revêtement de copolymère PP/PMMA élaboré à partir d'une solution de DMF (50 mg.mL<sup>-1</sup>)

Une double échelle de rugosité est donc formée par les agrégats d'une taille de 1-2 µm et les micelles d'une taille de 50-200 nm. Cette rugosité associée à l'énergie de surface des blocs PMMA conduit à des angles de contact avec l'eau de 160° et des angles de glissement inférieurs à 10° (volume de goutte de 5 µL).

### 2.1.4. Via un contrôle de la cristallisation

La structuration d'un revêtement polymère peut être également apportée en contrôlant leur cristallisation<sup>65,66</sup>. Lu *et al.*<sup>66</sup> ont obtenu des revêtements superhydrophobes à partir de PEbd (PolyÉthylène basse densité). Après avoir dissous le polymère dans du xylène à 90°C (10 mg.mL<sup>-1</sup>), quelques gouttes de cette solution ont été déposées sur des wafers de silicium. Les échantillons ont été ensuite placés dans une étuve sous vide à différentes températures (90, 70, 50 et 30°C) pour modifier la cinétique d'évaporation du solvant. Ils ont montré que la diminution de la cinétique d'évaporation (*i.e.* la diminution de la température d'étuvage) modifie considérablement la morphologie de surface (Figure I-23) : avec la diminution de la cinétique d'évaporation, le temps de cristallisation, le taux de nucléation et la formation de pores (de taille micrométrique) sont augmentés. La diminution de la cinétique d'évaporation a conduit à l'augmentation des angles de contact avec l'eau de 118° à une température de 90°C à 151° à une température de 30°C, grâce à l'augmentation de la taille des pores.

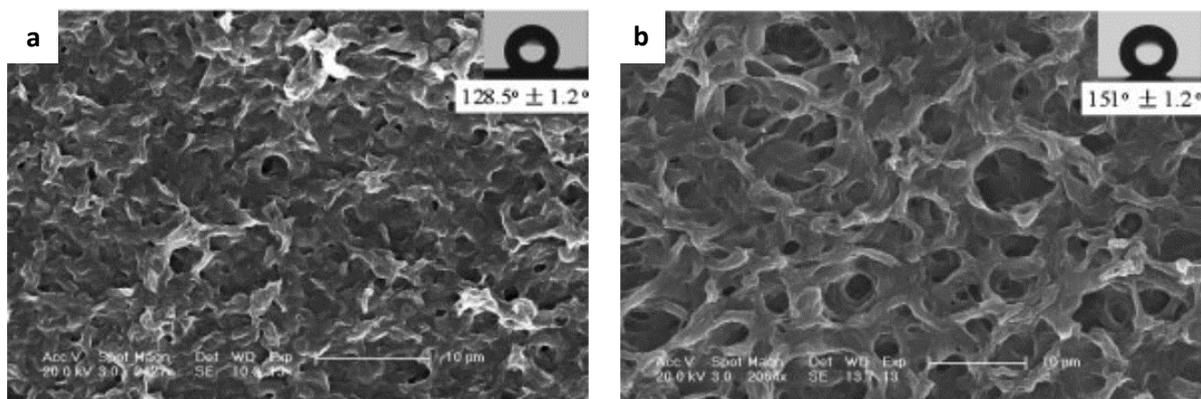


Figure I-23: Observations par microscopie électronique de la surface de revêtements PEbd élaborés à partir d'une solution de xylène ( $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) ayant subi une température d'évaporation de  $70^\circ\text{C}$  (a) et de  $30^\circ\text{C}$  (b) sous vide

Toutefois, des angles de glissement très élevés, supérieurs à  $90^\circ$  (cf. effet pétale) ont été mesurés sur le revêtement PEbd ayant subi une température de  $30^\circ\text{C}$ . Pour pallier ce problème, du cyclohexanone a été ajouté dans la solution de xylène, ce qui a pour effet de diminuer la solubilité du PEbd dans le mélange de solvant et conduit à une augmentation supplémentaire du temps de cristallisation et du taux de nucléation. À une température d'évaporation de  $25^\circ\text{C}$ , la modification de morphologie de surface apportée par l'ajout du cyclohexanone est illustrée Figure I-24.

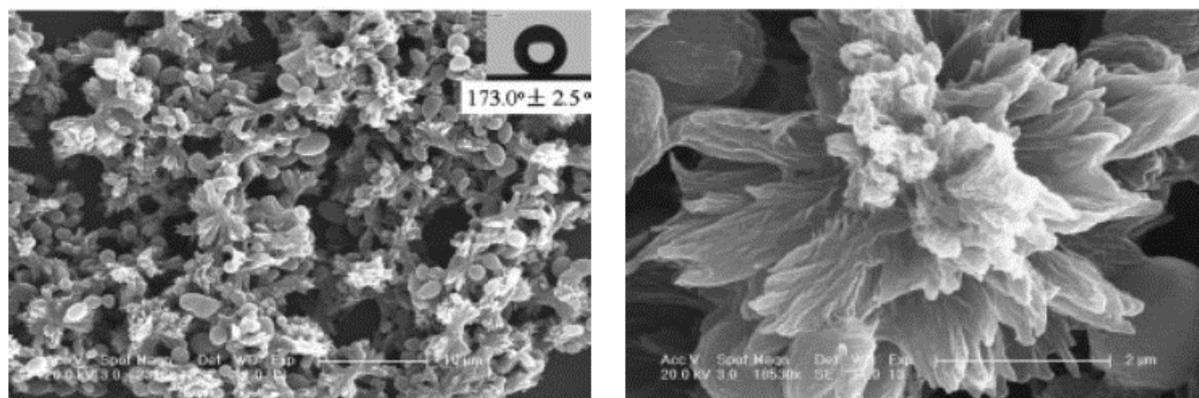


Figure I-24: Observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PEbd élaboré après ajout de cyclohexanone dans une solution de xylène et subi une température d'évaporation de  $25^\circ\text{C}$  sous vide

Les pores de taille micrométrique associés à la structure nanométrique des cristaux de PEbd conduisent à la superhydrophobie : un angle de contact avec l'eau supérieur à  $150^\circ$  et un angle de glissement inférieur à  $2^\circ$  ont été mesurés sur ce revêtement.

### 2.1.5. Via le procédé de dépôt

Une structuration du revêtement peut être apportée par le procédé de dépôt du revêtement polymère. En particulier, des revêtements polymère superhydrophobes ont été élaborés par électro-spinning<sup>67,68</sup>. Par exemple, Jiang *et al.*<sup>67</sup> ont déposé des solutions de polystyrène (PS) diluées à 7% en masse dans du DMF par électro-spinning sur une feuille d'aluminium. La morphologie de surface obtenue est présentée Figure I-25.

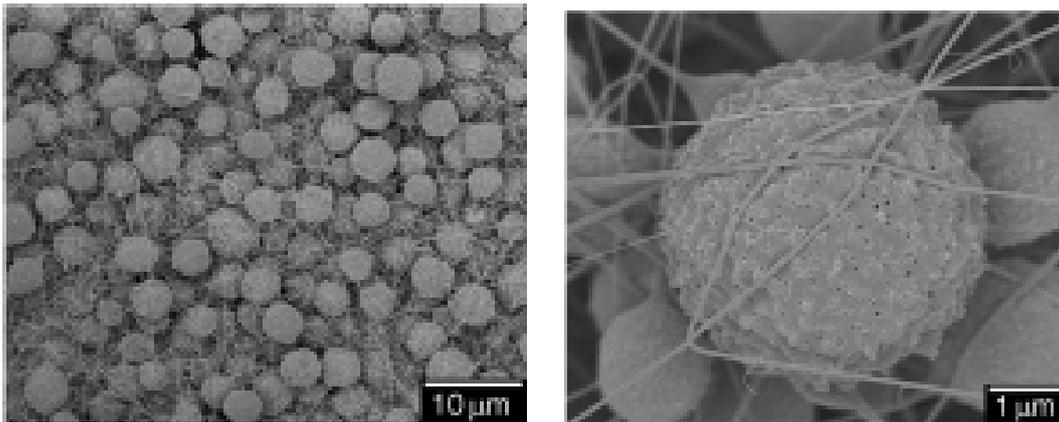


Figure I-25: Observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PS élaboré par électro-spinning

Grâce aux conditions expérimentales employées, des sphères d'une taille de 3-7  $\mu\text{m}$  reliées avec des nanofibres de diamètre de 60-140 nm sont générées simultanément par électro-spinning. De plus, les sphères présentent une nanostructuration à leur surface. Cette morphologie de surface associée à la faible énergie de surface du PS ont conduit à un angle de contact avec l'eau de 160°. Les auteurs ont établi que les sphères jouaient un rôle majeur sur les propriétés de mouillabilité tandis que les fibres renforçaient mécaniquement le film.

#### 2.1.6. Via l'introduction de particules

Enfin, la structuration d'un revêtement polymère peut être apportée via l'introduction de particules organiques ou inorganiques<sup>4,38,69,70</sup>. L'introduction de particules conduit généralement à une modification de la composition chimique de la surface des revêtements. Différentes configurations sont donc possibles, selon la nature hydrophobe ou hydrophile des particules et du polymère. L'introduction de particules de nature hydrophobe est toutefois la plus utilisée, ce qui permet dans le cas de revêtements polymère d'énergie de surface élevée d'éviter une étape supplémentaire de modification chimique de surface. Par ailleurs, ces particules peuvent être introduites dans un monomère (avant réticulation) ou dans un polymère.

Par exemple, Tiwari *et al.*<sup>71</sup> ont introduit des particules de PTFE (hydrophobe) sphériques, d'un diamètre d'environ 300 nm ou des particules d'oxyde de Zinc ZnO (hydrophile) de dimension d'environ 75 nm dans une matrice polymère composée de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et de polycyanoacrylate d'éthyle (PECA) dans des proportions PVDF/PECA de 63/37 en masse. Pour réaliser les formulations, le PVDF et le PECA ont été solubilisés préalablement dans un mélange de DMF et d'acétone puis les particules de PTFE ou de ZnO ont été ajoutées aux solutions. Ces formulations ont été ensuite agitées mécaniquement. La composition des formulations est donnée dans le Tableau I-2.

ingrédient	concentration (wt %)
20 wt % PVDF dissolved in DMF	8.3
8 wt % PECA dissolved in a DMF/ acetone mixture	13.9
filler particles	2–20
acetone	75.8–57.8q(balance)

Tableau I-2: Composition des formulations des revêtements PVDF/PECA incluant des particules de PTFE ou de ZnO<sup>71</sup>

Les formulations finales ont été pulvérisées sur des substrats en aluminium puis une étape de séchage de 45 min à 125°C a été réalisée. La morphologie de surface des revêtements incluant 35% en masse de particules (PTFE ou ZnO) est reportée Figure I-26.

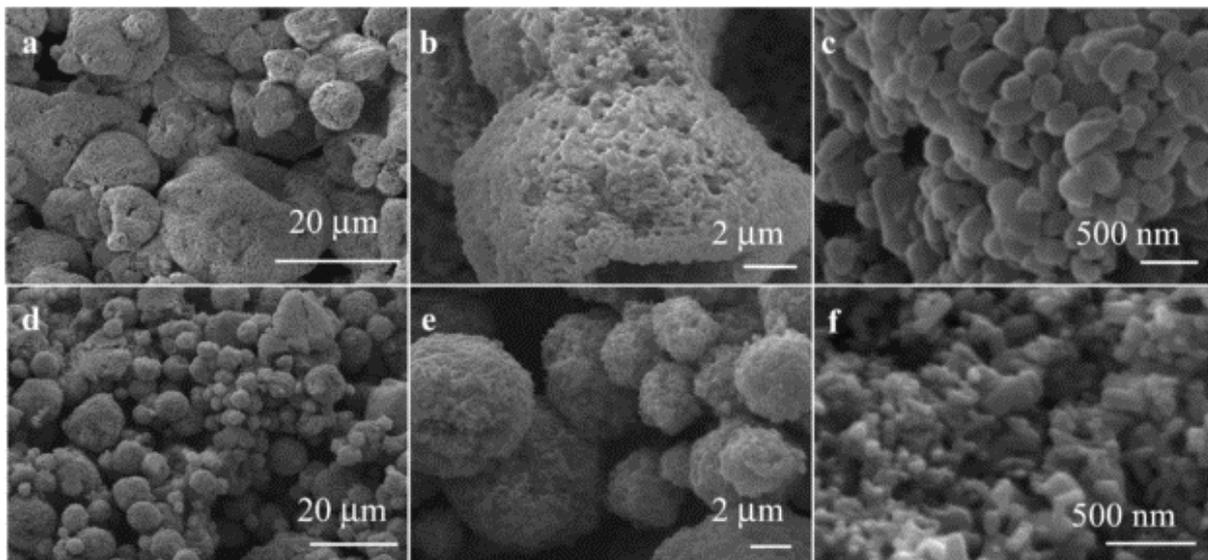


Figure I-26: Observations par microscopie électronique à différents grossissements de la surface de revêtements PVDF/PECA incluant 35% en masse de particules: (a-c) de PTFE, (d-f) de ZnO

Sur les images à faibles grossissements, une agrégation des particules est observée dans chacun des cas, due à des interactions interparticulaires préférentielles. Pour les revêtements incluant des particules de PTFE, des agrégats d'une taille d'environ 5-20  $\mu\text{m}$  sont observés. Les particules de ZnO de taille plus faible forment, quant à elles, des agrégats d'environ 2-10  $\mu\text{m}$ . Sur les images à forts grossissements, une nanostructuration de la taille des particules est également observée. Une double échelle de rugosité est donc obtenue grâce à l'introduction des particules dans la matrice polymère. Cependant, seuls les revêtements incluant des particules de PTFE sont superhydrophobes, avec un angle de contact avec l'eau de  $164^\circ$  et un angle de glissement de  $2^\circ$ . En effet, la surface hydrophile des particules de ZnO augmente de façon trop importante l'énergie de surface des matériaux.

D'autres exemples similaires de revêtements superhydrophobes sont reportés dans la littérature : via l'introduction de particules de PVDF dans une matrice polycarbonate<sup>72</sup>, via l'introduction de particules de ZnO hydrophobes dans une matrice PDMS<sup>73</sup> ou via l'introduction de nanotubes de carbone dans une matrice époxy<sup>74</sup>. Toutefois, l'introduction de particules de silice dans un revêtement polymère reste la technique la plus employée. Cette stratégie particulière va être détaillée dans la partie suivante.

## 2.2. Cas particulier de l'introduction de composés à base de silicium

L'introduction de différents types de composés à base de silicium dans des revêtements polymère va être présentée dans cette partie et ceci dans le but final d'obtenir leur superhydrophobie, stratégie privilégiée dans notre travail. En premier lieu, le potentiel des molécules de polysilsesquioxane polyédrique (POSS) pour modifier les propriétés de surface des revêtements polymère sera décrit. Ensuite, nous montrerons comment l'introduction de silice colloïdale et de silice pyrogénée dans des revêtements polymère permet d'obtenir la superhydrophobie. Les exemples présentés ne seront pas forcément en lien direct avec la nature de la matrice polymère sélectionnée dans notre travail, à savoir le polyuréthane-acrylate, mais plutôt avec la méthodologie employée.

### 2.2.1. Molécules de POSS

Les molécules de POSS sont des molécules hybrides organiques/inorganiques constituées d'un cœur inorganique tridimensionnel, comparable à un polyèdre. Les atomes de silicium occupent les sommets du polyèdre et les atomes d'oxygène sont au milieu des arêtes. Ces molécules ont pour unité de répétition  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$  dont l'architecture est de type cage où  $n$  varie entre 6 et 18<sup>75</sup>.

Les POSS dont la structure inorganique est composée de 8 atomes de silicium ( $T_8$ ) sont les plus répandus (Figure I-27).

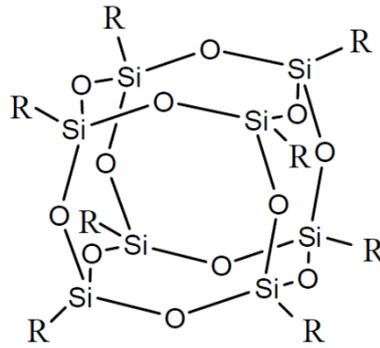


Figure I-27: Structure d'un POSS de type cage, composé de 8 atomes de silicium<sup>75</sup>

À ces atomes de silicium sont liés de façon covalente des ligands organiques porteurs ou non de fonctions polymérisables. Typiquement, ces ligands sont des atomes d'hydrogène, d'halogène, des groupements alkyle ou des groupements organofonctionnels<sup>75</sup>. Généralement, leur synthèse se fait par hydrolyse/condensation d'un alkoxyasilane en milieu basique. Ces dernières années, les POSS ont suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique de par *i)* leur taille nanométrique (1 à 3 nm), *ii)* leur structure polyédrique et *iii)* leur caractère hybride organique/inorganique. Leur architecture moléculaire parfaitement définie ouvre la perspective de contrôler la morphologie, et donc les propriétés, des matériaux à l'échelle du nanomètre. Grâce aux progrès effectués dans le domaine de leur synthèse, la très grande variété des ligands organiques, tant en termes de nature chimique que de réactivité, permet d'introduire les POSS dans un large éventail de polymères couvrant les thermoplastiques et les thermodurcissables, et ce sous différentes formes : selon le nombre de fonctions polymérisables portées par les POSS, ils peuvent être introduits comme nano-objets inertes dispersés dans le matériau ou liés de façon covalente au polymère s'ils sont porteurs d'une ou plusieurs fonctions polymérisables<sup>75-77</sup>. De plus, les interactions favorables entre ces objets conduit généralement à la formation d'agrégats cristallins au sein des matrices polymère<sup>75-77</sup>.

Dans cette sous-partie, nous allons présenter le potentiel des molécules de POSS présentant des ligands apolaires pour modifier les propriétés de surface des revêtements polymère, notamment leur mouillabilité. En premier lieu, le phénomène de migration de ces molécules vers la surface des revêtements sera présenté. Dans un second temps, l'introduction de POSS présentant des ligands isobutyle dans des revêtements polymère et leur effet sur les propriétés de surface sera détaillée. Enfin, nous montrerons la possibilité d'accéder à la superhydrophobie grâce à cette stratégie mais cela dans des conditions particulières.

### 2.2.1.1. Migration des POSS en surface

Lors de l'introduction de molécules de POSS présentant des ligands apolaires dans un matériau polymère, un phénomène particulier a été mis en évidence expérimentalement: les POSS migrent en surface à l'image d'un tensioactif, que le POSS soit introduit comme objet inerte ou greffé à une chaîne macromoléculaire<sup>78-80</sup>. En particulier, Koh *et al.*<sup>78</sup> ont synthétisé des chaînes de PMMA avec une tête inorganique composée de POSS présentant sept ligands fluorés (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>) et un ligand bromure d'isobutyryle, en utilisant le POSS comme amorceur d'une polymérisation radicalaire par transfert d'atomes. Des revêtements composés d'un mélange 20/80 en masse de chaînes P(MMA-POSS) (M<sub>n</sub> = 12 000 g.mol<sup>-1</sup>) et de PMMA (M<sub>n</sub> = 180 000 g.mol<sup>-1</sup>) ont été élaborés par spin-coating (dépôt par force centrifuge) sur des wafers de silicium à partir d'une solution des deux polymères dans le dioxane (4% en masse). Après dépôt, ces revêtements ont subi une étape d'évaporation de solvant de 12h à 25°C sous vide. De plus, un traitement thermique supplémentaire de 5 jours à 180°C sous vide a été réalisé sur certains revêtements. Finalement, les différents revêtements ont été caractérisés par diffraction des neutrons et spectroscopie XPS (Figure I-28)

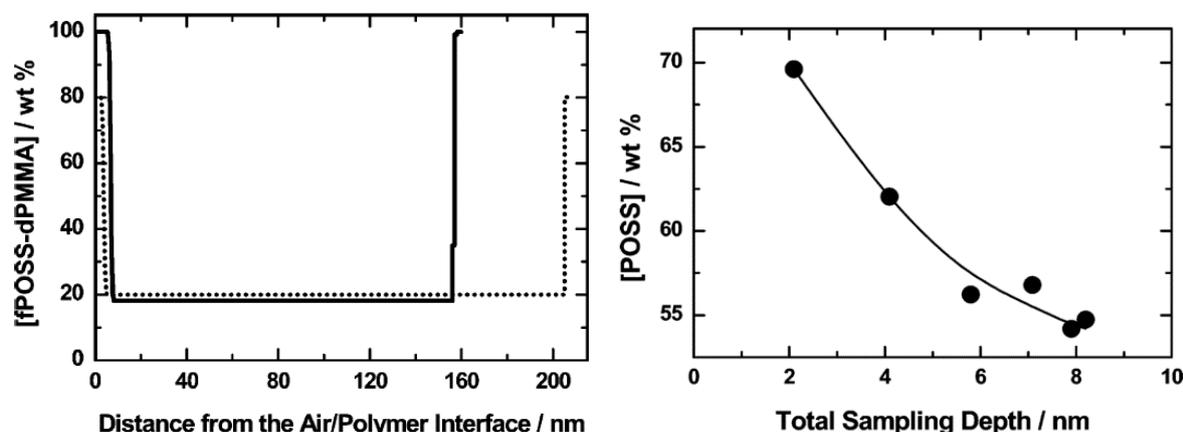


Figure I-28: Mise en évidence de la migration de POSS fluorés dans des revêtements de PMMA. À gauche, évolution de la concentration de chaînes de P(MMA/POSS) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, calculée à partir des données obtenues par diffraction de neutrons avant (ligne en pointillée) ou après traitement thermique de 5 jours à 180°C sous vide (ligne pleine). À droite, évolution de la concentration en masse de POSS en fonction de l'épaisseur du revêtement après traitement thermique, calculée à partir des données obtenues par spectroscopie XPS à différents angles de détection.

Par diffraction de neutrons, les auteurs ont montré que les chaînes P(MMA-POSS) se concentraient préférentiellement aux interfaces air/polymère et polymère/substrat, sur une épaisseur d'environ 10 nm. Ce phénomène est exacerbé par le traitement thermique supplémentaire, avec des interfaces exclusivement composées de chaînes P(MMA-POSS) (80% en masse de chaînes P(MMA-POSS) aux interfaces sans traitement thermique). De plus, le traitement thermique entraîne une diminution de l'épaisseur du revêtement, due à la suppression d'air et de solvant résiduel dans les revêtements. Une analyse XPS de la surface du revêtement ayant subi le traitement thermique a permis de connaître la distribution des POSS fluorés dans l'épaisseur de l'interface air/polymère ( $\approx 10$  nm). Les résultats ont montré que la concentration de POSS augmentait avec la diminution de l'épaisseur sondée, atteignant une concentration de 70% en masse à 2 nm (*i.e.* 30% de PMMA). L'extrême surface du revêtement est donc composée majoritairement de POSS. Enfin, cette étude a également montré que ce phénomène était observé lorsque le POSS présentait des ligands phényle au lieu des ligands fluorés. Cependant, l'enrichissement était moins important aux interfaces, composées de 50% en masse de chaînes P(MMA-POSS).

Ainsi, ces résultats illustrent parfaitement le phénomène de migration des POSS présentant des ligands apolaires en surface. De plus, ils montrent que les forces motrices de cette migration sont gouvernées par la différence d'énergie de surface entre le polymère et les POSS : plus cette différence est élevée et plus la migration des POSS vers les interfaces est importante. La migration des POSS en surface de revêtements polymère a également été mise en évidence lorsque le POSS présentant des ligands apolaires était greffé au monomère<sup>79</sup> et lorsque le POSS était introduit comme objet inerte<sup>80</sup>, et cela sans traitement thermique particulier.

### 2.2.1.2. Introduction de POSS présentant des ligands isobutyle

L'influence de l'introduction de POSS présentant des ligands isobutyle, utilisés dans notre travail, sur les propriétés de surface des revêtements polymère va être présentée ici. Elle sera décomposée en deux parties selon que le POSS présente un ligand réactif ou non.

#### ➤ POSS MONOFONCTIONNEL

Des travaux portant sur l'introduction de POSS monofonctionnels présentant des ligands isobutyle dans des polymères de type thermoplastique ou thermodurcissable sont reportés dans la littérature<sup>81-84</sup>.

En particulier, Turri *et al.*<sup>82</sup> ont synthétisé des polyuréthanes (PU) à partir de diisocyanate d'isophorone (IPDI) et de polytétraméthylène glycol (PTMG) dans le N-méthyl pyrrolidone, en introduisant différentes quantités de POSS présentant sept ligands isobutyle et un ligand alcool réactif dans le milieu réactionnel. Après polymérisation, la solution contenant une fraction solide de 30% en masse de polymère a été déposée par enduction sur des substrats en verre (épaisseur de 2-5  $\mu\text{m}$ ) et le solvant évaporé. Les compositions des différents revêtements élaborés ainsi que leurs angles de contact avec l'eau et le diiodométhane sont donnés dans le Tableau I-3.

Sample	PTMG soft phase	POSS (w/w)	$\Theta$ static vs. H <sub>2</sub> O ( $^{\circ} \pm \sigma$ )	$\Theta$ static vs. CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ( $^{\circ} \pm \sigma$ )
	% ( $\bar{M}_n$ )	%		
A	55.4 (1 000)	0	80.9 $\pm$ 2.6	44.0 $\pm$ 1.4
A3	53.1 (1 000)	3.1	99.7 $\pm$ 0.9	64.7 $\pm$ 0.5
A6	52.2 (1 000)	5.8	104.2 $\pm$ 0.7	62.2 $\pm$ 0.3
A10	49.1 (1 000)	9.4	101.3 $\pm$ 0.7	60.4 $\pm$ 0.4
A20	35.6 (1 000)	18.8	103.7 $\pm$ 0.8	62.9 $\pm$ 1.2
B	65.5 (2 000)	0	84.7 $\pm$ 1.0	46.1 $\pm$ 0.6
B10	56.1 (2 000)	9.2	101.5 $\pm$ 1.2	64.9 $\pm$ 1.4

Tableau I-3: Composition des revêtements PU incluant des POSS avec leurs angles de contact avec l'eau et le diiodométhane associés<sup>82</sup>

Dès l'introduction de 3% en masse de POSS, une augmentation d'environ 20° des angles de contact avec l'eau et avec le diiodométhane est observée, initialement égaux à 81° et 44°. Au-delà de cette concentration (jusqu'à 20% en masse), les angles de contact ne sont pas significativement modifiés.

Ainsi, pour de très faibles concentrations de POSS, les propriétés de mouillabilité des revêtements PU sont considérablement modifiées et notamment un comportement hydrophobe est observé. Cela s'explique par la présence des groupements isobutyle apolaires en surface, générée par la migration des molécules de POSS en surface. De plus, l'introduction de POSS modifie également la topographie des revêtements PU (Figure I-29).

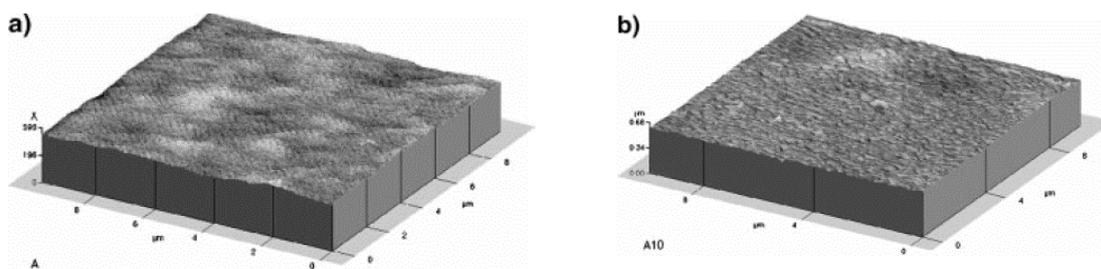


Figure I-29: Topographie AFM de la surface d'un revêtement PU (a) et d'un revêtement PU incluant 10% de POSS élaborés par enduction<sup>82</sup>

Une augmentation du paramètre de rugosité  $R_a^{\dagger}$  de 0,9 nm à 9,4 nm est observée avec l'addition de de 10% en masse de POSS. Ces molécules apportent donc une nanostructuration aux revêtements PU. Des travaux similaires menés par Nanda *et al.*<sup>83</sup> sur l'introduction de POSS monofonctionnel diol et présentant sept ligands isobutyle lors de la synthèse d'un polyuréthane (IPDI et polyester polyol) confirment ces résultats. Des revêtements PU incluant de 0 à 10% en masse de POSS ont été élaborés par coulée sur des substrats PP à partir de solutions de polymères hybrides dilués dans l'acétone (32% en masse) puis séchés à 120°C pendant 3 jours. L'introduction de 10% en masse de POSS a permis une augmentation des angles de contact avec l'eau de 64° à 89° et une nanostructuration de surface a été également observée, attribuée à l'agrégation des segments contenant des POSS.

Par ailleurs, Bizet<sup>81</sup> a introduit des POSS monofonctionnels méthacrylate présentant sept ligands isobutyle dans des réseaux méthacrylate. Les POSS ont été introduits dans un mélange 50/50 en masse de monomère de méthacrylate de cyclohexyle et de diméthacrylate de bisphénol A tétra-éthoxylé. Après agitation mécanique, les formulations ont été déposées sur des substrats en verre par enduction puis réticulées sous UV. Une augmentation des angles de contact avec l'eau avec celle des concentrations de POSS dans les réseaux méthacrylate a été observée : initialement (sans POSS) à 60°, il passe à 70° avec 1% en masse de POSS, à 80° avec 5% en masse de POSS et à 90° avec 10% en masse de POSS. L'auteur explique qu'à cause de la faible compatibilité des POSS avec le milieu réactionnel (différence d'énergie de surface), les POSS migrent à la surface après le dépôt des formulations par enduction. Cette organisation est ensuite figée par la polymérisation UV et permet de modifier significativement les propriétés de mouillabilité pour de faibles concentrations.

#### ➤ POSS NON REACTIFS

D'autres travaux ont étudié l'introduction de POSS présentant huit ligands isobutyle (iso-POSS) dans des revêtements polymère<sup>85-87</sup>. En particulier, Misra *et al.*<sup>85</sup> ont développé des revêtements hybrides polystyrène (PS) incluant 0, 5 et 10% en masse d'iso-POSS. Les formulations ont été diluées à 10% en masse dans du toluène et agitées mécaniquement pendant 12h. Après dépôt par enduction, une première étape de séchage de 2 jours à température ambiante a été réalisée suivie d'une étape finale sous vide à 100°C pendant 12h. Une diminution de l'énergie de surface des revêtements, calculée par le modèle d'Owens-Wendt, est observée avec l'introduction des iso-POSS : de 34 mJ/m<sup>2</sup> pour le PS à 24 mJ/m<sup>2</sup> pour les revêtements PS incluant 5 et 10% de POSS, expliquée par la présence des groupements isobutyle en surface induit par la migration des POSS. De plus, l'introduction des POSS apporte une nanostructuration de surface, indiquée par une augmentation du paramètre  $R_a$  de 0,17 nm à 4,6 nm (Figure I-30). Elle est attribuée à la formation d'assemblages cristallins en surface.

<sup>†</sup>  $R_a$  est la rugosité moyenne arithmétique sur une longueur ou une surface d'évaluation

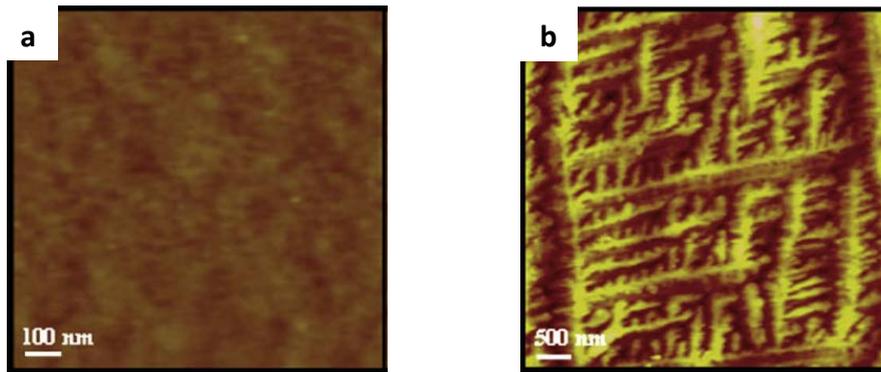


Figure I-30: Topographie, obtenue par AFM, de la surface d'un revêtement PS (a) et d'un revêtement PS incluant 10% en masse de POSS présentant 8 ligands isobutyle<sup>85</sup>

Tang *et al.*<sup>86</sup> ont, quant à eux, développé des revêtements polypropylène incluant 0 et 5% en masse d'iso-POSS mis en forme par pressage à chaud à 190°C. Les POSS et le PP avaient été mélangés préalablement à 190°C. L'introduction d'iso-POSS a permis d'augmenter les angles de contact avec l'eau de 83° à 90° et d'apporter une nanostructuration, avec la présence d'agrégats de POSS d'une taille de 0,5 à 2 µm en surface. De plus, Monticelli *et al.*<sup>87</sup> ont reporté une augmentation des angles de contact de 70° à 92° en introduisant 5% en masse d'iso-POSS dans un revêtement PS, élaboré par coulée à partir d'une solution polymère-POSS dilué à 25% en masse dans l'acétone.

Par ailleurs, une différence importante sur l'organisation des POSS présentant des groupes isobutyle au sein d'une matrice polymère, que ce soit en surface ou en volume, a été mise en évidence expérimentalement en fonction de la fonctionnalité des molécules<sup>85,87</sup>. Alors que les POSS monofonctionnels forment généralement des structures cristallines de petite taille (≈ 10 nm) dans un revêtement polymère, les POSS non fonctionnels ont tendance à former des agrégats cristallins de taille très importante, pouvant dépasser le micromètre. Un exemple de cette différence d'organisation est donné Figure I-31.

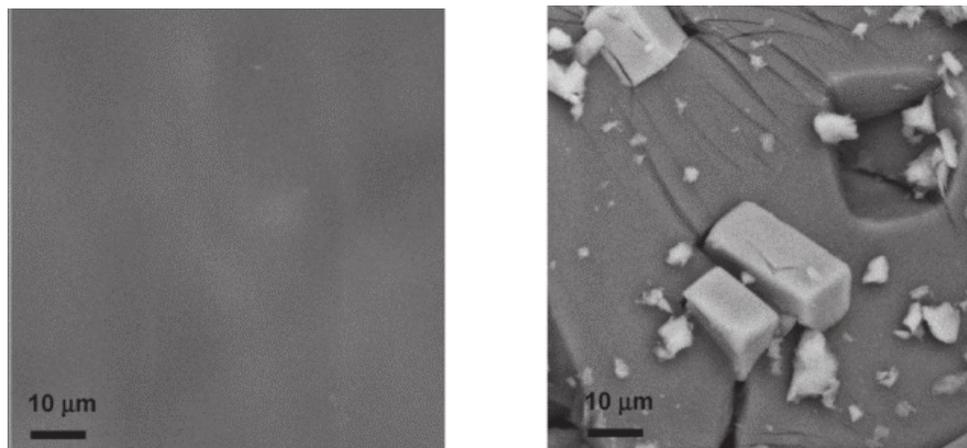


Figure I-31: Comparaison par microscopie électronique de la surface de revêtements PS modifiés avec de l'anhydride maléique incluant 20% en masse de POSS: à gauche, avec un POSS monofonctionnel (1 ligand amine et 7 ligands isobutyle) et à droite, avec un POSS présentant 8 ligands isobutyle<sup>87</sup>

Ces résultats montrent que la présence d'un ligand fonctionnel approprié à la surface des POSS assure une meilleure compatibilité avec la matrice polymère et permet d'atteindre une dispersion à l'échelle moléculaire. Toutefois, l'influence de l'organisation de POSS en surface ne semble pas jouer de rôle sur les propriétés de mouillabilité avec l'eau.

### 2.2.1.3. Exemple de revêtements superhydrophobes incluant des POSS

Peu de revêtements superhydrophobes incluant des POSS sont reportés dans la littérature. Les seuls travaux disponibles concernent l'introduction de POSS fluorés. Tuteja et al.<sup>88,89</sup> ont développé des revêtements PMMA superhydrophobes en introduisant des POSS présentant 8 ligands perfluorés ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$ ). Ces revêtements ont été élaborés par électro-spinning à partir de solutions composées d'un mélange de PMMA/POSS et d'un solvant fluoré (Asahiklin AK-225). L'influence de la concentration de POSS sur les propriétés de surface des revêtements PMMA est donnée Figure I-32.

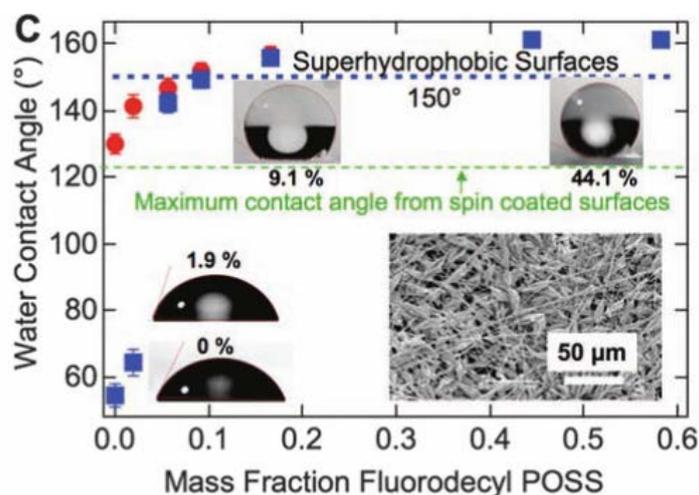


Figure I-32: Influence de la concentration de POSS sur les angles à l'avancée (points rouges) et au retrait (points bleus) des revêtements PMMA élaborés par électro-spinning. L'image MEB insérée correspond à la surface du revêtement PMMA incluant 9% en masse de POSS fluoré et élaboré par électro-spinning<sup>88</sup>

Les revêtements PMMA sont superhydrophobes à partir d'une concentration de 9% en masse de POSS fluorés, concentration relativement faible. La morphologie des revêtements obtenus par électro-spinning, composée de fibres et de billes sphériques de taille micrométrique, génère une rugosité et une porosité considérables (image MEB, Figure I-35). Cette morphologie particulière, due au procédé, associée à la présence des ligands fluorés des POSS en surface (confirmée par XPS) permet de former des poches d'air sous le liquide (état de Cassie-Baxter) et ainsi d'obtenir la superhydrophobie. Par ailleurs, pour montrer l'influence du procédé d'élaboration sur les propriétés de surfaces, les auteurs ont également préparé des revêtements PMMA incluant des POSS fluorés par spin-coating à partir des formulations précédentes. L'influence de la concentration de POSS sur les propriétés de surface des revêtements PMMA élaborés par spin-coating est donnée Figure I-33.

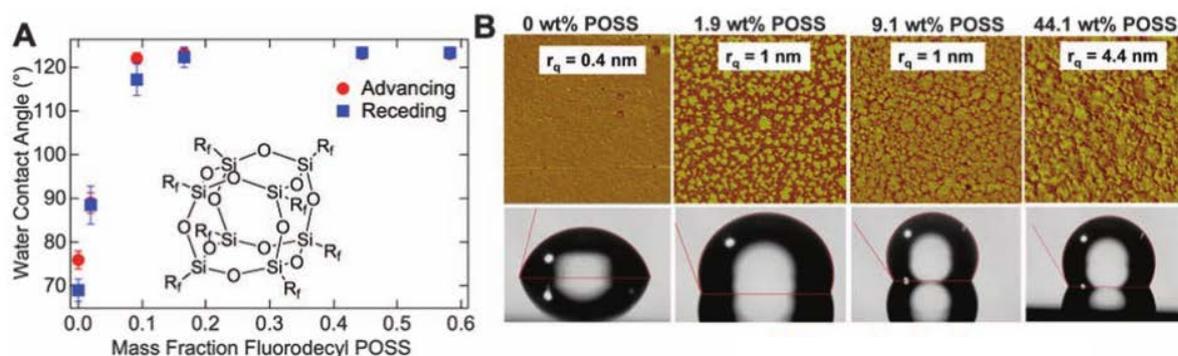


Figure I-33: Influence de la concentration de POSS sur les angles à l'avancée, au retrait et de la topographie (AFM) des revêtements PMMA élaborés par spin-coating<sup>88</sup>

Par ce procédé, des angles de contact avec l'eau maximaux de seulement  $120^\circ$  sont atteints, même à des concentrations de POSS très élevées (60% en masse). En effet, la rugosité des revêtements élaborés par spin-coating est trop faible pour atteindre la superhydrophobie. Ces résultats mettent en évidence le rôle clé du procédé d'élaboration pour générer de la texturation en surface à une échelle plus élevée (nécessaire à la superhydrophobie) que celle apportée par les POSS seuls (nanostructuration).

Cependant, l'électro-spinning est un procédé complexe pour lequel la morphologie finale des films dépend de nombreux paramètres : intensité du champ électrique, distance de projection, humidité, etc. En s'inspirant des travaux précédents, Srinivasan *et al.*<sup>90</sup> ont développé des revêtements PMMA ( $M_w = 593\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) incluant 50% en masse de POSS présentant 8 ligands fluorés ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$ ) par pulvérisation, procédé d'élaboration plus versatile. Pour les réaliser, des solutions d'un mélange PMMA/POSS dans un solvant fluorocarboné (Asahiklin AK-225) à différentes concentrations (15, 25 et 50 mg/mL) ont été pulvérisées sur des wafers de silicium. En fonction de la concentration de la solution, les morphologies de surface des revêtements sont différentes (Figure I-34).

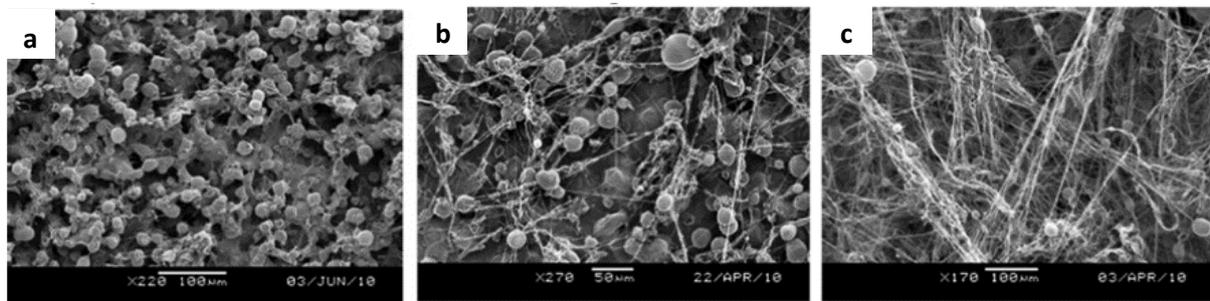


Figure I-34: Observations par microscopie électronique de la surface de revêtements PMMA ( $M_w = 593\,000\text{ g/mol}$ ) incluant 50% en masse de POSS fluorés, élaborés par pulvérisation à partir d'une solution de solvant fluorocarboné de différentes concentrations de solutés : (a) 15 mg/mL, (b) 25 mg/mL et (c) 50 mg/mL<sup>90</sup>

À une concentration de 15 mg/mL (a), la surface du revêtement est composée de billes sphériques d'une taille de  $20\ \mu\text{m}$ . À une concentration de 25 mg/mL (b), des fibres avec un diamètre inférieur à  $1\ \mu\text{m}$  et des billes sphériques d'un diamètre de  $20\text{-}50\ \mu\text{m}$  sont observées en surface. Enfin, à une concentration de 50 mg/mL, le revêtement est composé d'un réseau dense de fibres ( $\varnothing < 1\ \mu\text{m}$ ) avec la présence de quelques sphères d'un diamètre de  $20\ \mu\text{m}$ , à l'image des revêtements obtenus par électro-spinning présentés précédemment. Bien que différentes, ces morphologies associées à la présence des ligands fluorés des POSS en surface (confirmée par EDX) conduisent toutes à la superhydrophobie ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{\text{H}_2\text{O}} < 10^\circ$ ).

Ces deux exemples montrent la difficulté d'obtenir des revêtements polymère superhydrophobes à partir de l'introduction de POSS. Bien que ceux-ci permettent d'apporter une faible énergie de surface à de faibles concentrations, l'introduction de POSS dans un revêtement polymère ne conduit généralement qu'à une nanostructuration de surface (par des procédés d'élaboration classiques), non suffisante pour la superhydrophobie. C'est pourquoi l'utilisation de procédés d'élaboration spécifiques associée parfois à des concentrations de POSS très importantes est nécessaire pour apporter une rugosité supplémentaire à l'échelle micrométrique. D'autres travaux montrent l'utilisation de textile<sup>91</sup> ou de tissu métallique<sup>92</sup> comme substrat pour apporter une rugosité à l'échelle micrométrique (grâce à la présence des fibres) à des revêtements polymère incluant des POSS afin de conduire à la superhydrophobie. De plus, on pourrait imaginer utiliser une des stratégies évoquées dans la partie 2.1, mais cela ne reste applicable que pour certains matériaux et pour certaines applications.

#### 2.2.1.4. Conclusion

L'introduction de POSS présentant des ligands apolaires permet de modifier les propriétés de surface des revêtements polymère. Notamment, ces POSS apportent un comportement hydrophobe, et cela à de faibles concentrations (5-10% en masse) grâce à leur migration en surface, générée par la différence d'énergie de surface entre le polymère et les POSS. Typiquement, un angle de contact avec l'eau de 90-95° est atteint avec des POSS présentant des ligands isobutyle. De plus, par les procédés d'élaboration classiques, les POSS apportent une nanostructuration ( $R_a \approx 5-10$  nm), via leur agrégation en surface. Par ailleurs, nous avons montré la difficulté d'obtenir des revêtements polymères superhydrophobes à partir de l'introduction de POSS sans intervenir via le procédé de mise en œuvre des revêtements (texturation à l'échelle micrométrique).

#### 2.2.2. Particules de silice colloïdale

La silice colloïdale est généralement synthétisée à partir du procédé Stöber<sup>93</sup>, lors d'une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation d'alkoxydes de silicium en conditions basiques. Le plus courant des précurseurs utilisés est le tétraéthoxysilane (TEOS). En fonction des conditions de synthèse (température, temps, pH,...), différentes tailles de particules de silice sont obtenues, variant entre 10 et 1000 nm. De plus, la population de silice synthétisée est sphérique et monodisperse avec une variation de diamètre de moins de 5%. Par ailleurs, la présence de groupes silanol en surface des particules de silice colloïdale permet de réaliser de nombreuses modifications chimiques. Ces modifications peuvent être apportées pour différentes raisons : améliorer la compatibilité des particules dans le polymère (dispersion), améliorer la durabilité des revêtements en liant de façon covalente les particules à la matrice polymère ou modifier l'énergie de surface du revêtement. Actuellement, un large choix de silice colloïdale (diamètre, chimie de surface, milieu de suspension,...) est disponible commercialement, ce qui permet d'éviter les différentes étapes de synthèse de ces composés.

Différentes voies sont décrites dans la littérature pour développer des revêtements polymère (thermoplastiques ou thermodurcissables) superhydrophobes à partir de l'introduction de silice colloïdale. En effet, la rugosité peut être apportée par une ou deux populations de silice de diamètre différent, la faible énergie de surface peut être établie par le polymère, par la silice (à condition qu'elle soit modifiée) ou par une étape finale de modification de surface, et cela par un procédé de dépôt en une ou plusieurs étapes (revêtement mono- ou multi-couche). Quelques exemples, issus de la littérature, de revêtements polymère superhydrophobes incluant des particules de silice colloïdale et leurs stratégie de développement associées sont donnés dans le Tableau I-4<sup>94-103</sup>. Dans la suite de cette partie, au vu de la diversité des stratégies, les exemples les plus différents vont être détaillés en distinguant les revêtements incluant une ou deux populations de silice colloïdale.

Auteurs	matrice polymère	substrat	procédé	Rugosité		Caractère hydrophobe			Type de dépôt	
				1 taille	2 tailles	Polymère	Silice	Modif. finale	Mono-couche	Multi-couches
Hsieh et al. <sup>94,95</sup>	polyperfluoroalkyle de méthacrylate	polypropylène ou wafer de silicium	spin-coating	X (20 nm ou 300 nm)		X				X
Jiang et al. <sup>96</sup>	polyuréthane	verre	spin-coating	X (14 nm)			X			X
Chen et al. <sup>97</sup>	polystyrène ou polychlorure de vinyle	verre	spin-coating	X (20 nm)		X	X			X
Zheng et al. <sup>98</sup>	polytétrafluoroéthylène	verre	immersion	X (7-9 nm)		X	X			X
Su et al. <sup>99</sup>	époxy-amine	verre	spin-coating	X (10-15 nm)				X		X
Li et al. <sup>100</sup>	perfluorobutyl polysiloxane époxy	verre	immersion		X (100/500 nm)	X				X
Bravo et al. <sup>101</sup>	polyhydrochlorure d'allylamine	verre ou wafer de silicium	immersion		X (20/50 nm)			X		X
Ming et al. <sup>102</sup>	époxy-amine	aluminium	enduction		X (70/700 nm)			X		X
Yang et al. <sup>103</sup>	acrylate	wafer de silicium	spin-coating		X (30/300 nm)			X		X

 Tableau 1-4: Exemples de matériaux polymère superhydrophobes incluant de la silice colloïdale et leurs stratégies de développement associées <sup>94-103</sup>

### 2.2.2.1. Revêtements incluant une population de silice

Hsieh *et al.*<sup>94</sup> ont développé des revêtements superhydrophobes monocouches à partir d'une matrice polyméthacrylate de perfluoroalkyle (PPFM), intrinsèquement hydrophobe, et de silice colloïdale de diamètre 20 nm non modifiée en surface. Les formulations sont composées d'une solution de PPFM dans l'eau distillée et dans lesquelles différents volumes d'une solution de silice colloïdale ont été introduits (rapports volumiques de 2:1, 1:1, 1:2), sans préciser les concentrations des solutions respectives. Ces formulations ont été mélangées puis déposées par spin-coating sur des wafers de silicium. Ensuite, une étape d'évaporation du solvant à 85°C sous vide pendant 2h a été réalisée. La morphologie de surface des revêtements finaux est donnée Figure I-35.

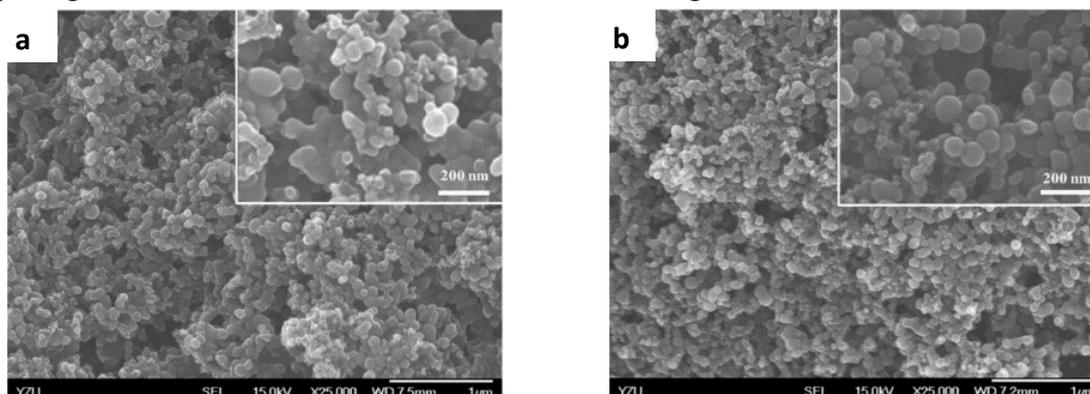


Figure I-35: Observations par microscopie électronique de la surface de revêtements polyméthacrylate de perfluoroalkyle méthacrylate élaborés par spin-coating à partir de formulations présentant différents rapports volumiques de solution de polymère et de solution de silice colloïdale: (a) 2:1 et (b) 1:2<sup>94</sup>

Les revêtements présentent une rugosité à l'échelle micrométrique, générée par l'empilement aléatoire des particules lors du dépôt, et une rugosité à l'échelle nanométrique, induite par les nanoparticules de silice. Une double-échelle de rugosité, à l'instar de la feuille de lotus, est donc établie à la surface de ces revêtements grâce à l'introduction de silice colloïdale. L'influence du rapport volumique entre la matrice PPFM et la silice colloïdale sur les propriétés de surface des revêtements finaux est résumée Tableau I-5.

Rapport volumique PPFM/ silice colloïdale	Rapport atomique F/Si	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\Delta\theta_{H_2O}$ (°)	$R_q$ (nm)
2:1	4,24	155,3	3	99,8
1:1	2,13	168,4	2	114,8
1:2	0,81	165,7	2	123,2

Tableau I-5: Rapport atomique entre le fluor et le silicium (XPS), angle de contact et hystérésis de mouillage avec l'eau et paramètre de rugosité  $R_q$  (AFM) en fonction du rapport volumique entre la solution PFM et la solution de silice colloïdale<sup>94</sup>

L'augmentation de la concentration de silice colloïdale dans la matrice PPFM diminue la concentration de fluor en surface (rapport F/Si) et augmente la rugosité ( $R_q^\ddagger$ ). Toutefois, les revêtements présentent tous un comportement superhydrophobe avec des angles de contact avec l'eau supérieurs à 150° et des hystérésis de mouillage inférieures à 10°. Différents couples composition de surface/rugosité permettent donc d'atteindre cette propriété. Des revêtements élaborés dans des conditions identiques mais incluant de la silice colloïdale d'un diamètre de 300 nm au lieu de 20 nm ont également conduit à la superhydrophobie<sup>95</sup>.

<sup>‡</sup>  $R_q$  est la rugosité moyenne quadratique sur une longueur ou une surface d'évaluation

Jiang *et al.*<sup>96</sup> ont, quant à eux, élaboré des revêtements superhydrophobes multicouches à partir d'une matrice polyuréthane (PU), hydrophile, et de silice colloïdale modifiée par des groupements triméthylsilyle (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), appelée TMS-SiO<sub>2</sub> par la suite. En premier lieu, une solution de PU dans le DMF (10% en masse) a été déposée par spin-coating sur un substrat en verre puis le dépôt a été séché pendant 10 min à température ambiante. Ensuite, une solution de TMS-SiO<sub>2</sub> dans le toluène (1-5% en masse) a été déposée par spin-coating sur le revêtement PU. Ces différentes étapes ont été répétées deux fois pour obtenir les revêtements finaux. Ce procédé est illustré Figure I-36.

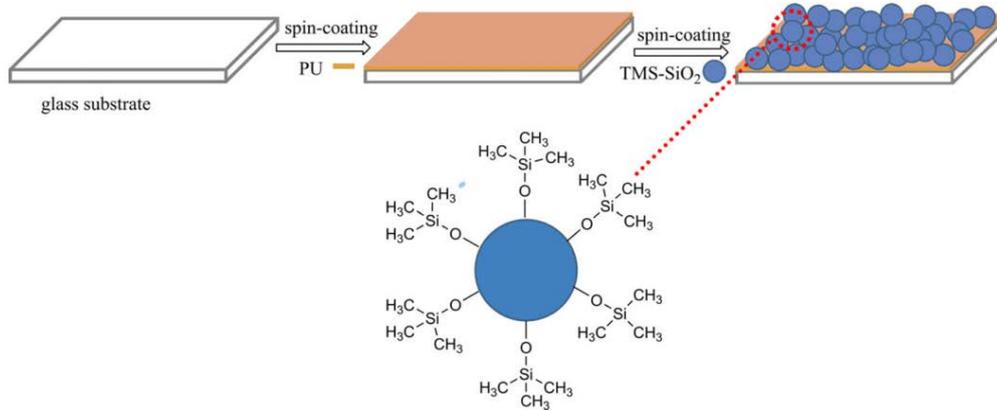


Figure I-36: Illustration de la stratégie suivie par Jiang *et al.* pour développer des revêtements polymère superhydrophobes multicouches incluant une taille de silice colloïdale<sup>96</sup>

Le PU est utilisé ici comme une couche adhésive entre les particules et le substrat. En effet, les particules déposées s'intègrent au revêtement grâce à la présence du toluène. Les propriétés de surface de ces revêtements sont reportées Figure I-37.

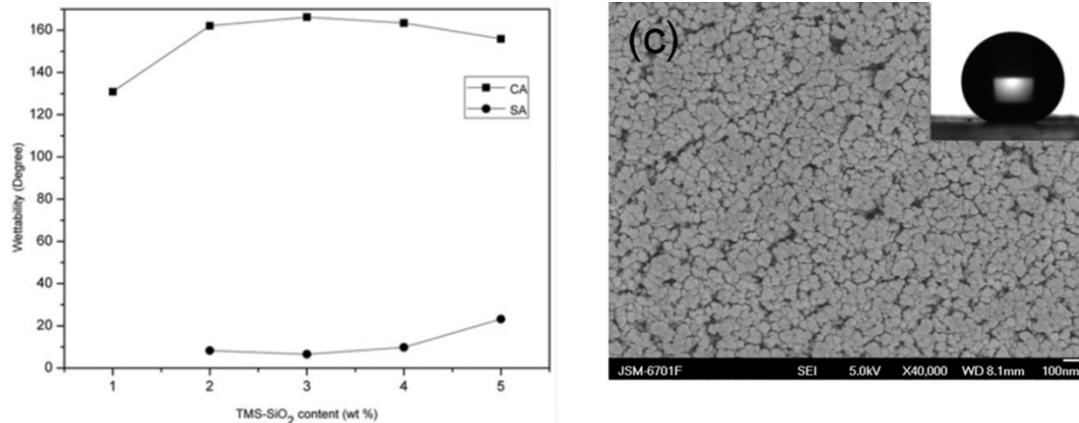


Figure I-37: (a) Évolution de l'angle de contact (CA) et de l'angle de glissement (SA) avec l'eau en fonction de la concentration de silice dans la solution de toluène et (b) observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PU avec une concentration de 3% en masse de silice dans la solution de toluène<sup>96</sup>

La superhydrophobie est obtenue à partir d'une concentration de silice de 2% en masse dans la solution de toluène. La morphologie de surface des revêtements montre une rugosité submicronique (100-200 nm) générée par l'agrégation des particules et une rugosité nanométrique apportée par les particules de silice. Puisque la morphologie de surface (*i.e.* rugosité) des revêtements est quasi-similaire pour toutes les concentrations de silice, l'augmentation de la concentration de silice dans la solution de toluène et donc dans les revêtements PU permet de diminuer leur énergie de surface, via sa modification de surface, et d'apporter la superhydrophobie.

### 2.2.2.2. Revêtements incluant deux populations de silice

Li *et al.*<sup>100</sup> ont développé des revêtements polymère superhydrophobes monocouches à partir d'une matrice polymère fluorée et de deux populations de silice colloïdale de taille respective de 100 et 500 nm. Pour cela, une émulsion constituée de polysiloxane de perfluorobutyle fonctionnalisé par des groupements époxyde (PFBPSE) dans l'eau (50% en masse), stabilisée par un émulsifiant fonctionnalisé amine, a été préparée en premier lieu. Une combinaison de silice colloïdale de 100 et 500 nm, selon un rapport massique de 2:1, a été ensuite dispersée à différentes concentrations dans une solution eau/éthanol en présence de 3-aminopropyltriéthoxysilane à 60°C pendant 5h. Après l'étape de fonctionnalisation amine des particules de silice, l'émulsion de PFBPSE a été ajoutée à la solution puis l'ensemble a été mis sous agitation. Enfin, les formulations ont été déposées par immersion (dip-coating) sur des substrats en verre puis une étape de réticulation des revêtements, via les réactions d'addition époxy-amine, a été réalisée pendant 24h à température ambiante. Cette étape de réticulation a permis également de former des liaisons covalentes entre la silice modifiée amine et le réseau polymère. Une illustration du procédé d'élaboration des revêtements est reportée Figure I-38.

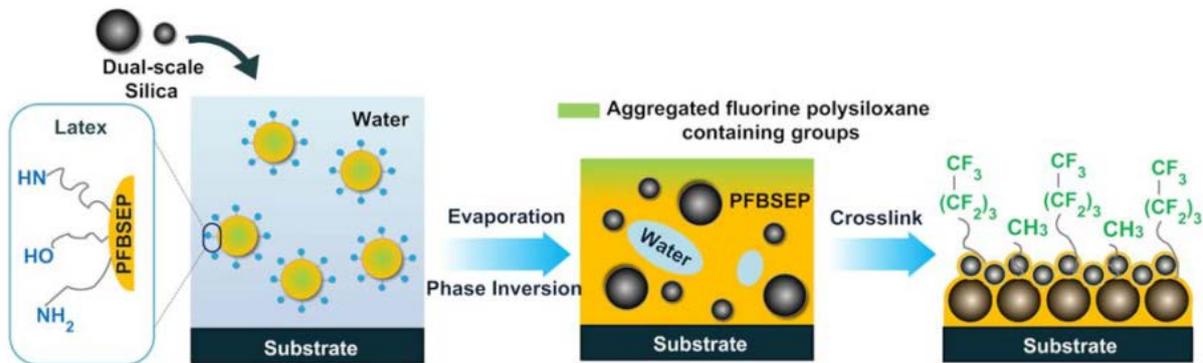


Figure I-38: Illustration de la stratégie suivie par Li *et al.* pour développer des revêtements polymère superhydrophobes incluant deux tailles de silice colloïdale.<sup>100</sup>

La morphologie de surface des revêtements finaux a été étudiée et est donnée Figure I-39.

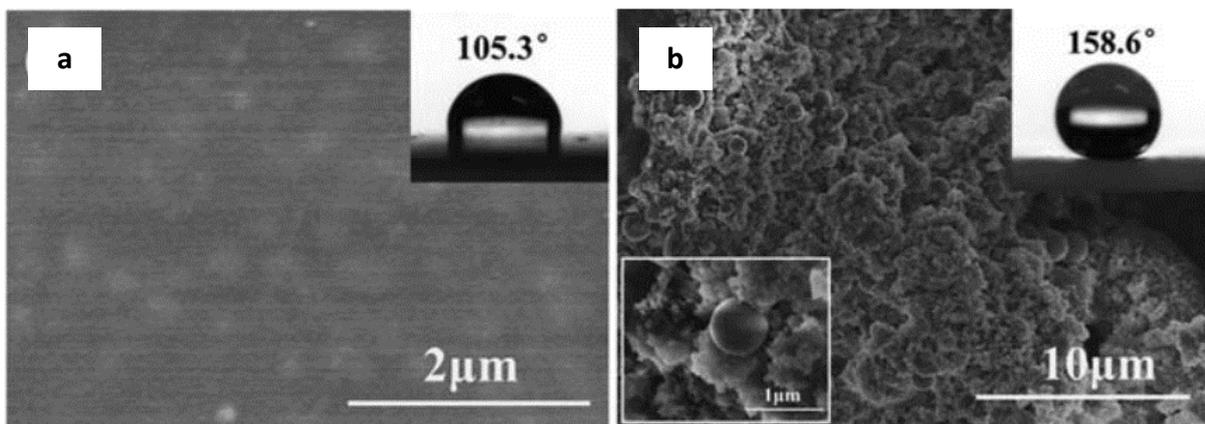


Figure I-39: Observations par microscopie électronique de la surface des revêtements PFBPSE incluant différentes concentrations en masse d'une combinaison de deux tailles de silice colloïdale (100 et 500 nm): (a) 0% et (b) 40% en masse<sup>100</sup>

Alors que le revêtement n'incluant pas de silice colloïdale ne présente aucune texturation de surface particulière, le revêtement incluant 40% en masse de silice présente trois échelles de rugosité : *i*) d'une taille de 3-4 µm générée par l'agrégation des particules, *ii*) d'une taille de 500 nm et *iii*) d'une taille de 100 nm, ces deux dernières étant générées par les deux populations de silice colloïdale introduites.

Par ailleurs, les auteurs ont mis en évidence par spectroscopie infrarouge, en comparant les spectres obtenus par transmission et ATR, qu'un enrichissement important de la surface en groupements hydrophobes (siloxane et fluoré) se produisait durant l'élaboration des revêtements.

L'évolution de la rugosité et des propriétés de mouillabilité avec l'eau des revêtements PFBPSE sont données dans le Tableau I-6.

% <sub>mass.</sub> de silice	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\alpha_{H_2O}$ (°)	$R_q$ (nm)	r
0	105	-	-	-
20	113	-	159,7	1,10
30	146	-	184	1,21
40	159	4	299	3,05

Tableau I-6: Évolution de l'angle de contact avec l'eau ( $\theta_{H_2O}$ ), de l'angle de glissement ( $\alpha_{H_2O}$ ) avec l'eau et des paramètres de rugosité  $R_q$  et r (AFM) en fonction de la concentration de silice colloïdale dans les revêtements PFBPSE<sup>100</sup>

L'augmentation de la concentration de silice colloïdale (combinaison 100 et 500 nm de diamètre) augmente la rugosité des revêtements, indiquée par le paramètre  $R_q$  et r (rapport entre la surface développée et la surface projetée), notamment entre 30 et 40% en masse. Les auteurs ont montré, par imagerie AFM, une évolution importante de la morphologie de surface entre ces concentrations de silice (Figure I-40) : jusqu'à 30% en masse, seules les rugosités à l'échelle nanométrique sont établies (100 et 500 nm) alors qu'à partir de 40% en masse, une rugosité supplémentaire à l'échelle micrométrique apparaît (agrégation des particules).

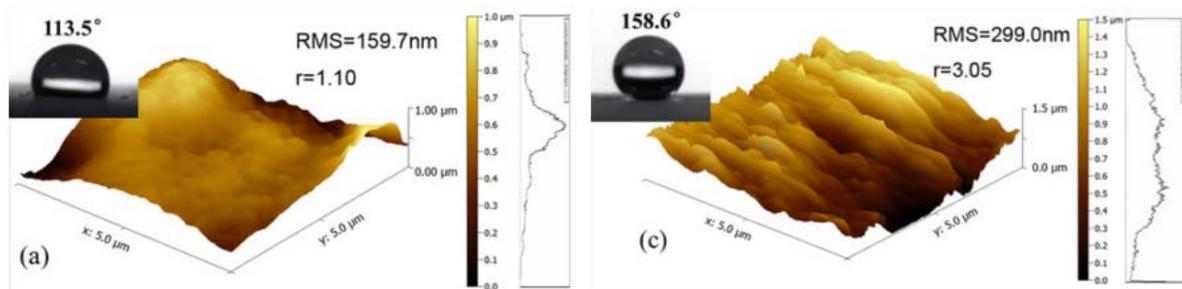


Figure I-40: Topographie AFM de la surface des revêtements PFBPSE incluant (a) 20% en masse de silice et (b) 40% en masse de silice<sup>100</sup>

L'augmentation de la rugosité associée à une faible énergie de surface conduit à l'augmentation des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice colloïdale. En particulier, le revêtement incluant 40% en masse est superhydrophobe, avec un angle de contact avec l'eau supérieur à 150° et un angle de glissement de 4°. Ce résultat met en évidence le rôle majeur ici de la rugosité à l'échelle micrométrique pour apporter la superhydrophobie à ces matériaux. En effet, la double rugosité à l'échelle nanométrique établie par les deux populations de silice (100 et 500 nm de diamètre) n'est pas suffisante pour l'apporter.

Ming *et al.*<sup>102</sup> ont développé des revêtements polymère superhydrophobes multicouches à partir d'une matrice époxy-amine et de deux populations de particules de silice colloïdale de taille respective de 70 et 700 nm. Chacune de ces silices a été modifiée en surface respectivement par un alkoxy-silane terminé par une fonction amine (3-aminopropyltriéthoxysilane) pour les silices de 70 nm et un alkoxy-silane fonctionnalisé époxy (3-glycidoxypropyl triméthoxysilane) pour les silices de 700 nm. Après leur

fonctionnalisation de surface, les deux types de silice ont été mélangés en voie solvant (éthanol) pour que les silices de 70 nm se greffent de façon covalente aux silices de 700 nm, via les réactions époxy-amine, pour former des particules de type « framboise » (Figure I-43). Ensuite, une solution de prépolymère époxy et de durcisseur amine (présentant des fonctions époxyde en excès) dans le toluène a été déposée par enduction sur un substrat d'aluminium. Après réticulation partielle du revêtement époxy-amine à 75° pendant 2h, les particules de type « framboise » en solution dans l'éthanol sont déposées par enduction sur ce revêtement. D'une part, la réticulation partielle permet aux particules de s'intégrer au revêtement et d'autre part, l'excès de fonctions époxyde permet de former des liaisons covalentes entre le réseau polymère et les fonctions amine résiduelles portées par les particules de silice de diamètre 70 nm. Finalement, une modification de surface des revêtements a été réalisée à travers le greffage de deux types de PDMS, terminé époxyde ou amine, aptes à réagir sur les groupements résiduels époxyde et amine présents à la surface du revêtement (silices et réseau polymère). Un récapitulatif du procédé d'élaboration est donné Figure I-41.

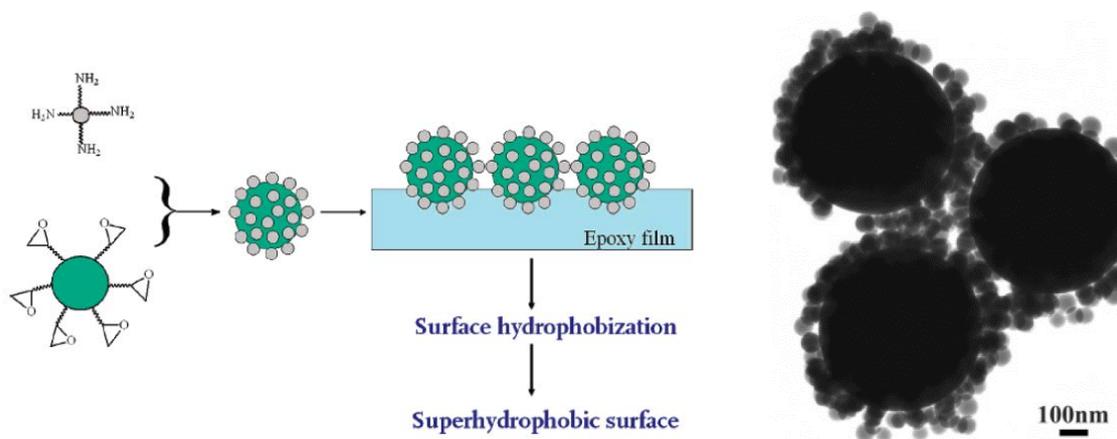


Figure I-41: Procédé d'élaboration des revêtements époxy-amine incluant des particules de silice colloïdale de type « framboise » (à gauche) et observation par MET des particules de silices colloïdale de type « framboise » (à droite)<sup>102</sup>

Différents types de revêtements ont été élaborés par ce procédé, à savoir un revêtement n'incluant pas de silice, des revêtements incluant uniquement une population de silice (70 ou 700 nm) et un revêtement incluant les particules de type « framboise ». Cependant, l'étape finale de fonctionnalisation hydrophobe a été systématiquement réalisée. La morphologie de surface des revêtements incluant les particules de silice de diamètre 700 nm et de type framboise est donnée Figure I-42.

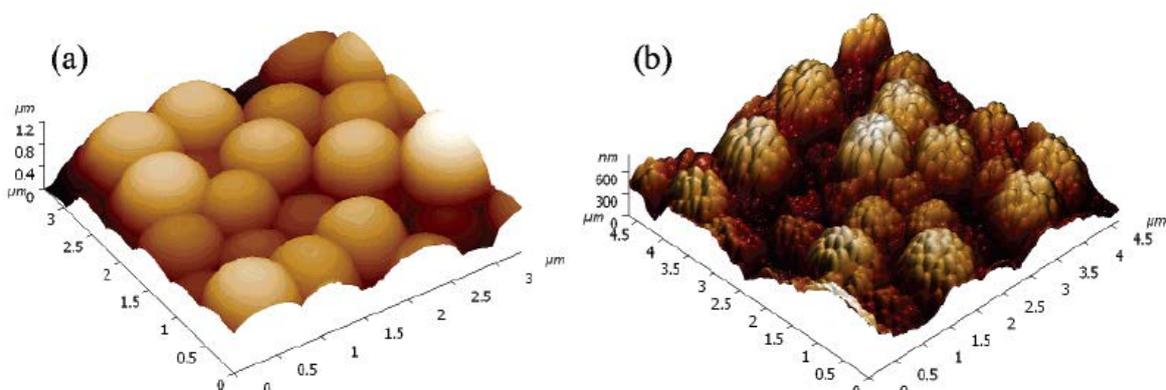


Figure I-42: Topographie AFM de la surface des revêtements époxy-amine incluant (a) une population de silice colloïdale de 700 nm et (b) incluant des particules de silice colloïdale de type « framboise »<sup>102</sup>

Une structuration simple est observée à la surface du revêtement incluant une seule population de silice colloïdale (700 nm) alors qu'une structuration hiérarchisée est observée avec l'introduction de particules de type « framboise ». Ainsi, les particules de type « framboise » apportent une double-échelle de rugosité, de 100 et 700 nm, correspondant à la taille des particules de silice introduites.

Les propriétés de mouillabilité avec l'eau et les paramètres de rugosité des différents revêtements élaborés dans ces travaux sont reportés dans le Tableau I-7.

Type de silice	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	$\Delta\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	$R_q$ (nm)	$r$
aucune	107°	40°	-	-
diamètre de 70 nm	148°	85°	-	-
diamètre de 700 nm	151°	57°	173	1,45
« framboise »	165°	$\approx 2^\circ$	185	1,54

Tableau I-7: Angles de contact avec l'eau ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ), hystérésis de mouillage avec l'eau ( $\Delta\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et paramètres de rugosité  $R_q$  et  $r$  des revêtements époxy-amine fonctionnalisés hydrophobe incluant différents types de silice colloïdale<sup>102</sup>

Les angles de contact avec l'eau augmentent avec l'introduction de silice colloïdale dans les revêtements époxy-amine. Des angles de contact supérieurs ou égaux à 150° sont observés pour chaque configuration (70 nm, 700 nm et « framboise »), initialement à 107°. Cependant, des hystérésis très élevées sont observées lors de l'introduction d'une seule population de silice. Cette forte adhésion liquide/solide est typique de l'état de Wenzel, décrit précédemment. Seul le revêtement incluant la silice de type « framboise » est superhydrophobe, avec une hystérésis inférieure à 10°. Pourtant, l'augmentation des paramètres de rugosité  $R_q$  et  $r$  n'est pas significative entre le revêtement incluant des particules de 700 nm et celui incluant les particules de type « framboise ». Selon les auteurs, la structuration multi-échelle de la surface permettrait la création de poches d'air sous le liquide et d'atteindre l'état de Cassie-Baxter. Ainsi, ces travaux montrent la nécessité ici de structurer les surfaces à deux échelles différentes pour obtenir la superhydrophobie.

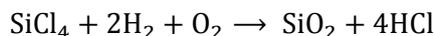
D'autres travaux, basés sur le même concept (particule de type « framboise »), ont été menés par Tsai *et al.*<sup>104</sup>. Ils ont étudié l'influence du diamètre des « petites » particules de silice (20, 35, 70 et 90 nm), assemblées sur des silices de diamètre 500 nm, sur les propriétés de mouillabilité des revêtements. Dans leur cas, ils ont montré que la superhydrophobie n'est atteinte que pour des diamètres de « petites » silice colloïdale inférieurs à 35 nm. Ces travaux montrent qu'en plus d'une double-échelle de rugosité, la morphologie de celle-ci est également importante.

### 2.2.2.3. Conclusions

De nombreuses stratégies existent pour obtenir des revêtements polymères superhydrophobes grâce à l'introduction de silice colloïdale, dont l'utilisation d'une ou deux populations de particules. Les différents travaux issus de la littérature montrent l'établissement d'une double échelle de rugosité, généralement à l'échelle micrométrique et nanométrique, structuration qui est nécessaire à l'obtention de la superhydrophobie. Cependant, une double rugosité à l'échelle nanométrique permet également d'accéder à la superhydrophobie pour peu que la morphologie de cette rugosité soit adaptée. Par ailleurs, nous avons vu que le caractère hydrophobe des revêtements peut être apporté soit par la silice, soit par le polymère.

### 2.2.3. Particules de silice pyrogénée

La silice pyrogénée est synthétisée par hydrolyse du tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) à une température supérieure à  $1500^\circ\text{C}$  selon la réaction suivante :



Équation I-10: Réaction de synthèse de la silice pyrogénée

À l'issue de la synthèse, la silice pyrogénée se présente sous la forme d'agrégats de particules sphériques de silice fusionnées (Figure I-43). En fonction des conditions de synthèse, différentes tailles de particules primaires et d'agrégats peuvent être obtenues. Typiquement, l'agrégat de silice pyrogénée a une taille de 100-500 nm, et est composé de particules primaires d'un diamètre de 10-30 nm. Ces agrégats ont tendance à former des agglomérats de taille plus importante, d'environ 1 à 100  $\mu\text{m}$ , générés par des forces de Van Der Waals.

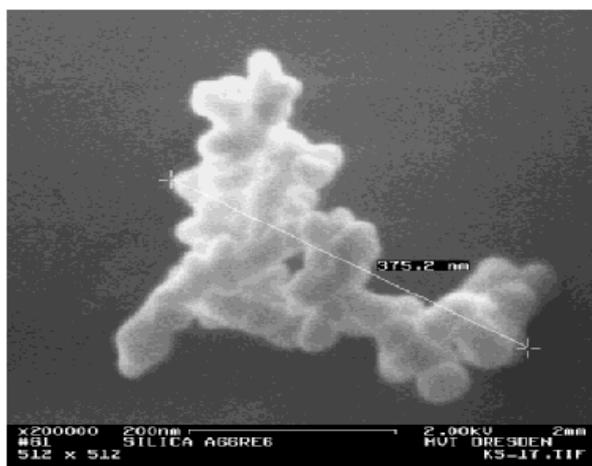


Figure I-43: Observation par microscopie électronique d'un agrégat de silice pyrogénée (Wacker)

De plus, à l'instar de la silice colloïdale, la silice pyrogénée présente des groupes silanol en surface, ce qui permet de les modifier chimiquement. Actuellement, de nombreux types de silice pyrogénée existent commercialement dont la silice hydrophile, obtenue directement à l'issue de la synthèse, et la silice hydrophobe obtenue après modification chimique par un alkoxysilane judicieusement choisi.

Différentes stratégies sont reportées dans la littérature pour développer des revêtements polymère (thermoplastiques ou thermodurcissables) superhydrophobes à partir de l'introduction de silice pyrogénée. En effet, la faible énergie de surface peut être établie par le polymère et/ou par la silice (à condition qu'elle soit modifiée) en employant un procédé de dépôt en une ou plusieurs étapes. Ces stratégies, appuyées par des exemples de la littérature, sont résumées Tableau I-8<sup>105-115</sup>. Ce tableau met en évidence que la stratégie la plus suivie est l'utilisation d'un polymère intrinsèquement hydrophobe associée à une silice pyrogénée hydrophobe avec un dépôt en une seule étape. Dans la suite de cette partie, les quelques exemples concernant l'utilisation de polymères hydrophiles associés à une silice hydrophobe vont être détaillés, puisque cette stratégie sera suivie dans ce travail de thèse (utilisation de PUA).

Auteurs	matrice polymère	substrat	procédé	Caractère hydrophobe		Type de dépôt	
				Polymère	Silice	Mono-couche	Multi-couches
Chang et al. <sup>105</sup>	copolymère fluoroacrylate et méthacrylate	verre	spin-coating	X		X	
Manoudis et al. <sup>106</sup>	polyméthacrylate de méthyle ou polydiméthylsiloxane	tous types	pulvérisation	X		X	
Yang et al. <sup>107</sup>	polyphényltriéthoxysilane	verre	pulvérisation	X	X	X	
Basu et al. <sup>108</sup>	polyfluorure de vinylidène	verre	pulvérisation	X	X	X	
Harton et al. <sup>109</sup>	polystyrène	aluminium	coulée	X	X	X	
Muthiah et al. <sup>110</sup>	Copolymère fluoroacrylate	verre	immersion + pulvérisation	X	X		X
Sparks et al. <sup>111,112</sup>	Copolymère thiol-ène hydrophobe Copolymère thiol-ène hydrophile	verre	pulvérisation	X	X	X	
Yilgor et al. <sup>113-115</sup>	polycarbonate, polydiméthylsiloxane, polystyrène polyméthacrylate de méthyle, époxy-amine	verre	spin-coating	X	X		X

Tableau I-8: Exemples de revêtements polymère superhydrophobes incluant de la silice pyrogénée et leurs stratégies de développement associées<sup>105-115</sup>

Yilgor *et al.*<sup>113,115</sup> ont développé des revêtements superhydrophobes à partir de matrices polymère, hydrophiles ou hydrophobes, et de silice pyrogénée hydrophobe. Pour cela, ils ont suivi un procédé multi-étape en déposant successivement par spin-coating différentes solutions sur des substrats en verre (Figure I-44). Trois types de solutions ont été préparés :

- Des solutions de polymère : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le système réactif époxy-amine, le polyuréthane (PU), le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS), et le polydiméthylsiloxane (PDMS), ont été solubilisés dans le THF à une concentration de 10-25% en masse.
- Des dispersions de silice pyrogénée hydrophobe : la silice pyrogénée, modifiée en surface par des groupements triméthylsilyle [-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], a été dispersée dans le THF à une concentration de 0,5-2,5% en masse.
- Des solutions associant polymère et silice pyrogénée hydrophobe : une solution de THF contenant 0,25% en masse de polymère et 2,5% en masse de silice a été préparée.

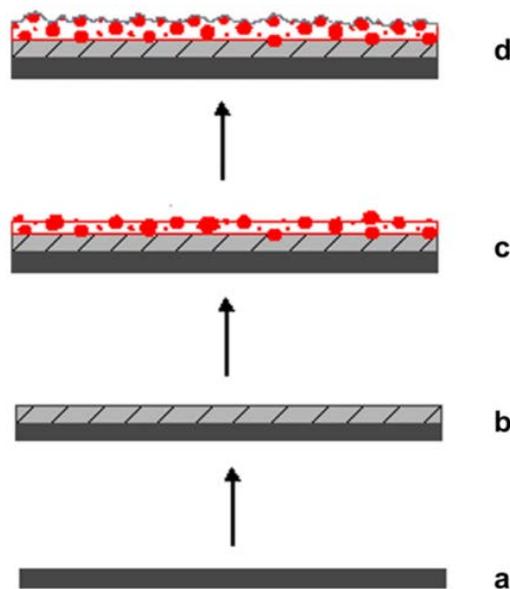


Figure I-44: Procédé d'élaboration multi-étape par spin-coating suivi par Yilgor *et al.* pour développer des revêtements polymère superhydrophobes incluant de la silice pyrogénée : a) substrat en verre, b) dépôt de la solution de polymère, c) dépôt de la dispersion de silice répété de 1 à 10 fois et d) dépôt final de la solution polymère/silice

La première étape consiste à déposer la solution contenant uniquement du polymère sur le substrat en verre (b). Ensuite, la dispersion contenant uniquement de la silice pyrogénée est déposée (c). Cette étape est répétée de 1 à 10 fois selon les revêtements. L'utilisation du THF, qui est un bon solvant des polymères employés, permet d'intégrer la silice pyrogénée à la matrice polymère par dissolution ou gonflement de cette dernière. Après cette étape, une fine couche, composée de polymère et de silice, est systématiquement déposée (d) afin d'améliorer la durabilité des revêtements. Enfin, les revêtements multicouches sont séchés à 50°C sous vide. Pour le revêtement époxy-amine, une étape de réticulation partielle à 60° pendant 16h a été réalisée à l'issue de l'étape b puis à 100°C pendant 16h après le dépôt successif des couches composées de silice pyrogénée.

La morphologie de surface des revêtements PDMS élaborés par ce procédé, à partir d'une dispersion de silice pyrogénée hydrophobe présentant une concentration de 0,5% en masse, est donnée Figure I-45.

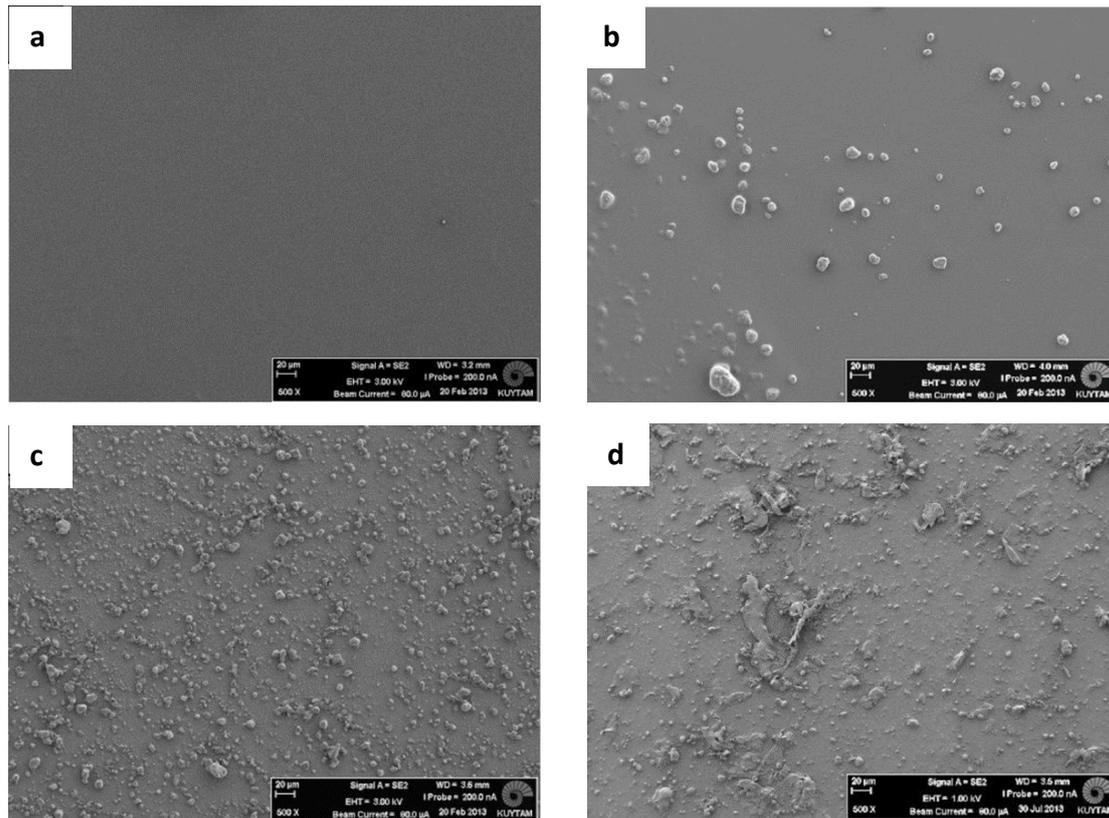


Figure I-45: Observations de la surface des revêtements PDMS élaborés par spin-coating après le dépôt de (a) 0 couche de silice, (b) 2 couches de silice, (c) 6 couches de silice et (d) 10 couches de silice<sup>115</sup> à partir d'une dispersion de silice pyrogénée hydrophobe présentant une concentration de 0,5% en masse.

Le dépôt de silice pyrogénée conduit à la formation d'objets d'une taille d'environ 10  $\mu\text{m}$  à la surface des revêtements. Ils sont attribués à l'agglomération de la silice pendant l'élaboration des revêtements. L'augmentation du nombre de couches de silice déposées permet de distribuer de manière homogène les agglomérats à la surface. Toutefois, à partir de la 9<sup>ème</sup> couche déposée, des structures de taille plus importante se forment. D'après les auteurs, les agglomérats, très proches les uns des autres, fusionneraient pour former un réseau d'agglomérats de silice à la surface. De plus, une observation de ces surfaces à plus forts grossissements montre l'établissement d'une double-rugosité, à l'échelle micrométrique due à la présence des agglomérats, et à l'échelle nanométrique générée par les particules primaires de silice pyrogénée (Figure I-46).

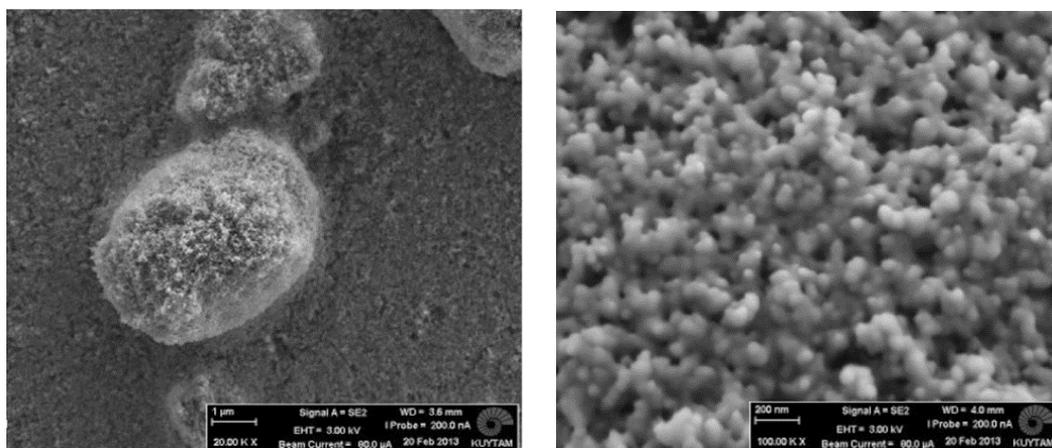


Figure I-46: Observations par microscopie électronique à différents grossissements de la surface du revêtement PDMS composé de 6 couches de silice pyrogénée<sup>115</sup>

L'influence du nombre de couches déposées sur la rugosité et les propriétés de mouillabilité avec l'eau des revêtements PDMS est donnée Figure I-47.

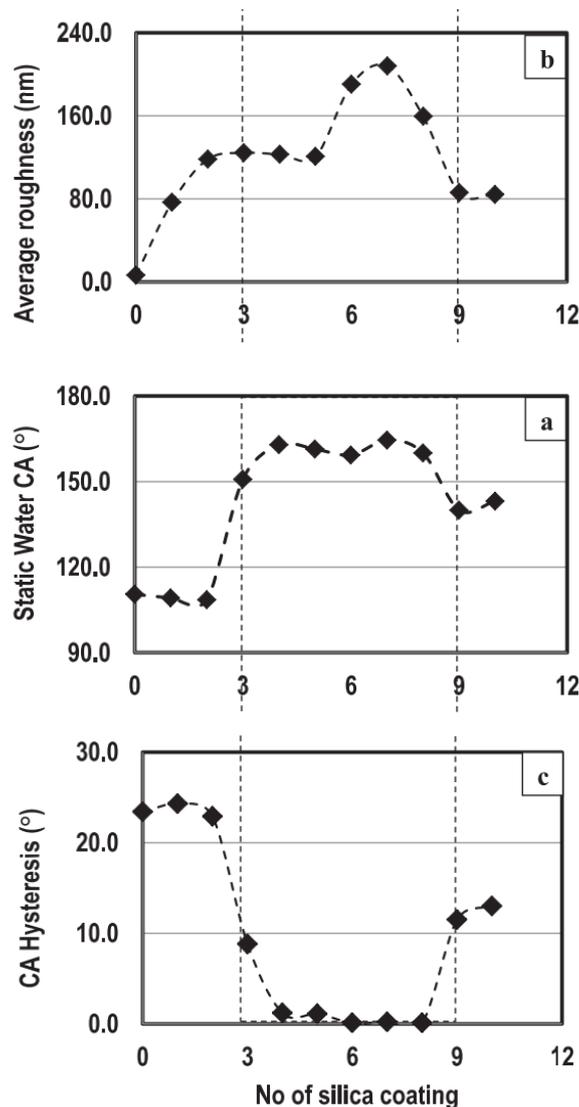


Figure I-47: Évolution du paramètre de rugosité  $R_a$  (obtenu par interférométrie en lumière blanche) et des propriétés de mouillabilité avec l'eau en fonction du nombre de couches de silice déposées à la surface du revêtement PDMS<sup>115</sup>

De manière générale, la rugosité des revêtements augmente avec le nombre de couches de silice déposées, de 6,3 nm initialement à un maximum de 208 nm après le dépôt de 7 couches de silice. À partir de la 9<sup>ème</sup> couche, une diminution de la rugosité est observée, due au recouvrement maximal de la surface par les agglomérats de silice, observé précédemment par MEB. L'augmentation de la rugosité, associée à la faible énergie de surface de la silice pyrogénée et du polymère, entraîne une augmentation de l'angle de contact avec l'eau et une diminution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau. En particulier, 3 à 8 couches de silice déposées conduisent à la superhydrophobie. Toutefois, la diminution de rugosité observée à partir de la 9<sup>ème</sup> couche entraîne une perte de la superhydrophobie ( $\theta_{H_2O} < 150^\circ$ ). Ce résultat met en évidence qu'une rugosité moyenne minimale, ici autour de 120 nm, est nécessaire pour que l'état de Cassie-Baxter soit énergétiquement favorable.

Comme dit précédemment, ce procédé multi-étape a été employé avec différents polymères de nature hydrophile ou hydrophobe. Pour cela, à partir d'une dispersion de silice pyrogénée hydrophobe présentant une concentration de 2,5% en masse (contre 0,5% en masse dans l'exemple précédent), les

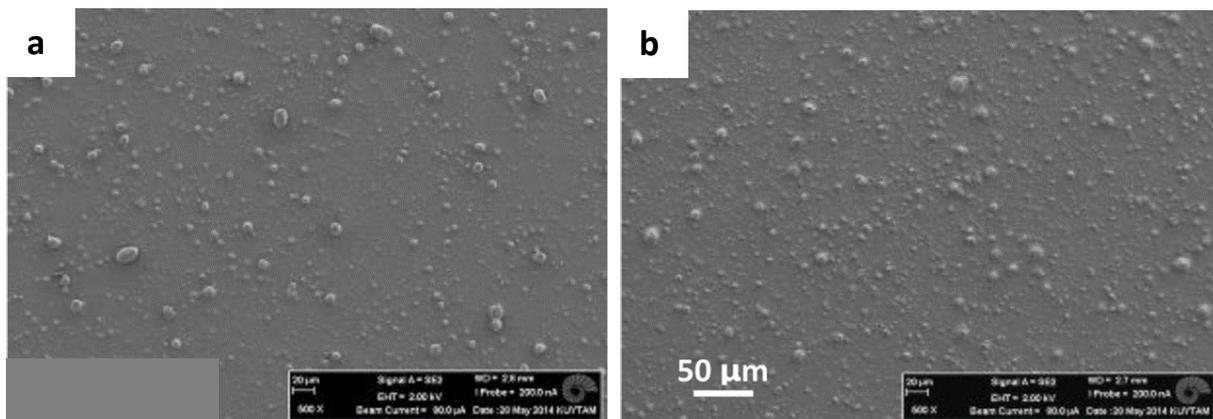
auteurs ont déposé successivement deux couches de silice pyrogénée à la surface des différents revêtements polymère, suivies d'une couche mixte polymère/silice finale. L'augmentation de la concentration de la dispersion de silice permet d'obtenir des morphologies de surface similaires à celle du revêtement PDMS précédent composé de 6 couches de silice (Figure I-45). Les propriétés de mouillabilité avec l'eau des différents revêtements élaborés sont données dans le Tableau I-9.

	Polymère seul	Dépôt multi-étape	
	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\Delta\theta_{H_2O}$ (°)
PMMA	66	173	2
époxy-amine	69	175	3
PU	84	171	3
PC	89	165	2
PS	89	174	2
PDMS	108	173	0

Tableau I-9: Propriétés de mouillabilité avec l'eau des revêtements élaborés par spin-coating à différents stades de l'élaboration<sup>113</sup>

Tous les revêtements présentent les propriétés de superhydrophobie à l'issue du procédé d'élaboration, quelle que soit la nature initiale (hydrophobe ou hydrophile) et le type (thermoplastique ou thermodurcissable) du polymère. Bien que leur procédé semble universel, il comporte de nombreuses étapes et reste peu transposable à grande échelle.

Très récemment (2015), cette équipe a utilisé des procédés d'élaboration plus simples et a examiné leur influence sur les modifications de surface des revêtements résultants<sup>116</sup>. Il faut souligner que cette étude est la seule de cette nature disponible dans la littérature pour les revêtements polymère superhydrophobes incluant de la silice pyrogénée. À partir d'un mélange PDMS/silice pyrogénée hydrophobe de 10/90 en masse dilué dans l'isopropanol (IPA) à une concentration de 5% en masse, des revêtements ont été élaborés par spin-coating, enduction et pulvérisation. Leur morphologie de surface respective est donnée Figure I-48.





Sparks *et al.*<sup>111</sup> ont, quant à eux, développé des revêtements superhydrophobes à partir de réseaux polymère thiol-ène, hydrophiles ou hydrophobes, et de silice pyrogénée hydrophobe par pulvérisation en une seule étape. La matrice polymère employée, réticulable sous UV, est un mélange de monomère thiol, le pentaérythritol tétra(3-mercaptopropionate) (PETMP), et de monomères alcène, l'isocyanurate de triallyle (TTT) et le 2,4,6,8-tétraméthyl-2,4,6,8-tétravinylcyclotérasiloxane (TMTVSi). Il faut souligner ici que seul le monomère TMTVSi présente des groupements apolaires (-SiCH<sub>3</sub>). Les formulations sont composées de monomères thiol et alcène avec un rapport molaire fixé à 1, de silice pyrogénée modifiée en surface par des groupements triméthylsilyle -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et de photoamorceur dispersés dans un solvant (THF ou acétone) à une concentration système réactif/solvant de 1/15. Les systèmes réactifs présentent différentes concentrations de silice (0, 10, 20 et 30% en masse) et différents rapports molaires de TMTVSi/TTT (0/100, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0) afin de moduler les propriétés de surface (rugosité et énergie de surface). Ces formulations ont été réticulées sous UV pendant 5 min puis séchées à 40° pendant 2h pour permettre au solvant résiduel de s'évaporer. Les constituants et les étapes du procédé d'élaboration sont décrits Figure I-49.

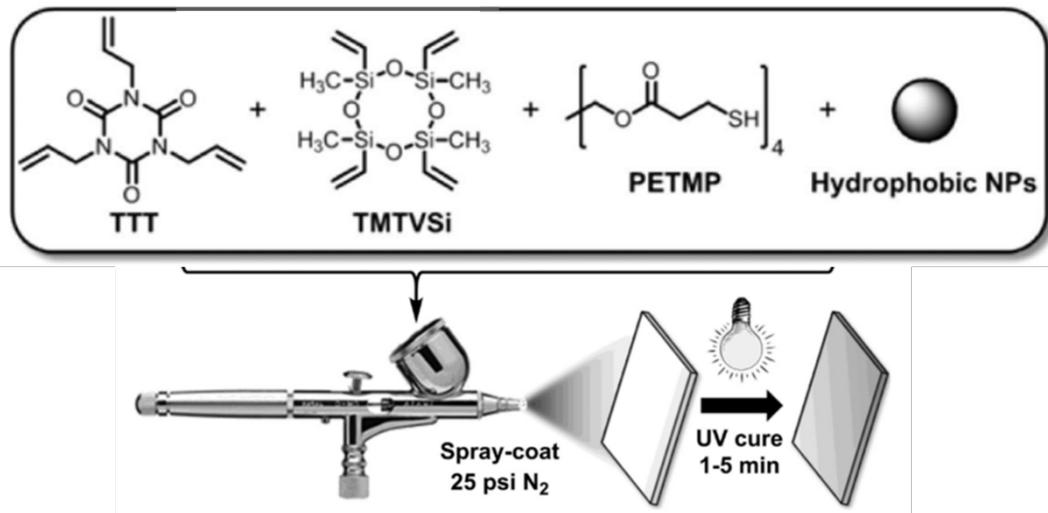


Figure I-49: Procédé d'élaboration suivi par Sparks *et al.* pour développer des revêtements thiol-ène incluant de la silice pyrogénée<sup>111</sup>

La composition chimique de la surface, obtenue par XPS, du revêtement thiol-ène, avec un rapport molaire de TMTVSi/TTT égal à 0/100, incluant 30% en masse de silice pyrogénée hydrophobe est reportée Figure I-50.

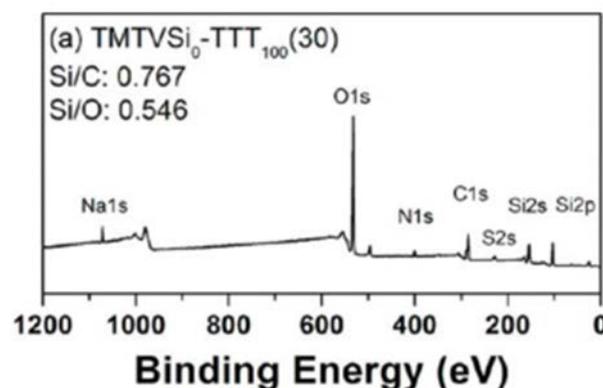


Figure I-50: Spectres XPS de la surface du revêtement thiol-ène avec un rapport molaire TMTVSi/TTT de 0/100 et incluant 30% en masse de silice pyrogénée hydrophobe<sup>111</sup>

Le spectre XPS révèle la présence de la matrice polymère (N1s et S2S) et de la silice pyrogénée hydrophobe en surface du revêtement (Si2s et Si2p), les autres éléments étant communs aux deux constituants (C1s et O1s). La morphologie de surface de ce revêtement en fonction de la concentration de silice introduite est donnée Figure I-51.

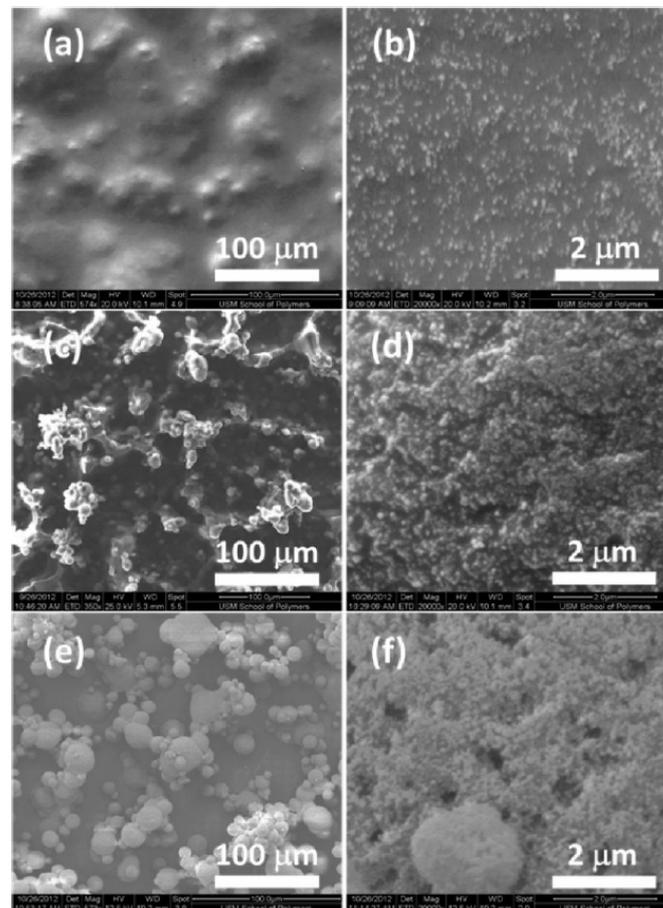


Figure I-51: Observations par microscopie électronique à différents grossissements de la surface des revêtements thiol-ène avec un rapport molaire TMTVSi/TTT de 0/100 incluant différentes concentrations de silice pyrogénée hydrophobe : (a) et (b) 10% en masse, (c) et (d) 20% en masse, (e) et (f) 30% en masse<sup>111</sup>

À 10% en masse de silice pyrogénée, la surface du revêtement présente une surface peu rugueuse à l'échelle micrométrique et une distribution éparse et homogène des particules à l'échelle nanométrique. En revanche, à 20 et 30% en masse de silice, la rugosité des revêtements est augmentée à l'échelle micrométrique avec l'apparition de structures d'une dimension latérale de 20-50 μm, générées selon les auteurs par le procédé d'élaboration et l'agglomération des particules de silice pyrogénée. De plus, les clichés à plus fort grossissement montrent une rugosité nanométrique régulière se superposant à cette microrugosité, induite par les particules primaires de silice pyrogénée. L'introduction de particules de silice pyrogénée associée au procédé de pulvérisation conduit ainsi à l'établissement d'une double-échelle de rugosité, à l'échelle micrométrique et nanométrique, à partir d'une concentration de 20% en masse de silice pyrogénée dans les revêtements thiol-ène.

Sparks *et al.* ont également évalué l'influence de la concentration de silice et du rapport molaire des monomères alcène sur les angles de contact avec l'eau des revêtements thiol-ène (Figure I-52).

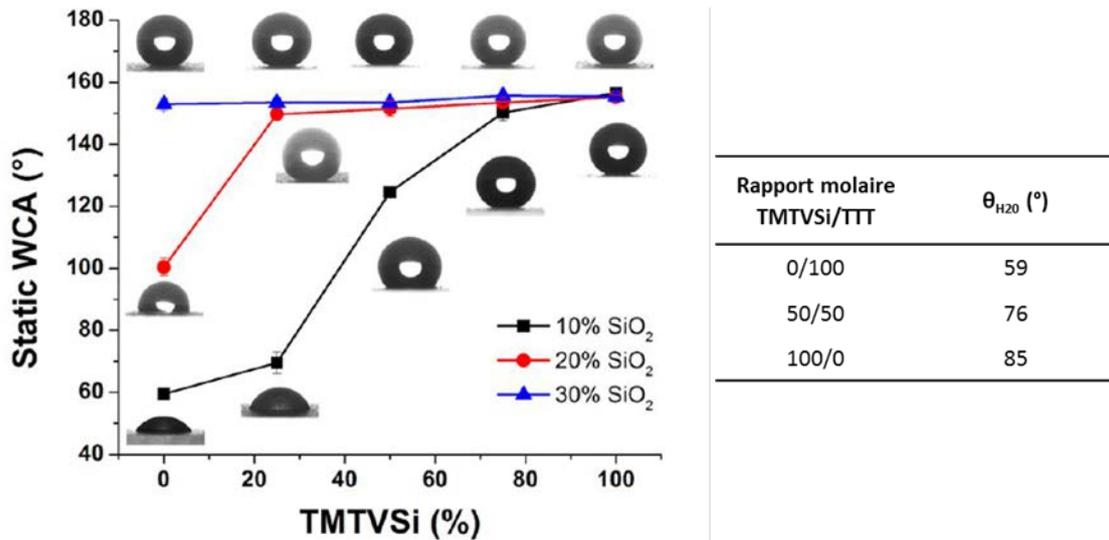


Figure I-52: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice et du rapport molaire TMTVSi/TTT des revêtements thiol-ène élaborés par pulvérisation (à gauche) et tableau indiquant les angles de contact avec l'eau de différents revêtements n'incluant pas de silice (à droite) <sup>111</sup>

L'introduction de silice pyrogénée permet d'augmenter les angles de contact avec l'eau des revêtements thiol-ène. En particulier, lorsque le rapport molaire TMTVSi/TTT est égal à 0 (0/100), une augmentation des angles de contact avec l'eau de 59° à 153° est observée avec l'introduction de 0 à 30% en masse de silice. De plus, une hystérésis de mouillage et un angle de glissement avec l'eau inférieur à 10° est observé sur le revêtement incluant 30% en masse. La diminution de l'énergie de surface et la structuration multi-échelle apportée par la silice pyrogénée permettent ainsi d'apporter la superhydrophobie à une matrice intrinsèquement hydrophile.

Par ailleurs, l'augmentation du rapport molaire TMTVSi/TTT a une influence significative sur les propriétés de mouillabilité avec l'eau :

- Lorsque que le rapport vaut 0/100 (0%), la superhydrophobie est obtenue à une concentration de 30% en masse de silice ( $\theta_{H_2O} = 153^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} = 4^\circ$ )
- Lorsque le rapport vaut 50/50 (50%), la superhydrophobie est obtenue à une concentration de 20% en masse de silice ( $\theta_{H_2O} = 153^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} = 5^\circ$ )
- Lorsque le rapport vaut 100/0 (100%), la superhydrophobie est obtenue à une concentration de 10% en masse de silice ( $\theta_{H_2O} = 155^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} = 4^\circ$ )

L'ajout d'un monomère siloxane, apolaire, dans la matrice thiol-ène permet de diminuer l'énergie de surface du revêtement et donc de diminuer la concentration nécessaire pour obtenir la superhydrophobie.

Pour conclure, des revêtements polymère superhydrophobes peuvent être obtenus à partir de l'introduction de silice pyrogénée qui permet d'établir une double-rugosité, à l'échelle micro- et nano-métrique, et éventuellement une faible énergie de surface. Dans la majorité des cas, un polymère, intrinsèquement hydrophobe, est associé à une silice pyrogénée hydrophobe. Peu d'exemples, issus de la littérature, montrent l'utilisation de matrices polymère hydrophiles et ont été détaillés ici. On peut citer Yilgor *et al.* <sup>113,115,116</sup> mais leurs travaux présentent des limitations : un procédé d'élaboration complexe ou une concentration de silice pyrogénée hydrophobe très élevée (90% en masse). Actuellement, seuls les travaux de Sparks *et al.* <sup>111</sup> sont transposables à grande échelle (procédé simple et concentration de silice limitée).

#### 2.2.4. Autres stratégies

D'autres stratégies ont également été adoptées dans certains travaux et vont être présentées brièvement.

##### 2.2.4.1. Silice précipitée

La silice précipitée est synthétisée à partir d'un procédé sol-gel en utilisant un précurseur inorganique, généralement du silicate de sodium, en présence d'acide sulfurique (acide minéral) en voie aqueuse. Après l'obtention d'un gel, celui-ci est fragmenté par agitation. Les fragments de gels se restructurent et après une étape de séchage, des particules poreuses de silice précipitée sont obtenues. Ces particules présentent une taille de 1 à 20  $\mu\text{m}$  constituées de particules primaire de 10-100 nm. De plus, la population des particules de silice précipitée est généralement polydispense contrairement à la silice colloïdale et pyrogénée. Elles présentent également à leur surface de nombreux groupes silanol, disponibles pour réaliser des modifications chimiques. Peu d'études rapportent l'introduction de silice précipitée dans un revêtement polymère afin d'apporter la superhydrophobie dans la littérature<sup>117,118</sup>. Les seuls exemples disponibles ont montré uniquement l'utilisation de polymère de faible énergie de surface (matrice fluorée ou polybenzoxazine), ce qui ne s'inscrit pas dans le travail de thèse développé par la suite. De plus, aucune plus-value n'est apportée par ce type de charge comparée à la silice pyrogénée, notamment en terme de structuration de surface où une double-rugosité à l'échelle micro- et nanométrique est apportée dans les deux cas.

##### 2.2.4.2. Combinaison de composés à base de silicium

Des études montrent le développement de revêtements polymère superhydrophobes à partir d'une combinaison de composés à base de silicium.

###### ➤ COMBINAISON SILICE-POSS

Les travaux de Rios *et al.*<sup>23</sup> sont les seuls à relater l'utilisation d'une combinaison de POSS et de particules de silice, dans le cas présent pyrogénée, afin d'obtenir des surfaces superhydrophobes. Pour cela, ils ont immergé successivement des substrats en polycarbonate dans une dispersion de silice pyrogénée hydrophile dans l'isopropanol (0,5% en masse) puis dans une solution de POSS présentant des ligands fluorés dans l'isopropanol (1,5% en masse). Une étape de séchage a été réalisée entre les deux dépôts et à l'issue de l'élaboration. Ils ont montré que les revêtements finaux présentent une structuration à l'échelle nanométrique apportée à la fois par les POSS et la silice pyrogénée. Cette structuration associée à la faible énergie de surface des POSS a conduit à la superhydrophobie avec un angle de contact avec l'eau supérieur à 165° et un angle de glissement avec l'eau inférieur à 1°. De plus, ils ont montré que lorsque le dépôt a été réalisé en une seule étape (solution d'isopropanol contenant 0,5% en masse de silice pyrogénée et 1,5% en masse de POSS fluoré), le revêtement ne présente pas la superhydrophobie ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 130^\circ$  et  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 64^\circ$ ). Bien que les résultats soient intéressants, le dépôt des particules est réalisé sans matrice polymère, ce qui pose la question de la durabilité de ces revêtements inorganiques.

###### ➤ COMBINAISON DE PARTICULES DE SILICE

Quelques travaux ont porté sur l'élaboration de revêtements polymère superhydrophobes à partir d'une combinaison de silice colloïdale et de silice pyrogénée<sup>119,120</sup>. Toutefois, leur intérêt est limité car dans chacun des cas, la structuration de surface est apportée majoritairement par les particules de silice pyrogénée, ce qui revient à la stratégie d'introduction d'un seul type de particule.

### 3. CONCLUSIONS, CHALLENGES ET DEMARCHE

De nombreuses stratégies de développement de revêtements polymère superhydrophobes sont reportées dans la littérature : réplique de surfaces naturelles, gravure, séparation de phase, contrôle de la cristallisation, procédé de dépôt,... Cependant, il existe de nombreuses limitations à ces travaux. En premier lieu, les procédés d'élaboration sont généralement complexes et/ou se composent de nombreuses étapes, ce qui ne permet pas de les transposer aisément à une échelle industrielle et à des pièces de grandes dimensions. De plus, les matrices utilisées sont des polymères de faible énergie de surface, souvent coûteuses (PTFE, PDMS,...). On peut citer l'exemple des polymères fluorés qui présentent en outre une toxicité élevée. Ensuite, la transparence de ces matériaux n'est que très peu abordée car la structuration de surface conduit généralement à une altération de cette propriété. Enfin, la question de la durabilité des revêtements superhydrophobes (résistance à la rayure, à l'abrasion, aux UV solaires, à l'humidité,...) est encore très peu évoquée dans la littérature.

La stratégie la plus versatile semble être l'introduction de composés à base de silicium dans une matrice polymère et sera celle suivie lors de ce travail de thèse. En effet, nous avons vu que :

- i) L'introduction de molécules de POSS présentant des ligands isobutyle permet d'apporter un caractère hydrophobe ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ) et une nano-rugosité de surface à des revêtements polymère à de faibles concentrations (5-10% en masse). Toutefois, cette rugosité n'est pas suffisante pour apporter la superhydrophobie sans apporter une structuration à l'échelle micrométrique via le procédé de dépôt ou le substrat.
- ii) L'introduction de silice colloïdale, d'une ou deux populations de diamètre différent, permet d'apporter une double-échelle de rugosité (micro/nano ou nano/nano) et un caractère hydrophobe à condition que celle-ci soit modifiée en surface. Des concentrations élevées de silice colloïdale semblent toutefois nécessaires pour accéder à la superhydrophobie (40% en masse).
- iii) L'introduction de silice pyrogénée permet d'obtenir une double-échelle de rugosité, à l'échelle micrométrique (agglomération) et à l'échelle nanométrique (particule de silice primaire), et un caractère hydrophobe à condition qu'elle soit modifiée en surface. Des concentrations de silice pyrogénée relativement élevées (30% en masse) sont utilisées pour obtenir la superhydrophobie de revêtements polymère hydrophiles.

Les facteurs clés afin d'obtenir la superhydrophobie semblent être la concentration de composés à base de silicium et le procédé de dépôt utilisé, qui influence la chimie de surface et la rugosité des revêtements polymère.

L'aspect novateur de notre étude se décompose en plusieurs points :

- L'utilisation de procédés industriels simples associés à une matrice polymère polyuréthane-acrylate, de nature hydrophile, commercialement disponible dans laquelle des composés à base de silicium (POSS, silice colloïdale et silice pyrogénée) seront introduits
- S'affranchir de l'utilisation d'additifs fluorés ou silicones
- L'introduction d'une combinaison de particules de silice pyrogénée et de molécules de POSS
- L'évaluation de l'influence du procédé de dépôt, à savoir l'enduction et la pulvérisation, sur les propriétés de surface des revêtements ainsi élaborés, notamment en fonction de la concentration de composés introduite

Les polyuréthane-acrylate (PUA) sont des matériaux très attractifs qui combinent de bonnes propriétés mécaniques (flexibilité, résistance à l'abrasion et ténacité), une haute résistance chimique et de bonnes propriétés d'adhésion<sup>121</sup>, ce qui en font des candidats idéaux pour notre étude. De plus, ce système réactif est réticulable sous rayonnement UV ce qui permet un gain de productivité (temps et énergie). Enfin, les PUA sont largement utilisés dans le domaine des revêtements organiques, notamment dans le secteur du transport.

Le challenge de ce travail est donc de développer un revêtement superhydrophobe à partir de *i*) produits largement diffusés sans additif fluoré et *ii*) procédés industriels simples. La stratégie envisagée est l'étude de revêtements PUA hybrides organiques/inorganiques dont la formulation et le procédé de dépôt permettront d'atteindre une structuration multi-échelle et une chimie de surface à caractère hydrophobe. Le choix des matériaux et leur justification seront donnés dans le chapitre suivant.

Remarque :

La stratégie décrite ci-dessus présente des similitudes avec celle suivie par Sparks *et al.*<sup>111</sup> lors de leur étude. En effet, celle-ci ayant été publiée après le début de ce travail de thèse, les travaux ont été réalisés en parallèle.

## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

Ce chapitre a pour but de décrire les différents matériaux et les techniques expérimentales utilisés durant cette étude. Une première partie sera consacrée à la présentation des précurseurs uréthane-acrylate et des différents composés employés pour développer les revêtements. Ensuite, les différentes techniques d'élaboration seront abordées. La dernière partie présentera les techniques d'analyse employées pour caractériser les matériaux.

## Sommaire

<b>1. PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES.....</b>	<b>60</b>
1.1. SUBSTRATS .....	60
1.2. MATRICES POLYMERES .....	60
1.3. PHOTOAMORCEUR.....	62
1.4. POSS .....	63
1.5. SILICE COLLOÏDALE .....	63
1.6. SILICE PYROGENEE .....	64
<b>2. ÉLABORATION DES MATERIAUX .....</b>	<b>66</b>
2.1. NOMENCLATURE DES MATERIAUX DEVELOPPES.....	66
2.2. DISPERSION DES ADDITIFS.....	66
2.3. ENDUCTION .....	67
2.4. PULVERISATION .....	67
2.5. POLYMERISATION UV .....	68
<b>3. TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>69</b>
3.1. ANALYSES SPECTRALES.....	69
3.1.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER .....	69
3.1.1. SPECTROSCOPIE X A DISPERSION D'ENERGIE .....	70
3.1.2. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X .....	70
3.1.3. SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES A TEMPS DE VOL .....	70
3.2. ANALYSES MORPHOLOGIQUES .....	71
3.2.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	71
3.2.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION .....	71
3.2.3. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE .....	71
3.2.4. PROFILOMETRIE MECANIQUE DE PRECISION .....	73
3.3. MESURES DE MOUILLABILITE .....	74
3.3.1. ANGLES DE CONTACT .....	74
3.3.2. HYSTERESIS DE MOUILLAGE .....	74
3.3.3. ANGLES DE GLISSEMENT .....	76
3.3.4. CALCUL DE L'ENERGIE DE SURFACE.....	76
3.4. ANALYSES RHEOLOGIQUES .....	77
3.4.1. ANALYSE THERMOMECHANIQUE DYNAMIQUE .....	77
3.4.2. MESURE DE LA VISCOSITE DYNAMIQUE .....	77
3.5. ANALYSES THERMIQUES .....	77
3.5.1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	77
3.5.2. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE .....	77
3.6. AUTRES ANALYSES .....	78
3.6.1. MESURE DE LA MASSE MOLAIRE DES PREPOLYMERES .....	78
3.6.2. MESURE D'ÉPAISSEUR.....	78

# 1. PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES

## 1.1. Substrats

Des lames de verre sodo-calcique de dimension 76 x 26 x 1 mm<sup>3</sup> provenant de chez Carl-Roth ont été utilisées comme substrat. Avant utilisation, les lames de verre ont été dégraissées à l'acétone puis dépoussiérées à l'azote. Pour les caractérisations nécessitant l'utilisation de films libres, des tissus techniques de verre imprégnés de PTFE présentant une face adhésive ont été appliqués sur les lames de verre pour faciliter le décollage du revêtement après élaboration. Avant utilisation, le tissu PTFE a été nettoyé à l'éthanol puis dépoussiéré à l'azote.

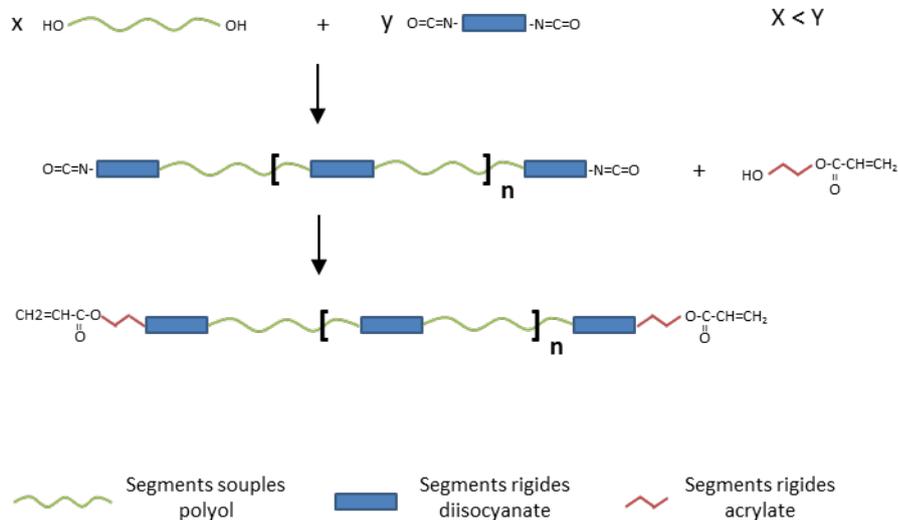
## 1.2. Matrices polymère

La matrice polymère sélectionnée dans ce projet est de type polyuréthane-acrylate (PUA). Les réseaux PUA sont constitués de polyol, de diisocyanate et d'acrylate hydroxylé. Deux étapes sont nécessaires pour former ces réseaux PUA :

- La première est la synthèse de prépolymères par des réactions de polyaddition entre les fonctions isocyanate (en excès) et les fonctions alcool donnant lieu à l'apparition de groupements uréthane. La réaction entre un isocyanate et un alcool pour former un uréthane est donnée ci-dessous:



Ensuite, un acrylate d'hydroxyle, utilisé comme agent de terminaison, est ajouté pour réagir avec les groupes isocyanate restants. La synthèse complète est schématisée Figure II-1.



- La seconde étape est la formation du réseau PUA. Le réseau est obtenu par polymérisation radicalaire suite à l'ouverture des doubles liaisons des groupements acrylate (fonctionnalité supérieure à 2) sous l'action d'un amorceur de radicaux libres. Une schématisation d'un réseau PUA est donnée Figure II-2.

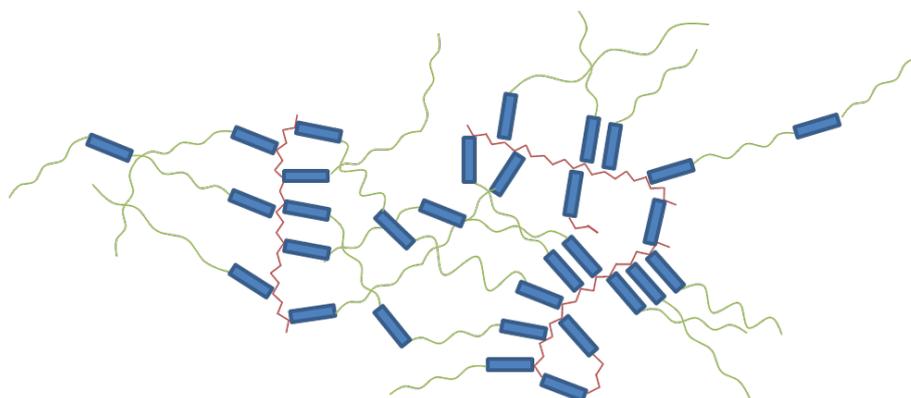


Figure II-2: Schématisation d'un réseau PUA

Les propriétés finales des réseaux sont dépendantes de la nature de chacun des réactifs mais également des prépolymères formés, avec notamment la formation d'une nanostructure continue de segments rigides (structure « spider-web »)<sup>122</sup>.

Pour éviter un travail de synthèse, deux prépolymères commerciaux, le Desmolux U500 et Desmolux U680H fournis par Allnex, ont été employés. Les caractéristiques principales de ces précurseurs uréthane-acrylate sont données dans le Tableau II-1.

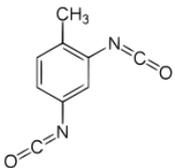
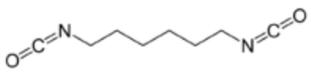
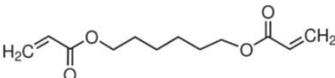
Référence commerciale	Desmolux U500	Desmolux U680H
<b>Type</b>	Uréthane acrylate aromatique	Uréthane acrylate aliphatique
<b>Données composition</b>	Diisocyanate de Toluène (TDI) 	Diisocyanate d'Hexaméthylène (HDI) 
<b>Diluant</b>	/	20% massique de diacrylate de 1,6-hexanediol 
<b>Fonctionnalité acrylate</b>	3,9	3,8
<b>Viscosité à 23°C (mPa.s)</b>	6 000	29 000
<b>Masse molaire moyenne Mn (g/mol)</b>	2 000	1 400
<b>Tg (°C)<sup>§</sup></b>	10	75

Tableau II-1: Caractéristiques des prépolymères uréthane acrylate Desmolux U500 et Desmolux U680H

<sup>§</sup> Obtenue par DSC après réticulation complète par UV

### 1.3. Photoamorceur

Pour initier la polymérisation radicalaire du prépolymère uréthane-acrylate, le photoamorceur Irgacure 184, commercialisé par Ciba, a été utilisé. Sous l'effet d'une irradiation UV, ce photoamorceur subit une scission homolytique (Figure II-3) et conduit à la formation d'un radical benzoyle, connu pour être très réactif envers les monomères vinyle et acrylate.

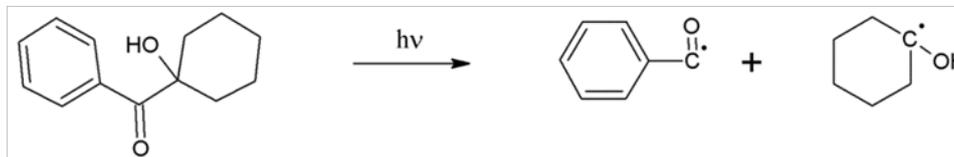


Figure II-3: Clivage homolytique du photoamorceur Irgacure 184 (données Ciba)

Cet amorceur est donc particulièrement adapté aux systèmes uréthane-acrylate. De plus, il est peu sensible à l'inhibition par l'oxygène.

Des spectres d'absorption UV de l'Irgacure 184 en solution dans l'acétonitrile (solvant transparent au rayonnement UV) à différentes concentrations sont représentés Figure II-4.

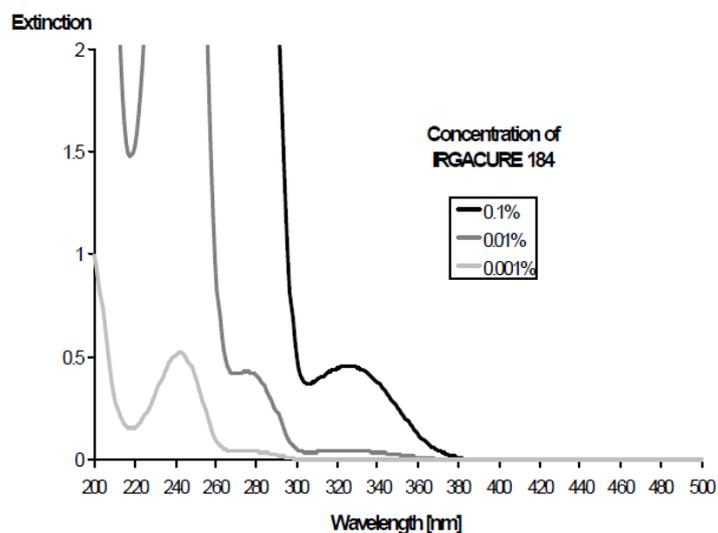


Figure II-4: Spectre d'absorption UV du photoamorceur Irgacure 184 à différentes concentrations en solution dans l'acétonitrile (données Ciba)

Ce photoamorceur a trois maxima d'absorption: 203 nm, 242 nm et 326 nm. Les coefficients d'extinction molaires à ces longueurs d'onde sont respectivement  $3,22 \cdot 10^4$ ,  $1,83 \cdot 10^4$  et  $5,27 \cdot 10^2$   $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Par ailleurs, les concentrations de photoamorceur dans les formulations recommandées par le fournisseur sont:

- de 2 à 4% en masse pour une épaisseur visée de revêtement entre 5 et 20  $\mu\text{m}$
- de 1 à 3% en masse pour une épaisseur de 20 à 200  $\mu\text{m}$ .

Pour l'ensemble des matériaux développés dans ce travail, une concentration de 2% en masse de photoamorceur Irgacure 184 a été employée.

### 1.4. POSS

Les molécules de polysilsesquioxane polyédrique (POSS), sélectionnées dans ce travail, ont une architecture de type cage à 8 atomes de silicium ( $T_8$ ). De plus, elles ont la particularité de présenter un ligand acrylate et sept ligands isobutyle. Les ligands acrylate sont susceptibles de réagir avec la matrice polymère PUA tandis que les ligands isobutyle peuvent apporter un caractère hydrophobe aux revêtements. Une représentation de leur structure chimique est donnée Figure II-5.

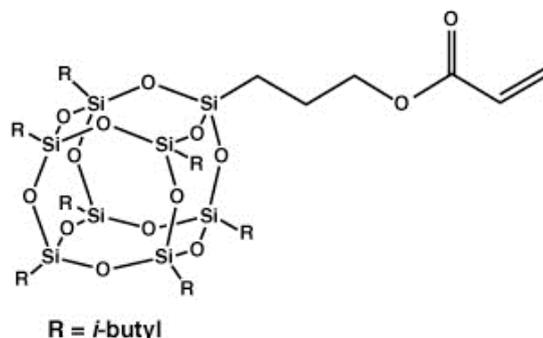


Figure II-5: Structure chimique du POSS sélectionné

Quelques caractéristiques physico-chimiques données par le fournisseur, la société Hybrid Plastics, sont reportées dans le Tableau II-2.

<b>POSS sélectionné</b>	
<b>Aspect</b>	Poudre blanche
<b>Composition chimique</b>	$C_{34}H_{72}O_{14}Si_8$
<b>Masse molaire (<math>g \cdot mol^{-1}</math>)</b>	929,61
<b>Soluble dans :</b>	tétrahydrofurane, chloroforme, hexane, monomères et oligomères acryliques

Tableau II-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'AcryloisobutylPOSS fournies par Hybrid Plastics

### 1.5. Silice colloïdale

Les additifs Nanocryl C140 et Nanocryl C145, fournis par Evonik, ont été utilisés dans le but de structurer la surface des revêtements PUA. Ces additifs sont des suspensions homogènes de nanoparticules de silice amorphe à une concentration de 50% en masse dans un monomère acrylate. Les nanoparticules, de diamètre 20 nm et de nature hydrophile, sont synthétisées à partir d'une solution aqueuse de silicate de sodium en présence d'un acide (procédé sol-gel). Quelques propriétés de ces additifs, données par le fournisseur, sont reportées dans le Tableau II-3.

	Nanocryl C140	Nanocryl C145
<b>Aspect</b>	Transparent, légèrement jaunâtre	Transparent, légèrement jaunâtre
<b>Viscosité à 25°C</b>	≈ 175 mPa.s	≈ 200 mPa.s
<b>Diluant réactif</b>	HDDA <chem>C=CC(=O)OCCCCCCOC(=O)C=C</chem>	TPGDA <chem>C=CC(=O)OC(CCO)3C(=O)C=C</chem>
<b>Teneur massique en SiO<sub>2</sub></b>	≈ 50%	≈ 50%
<b>Taille des nanocharges</b>	≈ 20 nm	≈ 20 nm
<b>Densité à 20°C</b>	≈ 1,3	≈ 1,3

Tableau II-3 : Caractéristiques des suspensions Nanocryl C140 et C145

Le fournisseur recommande l'utilisation de ces produits afin d'améliorer la résistance à l'abrasion, la résistance à la rayure et l'effet barrière de revêtements photopolymérisables sans influencer sur la transparence initiale. Classiquement, l'emploi de 10 à 20 % en masse de cet additif est utilisé dans les formulations.

### 1.6. Silice pyrogénée

La silice pyrogénée HDK H18, commercialisée par Wacker, a été retenue dans ce travail dans le but d'apporter une structuration et une chimie à caractère hydrophobe en surface des revêtements PUA. Cette silice a la particularité d'être modifiée par du polydiméthylsiloxane. Cette modification est réalisée par dépôt en phase gazeuse (CVD) pour être distribuée de façon homogène à la surface de la particule de silice pyrogénée. L'utilisation d'un tel procédé implique que la longueur des chaînes PDMS doit être très courte, de seulement quelques motifs siloxane. Barthel *et al.*<sup>123</sup> ont confirmé la présence de PDMS greffé sur la silice H18 par RMN <sup>13</sup>C. Cette silice pyrogénée se présente sous la forme d'agrégats, d'une taille de 100 à 500 nm, de particules primaires sphériques de silice fusionnées, de diamètre inférieur à 20 nm. Une représentation de celle-ci est donnée Figure II-6.

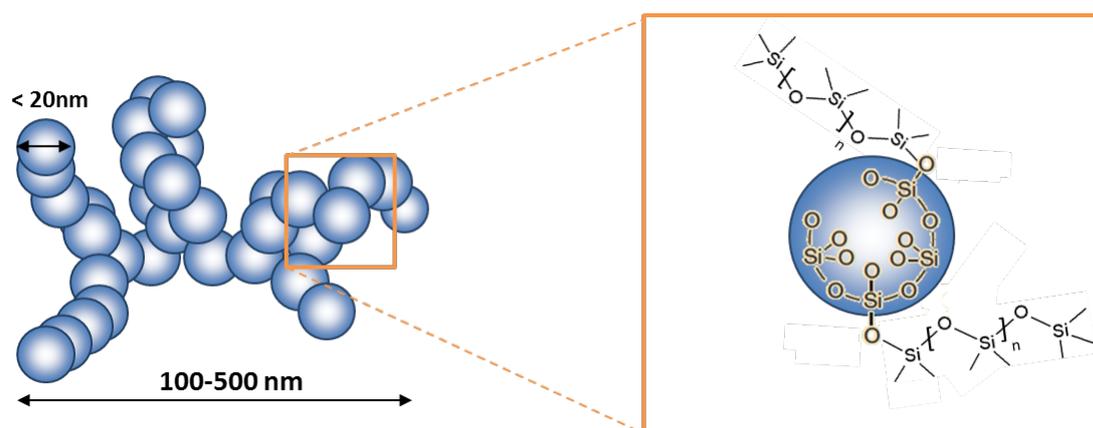


Figure II-6 : Représentation de la silice pyrogénée HDK H18 de Wacker

Quelques caractéristiques supplémentaires, données par le fournisseur, sont données dans le Tableau II-4.

<b>HDK H18</b>	
<b>Aspect</b>	Poudre blanche incolore
<b>Point de fusion</b>	1700°C
<b>Densité à 20°C</b>	≈ 2,2
<b>Silanol résiduel **</b>	≈ 15 %
<b>Surface spécifique</b>	170-230 m <sup>2</sup> /g
<b>Teneur en carbone</b>	≈ 4,5%
<b>Modification de surface</b>	PDMS

*Tableau II-4 : Propriétés physico-chimique de la silice pyrogénée H18*

\*\* Teneur relative à la concentration de surface de silanol d'une silice hydrophile (≈2 SiOH/nm<sup>2</sup>)

## 2. ÉLABORATION DES MATERIAUX

### 2.1. Nomenclature des matériaux développés

Dans la suite du manuscrit, la nomenclature adoptée pour définir les différents matériaux sera la suivante :

- Pour distinguer les deux types de matrice polyuréthane-acrylate utilisés, le sigle PUA sera suivi de leur température de transition vitreuse en indice : PUA<sub>10</sub> pour le Desmolux U500 et PUA<sub>75</sub> pour le Desmolux U680H.
- Pour indiquer l'addition de POSS dans la matrice PUA, la lettre P sera employée avec en indice la concentration massique
- Pour indiquer l'addition de silice colloïdale dans la matrice PUA, les lettres C pour le Nanocryl C140 et C' pour le Nanocryl C145 seront utilisées avec en indice leur concentration massique
- Pour indiquer l'addition de silice HDK H18 dans la matrice PUA, la lettre H sera utilisée avec en indice la concentration massique
- Pour indiquer le procédé d'élaboration employé, la lettre E pour enduction ou P pour pulvérisation sera indiquée à la fin de la nomenclature séparée par un tiret

Un exemple de nomenclature d'un revêtement est donné ci-après : PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>0,5</sub>-E. Cela signifie que :

- le PUA utilisé présente une transition vitreuse à 10°C après réticulation (Desmolux U500)
- Le revêtement final présente une concentration de 10% en masse de silice HDK H18
- Le revêtement final présente également une concentration de 0,5% en masse de POSS
- Le procédé utilisé est l'enduction

Pour obtenir les différentes concentrations de silice et/ou de POSS, chaque formulation a été préparée individuellement, sans passer par l'intermédiaire d'une solution-mère. De plus, la concentration de photoamorceur n'apparaît pas dans la nomenclature du matériau car une concentration de 2% en masse par rapport au PUA a été employée pour l'ensemble des systèmes développés.

### 2.2. Dispersion des additifs

La dispersion des additifs dans les précurseurs uréthane-acrylate a été réalisée pour la majorité des formulations par agitation magnétique. Cependant, deux autres techniques ont été employées pour la dispersion de la silice pyrogénée.

- Un disperseur mécanique Rayneri Turbotest équipé d'une turbine à flux radial « défloculeuse » (permettant de casser les agglomérats de charges inorganiques) a été utilisé. Cet équipement, spécifiquement destiné à la dispersion de charges inorganiques dans les polymères, développe un couple de 90 N.cm et permet une plage de vitesse de rotation de 50 à 3300 tours/min. Le protocole de dispersion a été le suivant : pendant l'introduction de la silice dans le prépolymère, une vitesse de 1000 tr/min a été utilisée; ensuite différentes séquences ont été appliquées à la formulation, une vitesse de 2500 tr/min pendant 5 minutes suivie d'une vitesse de 2000 tr/min pendant 30 min et enfin une vitesse de 2500 tr/min pendant 5 min.

- Un mélangeur planétaire (mouvement de rotation et de révolution) Speedmixer DAC 400.1 FVZ a été également utilisé. Ce type de mélangeur permet entre autre de disperser des charges inorganiques dans des polymères même si la viscosité du système est très élevée. Le protocole de dispersion a été le suivant : le prépolymère a été introduit en premier dans les récipients, suivi de la totalité de la silice pyrogénée; ensuite deux vitesses de rotation ont été employées : une pré-étape de mélange à 800 tr/min pendant 1 min (permettant d'enrober les charges de polymère) suivie d'une étape de 5 min à 2750 tours/min.

### 2.3. Enduction

Préalablement à l'enduction, des cales de ruban adhésif de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été apposées sur les côtés du substrat afin d'assurer une épaisseur constante de la formulation déposée. Une représentation d'un substrat type est donnée Figure II-7.

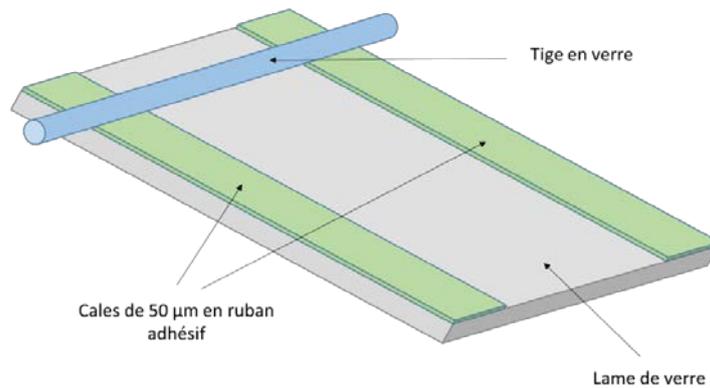


Figure II-7: Schématisation d'un substrat dédié à l'enduction

Pour réaliser le dépôt, un applicateur de film motorisé de type Elcometer 4340 équipé d'une tige en verre lisse a été utilisé à une vitesse d'application constante de 5 mm/s.

### 2.4. Pulvérisation

Un pistolet à peinture LG 60 commercialisé par LG Lyon a été utilisé pour réaliser le dépôt des formulations. Ce pistolet, équipé d'une buse de 1 mm, a été relié à une source d'air comprimé délivrant une pression de 2,2 bars (pression de service indiquée par le constructeur). Un filtre disposé en amont du pistolet a permis d'éliminer les traces éventuelles d'impuretés dans l'air (humidité, huile,...). Les formulations ont été pulvérisées sous la forme d'un jet plat à une distance de travail de 15 cm en un seul passage sur des substrats en verre. Le débit produit, réglable, a été ajusté pour obtenir une pulvérisation optimale.

## 2.5. Polymérisation UV

Pour réticuler les matrices PUA, un banc d'essai UV F300S, fourni par Fusion System, équipé d'un bulbe H a été utilisé. Le Bulbe H est une lampe à vapeur de mercure sans électrode fournissant une puissance maximale de 1800 W. L'émission des UV se fait par excitation du gaz contenu dans l'ampoule par des micro-ondes. De plus, le spectre d'émission du bulbe H (Figure II-8) est en adéquation avec le spectre d'absorption du photoamorceur Irgacure I184.

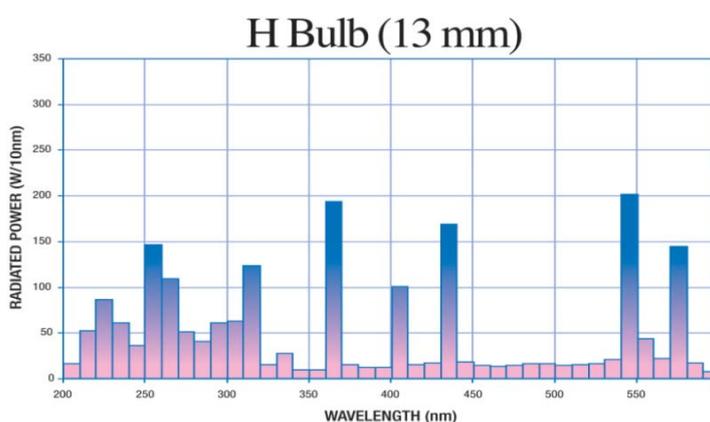


Figure II-8: Spectre d'émission du bulbe H (Fusion systems)

Le rayonnement UV étant focalisé sur une ligne, un système de convoyage fonctionnant à une vitesse variable est intégré à la lampe UV pour une réticulation homogène du matériau. Dans le cadre de notre étude, l'ensemble des matériaux a subi deux passages sous la lampe UV à une vitesse de 25 mm.s<sup>-1</sup>. Ces conditions ont permis la conversion quasi-totale des fonctions acrylate des matrices PUA (95%) et des passages supplémentaires sous le banc UV n'ont apporté aucune évolution de celle-ci. Il faut également noter que cette lampe provoque un échauffement important des matériaux (absence de filtre infrarouge). La température des échantillons peut atteindre 80°C à l'issue des 2 passages sous le banc UV.

Le contrôle des conditions de photopolymérisation a été réalisé par un radiomètre UV Power Puck II commercialisé par EIT. Cet appareil mesure l'énergie du rayonnement UV (dose UV) ainsi que le pic d'irradiance (puissance maximale) sur des plages de longueurs d'onde définies.

Les caractéristiques moyennes de l'irradiation UV subie par les matériaux sont données dans le Tableau II-5.

Dose UV (mJ/cm <sup>2</sup> )				Pic d'irradiance (mW/cm <sup>2</sup> )			
UVA	UVB	UVC	UVV	UVA	UVB	UVC	UVV
3465	2730	565	4570	2500	2040	425	3110

Tableau II-5: Caractéristiques moyennes de l'irradiation UV pour 2 passages sous le bulbe H à une vitesse de 25 mm.s<sup>-1</sup>.  
UVA : 320-390 nm, UVB : 280-320 nm, UVC : 250-260 nm et UVV : 395-445 nm

### 3. TECHNIQUES D'ANALYSE

#### 3.1. Analyses spectrales

##### 3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée dans cette étude afin de connaître ou de vérifier la présence de groupements chimiques dans les constituants des revêtements et également afin d'évaluer la conversion des fonctions acrylate après photopolymérisation. Un spectromètre FTIR Nicolet iS 10 (Thermo Scientific), muni d'un module Smart iTR a été utilisé. L'épaisseur des revêtements étant trop élevée pour acquérir les spectres en transmission (saturation de certains pics), le mode ATR (Réflexion Totale Atténuée) avec un cristal de diamant a été employé sur la gamme 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . Ce mode permet d'analyser une épaisseur d'échantillon d'environ 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Le traitement des spectres a été réalisé grâce au logiciel Omnic 8.1.

Les conversions ont été déterminées à partir de l'aire de la bande des fonctions acrylate<sup>124-127</sup> à 810  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{\text{C=C}}$ ) normalisée par rapport à l'aire de la bande carbonyle<sup>124-127</sup> située à 1720  $\text{cm}^{-1}$  pour les revêtements PUA<sub>10</sub> ou des liaisons C-H<sup>124-127</sup> entre 3000-2685  $\text{cm}^{-1}$  pour les revêtements PUA<sub>75</sub> ( $A_{\text{ref}}$ ), ces dernières étant inchangées par la réticulation, selon l'Équation II-1 :

$$\text{Conversion} = 1 - \frac{\left(\frac{A_{\text{C=C}}}{A_{\text{ref}}}\right)_t}{\left(\frac{A_{\text{C=C}}}{A_{\text{ref}}}\right)_{t=0}} \quad (\text{Équation II-1})$$

La conversion des fonctions acrylate après photopolymérisation est mise en évidence Figure II-9.

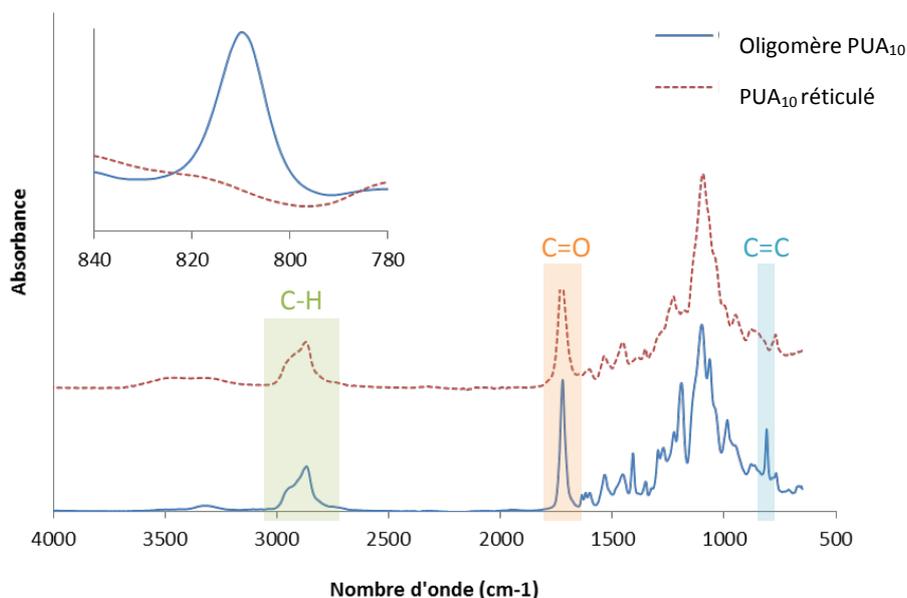


Figure II-9: Spectre FTIR en mode ATR (cristal diamant) du PUA<sub>10</sub> avant et après réticulation

Une conversion moyenne des matériaux a été obtenue en réalisant au minimum trois mesures sur chaque face (recto et verso) des films libres à différents endroits. Pour les revêtements ne pouvant pas se retrouver sous forme de film libre (matériaux fragiles, de faible épaisseur,...), ceux-ci ont été décollés du substrat puis broyés. Cette poudre a été ensuite analysée par FTIR à trois reprises. De plus, il faut noter que ce taux de conversion reste une approximation car il faudrait prendre en compte les coefficients d'extinction molaire de chacune des bandes pour obtenir une quantification absolue. Toutefois, les conditions expérimentales étant identiques pour l'ensemble des matériaux, cette analyse reste comparative.

### *3.1.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie*

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisée pour identifier la composition chimique de zones spécifiques en surface et en volume des revêtements et également pour réaliser des profils de concentrations d'éléments en profondeur sur des coupes transversales (principe et spécificité donnés en annexe II.1). Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage FEI Quanta 250 équipé d'un détecteur SAMx SDD 30  $\mu\text{m}^2$  (détecteur au silicium à diffusion) sous un vide d'environ  $10^{-9}$  bar. Le traitement des spectres a été effectué sur le logiciel IDFix.

### *3.1.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X*

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été utilisée afin d'identifier et de quantifier les modifications de la composition élémentaire de surface des revêtements PUA avec l'ajout de silice et/ou de POSS (principe et spécificité donnés en annexe II.1). Aucune préparation spécifique d'échantillon n'a été employée, un simple dépoussiérage à l'azote a été effectué avant les analyses. Ces analyses ont été réalisées sur un instrument PHI Quantera SXM (Physical Electronics) équipé d'une source monochromatique AL  $K_{\alpha}$  (1486,6 eV) opérant à 50 W sous une pression de  $1,0 \times 10^{-9}$  torr au centre scientifique Science et Surface (Écully). L'aire analysée présente un diamètre d'environ 200  $\mu\text{m}$ . Les électrons émis sont collectés par un analyseur de type hémisphérique avec un angle de détection de  $45^{\circ}$  par rapport à la surface de l'échantillon, angle permettant de réduire l'épaisseur sondée à environ 3 nm. Afin de limiter les effets de charges en surface, un canon à électron appelé « flood gun » a été utilisé. Des spectres de survol et haute-résolution ont été réalisés sur deux zones différentes pour chaque échantillon. Les énergies de liaison ont été calibrées à partir du signal du C1s à 284,8 eV (liaisons C-C/C-H). Les spectres haute-résolution ont été modélisés en utilisant une modélisation Gauss/Lorentz après une soustraction du bruit de fond en « Shirley iterative ». De plus, les rapports atomiques et les déconvolutions ont été déterminés grâce au logiciel Multipak de PHI

### *3.1.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol*

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) a été utilisée pour connaître la composition chimique de l'extrême surface des revêtements et réaliser une comparaison avec les résultats obtenus par spectrométrie XPS (principe et spécificité donnés en annexe II.1). Aucune préparation spécifique d'échantillon n'a été employée, un simple dépoussiérage à l'azote a été effectué avant les expérimentations. Les analyses TOF-SIMS en mode statique ont été réalisées sur un instrument TOF-SIMS V (ION TOF) au centre scientifique Science et Surface (Écully). La source d'ions primaires employée est une source  $\text{Bi}_3^+$  (canon Bi) accélérée sous une tension de 25 kV, fournissant une dose totale d'ions primaires de  $1,75 \cdot 10^8$  ions/ $\text{cm}^2$  (inférieure au seuil de  $1 \cdot 10^{13}$  ions/ $\text{cm}^2$ ). L'aire du matériau bombardée par le faisceau incident est de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  sous un ultraviolet (Vide de  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  torr) sur une épaisseur d'environ 1 nm. Afin d'atteindre de fortes résolutions en masse ( $m/\Delta m \approx 7000$ ), un mode spécifique appelé « Bunched mode » a été utilisé. De plus, pour limiter les effets de charge (matériaux isolants), un « flood gun » a été employé. Une imagerie ionique de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  a été également réalisée en ions positifs et négatifs.

### 3.2. Analyses morphologiques

#### 3.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin d'évaluer la dispersion de la silice pyrogénée hydrophobe et des POSS et d'observer la morphologie en surface et en volume des revêtements sur des coupes transversales. Les observations MEB ont été réalisées sur un microscope Philips XL 20 et FEI Quanta 250 sous des tensions d'accélération variant de 5 à 15 kV. Pour analyser le volume des matériaux, une cryofracture dans l'azote liquide a été effectuée en raison de la  $T_g$  des PUA proche de la température ambiante. De plus, l'ensemble des échantillons a été préalablement métallisé à l'aide d'un dépôt d'or d'une épaisseur d'environ 10 nm.

#### 3.2.2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été employée pour observer la dispersion des additifs dans le volume des revêtements. Ces observations ont été effectuées sur un microscope Philips CM120 à une tension d'accélération de 80 kV sur des coupes transversales de revêtements d'épaisseur inférieure à 100 nm préparées par cryo-ultramicrotomie.

#### 3.2.3. Microscopie à force atomique

Les analyses réalisées par microscopie à force atomique (AFM) ont permis d'évaluer d'une part la rugosité des revêtements de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique (images en hauteur) et d'autre part de mettre en évidence les variations d'adhésion (*i.e.* de mouillabilité) et/ou de propriétés viscoélastiques<sup>128-131</sup> à la surface des échantillons (image en contraste de phase). L'acquisition des images en hauteur et en contraste de phase a été réalisée sur un microscope Bruker Multimode 8, à l'aide du logiciel Nanoscope version 8.15, avec des cantilevers SCANASYST-AIR (Bruker) à une vitesse de balayage entre 0,5 et 1 Hz selon les matériaux étudiés (sur 512 lignes). Les caractéristiques de ces cantilevers sont reportées Figure II-10.

Cantilever		pointe	
<b>matériaux</b>	Nitride de silicium	<b>Matériaux</b>	silicium
<b>Géométrie</b>	triangulaire	<b>Géométrie</b>	Pyramide
<b>Fréquence de résonance</b>	70 kHz	<b>Hauteur</b>	2,5-8,0 $\mu\text{m}$
<b>Constante de raideur</b>	0,4 N/m	<b>Rayon de courbure</b>	2 nm
<b>Longueur</b>	115 $\mu\text{m}$		
<b>largeur</b>	25 $\mu\text{m}$		
<b>épaisseur</b>	0,65 $\mu\text{m}$		

Figure II-10: Caractéristiques des cantilevers SCANASYST-AIR (données Bruker)

Ces cantilevers ont été sélectionnés car ils présentent une pointe avec un rayon de courbure très faible (2 nm). Des cartographies de différentes tailles ont été réalisées : 1x1 μm<sup>2</sup>, 3x3 μm<sup>2</sup> et 10x10 μm<sup>2</sup>. Une résolution en hauteur de l'ordre de l'angström et une résolution latérale d'environ 10 nm (dépendante de la taille du rayon de courbure de la pointe) sont atteintes par cette technique.

Selon le type d'image considéré, différents traitements de données ont été réalisés :

#### Traitement des images en hauteur :

Le traitement des images en hauteur a été effectué sur le logiciel Nanoscope Analysis version 1.5. Préalablement à tout traitement de données, une soustraction de l'arrière-plan sur les données d'acquisition brutes a été réalisée suivant un polynôme d'ordre 2.

De plus, différents paramètres ont été considérés pour comparer les différentes surfaces des matériaux.

- Le paramètre  $R_a$  :

Le paramètre  $R_a$  représente l'écart moyen arithmétique par rapport à une ligne moyenne sur la longueur ou surface d'évaluation (Figure II-11).

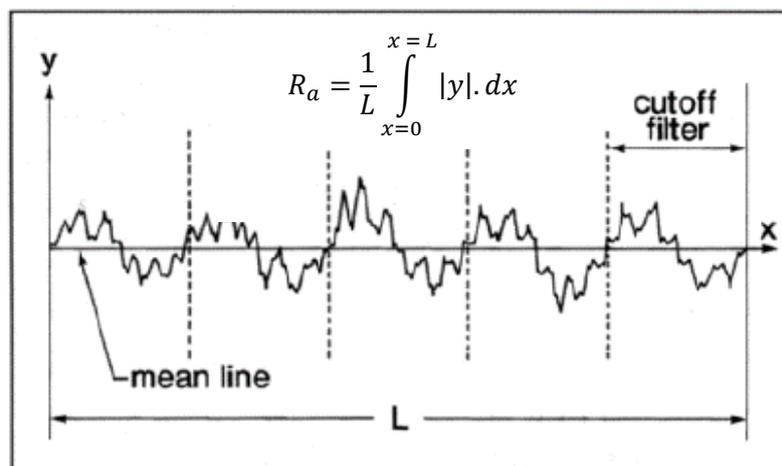


Figure II-11: Représentation de la mesure du paramètre  $R_a$  sur un profil (1D)

- Le paramètre  $r_{w-2D}$  :

Le paramètre  $r_{w-2D}$ , défini en premier lieu par Wenzel<sup>40</sup> sur une dimension pour définir l'influence de la rugosité sur l'angle de contact, a été ici calculé sur deux dimensions, précaution suggérée par Nosonovsky *et al.*<sup>39</sup>. L'expression de ce paramètre est donnée dans l'Équation II-2.

$$\text{paramètre } r_{w-2D} = \frac{\text{Surface développée}}{\text{Surface projetée}} \quad (\text{Équation II-2})$$

La surface développée est calculée par simple triangulation (somme des aires de tous les triangles formés par trois points de données adjacents) et la surface projetée correspond à la surface d'analyse sans prendre en compte la rugosité.

Les valeurs de ces deux paramètres, données dans la suite de ce manuscrit, correspondent à la moyenne de 3 mesures réalisées sur 3 cartographies différentes de 10 x 10 μm<sup>2</sup> pour chaque échantillon.

### Traitement des images en contraste de phase

L'analyse des images en contraste de phase a été réalisée sur le logiciel Gwyddion version 2.41. Lorsque deux phases distinctes sont observées sur des images de phase, un seuillage d'image en degrés est réalisé pour les séparer. Ainsi, la surface occupée par chacune des phases est accessible. Rapportée à la surface totale, une concentration dite concentration surfacique est obtenue. Un exemple de seuillage est donné Figure II-12.

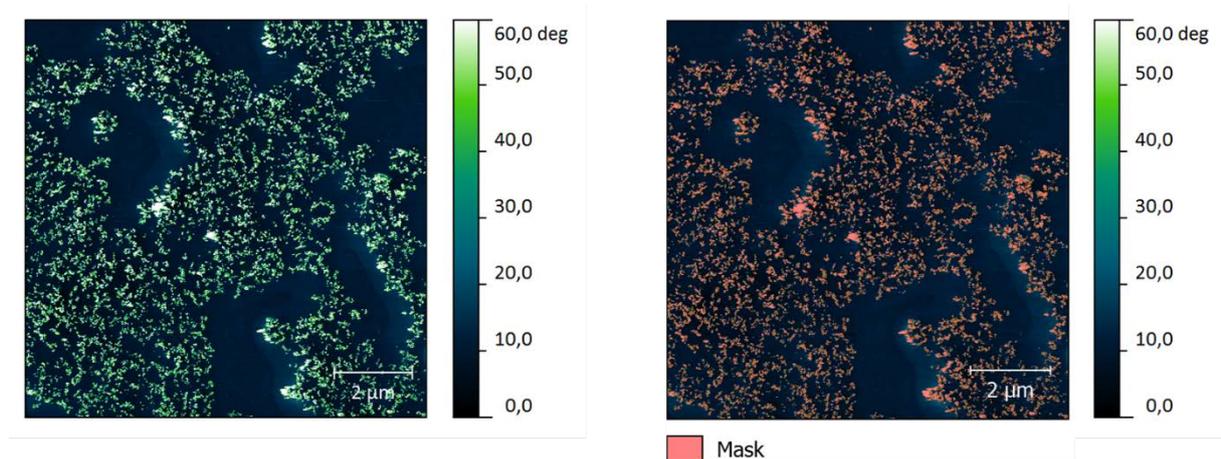


Figure II-12: Exemple de seuillage sur une image en contraste de phase. À gauche, l'image brute présentant deux phases distinctes (l'une en bleu foncé et l'autre en vert) et à droite, l'image après un seuillage en degrés. La surface projetée de la phase en rouge a été calculée par le logiciel Gwyddion, rendant accessible la surface de l'autre phase (en bleu). La surface totale correspond à la surface d'analyse.

Dans la suite de ce manuscrit, les valeurs des concentrations surfaciques correspondront à la moyenne de 3 mesures déterminées sur 3 cartographies différentes de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

#### 3.2.4. Profilométrie mécanique de précision

La profilométrie mécanique de précision a été utilisée afin d'évaluer la rugosité de l'échelle millimétrique à l'échelle micrométrique et de mesurer l'épaisseur (section 3.6.2) des matériaux. Ces caractérisations ont été effectuées sur un profilomètre DEKTAK 150 (Veeco) muni d'un stylet présentant une pointe en diamant de  $2,5 \mu\text{m}$  de rayon de courbure. Pour chaque matériau, deux cartographies de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  (1 profil tous les  $\mu\text{m}$ , 1000 profils) ont été réalisées en appliquant une force de 5 mg sur le stylet. De plus, afin de ne pas perturber les mesures, une option « soft touchdown » a été utilisée pour éviter la formation de charges électrostatiques à la surface. Cette technique de caractérisation a permis d'obtenir une résolution verticale de 1 nm et latérale de  $2,5 \mu\text{m}$  (égale au rayon de courbure de la pointe). L'analyse des cartographies a été réalisée sur le logiciel Gwyddion version 2.41, à partir duquel les paramètres  $R_a$  et  $r_{w-2D}$  ont été extraits.

### 3.3. Mesures de mouillabilité

#### 3.3.1. Angles de contact

Les angles de contact ont été déterminés afin de connaître l'influence de l'introduction de composés sur le comportement de mouillabilité statique des matrices polymères PUA. De l'eau déminéralisée et filtrée (5  $\mu\text{m}$ ), du diiodométhane et de l'hexadécane, purs à 99% et fournis par Sigma-Aldrich, ont été utilisés comme liquides sondes. Leurs tensions de surface sont données dans le Tableau II-6.

	Eau <sup>132</sup>	Diiodométhane <sup>133</sup>	Hexadécane <sup>134</sup>
$\gamma$ (mN/m)	72,8	50,8	27,5
$\gamma^p$ (mN/m)	51,0	0,4	0,0
$\gamma^d$ (mN/m)	21,8	50,4	27,5

Tableau II-6: Tensions superficielles des différents liquides sondes utilisés avec leurs composantes dispersives et polaires respectives

Les caractérisations ont été réalisées sur un appareil Dataphysics OCA 15+ en suivant la méthode de la goutte posée. Préalablement aux mesures, les échantillons ont été dépoussiérés sous un flux d'azote. Une goutte de liquide sonde d'un volume de 2  $\mu\text{L}$  (pour minimiser les forces de gravité vis-à-vis des liaisons intermoléculaires) a été ensuite déposée à la surface de l'échantillon. Un délai de 10 s entre le dépôt et la mesure a été respecté afin de permettre la stabilisation du liquide à la surface (état d'équilibre). Grâce au logiciel SCA 20, un profil de la goutte a été extrait (méthode de calcul « ellipse fitting ») suivi du calcul des deux angles entre la tangente à ce profil (prise au point triple) et la ligne de base (Figure II-13). La moyenne de ces deux angles donne l'angle de contact.

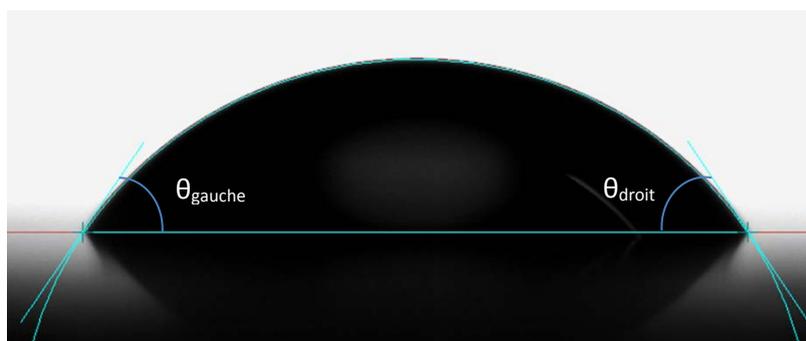


Figure II-13: Détermination de l'angle de contact avec le logiciel SCA 20

Pour chaque échantillon, 10 gouttes ont été déposées à 10 endroits différents de la surface. Dans la suite de ce manuscrit, les valeurs d'angles de contact reportées correspondront à la valeur moyenne de ces 10 mesures.

#### 3.3.2. Hystérésis de mouillage

Les mesures d'hystérésis de mouillage avec l'eau ont été réalisées afin de déterminer l'homogénéité chimique des revêtements, la présence ou non de rugosité et le type de régime de mouillabilité du liquide (Wenzel, Cassie-Baxter,...). Les caractérisations ont été réalisées sur un appareil Dataphysics OCA 15+ avec de l'eau déminéralisée et filtrée (5  $\mu\text{m}$ ). Préalablement aux mesures, les matériaux ont été dépoussiérés par un flux d'azote. La mesure d'hystérésis se déroule selon le schéma suivant : en premier lieu, une goutte de 5  $\mu\text{L}$  d'eau est déposée à la surface de l'échantillon, puis cette goutte est ensuite gonflée jusqu'au déplacement des deux points triples (A et B sur la Figure II-14) pour obtenir l'angle à l'avancée, et enfin cette même goutte est dégonflée jusqu'au déplacement des deux points

triples pour déterminer l'angle au retrait. Ces étapes sont décrites Figure II-14. Grâce à un enregistrement vidéo, il est possible de mesurer ces angles au moment exact du déplacement des points triples (traitement image par image). À l'aide du logiciel SCA 20, le profil des extrémités de la goutte (au niveau des points triples) est extrait par la méthode de calcul « tangent leaning ». Une méthode de calcul différente de celle des angles de contact est nécessaire car une déformation du profil de la goutte, due à la présence de l'aiguille de la seringue dans la goutte pendant la mesure, est observée. Par cette méthode (« tangent leaning »), seules les extrémités de la goutte (non affectées par la présence de l'aiguille) sont prises en compte pour l'extraction du profil. Enfin, le calcul des angles à droite et à gauche entre la tangente à ce profil (prise au point triple) et la ligne de base est réalisé. La moyenne de ces deux angles donne une mesure de l'angle à l'avancée ou au retrait.

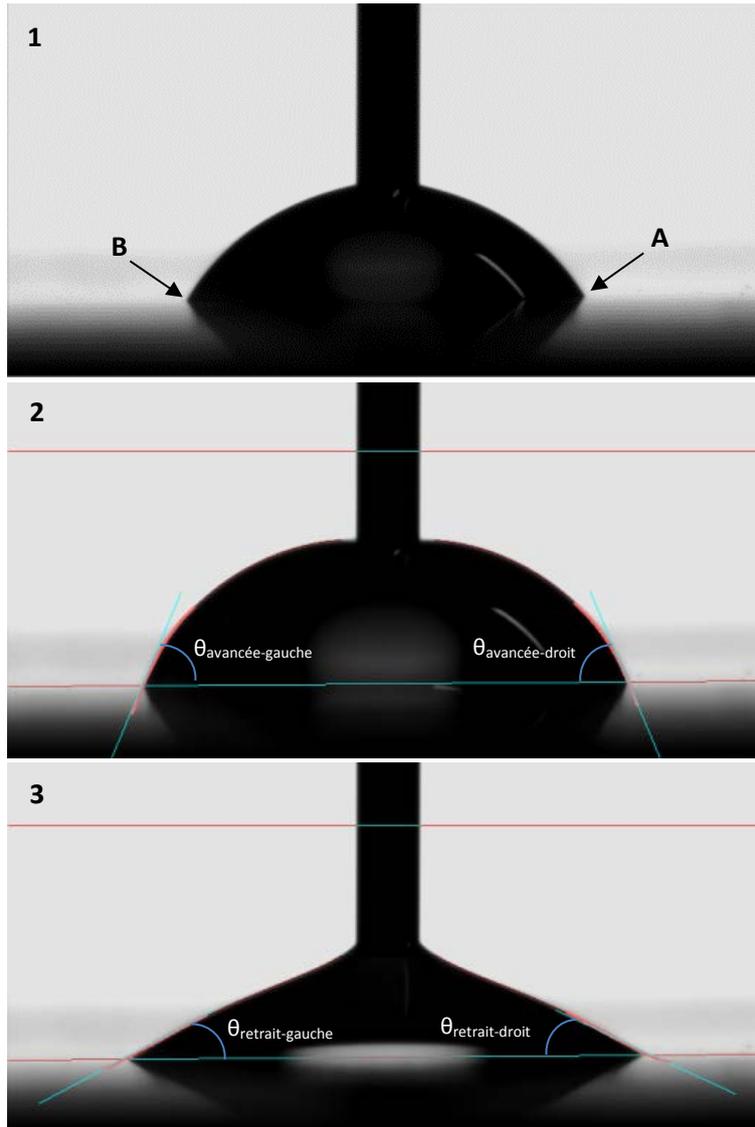


Figure II-14: Séquence de détermination de l'hystérésis. 1) dépôt de la goutte, 2) gonflement de la goutte, 3) dégonflement de la goutte

Pour chaque échantillon, 3 mesures d'angles à l'avancée et au retrait ont été effectuées à trois endroits différents. Les valeurs de ces angles reportées par la suite correspondent à la moyenne de ces trois mesures. De plus, les hystérésis de mouillage correspondent à la moyenne de la différence entre l'angle à l'avancée et l'angle au retrait.

### 3.3.3. Angles de glissement

La mesure des angles de glissement a été réalisée afin de compléter les informations apportées par les mesures d'hystérésis. En effet, elle permet d'illustrer plus simplement le comportement dynamique de l'eau sur les matériaux. Cette technique permet également d'identifier le régime de mouillabilité et de mesurer les angles à l'avancée et au retrait.

Ces essais ont été effectués au Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS, INSA de Lyon) sur un appareil Dataphysics OCA 15+ muni d'un système TBU 90 (système d'inclinaison électronique de tout le bâti de l'appareil jusqu'à 90°) avec de l'eau déminéralisée et filtrée (5  $\mu\text{m}$ ). Une goutte d'eau d'un volume allant de 1 à 50  $\mu\text{L}^{**}$  (1, 5, 10, 20 et 50  $\mu\text{l}$ ) a été déposée à la surface de l'échantillon. Le système d'inclinaison a été ensuite lancé à une vitesse de  $1^\circ.\text{s}^{-1}$  jusqu'au glissement de la goutte à la surface. À l'aide d'un enregistrement vidéo et du logiciel SCA 20, l'angle de glissement a été mesuré au moment exact du décrochement de la goutte à la surface (traitement image par image). De plus, les angles à l'avancée et au retrait ont été mesurés sur la même image par la méthode de calcul « tangent leaning » (profil de goutte déformé). Un exemple est donné Figure II-15.

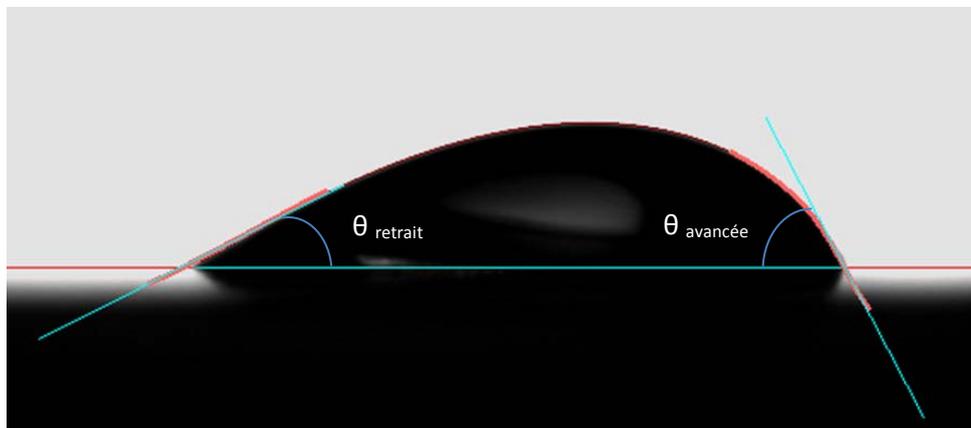


Figure II-15: Détermination des angles à l'avancée et au retrait lors des mesures d'angle de glissement.

Les valeurs d'angle de glissement données par la suite correspondront à la moyenne de trois angles mesurés à trois endroits différents de l'échantillon. Il en est de même pour les angles de retrait et d'avancée mesurés par cette technique.

### 3.3.4. Calcul de l'énergie de surface

Les énergies de surface des revêtements ont été déterminées à partir du modèle d'Owens-Wendt (Chapitre 1, Équation I-4) à partir des valeurs moyennes d'angles de contact avec l'eau et le diiodométhane. Le modèle n'étant valide que pour des surfaces idéales, cette caractéristique a été peu employée dans ce travail. En effet, les revêtements mis en œuvre présentent par principe une rugosité importante.

---

\*\* Dépendance entre le volume et l'angle de glissement mesuré (cf. chap.1 section 1.2.3)

### 3.4. Analyses rhéologiques

#### 3.4.1. Analyse thermomécanique dynamique

Les analyses thermomécaniques dynamiques (DMA) ont été réalisées afin de déterminer les modules de conservation ( $E'$ ), de perte ( $E''$ ) et le facteur de perte ( $\tan \delta$ ). Les propriétés viscoélastiques des matériaux ont été caractérisées sur un appareil Rheometric Solid Analyzer RSA II. Les essais ont été effectués en traction dynamique à une fréquence de 1 Hz dans le domaine viscoélastique linéaire (déformation de 0,1%) en suivant un balayage en température de  $-120^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  sur des échantillons parallélépipédiques de dimensions  $30 \times 8 \times 0,050 \text{ mm}^3$ . Une force statique de 0,1 N a été appliquée à l'échantillon pour qu'il reste sous tension tout au long de l'essai. De plus, la déformation appliquée a été sélectionnée pour obtenir une force résultante suffisante pour être dans la gamme de sensibilité du capteur de force sans pour autant que le matériau ne sorte du domaine linéaire. Pour chaque matériau testé, les essais ont été réalisés sur deux échantillons différents. À partir de ces mesures, la température de transition principale  $\alpha$  ( $T_{\alpha}$ ), associée à la transition vitreuse ( $T_g$ ), a été mesurée à la valeur maximale du facteur de perte et la largeur du facteur de perte correspond à la largeur du pic à mi-hauteur (représentation en  $\tan \delta$  vs température).

#### 3.4.2. Mesure de la viscosité dynamique

Ces mesures ont permis d'évaluer la viscosité des formulations avant photopolymérisation en fonction du taux de cisaillement. Elles ont été réalisées sur un appareil DHR 2 de TA instrument selon une configuration cône-plan (40 mm de diamètre,  $2^{\circ}$ ) sur une plage de vitesse de cisaillement de 0,1 à  $100 \text{ s}^{-1}$  à une température contrôlée de  $20^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5. Analyses thermiques

#### 3.5.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse par thermogravimétrie (ATG) a permis d'évaluer la stabilité thermique des réseaux PUA, des additifs et de leur combinaison. De plus, cette analyse rend accessible le taux de matière inorganique présent dans ces composés (taux de résidus).

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil TGA Q500 de TA instrument. Les échantillons, d'environ 20 mg, ont été déposés dans une nacelle en platine puis étudiés sur un domaine de température de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $800^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  sous azote (avec un débit de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour la balance et  $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour l'échantillon). Le traitement des données a été réalisé via le logiciel Universal Analysis version 4.5A.

#### 3.5.2. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée afin de déterminer la température de fusion et de cristallisation des POSS. De plus, elle a également servi à connaître la température de polymérisation des oligomères uréthane acrylate et des POSS par voie thermique.

Ces analyses ont été réalisées sur un appareil DSC Q23 TA Instruments. Placés dans une capsule hermétique en aluminium, les échantillons d'environ 5 mg ont été soumis à différents cycles thermiques sous un flux d'azote continu selon un débit de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pour les POSS, deux cycles de montée/descente en température entre 25 et  $300^{\circ}\text{C}$  selon une rampe de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  ont été effectués. Pour les oligomères uréthane acrylate, une seule montée en température de 25 à  $300^{\circ}\text{C}$  à  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et une isotherme de 60 min à  $150^{\circ}\text{C}$  ont été appliquées. Le traitement des données a été réalisé via le logiciel Universal Analysis version 4.5A.

### 3.6. Autres analyses

#### 3.6.1. Mesure de la masse molaire des prépolymères

La masse molaire des composés (prépolymères et additifs) a été évaluée par chromatographie d'exclusion stérique sur un appareil Shimadzu muni de colonnes styrène-divinylbenzène de porosité différente, installées en série (Styragel HR2, HR1 et HR 0,5) et maintenues à 35°C. L'éluant utilisé est le tétrahydrofurane (THF) à un débit de  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Préalablement à son injection, le composé à analyser a été solubilisé dans le THF à une concentration de  $3\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . La détection s'est faite à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction RID-10A (Shimadzu). Le traitement des données a été réalisé sur le logiciel Omniseq (version 4.6.2.359). Pour déterminer la masse molaire des composés, une calibration conventionnelle en équivalent PS a été employée.

#### 3.6.2. Mesure d'épaisseur

La mesure des épaisseurs des revêtements a été réalisée par profilométrie mécanique de précision sur un appareil Dektak 150 (Veeco) muni d'un stylet présentant une pointe en diamant de  $2,5\ \mu\text{m}$  de rayon de courbure. Le principe est de mesurer la marche, correspondant à l'épaisseur, entre le substrat et le revêtement (Figure II-16). Pour chaque échantillon, trois profils (à trois endroits différents) d'une longueur de 5 mm, en appliquant une force de 5 mg sur le stylet, ont été réalisés. L'épaisseur moyenne sur chaque profil est obtenue à l'aide du logiciel Vision 4.10 (Veeco).

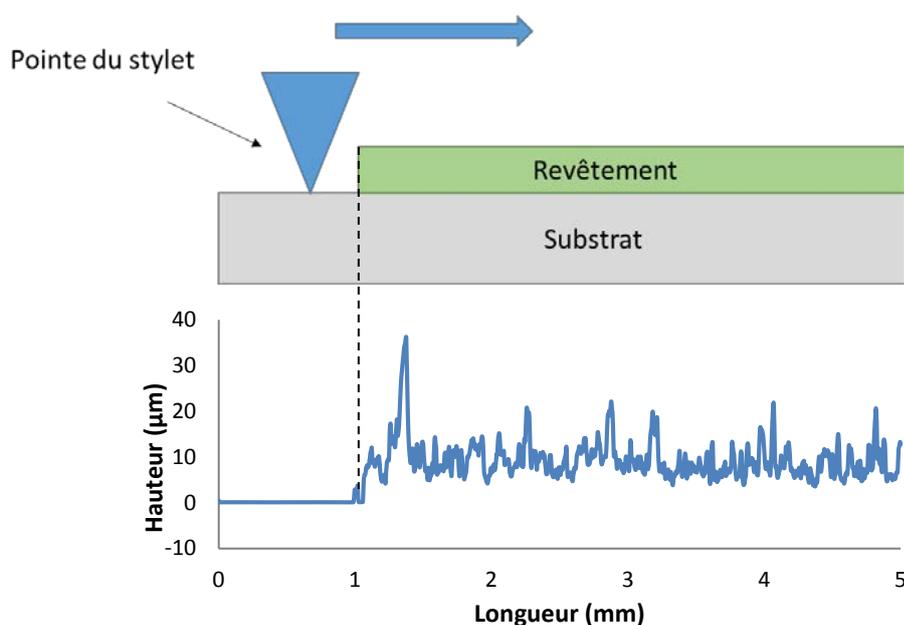


Figure II-16: Représentation de la mesure d'épaisseur par profilométrie mécanique

## CHAPITRE 3 : REVETEMENTS PUA INCLUANT DES MOLECULES DE POSS

---

Dans le chapitre bibliographique, nous avons montré que l'introduction de molécules de POSS présentant des ligands isobutyle dans des revêtements polymère conduit à un comportement hydrophobe et permet d'augmenter leur rugosité pour des concentrations très faibles, de 3 à 10% en masse<sup>82,84,86,87</sup>. Les molécules de POSS sélectionnées dans ce travail, pourvues d'un ligand acrylate et de sept ligands isobutyle, se présentent donc comme des candidates très intéressantes pour modifier la surface de matériaux.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'aptitude de ces molécules de POSS associées aux procédés d'enduction ou de pulvérisation, à apporter une structuration et une chimie à caractère hydrophobe en surface des revêtements de type polyuréthane-acrylate (PUA).

Dans un premier temps, les différentes étapes d'élaboration, de la formulation à l'obtention des revêtements, seront décrites. Ensuite, les propriétés en volume des matériaux finaux seront présentées suivies de leurs propriétés de surface.

**Sommaire :**

<b>1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS.....</b>	<b>82</b>
1.1. CARACTERISATION DES PREPOLYMERES URETHANE-ACRYLATE ET POLYMERES ASSOCIES .....	82
1.1.1. ANALYSE DES PREPOLYMERES.....	82
1.1.2. ANALYSE DES PUA RETICULES .....	85
1.2. CARACTERISATIONS DU POSS .....	88
1.3. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS.....	91
1.3.1. DISPERSION DES POSS .....	91
1.3.2. FORMULATIONS.....	93
1.3.3. DEPOT DES FORMULATIONS .....	94
1.3.4. POLYMERISATION.....	94
1.3.5. RECAPITULATIF DES ETAPES D'ELABORATION DES REVETEMENTS.....	94
1.3.6. CONVERSION.....	95
1.3.7. LES POSS ONT-ILS COPOLYMERISE AVEC LE PUA ? .....	95
1.4. CONCLUSIONS .....	96
<b>2. PROPRIETES EN VOLUME DES REVETEMENTS.....</b>	<b>97</b>
2.1. TRANSPARENCE DES REVETEMENTS.....	97
2.2. STABILITE THERMIQUE .....	97
2.3. PROPRIETES THERMOMECHANIQUES .....	98
2.4. CONCLUSIONS .....	99
<b>3. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>100</b>
3.1. REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION.....	100
3.1.1. COMPOSITION DE SURFACE.....	100
3.1.2. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	106
3.1.3. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE.....	111
3.1.4. CONCLUSIONS .....	115
3.2. REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION.....	116
3.2.1. COMPOSITION DE SURFACE.....	116
3.2.2. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	118
3.2.3. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE.....	121
3.2.4. CONCLUSIONS .....	123
<b>4. CONCLUSIONS .....</b>	<b>124</b>

## 1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS

### 1.1. Caractérisation des prépolymères uréthane-acrylate et polymères associés

#### 1.1.1. Analyse des prépolymères

Dans ce travail, deux prépolymères uréthane-acrylate commerciaux, le PUA<sub>10</sub> et le PUA<sub>75</sub>, ont été sélectionnés pour leurs caractéristiques très différentes en termes de structure chimique, viscosité et propriétés finales après réticulation (Chapitre 2, Tableau II.1). En effet, le PUA<sub>10</sub> est un oligomère uréthane-acrylate aromatique (synthétisé à partir de toluène diisocyanate), qui présente une faible viscosité (6 000 mPa.s à 23 °C) et une T<sub>g</sub> de 10°C. Le PUA<sub>75</sub>, quant à lui, est un oligomère uréthane-acrylate aliphatique (synthétisé à partir du trimère de l'hexaméthylène diisocyanate) dilué à 80% en masse dans le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA), qui présente une viscosité cinq fois plus élevée que le PUA<sub>10</sub> (29 000 mPa.s à 23 °C) et une T<sub>g</sub> de 75°C.

Des compléments d'analyse sur ces prépolymères ont été réalisés par spectroscopie infrarouge et chromatographie d'exclusion stérique. L'objectif étant d'une part de valider les informations commerciales, et d'autre part d'avoir les spectres de référence pour l'étude ultérieure des PUA modifiés par les POSS et/ou la silice.

En premier lieu, les spectres FTIR en mode ATR des prépolymères PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>75</sub> sont représentés Figure III-1.

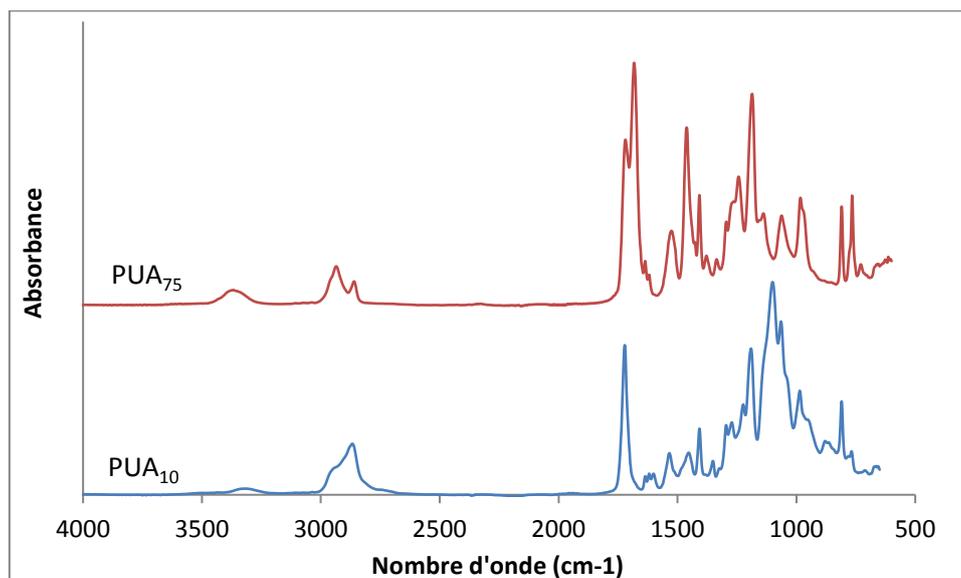


Figure III-1: Spectres FTIR en mode ATR des prépolymères PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>75</sub>

L'attribution des liaisons chimiques des PUA aux bandes principales IR des deux prépolymères est donnée dans le Tableau III-1.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
<b>3340</b>	Vibration d'élongation de la liaison N-H
<b>3000-2865</b>	Vibration d'élongation (symétrique et asymétrique) de la liaison C-H (C-H, $\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3$ )
<b>1720</b>	Vibration d'élongation de la liaison C=O
<b>1680</b>	Vibration d'élongation de la liaison C=O (uniquement pour le PUA <sub>75</sub> )
<b>1635</b>	Vibration d'élongation de la liaison C=C ( $\text{RCH}=\text{CH}_2$ )
<b>1540</b>	Vibration de déformation de la liaison N-H
<b>1450</b>	Vibration de déformation de la liaison C-H
<b>1410</b>	Vibration d'élongation de la liaison C-H ( $\text{RCH}=\text{CH}_2$ )
<b>1380</b>	Vibration parallèle de la liaison C-H ( $\text{CH}_2$ ) Déformation symétrique du groupe $\text{CH}_3$
<b>1190</b>	Vibration de type "twisting" de la liaison C-H ( $\text{CH}_2$ )
<b>1110</b>	Vibration d'élongation de la liaison C-O-C
<b>1070</b>	Vibration d'élongation de la liaison C-O-C
<b>810</b>	Vibration d'élongation hors du plan de la liaison C-H ( $\text{RCH}=\text{CH}_2$ )

Tableau III-1: Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption IR du PUA<sub>10</sub> et du PUA<sub>75</sub><sup>124-127</sup>

Les bandes caractéristiques des uréthanes (N-H et C-O-C) et des acrylates (C=C) sont retrouvées. En particulier, trois bandes différentes sont relevées pour les acrylates, dont la plus intense est à  $810 \text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, la seule différence significative relevée entre les deux prépolymères est l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire à  $1680 \text{ cm}^{-1}$  pour le PUA<sub>75</sub>. Cette bande est attribuée à la liaison C=O dans le motif isocyanurate<sup>124</sup> (provenant de la trimérisation du HDI). De plus, le diluant réactif HDDA ne présente pas de bande de vibration spécifique par rapport à cet oligomère. Enfin, dans le cas du PUA<sub>10</sub>, les bandes d'absorption des cycles aromatiques, amenées par le TDI, sont identiques à celles des acrylates (liaisons C=C :  $1635$ ,  $1410$  et  $810 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>125</sup>.

L'analyse des masses molaires des deux oligomères, ainsi que celle du HDDA, a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF (Figure III-2).

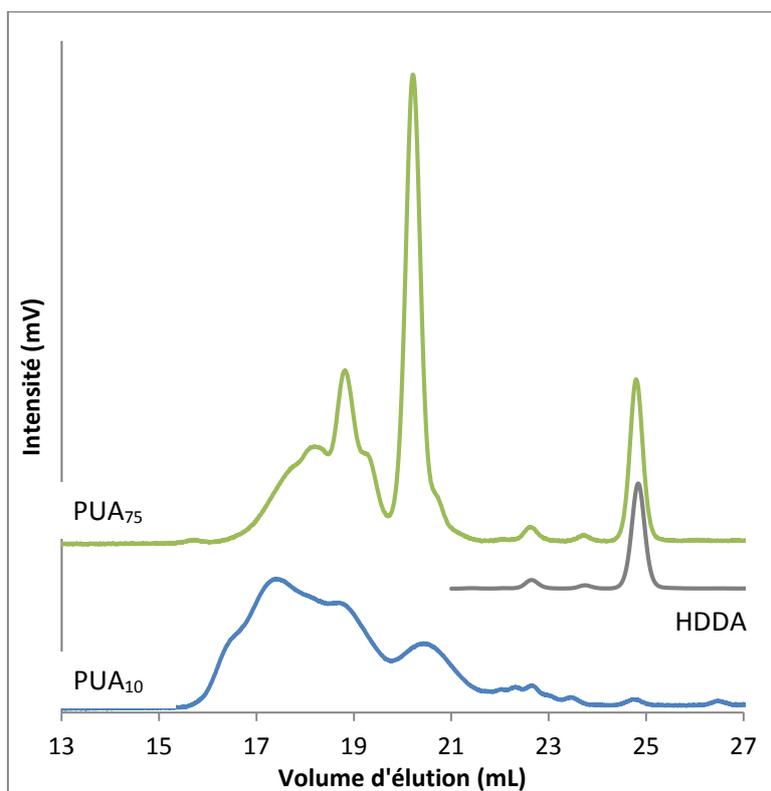


Figure III-2: Chromatogrammes SEC des prépolymères uréthane acrylate et leur diluant dans le THF

L'allure des deux chromatogrammes est très différente. Le prépolymère PUA<sub>10</sub> présente une distribution de masses molaires très large, allant d'un volume d'élution de 16 à 24 mL. Le PUA<sub>75</sub>, quant à lui, montre deux populations de masse molaire distincte avec un pic important à un volume d'élution de 20 mL. De plus, la présence de HDDA dans ce prépolymère est confirmée ici. Après intégration des pics, des masses molaires moyennes ont été calculées grâce à une calibration polystyrène (Tableau III-2). Les deux prépolymères montrent des masses molaires voisines (de 1650 à 2050 g/mol) et celles-ci sont proches des données fournies par Allnex.

	<b>M<sub>n</sub> - Données Allnex (g/mol)</b>	<b>M<sub>n</sub> équivalent PS (g/mol)</b>	<b>Indice de polydispersité</b>
<b>PUA10</b>	2000	2050	3,0
<b>PUA75</b>	1400	1650	1,6

Tableau III-2: Masses molaires et indices de polydispersité obtenus par SEC

### 1.1.2. Analyse des PUA réticulés

Des revêtements ont été préparés à partir des prépolymères PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>75</sub> par enduction afin de déterminer leurs caractéristiques intrinsèques après réticulation, avant ajout des composés à base de silicium. Pour cela, les étapes d'élaboration décrites dans le chapitre 2 ont été suivies.

#### 1.1.2.1. Conversion des fonctions acrylate

La conversion a été mesurée par spectroscopie IR en mode ATR afin d'évaluer l'homogénéité de la polymérisation des réseaux PUA (méthode détaillée dans le chapitre 2). Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau III-3.

	Conversion face air	Conversion face substrat	Conversion moyenne
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	0,96	0,92	0,94
<b>PUA<sub>75</sub>-E</b>	0,95	0,96	0,95

Tableau III-3: Conversion des fonctions acrylate des réseaux PUA<sub>10</sub>-E et PUA<sub>75</sub>-E (précision de 0,05), obtenue par spectroscopie IR en mode ATR

Une conversion quasi-totale et homogène dans l'épaisseur du film des fonctions acrylate est observée sur le PUA<sub>10</sub>-E et le PUA<sub>75</sub>-E ( $\approx 0,95$ ). La légère diminution constatée sur la face verso du PUA<sub>10</sub>-E peut être considérée comme insignifiante en regard des incertitudes de la mesure ( $\pm 0,05$ ). Les systèmes réactifs utilisés sont donc peu sensibles à l'inhibition par l'oxygène dans les conditions expérimentales fixées. Par ailleurs, la disparition quasi-complète du signal à 810 cm<sup>-1</sup> (liaisons C=C) sur les spectres IR démontre que l'absorption des cycles aromatiques présents dans le PUA<sub>10</sub> (superposition des bandes d'absorption des groupements acrylate et des cycles aromatiques du TDI) ne fausse pas les mesures de conversion.

#### 1.1.2.2. Stabilité thermique des réseaux

Les deux réseaux polyuréthane acrylate ont également été caractérisés par analyse thermogravimétrique afin de déterminer leur température à 5 et 50% de dégradation (Figure III-3).

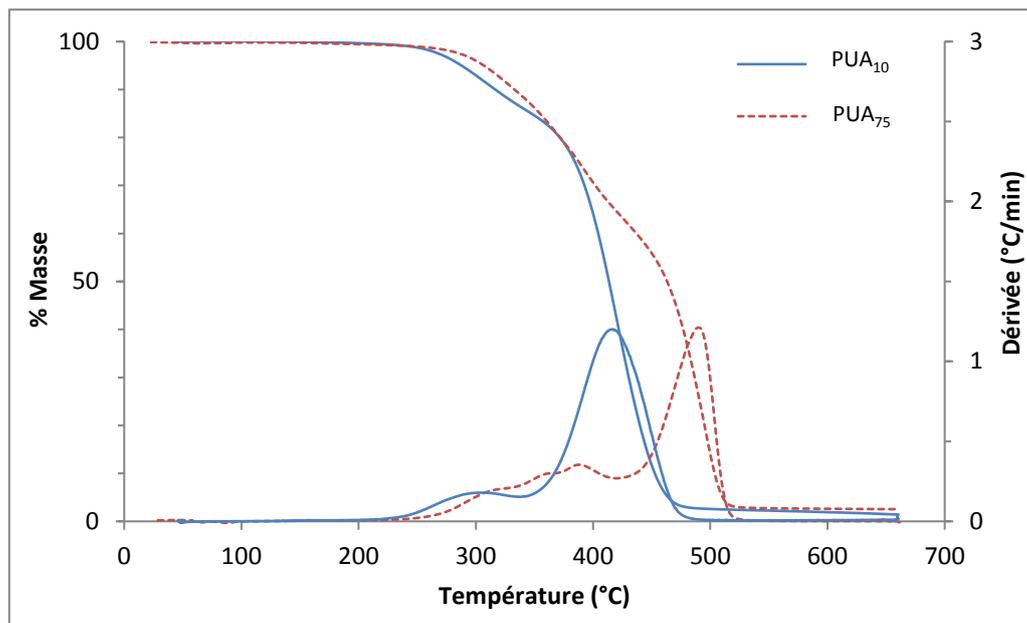


Figure III-3: Thermogrammes ATG des réseaux PUA<sub>10</sub>-E et PUA<sub>75</sub>-E (sous atmosphère N<sub>2</sub> avec une rampe de température de 20 K.min<sup>-1</sup>)

Les deux réseaux PUA montrent une température à 5% de dégradation ( $T_5$ ) identique, d'environ 300°C. Toutefois, leur température à 50 % de dégradation ( $T_{50}$ ) est différente : 410°C et 460°C respectivement pour le PUA<sub>10</sub> et le PUA<sub>75</sub>. Ainsi, le PUA<sub>75</sub> présente une meilleure stabilité thermique que le PUA<sub>10</sub>. Par ailleurs, le taux de résidu est faible pour les deux polymères, autour de 2%.

### 1.1.2.3. Propriétés thermomécaniques des réseaux

Afin de déterminer les modules de conservation et les températures de transition  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ), les réseaux PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>75</sub> ont été analysés par DMA. Les évolutions de  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température sont données Figure III-4.

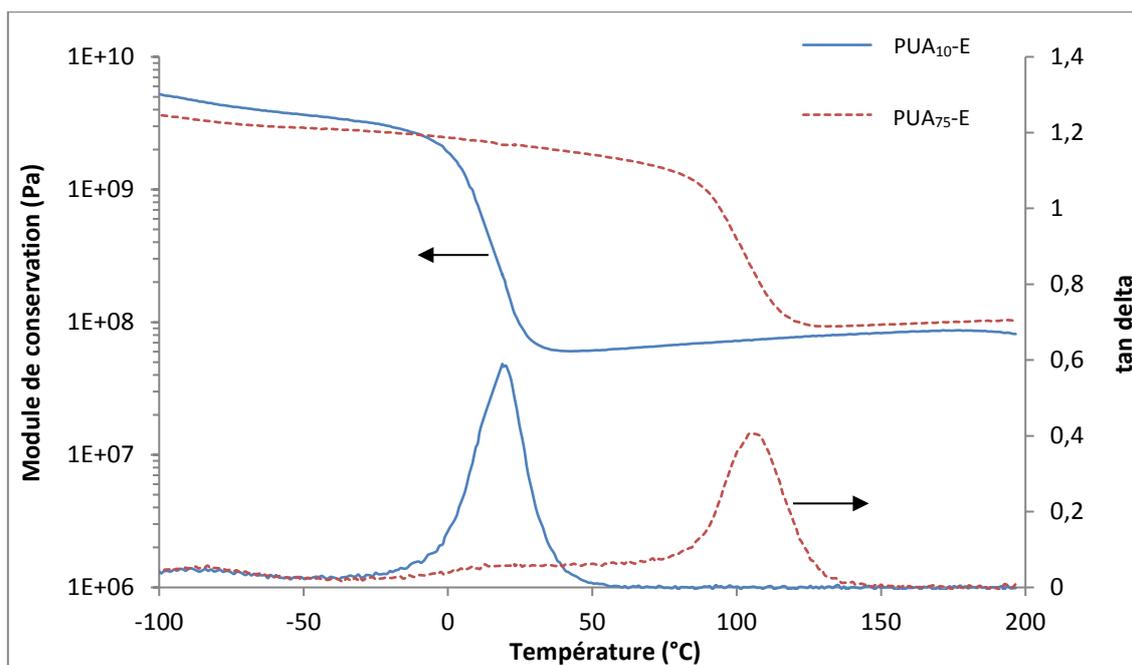


Figure III-4: Propriétés thermomécaniques des réseaux PUA<sub>10</sub>-E et PUA<sub>75</sub>-E (déterminées à une fréquence de 1 Hz avec une rampe de température de 3 K.min<sup>-1</sup>)

La température au maximum du pic de  $\tan \delta$ , la largeur du pic à mi-hauteur, les valeurs de modules à l'état vitreux (à  $T_\alpha - 100^\circ\text{C}$ ) et caoutchoutique (à  $T_\alpha + 100^\circ\text{C}$ ) sont reportées dans le Tableau III-4.

	$T_\alpha$ (°C)	Largeur $\tan \delta$ (°C)	$E'_{\text{vitreux}}$ (GPa)	$E'_{\text{caoutchoutique}}$ (MPa)
PUA <sub>10</sub>	20	24	4,4	77
PUA <sub>75</sub>	105	25	2,5	110

Tableau III-4: Récapitulatif des propriétés thermomécaniques des différents revêtements PUA (déterminées à une fréquence de 1 Hz avec une rampe de température de 3 K.min<sup>-1</sup>)

Les deux réseaux PUA présentent des températures de relaxation  $T_\alpha$ , température associée à la transition vitreuse du matériau, différentes : 20 °C pour le PUA<sub>10</sub> contre 105°C pour le PUA<sub>75</sub>. De plus, pour ce dernier, cette relaxation est précédée par une zone d'amortissement large et de faible amplitude. Les températures observées sont différentes de celles annoncées par le fournisseur (obtenues par DSC), mais ceci est lié à la méthode de détermination. Par ailleurs, de faibles différences de module de conservation à l'état vitreux et caoutchoutique sont observées. En particulier, le module à l'état caoutchoutique du PUA<sub>75</sub> est légèrement plus élevé que celui du PUA<sub>10</sub>, probablement en raison de la présence du diluant HDDA, chaîne courte, qui augmente la densité de réticulation.

## 1.1.2.4. Physico-chimie de surface des réseaux

Afin de connaître la mouillabilité initiale des réseaux PUA, des mesures d'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane et de leur hystérésis de mouillage avec l'eau ont été réalisées (Tableau III-5).

	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\theta_{CH_2I_2}$ (°)	$\Delta\theta_{H_2O}$ (°)
<b>PUA<sub>10</sub></b>	57 ± 0,5	33 ± 0,5	23,9 ± 1
<b>PUA<sub>75</sub></b>	72 ± 0,5	39 ± 0,5	29,8 ± 1°

Tableau III-5: Angles de contact avec l'eau ( $\theta_{H_2O}$ ) et le diiodométhane ( $\theta_{CH_2I_2}$ ) et hystérésis de mouillage avec l'eau ( $\Delta\theta_{H_2O}$ ) du PUA<sub>10</sub>-E et du PUA<sub>75</sub>-E

Le PUA<sub>10</sub> présente des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane inférieurs à ceux du PUA<sub>75</sub>. En revanche, ce dernier montre une hystérésis de mouillage avec l'eau plus élevée. Ces résultats s'expliquent par la nature chimique différente des deux réseaux : aromatique pour le PUA<sub>10</sub> et aliphatique pour le PUA<sub>75</sub>. De plus, ces deux polymères présentent un comportement intrinsèque pouvant être considéré comme relativement hydrophile ( $\theta_{H_2O} < 90^\circ$ ). Enfin, les énergies de surface du PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>75</sub> ont également été calculées (Tableau III-6).

	Énergie de surface totale (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante non-dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>PUA<sub>10</sub></b>	55,8	42,9	12,9
<b>PUA<sub>75</sub></b>	46,3	39,9	6,4

Tableau III-6: Énergies de surface et leur composante dispersive des revêtements PUA<sub>10</sub>-E et PUA<sub>75</sub>-E calculées à partir des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane selon le modèle d'Owens-Wendt

Le PUA<sub>10</sub> présente une énergie de surface plus élevée que le PUA<sub>75</sub>, essentiellement due à une composante non-dispersive importante (deux fois plus élevée que celle du PUA<sub>75</sub>).

Pour conclure, il faut noter que les deux réseaux PUA sélectionnés ont des caractéristiques très différentes en terme de structure chimique, de stabilité thermique, de comportement thermo-mécanique et de mouillabilité. Notamment, le PUA<sub>10</sub> a une T<sub>g</sub> proche de la température ambiante, contrairement au PUA<sub>75</sub> qui est, lui, à l'état vitreux à température ambiante.

## 1.2. Caractérisations du POSS

Afin de déterminer les caractéristiques principales du POSS sélectionné dans ce travail ( $T_8$  avec un ligand acrylate et sept ligands isobutyle), des analyses par spectroscopie IR, par chromatographie d'exclusion stérique, par DSC et par ATG ont été effectuées. En premier lieu, une spectroscopie FTIR, en mode ATR, a été réalisée (Figure III-5).

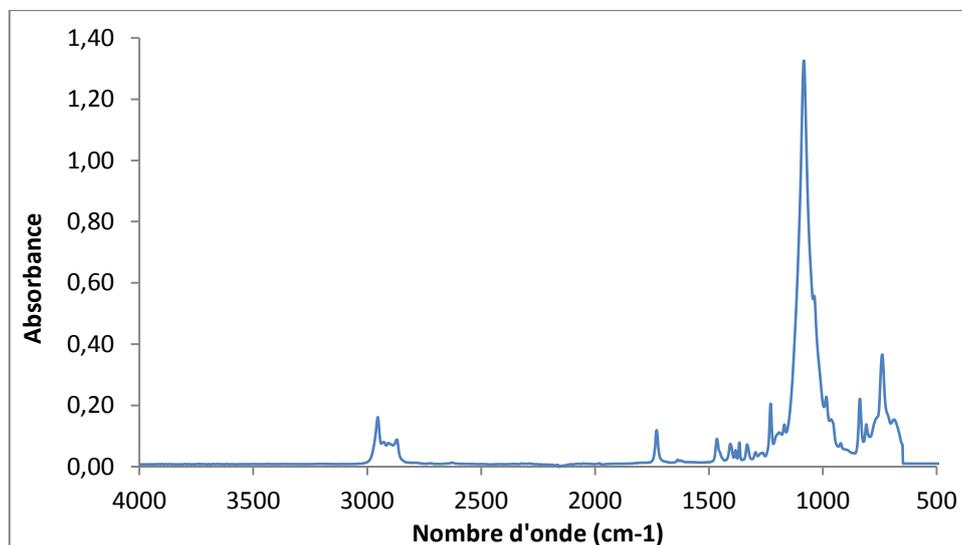


Figure III-5: Spectre FTIR en mode ATR du POSS

L'attribution des liaisons chimiques des POSS aux bandes principales IR est donnée dans le Tableau III-7.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
<b>3000-2865</b>	Vibration d'élongation de la liaison C-H (CH, CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub> )
<b>1730</b>	Vibration d'élongation de la liaison C=O
<b>1635</b>	Vibration d'élongation de la liaison C=C (RCH=CH <sub>2</sub> )
<b>1450</b>	Vibration de déformation de la liaison C-H
<b>1410</b>	Vibration d'élongation de la liaison C-H (RCH=CH <sub>2</sub> )
<b>1380</b>	Vibration parallèle de la liaison C-H (CH <sub>2</sub> ) Déformation symétrique du groupe CH <sub>3</sub>
<b>1230</b>	Déformation d'élongation antisymétrique de la liaison C-O-C
<b>1150-1000</b>	Vibration d'élongation de la liaison Si-O
<b>810</b>	Vibration d'élongation hors du plan de la liaison C-H (RCH=CH <sub>2</sub> )

Tableau III-7: Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption IR du POSS<sup>124-127,135</sup>

Le pic principal, observé sur le spectre IR à 1150-1000 cm<sup>-1</sup>, est attribué aux liaisons Si-O des cages inorganiques des POSS. De plus, la présence de ligands acrylate (présence de C=O, C-O-C et C=C) est confirmée. Toutefois, celle des groupes isobutyle ne peut être attestée car ses liaisons caractéristiques sont communes avec les ligands acrylate (CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>).

Par la suite, la masse molaire des molécules de POSS a été vérifiée par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF (Figure III-6) afin de confirmer leur architecture de type cage à 8 atomes de silicium ( $T_8$ ).

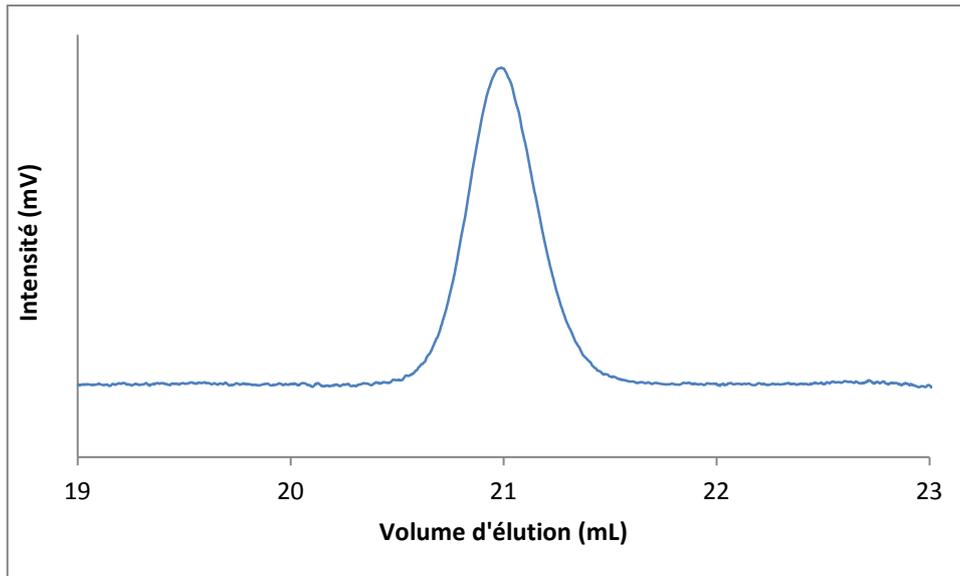


Figure III-6: Chromatogramme SEC du POSS dans le THF

Un seul pic est observé lors de l'analyse du POSS, et de surcroît ce pic est assez étroit. La masse molaire obtenue est de 877 g/mol en équivalent polystyrène, proche de celle donnée par le fournisseur (930 g/mol) : la synthèse de cette molécule est donc très bien contrôlée et confirme sa nature de type T<sub>8</sub>.

Par ailleurs, les propriétés thermiques du POSS ont été tout d'abord étudiées par DSC (Figure III-7).

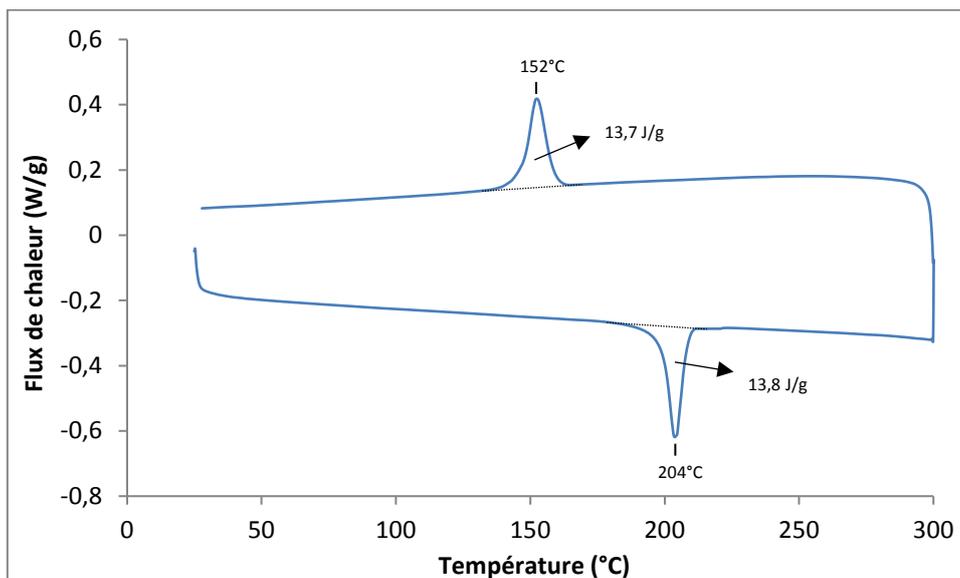


Figure III-7: Thermogramme DSC du POSS (sous atmosphère N<sub>2</sub> avec une rampe de montée et descente en température de 10°C/min)

Une température de cristallisation (152°C) et de fusion (204°C) sont observées sur ce thermogramme, confirmant la cristallinité des molécules de POSS.

Une analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) a également été réalisée sur le POSS afin d'évaluer sa stabilité thermique (Figure III-8).

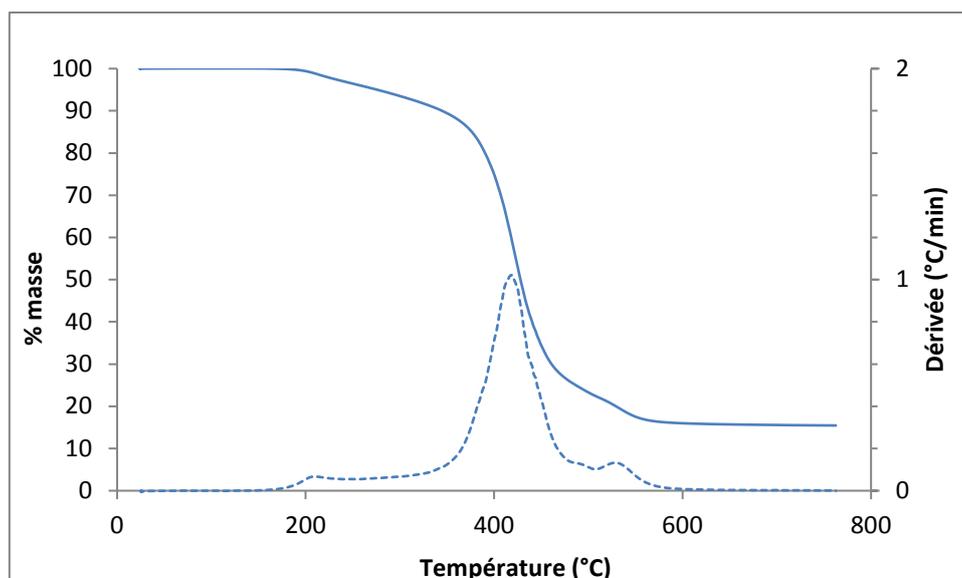


Figure III-8: Thermogramme du POSS (sous atmosphère  $N_2$  avec une rampe de température de  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Le POSS présente une température à 5% de dégradation ( $T_{5\%}$ ) d'environ  $275^\circ\text{C}$  et une température à 50% de dégradation ( $T_{50\%}$ ) de  $430^\circ\text{C}$ . La dégradation observée jusqu'à environ  $500^\circ\text{C}$  est attribuée à la décomposition des groupements alkyle<sup>136</sup>. Au-delà de ces températures ( $> 500^\circ\text{C}$ ), une décomposition des liaisons Si-O du cœur inorganique intervient<sup>137</sup>. Une volatilisation des POSS se produit au lieu d'une céramisation. Celle-ci est confirmée par le faible taux de résidu final de  $16\%_{\text{mass}}$ . (la partie inorganique du POSS correspond théoriquement à 45% de sa masse totale).

Pour conclure, les différentes caractéristiques de ce POSS en termes de masse molaire, propriétés thermiques, mais aussi sa densité et sa solubilité dans des solvants organiques classiques, sont données dans le Tableau III-8.

<b>POSS sélectionné</b>	
<b>Masse molaire moyenne <math>M_n</math> (<math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math>)</b>	928
<b>Température de cristallisation (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	150
<b>Température de fusion (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	205
<b><math>T_{50\%}</math> dégradation (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	430
<b>Densité à <math>25^\circ\text{C}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math>)<sup>††</sup></b>	1,16
<b>Soluble dans :</b>	THF, chloroforme, hexane

Tableau III-8: Caractéristiques du POSS

<sup>††</sup> Les résultats de densité ont été tirés de la thèse de S. Bizet<sup>81</sup>, mesures réalisées par pycnométrie à hélium sur le MéthacryloisobutylPOSS, quasi-identique au POSS utilisé dans ce travail.

### 1.3. Formulation et mise en œuvre des revêtements

#### 1.3.1. Dispersion des POSS

Comme dans tout système polymère réactif chargé, la dispersion des différents additifs est cruciale : de cette étape dépendent les propriétés finales du revêtement. Une étude préliminaire sur cette étape a donc été réalisée. La méthodologie employée a été de caractériser les revêtements finaux élaborés par enduction et de retravailler en amont (sur les formulations) dans le cas d'une mauvaise dispersion. Pour cela, le prépolymère PUA<sub>75</sub> a été choisi, associé à une concentration de POSS de 4% en masse, taux classiquement utilisé dans la littérature. Trois méthodes de dispersion différentes ont été testées :

i) En premier lieu, la dispersion des POSS a été réalisée par simple agitation magnétique en incorporant directement les POSS, sous forme de poudre, dans le précurseur uréthane-acrylate (voie directe). Il n'a pas été possible d'obtenir un mélange homogène, des agrégats de POSS restaient visibles dans la formulation à l'échelle macroscopique. Après réticulation, les revêtements obtenus ont été observés dans leur épaisseur par microscopie électronique à balayage (Figure III-9).

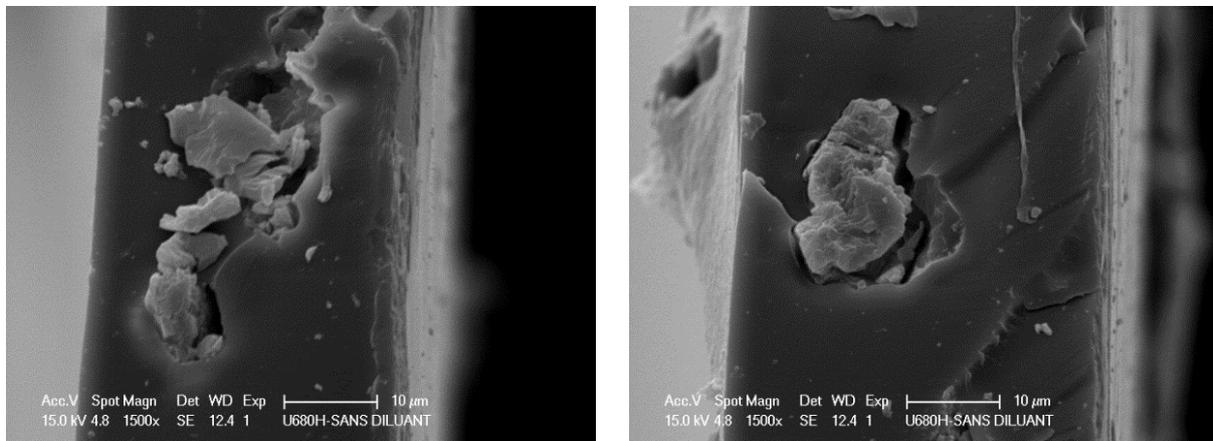


Figure III-9: Observations par microscopie électronique de l'épaisseur du revêtement PUA<sub>75</sub>P<sub>4</sub>-E par voie directe

De nombreux agrégats de POSS, d'une taille d'environ 20 µm, sont présents dans le volume du revêtement. Certains mêmes sont de la taille de l'épaisseur du film. Par conséquent, les POSS ne sont pas solubles dans les prépolymères PUA. De nombreux travaux indiquent une mauvaise miscibilité de POSS monofonctionnels, présentant sept ligands isobutyle, incorporés dans des systèmes réactifs thermodurcissables<sup>81,138,139</sup> où il apparaît très difficile d'obtenir une dispersion à l'échelle moléculaire, et ce même à une faible fraction massique. En effet, de fortes interactions inter-POSS limitent leur solubilité dans le polymère et conduisent à la cristallisation des nano-clusters au sein du matériau<sup>81</sup>.

ii) Dans un second temps, les POSS ont été préalablement dispersés dans un diluant acrylate avant d'être ajoutés au prépolymère PUA. Pour cela, le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA, déjà présent dans le PUA<sub>75</sub>) et le diacrylate de tripropylène glycol (TPGDA) ont été choisis. Ces deux monomères présentent l'avantage d'être beaucoup moins visqueux que les précurseurs uréthane-acrylate et pourraient donc faciliter la dispersion des additifs. De plus, ces diluants sont miscibles dans les deux oligomères uréthane acrylate PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>75</sub>. Les POSS ont été introduits dans chacun des diluants à une concentration de 18% en masse. Après agitation magnétique pendant 12h et de nombreux passages aux ultrasons, les POSS ne se sont pas solubilisés ou dispersés dans les monomères acrylate : le mélange obtenu est opaque alors que les diluants acrylate sont initialement transparents. Le mélange HDDA-POSS a tout de même été ajouté au prépolymère PUA<sub>75</sub> pour atteindre une concentration de 4%<sub>mass.</sub> en POSS dans le revêtement final. Cependant, la microscopie électronique a

confirmé une mauvaise dispersion par la présence d'agrégats de taille micrométrique dans les matériaux obtenus (Figure III-10).

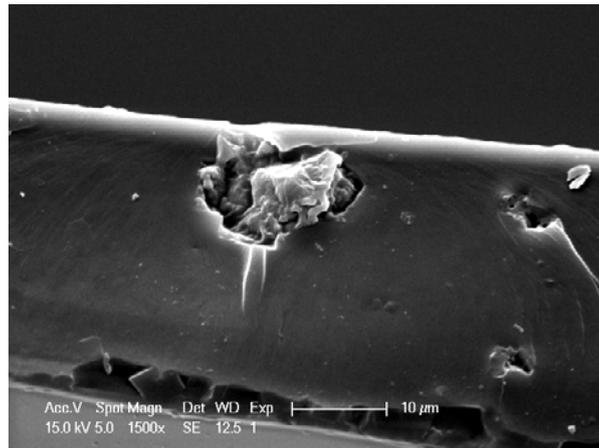


Figure III-10: Observation par microscopie électronique de l'épaisseur du PUA<sub>75</sub>P<sub>4</sub>-E élaboré après une étape de pré-dispersion des POSS dans un monomère acrylate

iii) La dernière solution envisagée a été d'utiliser une dispersion/solubilisation par voie solvant. En effet, le POSS sélectionné est soluble dans le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme et l'hexane (données Hybrid Plastics). L'oligomère uréthane acrylate étant également soluble dans le THF, notre choix s'est porté sur ce solvant. En premier lieu, les POSS ont été solubilisés dans le THF (18%<sub>mass.</sub> de POSS dans la solution). La majorité des POSS s'est solubilisée instantanément mais quelques agrégats restaient toujours visibles en solution, même après agitation magnétique (1h) et passage aux ultrasons. Par conséquent, une étape supplémentaire de filtration, avec un seuil de rétention de 0,45 μm, a été ajoutée (perte de masse mesurée à 2% environ). Par la suite, ce filtrat a été ajouté au prépolymère PUA<sub>75</sub> pour atteindre une concentration de 4% de POSS dans le matériau final (après évaporation du solvant). Après réticulation, seuls quelques agrégats d'une taille d'environ 1 μm sont retrouvés (mis en évidence dans la Figure III-11), laissant supposer une dispersion homogène des POSS au sein du matériau.

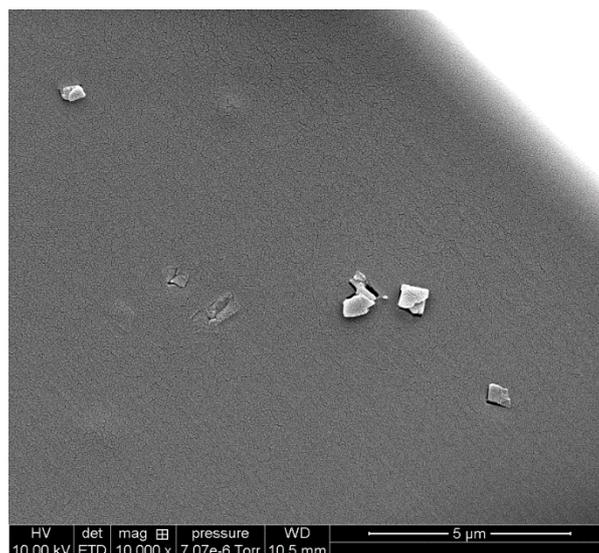


Figure III-11: Observation par microscopie électronique de l'épaisseur du revêtement PUA<sub>75</sub>P<sub>4</sub>-E élaboré par voie solvant

Par ailleurs, la taille des agrégats est d'environ 1  $\mu\text{m}$ , supérieure au seuil de rétention du filtre utilisé, ce qui implique une ré-association des molécules de POSS après l'étape de filtration, probablement lors de leur ajout dans le prépolymère.

Ainsi, pour obtenir une bonne dispersion des additifs dans les PUA, l'introduction de solvant dans les formulations est nécessaire. Un essai de dispersion des POSS par voie solvant a également été réalisé avec le prépolymère PUA<sub>10</sub> et a conduit à une très bonne dispersion au sein du matériau : les quelques agrégats observés (zones sombres sur la Figure III-12) sont encore moins nombreux et de plus petite taille, de l'ordre de 200 nm, que pour le PUA<sub>75</sub>.

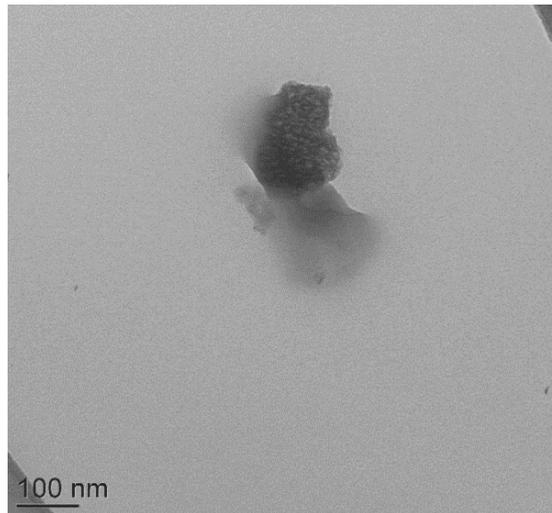


Figure III-12: Observation par MET de l'épaisseur du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré par voie solvant

Dans la suite de ce travail, les revêtements PUA-POSS seront élaborés uniquement par voie solvant et la matrice polymère PUA<sub>10</sub> sera principalement utilisée (meilleure dispersion des POSS).

### 1.3.2. Formulations

Concernant les formulations destinées à l'enduction, des systèmes réactifs (PUA, POSS et photoamorceur) présentant des concentrations de 0 à 10% en masse de POSS (0%, 0,05%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1% et 10%) ont été réalisés individuellement. Chaque système possède une concentration de photoamorceur de 2%<sub>mass.</sub>. De plus, les concentrations de THF des formulations ont été adaptées en fonction de la concentration en POSS visée pour le matériau final, afin d'obtenir une bonne dispersion des molécules au sein du matériau : 16%<sub>mass.</sub> de THF pour des systèmes réactifs incluant de 0,05 à 1% massique de POSS et 33%<sub>mass.</sub> pour les concentrations supérieures. De plus, les formulations développées sont transparentes et stables dans le temps (au minimum 6 mois à 0°C), signe d'une bonne solubilisation des constituants.

Concernant les formulations destinées à la pulvérisation, des systèmes réactifs présentant des concentrations de 0, 1% et 10% en masse de POSS ont été réalisés individuellement. Chaque système possède également une concentration de photoamorceur de 2%<sub>mass.</sub>. Par ailleurs, la viscosité de ces formulations doit être très faible (dans notre cas, autour de 20 mPa.s) pour qu'elles soient nébulisées correctement par pulvérisation. Ainsi et après avoir réalisé des essais préliminaires, les proportions de 90%<sub>mass.</sub> de solvant (THF) pour 10%<sub>mass.</sub> de système réactif ont été retenues, conduisant à des conditions de pulvérisation adéquates et à une dispersion correcte des POSS dans le revêtement final. Par ailleurs, les formulations réalisées sont également transparentes et stables dans le temps (au minimum 6 mois à 0°C), signe d'une bonne solubilisation des constituants.

### 1.3.3. Dépôt des formulations

Chaque type de formulation (enduction et pulvérisation) étant adapté à leur procédé d'élaboration, le dépôt de celles-ci a été effectué selon les protocoles établis chapitre 2.

### 1.3.4. Polymérisation

Après le dépôt des formulations, les revêtements ont subi une étape d'1h30 à température ambiante avant leur photopolymérisation afin de permettre à la majorité du solvant de s'évaporer. Après réticulation UV (conditions détaillées dans le chapitre 2), un traitement thermique final de 2h à 80°C a été réalisé sur les revêtements pour éliminer le solvant résiduel.

### 1.3.5. Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements

Un récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements PUA incluant des POSS est donné Figure III-13.

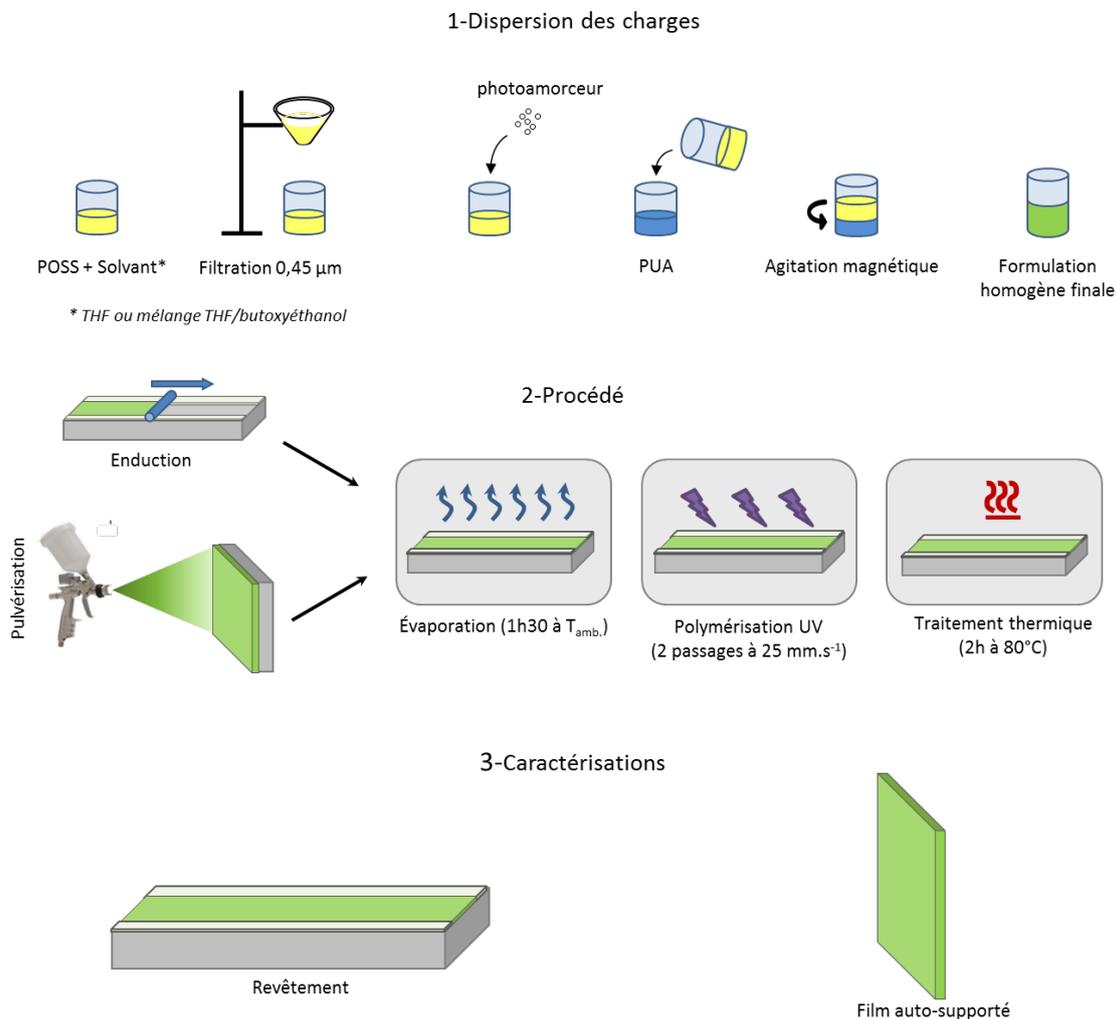


Figure III-13: Étapes d'élaboration des revêtements PUA incluant des POSS

### 1.3.6. Conversion

Les conversions des fonctions acrylate, obtenues par spectroscopie IR, des revêtements PUA élaborés dans ce chapitre et leurs épaisseurs respectives, mesurées par profilométrie mécanique, sont reportées dans le Tableau III-9.

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	conversion moyenne
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	33,7 $\pm$ 1,0	0,94
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>0,1</sub>-E</b>	26,8 $\pm$ 0,1	0,94
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>0,5</sub>-E</b>	27,8 $\pm$ 0,6	0,94
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	25,7 $\pm$ 0,2	0,94
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E</b>	18,6 $\pm$ 0,5	0,89
<b>PUA<sub>10</sub>-P</b>	1,1 $\pm$ 0,1	0,98
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P</b>	1,5 $\pm$ 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-P</b>	1,8 $\pm$ 0,3	0,97

Tableau III-9: Épaisseurs et conversions moyennes (précision de 0,05) des revêtements incluant des POSS, obtenues respectivement par profilométrie mécanique et par spectroscopie IR en mode ATR

Les revêtements élaborés par enduction révèlent une épaisseur variant entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ . Ces différences s'expliquent par l'incorporation de THF dans les formulations incluant des POSS, qui conduit à une diminution de l'épaisseur et ce d'autant plus que la quantité de solvant est importante. De plus, la conversion moyenne des doubles liaisons pour les revêtements présentant entre 0 et 1% en masse de POSS est de 94%, témoignant d'une réaction de polymérisation quasi-totale. À 10%<sub>mass.</sub>, une légère diminution de la conversion est observée (0,89).

Les revêtements élaborés par pulvérisation montrent, quant à eux, une épaisseur bien plus faible, entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ , du fait de l'utilisation importante de solvant (90%<sub>mass.</sub>) et des conditions de pulvérisation fixées. Leur conversion moyenne est également quasi-totale ( $\approx$  0,98). Une légère diminution est également constatée à des concentrations de 10%<sub>mass.</sub> de POSS.

Ainsi, les systèmes réactifs utilisés sont peu sensibles à l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène dans les conditions expérimentales sélectionnées. De plus, la présence des POSS ne semble pas modifier significativement la conversion du PUA. Toutefois, à des concentrations de 10% en masse de POSS, une diminution du taux de réticulation est systématiquement observée. Wang *et al.*<sup>139</sup> ont également observé ce phénomène lors de l'incorporation de POSS présentant un ligand méthacrylate et sept ligands isobutyle dans un système thermodurcissable méthacrylate (0 à 10% de POSS en masse). Selon ces auteurs, l'encombrement stérique et la réduction de la mobilité du réseau polymère, induits par la présence des POSS, seraient à l'origine de la réduction de la conversion pendant la réticulation.

### 1.3.7. Les POSS ont-ils copolymérisé avec le PUA ?

Afin d'évaluer quantitativement la concentration de POSS liée de façon covalente à la matrice PUA, les revêtements PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E et PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E (incluant respectivement 1% et 10% en masse de POSS) ont été broyés puis introduits dans le THF sous agitation magnétique pendant 48h, dans le but d'extraire les composés solubles. Après filtration, les solutions ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF (Figure III-14).

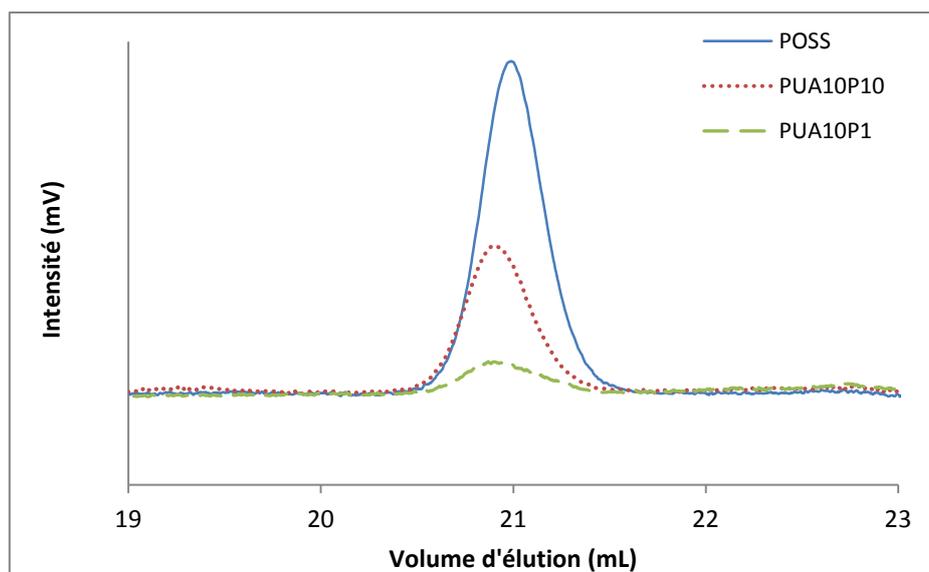


Figure III-14: Chromatogrammes SEC des filtrats obtenus à partir du PUA<sub>10</sub>P<sub>1-E</sub> et PUA<sub>10</sub>P<sub>10-E</sub> (après broyage et extraction des composés solubles dans le THF)

La présence de POSS, extraits des revêtements, est clairement mise en évidence par la présence d'un pic à un volume d'élution de 21 mL. Par ailleurs, les chromatogrammes ne montrent pas d'extraction d'oligomère dans les deux cas, synonyme d'une polymérisation complète du PUA<sub>10</sub>. À partir de l'aire du signal d'une solution de POSS de concentration connue, la quantité de POSS extraits a pu être calculée. Par conséquent, le complément représente la fraction de POSS liée au réseau, en supposant que tous les POSS libres ont été retirés. Pour le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1-E</sub>, 60% des POSS auraient copolymérisé avec le PUA. En revanche, seulement 20% des POSS auraient réagi avec la matrice dans le cas du PUA<sub>10</sub>P<sub>10-E</sub>. Les travaux de Bizet<sup>81</sup> confirment ces résultats : dans des réseaux méthacrylate incluant 10% en masse de POSS présentant un ligand méthacrylate et sept ligands isobutyle, polymérisés par voie thermique (8h à 65°C + 2h à 130°C, 0,5%<sub>mass.</sub> AIBN), seulement 50% des POSS introduits étaient liés au réseau. D'après cet auteur, la mauvaise copolymérisation du POSS avec la matrice s'explique par l'auto-assemblage des POSS au sein du matériau. En effet, les POSS présents au cœur de ces agrégats ne copolymérisent ni avec la matrice ni entre eux (mis en évidence dans ces travaux par WAXS) et seraient extraits par lavage. Par ailleurs, ces résultats pourraient également expliquer la diminution de la conversion observée précédemment pour les revêtements incluant 10%<sub>mass.</sub> de POSS (présence de nombreux ligands acrylate apportés par les POSS libres).

#### 1.4. Conclusions

Une dispersion/solubilisation stable et homogène des formulations contenant jusqu'à 10% en masse de POSS ainsi qu'une viscosité adaptée aux procédés d'élaboration (dépôt uniforme) ont pu être obtenues grâce à l'ajout de solvant dans celles-ci. De plus, le dépôt et la photopolymérisation de ces formulations ont été réalisés avec succès, les revêtements présentant une conversion quasi-totale des doubles liaisons dans les conditions expérimentales fixées. Cependant, l'utilisation de solvant a conduit à une diminution de l'épaisseur des revêtements, notamment dans le cas de la pulvérisation. De plus, une partie des POSS (40 à 80% selon les concentrations) ne copolymérise ni avec la matrice ni entre eux, potentiellement dû à leur auto-assemblage sous forme d'agrégats pendant les étapes d'élaboration (séparation de phase entre le PUA et les POSS).

## 2. PROPRIETES EN VOLUME DES REVETEMENTS

Dans cette partie, l'influence de l'ajout de POSS sur les propriétés optiques, thermomécaniques et sur la stabilité thermique des revêtements PUA a été étudiée.

### 2.1. Transparence des revêtements

Une propriété physique intéressante des revêtements finaux est leur transparence. Dans certaines utilisations, les revêtements utilisés ne doivent pas gêner la vision (pare-brise, vitre, écran,...). La transparence des revêtements a été évaluée macroscopiquement en plaçant un logo sous le substrat enduit des revêtements (Figure III-15).

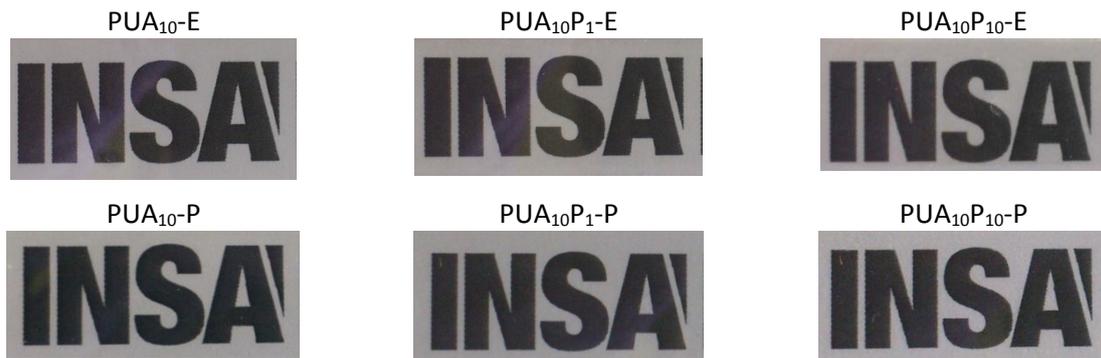


Figure III-15 : Transparence des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant des POSS: en haut, les revêtements élaborés par enduction ; en bas par pulvérisation

Pour les deux types de revêtements, l'addition de POSS jusqu'à 10% en masse n'affecte pas la transparence des revêtements PUA.

### 2.2. Stabilité thermique

L'influence de l'addition de POSS sur la stabilité thermique des revêtements PUA<sub>75</sub> élaborés par enduction a également été étudiée (Figure III-16).

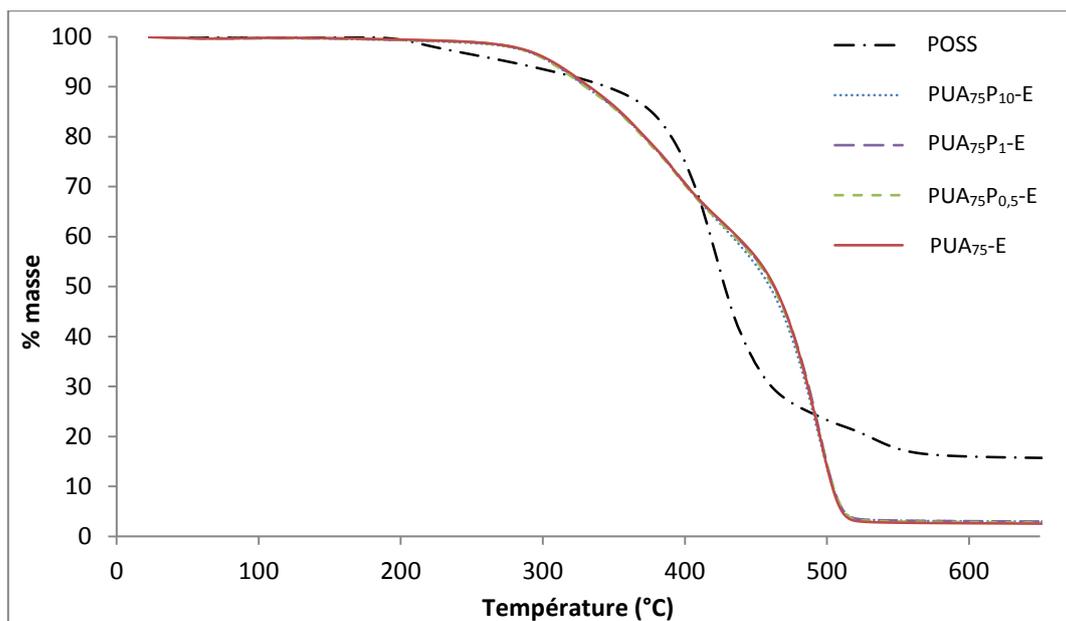


Figure III-16: Thermogramme ATG des revêtements PUA<sub>75</sub>-POSS élaborés par enduction (sous atmosphère N<sub>2</sub> avec une rampe de température de 20 K.min<sup>-1</sup>)

L'introduction de POSS dans les revêtements n'a aucune influence sur leur stabilité thermique : le comportement général et les températures de dégradation restent identiques au PUA quelle que soit la concentration de POSS. Une étude similaire a été rapportée par Franchini *et al.*<sup>140</sup>, avec l'utilisation de POSS monofonctionnel époxy, avec des ligands non réactifs isobutyle ou phényle, dans une matrice époxy/amine. Les POSS portant les groupements isobutyle n'affectaient pas le processus de dégradation contrairement aux POSS présentant des groupes phényle : décomposition plus lente avec la formation d'un résidu important, due à la stabilité intrinsèque des groupements phényle comparés aux groupements isobutyle.

### 2.3. Propriétés thermomécaniques

L'influence de la concentration des POSS sur les propriétés thermomécaniques des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction a également été évaluée (Figure III-17).

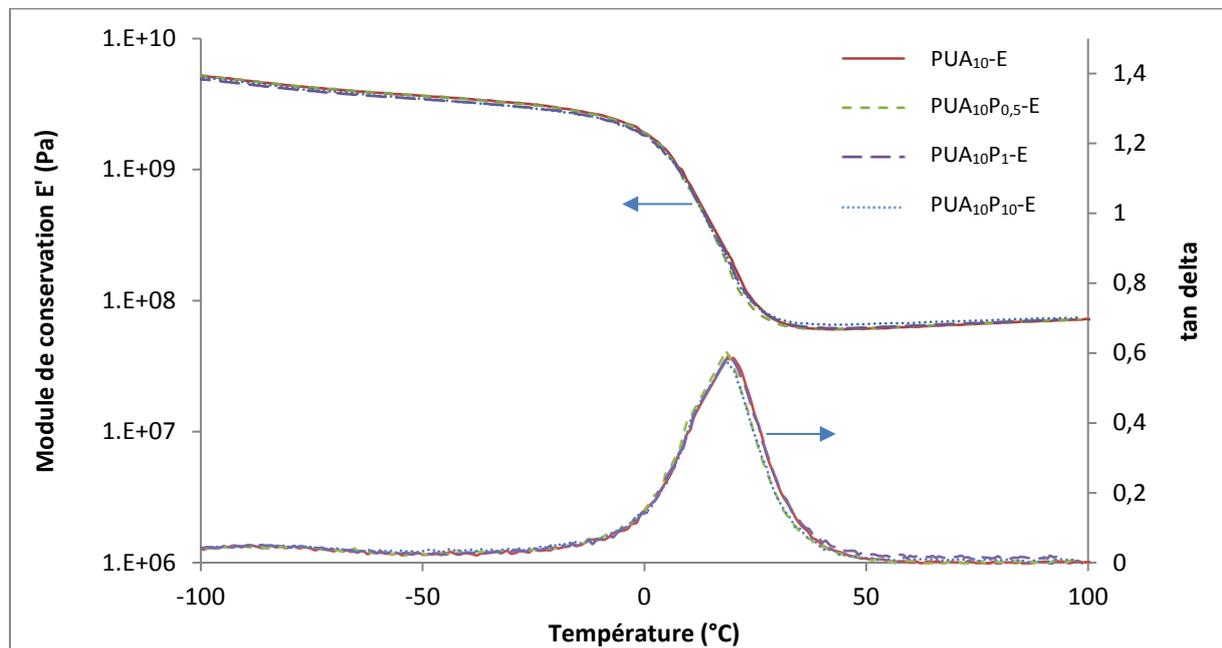


Figure III-17: Propriétés thermomécaniques des revêtements PUA<sub>10</sub>-POSS élaborés par enduction (déterminées à une fréquence de 1 Hz et avec une rampe de température de 3K.min<sup>-1</sup>)

Les propriétés thermomécaniques du revêtement PUA<sub>10</sub> sont préservées avec l'introduction de POSS jusqu'à 10% en masse : la relaxation  $\alpha$  et le module  $E'$ , quelle que soit la température, ne sont pas modifiés. Ce comportement se retrouve également avec le PUA<sub>75</sub>. Pourtant, dans la littérature, l'addition de POSS monofonctionnel modifie généralement les propriétés thermomécaniques des polymères. En effet, deux effets sont en compétition lors de l'incorporation de POSS dans une matrice thermodurcissable: d'un côté, la limitation de la mobilité des chaînes due aux cages inorganiques du POSS se traduisant par une augmentation de la  $T_g$  et d'un autre côté, l'augmentation de volume libre et l'allongement des chaînes entre nœuds de réticulation générées par le POSS qui conduit à une mobilité plus importante et entraîne une diminution de  $T_g$  et du module de conservation<sup>141</sup>. En particulier, les matériaux incluant des POSS monofonctionnels portant des groupes isobutyle conduisent généralement à une dégradation des propriétés thermomécaniques<sup>81,84,141,142</sup> (diminution de la  $T_\alpha$  ainsi que du module de conservation) pour les raisons évoquées plus haut. De plus, ces modifications interviennent pour des concentrations assez élevées, généralement à partir de 5 ou 10% massique.

Ainsi, l'absence d'évolution des propriétés mécaniques observée ici jusqu'à 1% en masse de POSS s'explique facilement (concentrations trop faibles). En revanche, à une concentration de 10%<sub>mass.</sub>, cela pourrait s'expliquer par la faible quantité de POSS qui copolymérise avec le réseau PUA (20%), mise en évidence précédemment. Par ailleurs, les agrégats de POSS présents dans ce dernier cas ne présentent pas d'effet de renforcement puisqu'ils restent peu nombreux (module au plateau caoutchoutique inchangé).

#### 2.4. Conclusions

L'introduction jusqu'à 10% en masse de POSS préserve les propriétés en volume, à savoir la transparence, la stabilité thermique et les propriétés thermomécaniques des revêtements PUA.

### 3. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS

Dans cette partie, l'influence de l'ajout de POSS dans les matrices PUA sur la composition, la morphologie et la physico-chimie des surfaces des revêtements PUA a été étudiée. En premier lieu, les revêtements élaborés par enduction seront présentés suivis des revêtements élaborés par pulvérisation.

#### 3.1. Revêtements élaborés par enduction

##### 3.1.1. Composition de surface

Dans le chapitre bibliographique, nous avons montré que des molécules de POSS, similaires à celles utilisées dans ce travail (ligands isobutyle), migraient du volume vers la surface de revêtements polymère<sup>78,80,86</sup>. La différence d'énergie de surface entre le polymère et les molécules serait à l'origine de ce phénomène. De plus, les forces motrices de la migration des POSS seraient d'autant plus élevées que la différence d'énergie est importante (ici  $\gamma_{\text{PUA}_{10}} \approx 56 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma_{\text{POSS}}^{86} = 17,1 \text{ mJ/m}^2$ ). Pour confirmer que ce phénomène a lieu dans les revêtements PUA-POSS, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées.

##### 3.1.1.1. Évaluation par MET

Une étude préliminaire par MET a été effectuée sur l'épaisseur du revêtement  $\text{PUA}_{10}\text{P}_1$  (Figure III-18).

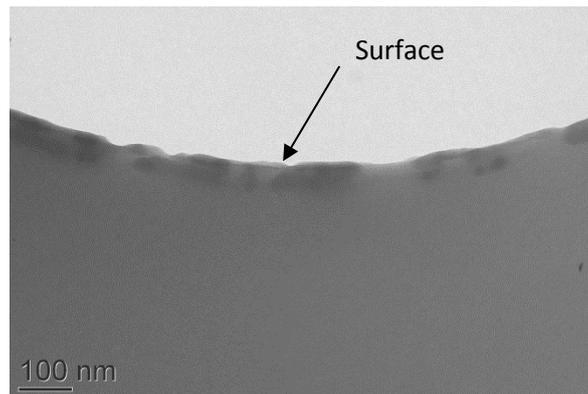


Figure III-18: Observation par MET de l'épaisseur du  $\text{PUA}_{10}\text{P}_1\text{-E}$

Les clichés MET indiquent de nombreuses zones plus sombres en surface, pouvant correspondre à des assemblages de POSS, compte-tenu de la densité électronique plus importante du silicium présent dans les POSS. De plus, leur taille de 200 nm est analogue à celle des agrégats observés en volume, peu nombreux en comparaison (Figure III-12). Une migration des POSS du volume vers la surface des matériaux semble se produire.

##### 3.1.1.2. Évaluation par spectroscopie EDX

Pour connaître plus précisément la répartition des POSS dans le volume du PUA, une analyse par spectroscopie EDX a été réalisée sur la tranche du  $\text{PUA}_{10}\text{P}_1\text{-E}$ . La composition élémentaire a été analysée en fonction de l'épaisseur sur dix zones successives tous les 0,5  $\mu\text{m}$  à partir de la surface, soit sur une profondeur totale de 5  $\mu\text{m}$  (épaisseur du revêtement  $\approx 25 \mu\text{m}$ ). Un cliché MEB montrant les différentes zones étudiées et le spectre EDX obtenu pour l'extrême surface est donné dans la Figure III-19.

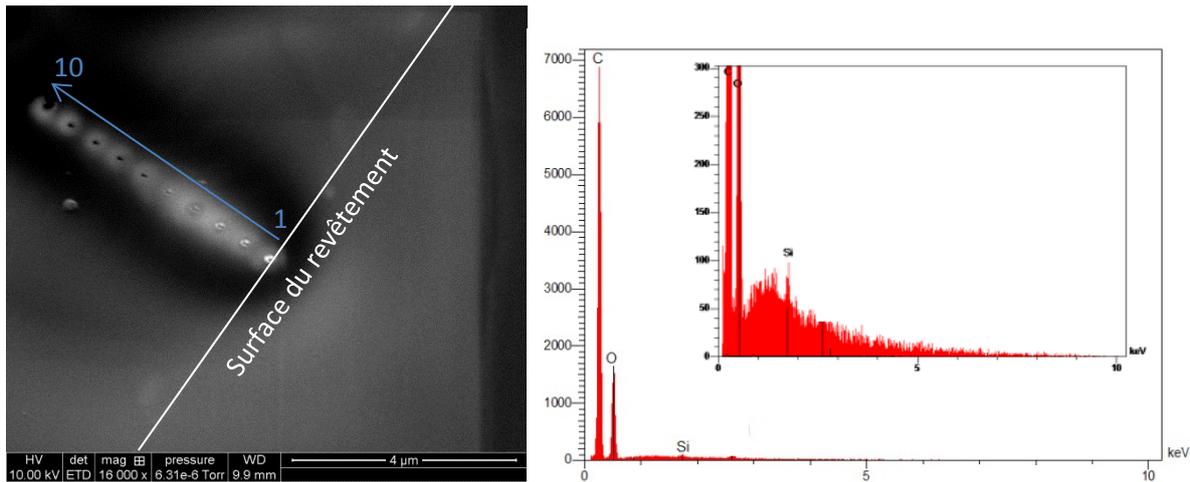


Figure III-19: Observation MEB de la tranche du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E rapportant les différentes zones d'analyse EDX à gauche et spectre EDX obtenu pour l'analyse de l'extrême surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E à droite

Les éléments carbone, oxygène et silicium sont observés sur l'ensemble des spectres obtenus. De plus, des concentrations massiques de chaque élément ont été calculées. Le silicium n'entrant pas dans la composition du PUA, la concentration de cet élément renvoie directement vers la concentration de POSS dans le matériau. En considérant une répartition homogène des POSS dans le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, une concentration de 0,25%<sub>mass.</sub> de silicium devrait être retrouvée (le silicium représentant environ le quart du poids de la molécule). L'évolution du silicium en fonction de la profondeur sondée est donnée Figure III-20.

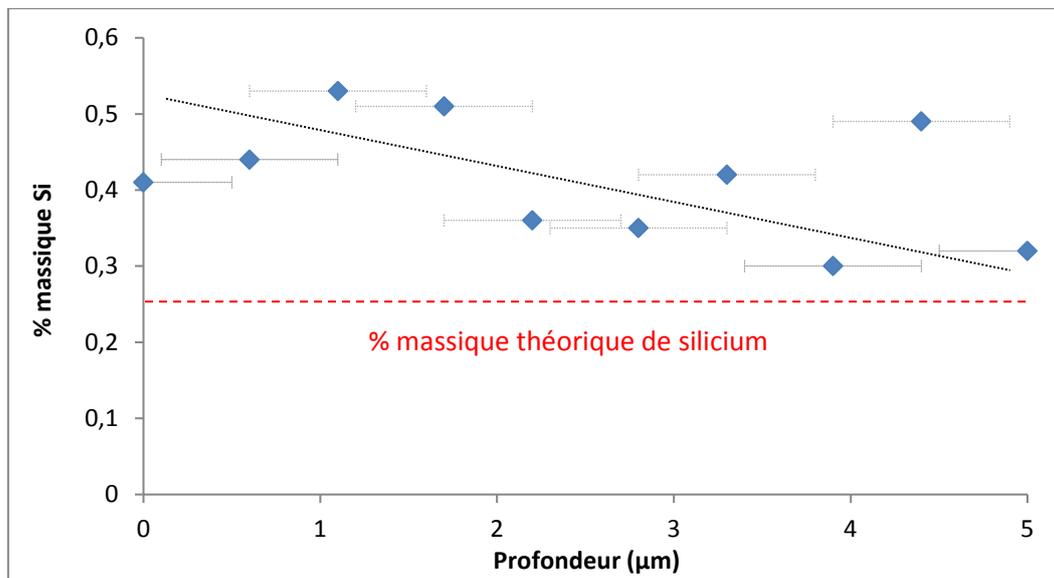
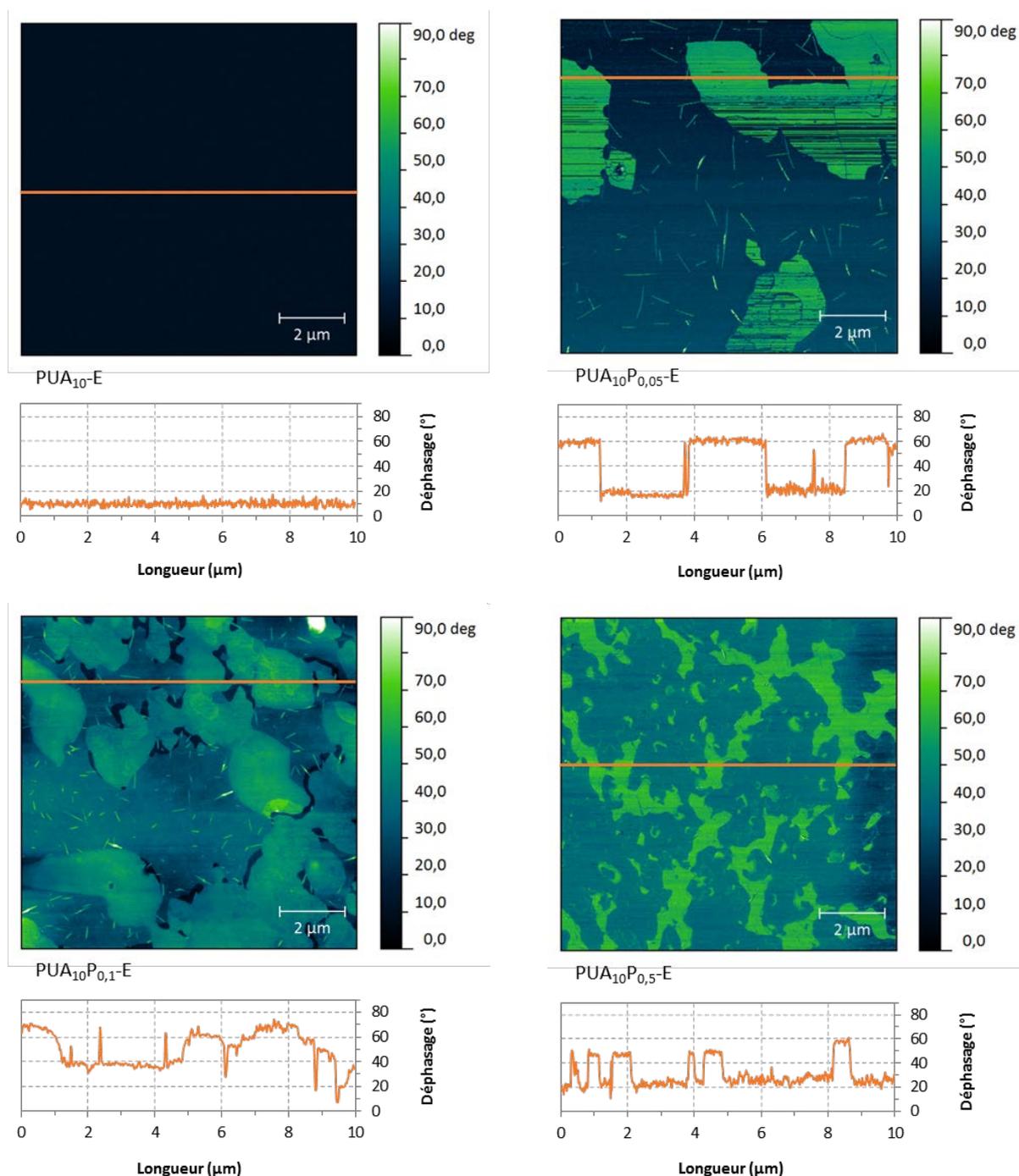


Figure III-20: Évolution de la concentration massique en silicium en fonction de la profondeur sondée pour le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, obtenue par EDX (les incertitudes horizontales correspondent à la résolution spatiale de la spectroscopie EDX dans les conditions fixées)

La concentration de silicium mesurée par EDX montre une tendance générale à la diminution en fonction de l'épaisseur sondée. De plus, une concentration de silicium supérieure à la concentration théorique est observée sur l'ensemble des zones sondées (de 0 à 5 μm). Ces remarques indiqueraient donc un enrichissement de la surface en POSS. Toutefois, les résultats montrent une forte dispersion, qui serait expliquée par la résolution spatiale élevée de ces analyses, de l'ordre de 1 μm en utilisant une tension d'accélération de 10 keV (Annexe II.1). Cette technique est donc inadaptée pour obtenir la composition de l'extrême surface.

### 3.1.1.3. Évaluation par AFM en contraste de phase

L'image de phase, en AFM, permet de mettre en évidence des hétérogénéités correspondant à des propriétés mécaniques (variation de modules élastiques) et/ou des propriétés d'adhésion (i.e mouillabilité) différentes<sup>128-131</sup>. Les POSS et le PUA étant différents au niveau de ces propriétés<sup>55</sup>, une imagerie de phase par AFM sur les revêtements PUA<sub>10</sub>-POSS permettrait donc d'approcher leur composition de surface. Les images réalisées sont données Figure III-21.



<sup>55</sup> Propriétés mécaniques:  $E'_{\text{PUA}} = 0,2 \text{ GPa}$  (20°C, 1Hz, Figure III-18);  $E_{\text{POSS}} = 11,7 \text{ GPa}$  (donnée Hybrid Plastics)

Propriétés d'adhésion:  $\gamma_{\text{PUA10}} = 55,8 \text{ mJ/m}^2$  (Tableau III-5);  $\gamma_{\text{POSS}} = 17,1 \text{ mJ/m}^2$

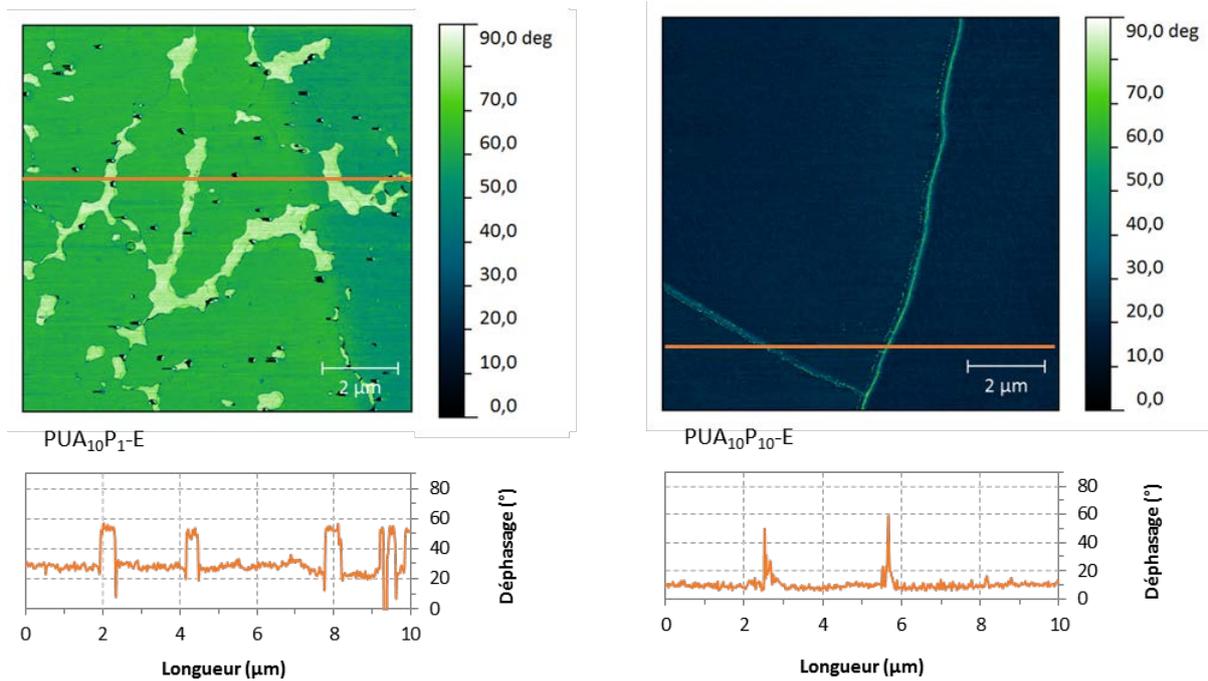


Figure III-21: Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA- POSS élaborés par enduction

L'analyse du revêtement PUA<sub>10</sub>-E ne montre pas de contraste de phase (phase homogène). Toutefois, avec l'introduction de POSS dans les revêtements, une nouvelle phase apparaît (en bleu ou en vert selon les clichés)<sup>\*\*\*</sup> et s'étend avec l'augmentation de la concentration de POSS, jusqu'à recouvrir entièrement la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E. Par ailleurs, des hétérogénéités sous forme d'aiguilles, du même déphasage que la phase en expansion, sont observées dans l'autre phase. Également, la présence de fissures sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-E explique les hétérogénéités de phase observées. Nous reviendrons sur ces deux points par la suite (section 3.1.2.2).

Cette nouvelle phase, et les aiguilles dans l'autre phase, semblent donc reliées à la présence de POSS en surface. Si on considère que cette phase est uniquement composée de POSS, un calcul approximatif de la concentration des POSS en surface peut être réalisé. Un traitement d'image par seuillage a été utilisé pour séparer les signaux provenant de chacune des phases (cf. chapitre 2), donnant accès à l'évolution de la concentration de POSS en surface en fonction de leur concentration en masse dans les revêtements (Figure III-22).

<sup>\*\*\*</sup> Les valeurs de déphasage s'inversent pour les deux phases (échelle de couleur) à partir de 0,5% en masse de POSS. Cette affirmation est confirmée par la suite par les images AFM en topographie.

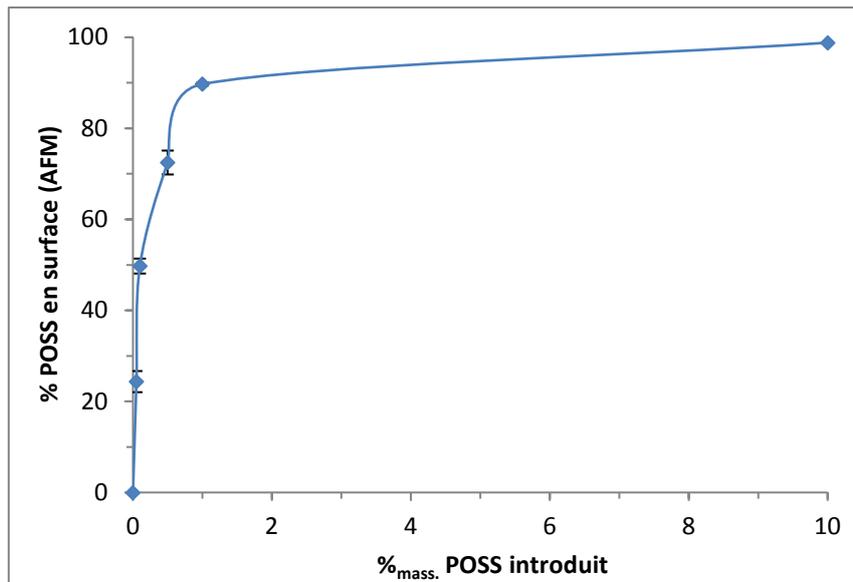


Figure III-22: Évolution de la concentration de POSS mesurée par contraste de phase en fonction de la concentration de POSS introduite dans les revêtements PUA-POSS

L'augmentation de la concentration de surface est très brutale de 0 à 1%<sub>mass.</sub> de POSS, passant de 0 à 90%. Cette augmentation continue jusqu'à 10%<sub>mass.</sub> de POSS pour atteindre une surface quasi-exclusivement composée de POSS (99%). Ces observations tendent à montrer qu'une migration des POSS en surface a lieu et que ces molécules recouvrent la surface pour des concentrations de POSS en masse très faible. Toutefois, il faut rappeler ici que ces mesures de concentration sont indirectes et qu'elles reposent sur l'hypothèse que la phase observée est exclusivement constituée de POSS.

#### 3.1.1.4. Évaluée par spectroscopie XPS

Pour confirmer les résultats surprenants observés par AFM en contraste de phase, une analyse quantitative de la composition de surface par spectroscopie XPS a été réalisée sur le PUA<sub>10</sub>-E et le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E. Les spectres de survol obtenus sont reportés Figure III-23.

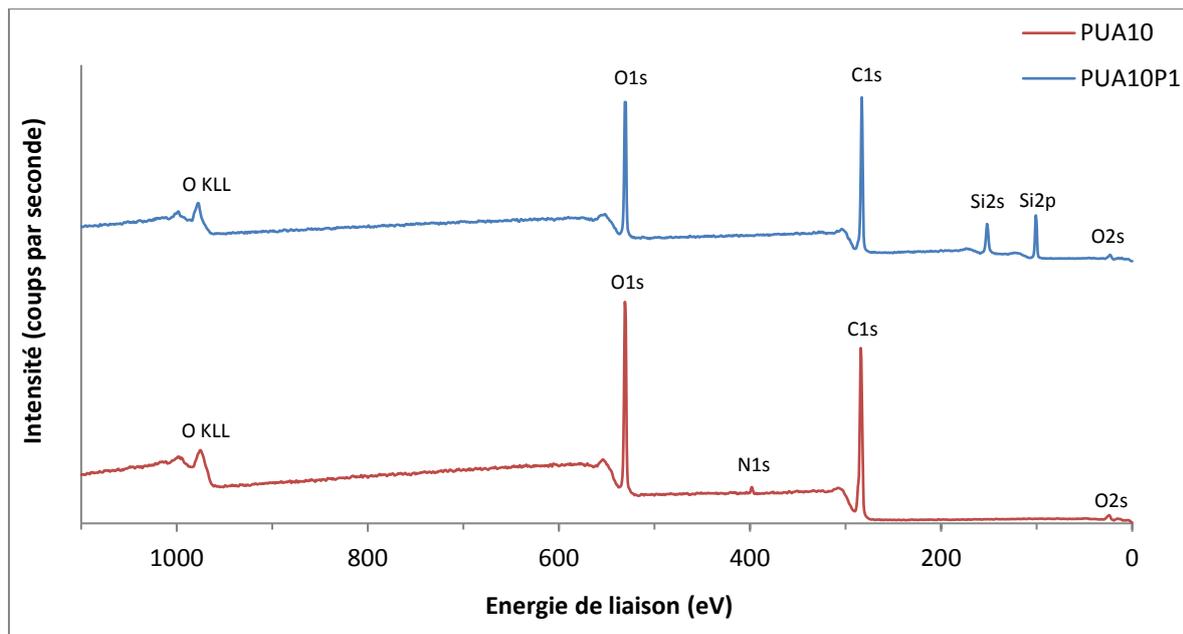


Figure III-23: Spectres de survol XPS des revêtements PUA<sub>10</sub>-E et PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E

L'analyse du PUA<sub>10</sub>-E montre que les éléments caractéristiques de la matrice polymère sont retrouvés (C, O, N). Concernant le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, le pic du silicium apparaît, confirmant la présence des POSS en extrême surface. De plus, la disparition du pic de l'azote, caractéristique du PUA, est observée. Des analyses complémentaires (spectres de haute-résolution sur chacun des éléments) ont permis d'obtenir les concentrations atomiques élémentaires de la surface des deux revêtements (Tableau III-10).

	% at. C	%at. O	%at. N	%at. Si
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	68,4	30,2	1,3	0,0
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	62,6	26,4	0,0	11

Tableau III-10: Concentrations atomiques élémentaires de la surface du PUA<sub>10</sub>-E et du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E obtenues par XPS

À partir de ces concentrations atomiques, un calcul de la concentration de POSS en surface a pu être réalisé (cf. Annexe III.1) et indique une concentration de POSS en surface de 79%<sub>mass.</sub> ou 79%<sub>vol.</sub>.

Ainsi, une faible concentration de POSS (1% en masse) permet de saturer quasi-totalement la surface des revêtements. La migration des POSS du volume vers la surface est donc confirmée. Par ailleurs, la concentration volumique mesurée par XPS est proche de la concentration estimée par contraste de phase (89,7%), suggérant que cette dernière approche semble pertinente.

Pour conclure, les différentes techniques utilisées ont permis de confirmer la migration des POSS en surface des revêtements PUA. De plus, l'augmentation de la concentration de POSS en volume semble augmenter la concentration de ces molécules à la surface (contraste de phase). D'ailleurs, la surface des revêtements est recouverte de POSS à partir de très faibles concentrations (80%<sub>vol.</sub> en surface pour 1%<sub>vol.</sub><sup>+++</sup> introduit, mesuré par XPS).

<sup>+++</sup> Les masses volumiques du PUA et des POSS étant très proches (respectivement 1,15 et 1,16 g.cm<sup>3</sup>), les pourcentages massiques et volumiques sont identiques.

### 3.1.2. Morphologie de surface

L'objectif de cette étude est de connaître l'influence de l'addition de POSS dans les matrices PUA<sub>10</sub> sur la topographie. Pour cela, une approche multi-échelle a été adoptée ici : *i)* à l'échelle micrométrique par MEB et *ii)* à l'échelle submicronique par MEB et AFM.

#### 3.1.2.1. À l'échelle micrométrique

Les morphologies de surface des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction ont tout d'abord été examinées par microscopie électronique à faible grossissement (Figure III-24)

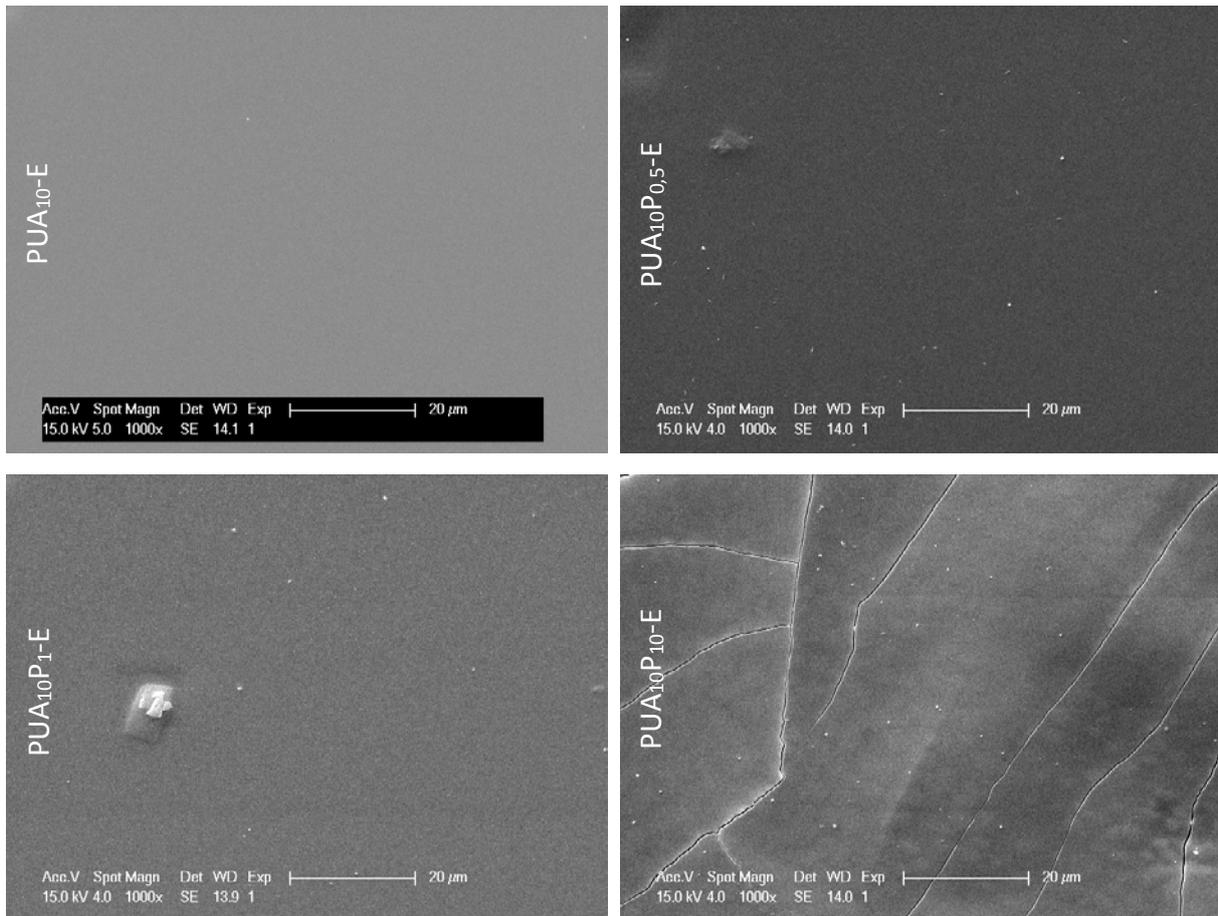


Figure III-24: Observations par microscopie électronique à faible grossissement ( $\times 1000$ ) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction

Le PUA<sub>10</sub>-E ne présente aucune structuration, ce qui démontre que le procédé d'enduction ne génère aucune rugosité à l'échelle étudiée. De plus, les revêtements incluant 0,5%<sub>mass.</sub> et 1%<sub>mass.</sub> de POSS ne montrent pas de rugosité significative. Seuls quelques objets, de quelques micromètres, sont visibles mais sont rares à la surface des revêtements, reflet de la bonne dispersion préalable des POSS dans la matrice. En revanche, la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E est surprenante, avec l'apparition de nombreuses fissures. L'enrichissement important de POSS en surface observé précédemment par contraste de phase (les POSS recouvriraient 99% de la surface) pourrait expliquer cette mauvaise cohésion du matériau en surface. En effet, lors du retrait dû à la polymérisation, les concentrations élevées de POSS à proximité de la surface pourraient générer des contraintes internes importantes. De plus, l'observation du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E laisse également supposer une séparation de phase, avec des domaines clairs entourés d'une phase continue, plus sombre.

## 3.1.2.2. À l'échelle submicronique

Par la suite, les topographies des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction ont été examinées à une échelle plus fine. Premièrement, une analyse de la morphologie de surface par microscopie à électronique à fort grossissement a été réalisée (Figure III-25).

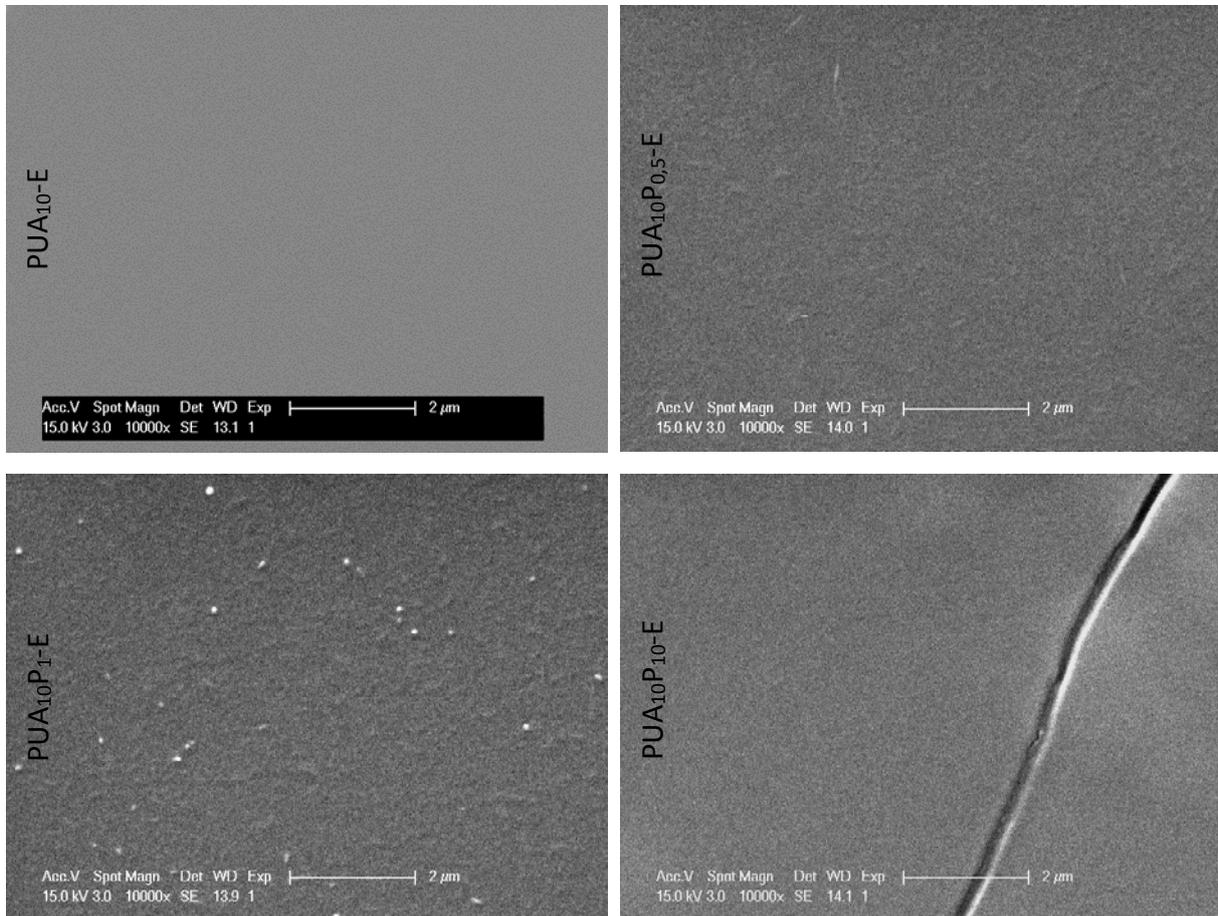
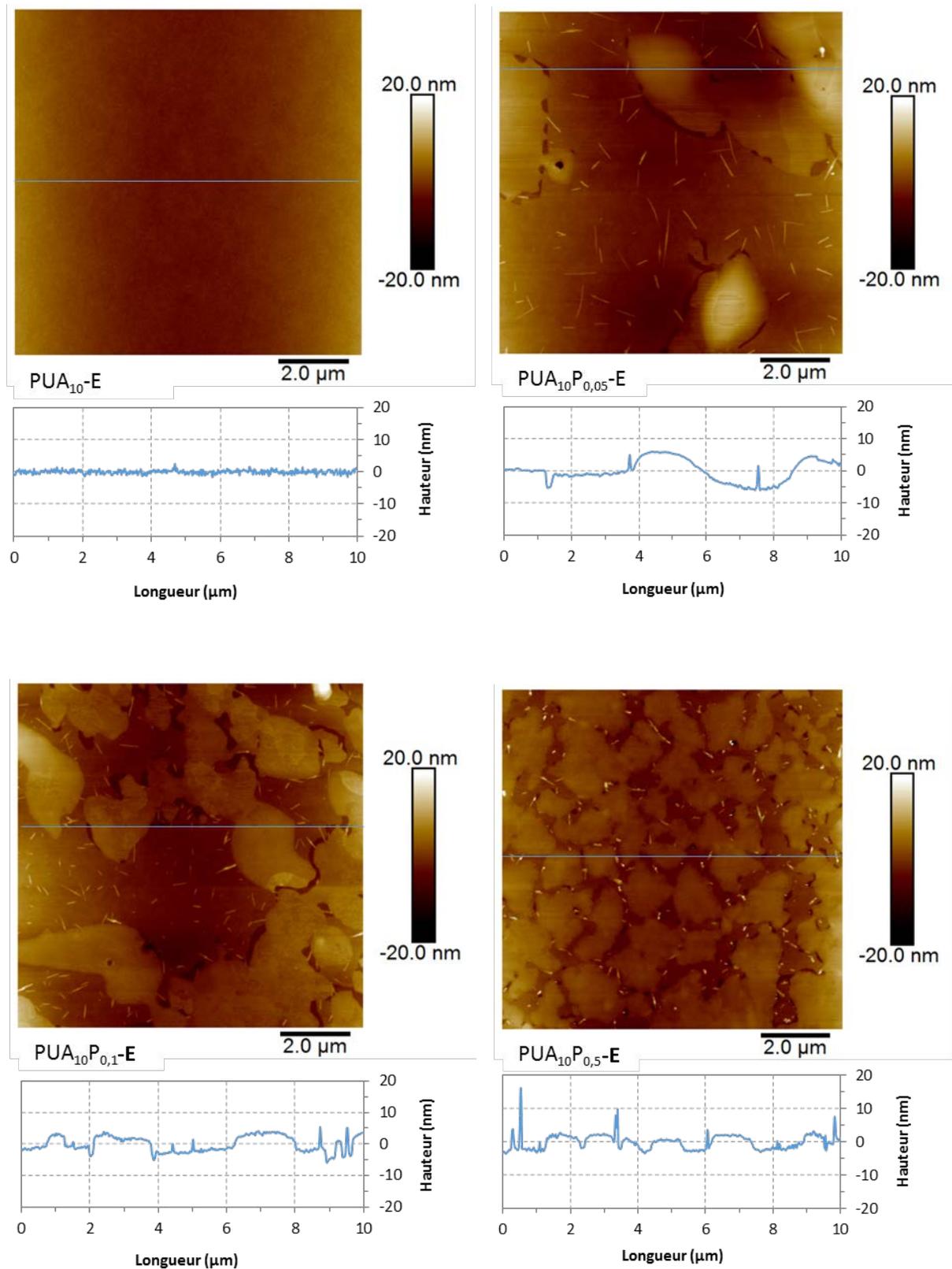


Figure III-25: Observations par microscopie électronique à fort grossissement ( $\times 10\,000$ ) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction

Le revêtement PUA<sub>10</sub>-E ne présente pas de rugosité ici, confirmant ainsi que le procédé d'enduction ne joue pas de rôle sur ce paramètre et ce quelle que soit l'échelle d'observation. En revanche, à 0,5%<sub>mass.</sub> et 1%<sub>mass.</sub> de POSS, des hétérogénéités de taille très faible sont observées. La surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E, quant à elle, montre une surface homogène exceptée l'apparition des fissures, semblant être uniquement superficielles (pas de propagation visible dans le volume du revêtement).

Pour confirmer ces observations, une analyse par microscopie à force atomique en topographie a été réalisée (Figure III-26).



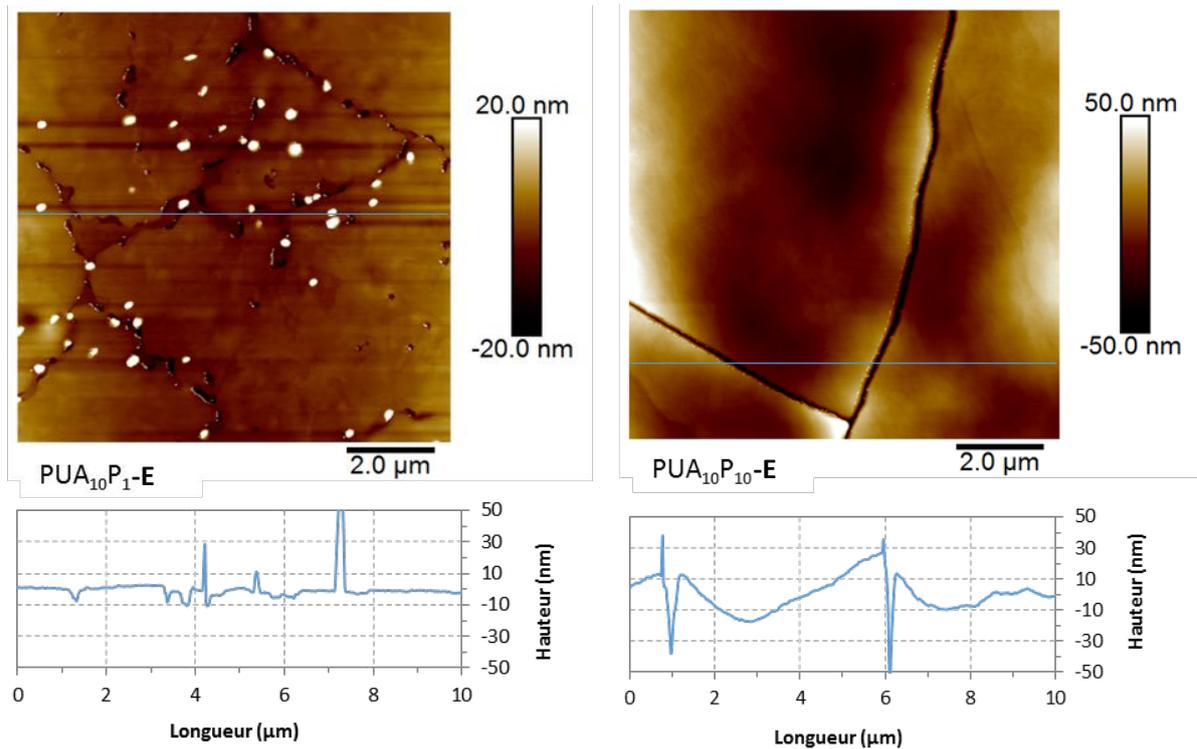


Figure III-26: Images AFM en topographie des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction

L'analyse du PUA<sub>10</sub>-E confirme les observations précédentes par MEB avec une absence de rugosité à l'échelle nanométrique. Les légères variations de hauteur observées sont inhérentes aux surfaces de polymère. Au contraire, dès l'addition de POSS dans la matrice PUA<sub>10</sub>, une rugosité apparaît avec des reliefs pouvant atteindre jusqu'à 50 nm de hauteur. En particulier, le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E présente des hétérogénéités sphériques d'une hauteur maximale inférieure à 100 nm et d'un diamètre moyen de 300 nm. Concernant le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E, l'essentiel de la rugosité est apporté par la présence des fissures.

Les caractéristiques des rugosités,  $R_a$  et  $r_{w-2D}$ , sont donnés dans le Tableau III-11.

	$R_a$ (nm)	$R_{w-2D}^{+++}$
PUA <sub>10</sub> -E	0,4	1,00
PUA <sub>10</sub> P <sub>0,05</sub> -E	1,3	1,00
PUA <sub>10</sub> P <sub>0,01</sub> -E	1,7	1,00
PUA <sub>10</sub> P <sub>0,5</sub> -E	1,7	1,00
PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E	1,7	1,00
PUA <sub>10</sub> P <sub>10</sub> -E	7,1	1,01

Tableau III-11: Rugosités des différents revêtements PUA-POSS élaborés par enduction mesurées sur les images AFM en topographie

<sup>+++</sup> Le paramètre  $r_{w-2D}$  correspond à la surface développée rapportée à la surface projetée (cf. chapitre 2, section 3.2.3).

L'évolution du paramètre  $R_a$  est en accord avec les observations précédentes : la rugosité est augmentée avec l'addition de POSS. Concernant le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E, la valeur du  $R_a$  est surestimée par la présence des fissures. Ainsi, les POSS nanostructurent la surface, résultats retrouvés dans de nombreuses études<sup>82,86,143</sup>. Cependant, cette rugosité n'est pas suffisante pour modifier le paramètre  $r_{w-2D}$ .

Par ailleurs, les images AFM en topographie sur les revêtements PUA-POSS révèlent la coexistence de deux phases en surface jusqu'à une concentration de 1%<sub>mass.</sub> de POSS : l'une d'elle (de couleur sombre sur l'image) présente des aiguilles, de longueur d'environ 1  $\mu\text{m}$ , d'une largeur de 100 nm et d'une hauteur de 5 nm; et une autre phase (de couleur claire), celle-ci homogène, mais surélevée d'une épaisseur constante de 5 à 10 nanomètres par rapport à la première phase. De plus, lorsque la concentration de POSS augmente, la phase présentant les aiguilles (de couleur sombre) disparaît progressivement au profit de la phase homogène « surélevée ». Au final, la phase surélevée devient totalement couvrante à partir de 1% massique de POSS.

Ces observations font réponse à celles réalisées par AFM en contraste de phase (Figure III-21). En effet, cette phase, qualifiée de « surélevée » ici et qui s'étend avec l'augmentation de la concentration de POSS, serait constituée principalement de POSS. De plus, les aiguilles, en relief également, présentent le même déphasage que la phase « surélevée ». Celles-ci seraient donc également composées de POSS. Cette hypothèse est appuyée par la littérature où cette morphologie particulière des POSS (en aiguilles) a déjà été observée en volume dans un réseau époxy amine incluant des POSS monofonctionnels présentant des ligands cyclopentyle<sup>138</sup> et dans une matrice PMMA avec des POSS monofonctionnels ayant des ligands cyclohexyle<sup>144</sup>. De plus, dans ces auto-assemblages particuliers, les POSS se retrouvent sous forme cristalline (confirmé par WAXS dans ces travaux). Par ailleurs, nous avons montré précédemment qu'une quantité importante de POSS ne réagissait pas avec la matrice PUA (section 1.3.5) et était sous forme de POSS « libres », ce qui pourrait expliquer les arrangements en surface observés ici, sous forme d'aiguilles ou de phase continue.

Par conséquent, deux phases de composition différente coexisteraient à la surface des revêtements PUA-POSS : une première constituée majoritairement de PUA (de couleur sombre), présentant des assemblages de POSS sous forme d'aiguilles et une seconde constituée uniquement de POSS, devenant totalement couvrante à partir de 1% massique de POSS.

### 3.1.3. Physico-chimie de surface

Nous venons de montrer que l'addition de POSS dans les matrices PUA *i)* modifie la composition de surface des revêtements et *ii)* apporte une rugosité à l'échelle nanométrique. Pour connaître l'influence de ces modifications sur la mouillabilité des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction, des mesures d'angles de contact et d'hystérésis ont été réalisées.

#### 3.1.3.1. Angles de contact

L'évolution de l'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS est reportée Figure III-27.

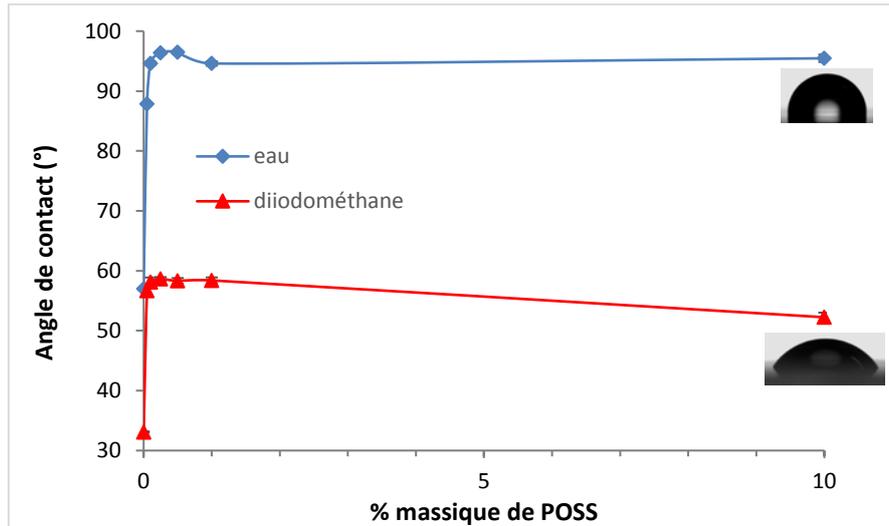


Figure III-27: Évolution de l'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane en fonction de la concentration de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction (Les barres d'erreur ne sont pas visibles ici car les écart-types sont faibles)

Les évolutions des angles de contact en fonction de la concentration en masse de POSS sont similaires : une forte augmentation est observée de 0 à 0,1%<sub>mass.</sub>, suivie d'un plateau jusqu'à 10%<sub>mass.</sub> (valeur maximale atteinte). Respectivement avec l'eau et le diiodométhane, des angles de contact de 95° et 58° sont obtenus dès 0,1%<sub>mass.</sub>, soit une augmentation de 40° et de 25° par rapport à ceux du revêtement de référence (PUA<sub>10</sub>-E). Toutefois, une légère diminution des angles de contact avec le diiodométhane est observée entre 1 et 10%<sub>mass.</sub>, probablement générée par les fissures observées sur ce revêtement.

Les valeurs maximales des angles de contact (avec l'eau et le diiodométhane) obtenues ici (entre 0,1% et 10% en masse) sont analogues à celles reportées dans la littérature lors de l'introduction de POSS présentant des ligands isobutyle dans une matrice polymère<sup>82,84,86,87</sup>. Toutefois, les concentrations de POSS utilisées dans ces différents travaux étaient systématiquement supérieures (3 à 10% en masse). De plus, ces valeurs correspondent aux valeurs obtenues sur des surfaces polymère de type polyéthylène<sup>33</sup>, composées uniquement de groupements alkyle en surface. Par conséquent, à partir de 0,1%<sub>mass.</sub> de POSS, l'extrême surface des revêtements PUA-POSS est constituée principalement de groupements isobutyle provenant des molécules de POSS, leur conférant un comportement hydrophobe ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ). La migration des POSS du volume en surface est une nouvelle fois confirmée. Par ailleurs, les valeurs maximales d'angle de contact sont atteintes avant le recouvrement total des POSS en surface (observé par contraste de phase), qui lui intervient seulement à partir de 1% en masse : la saturation de la surface en groupements isobutyle n'est donc pas nécessaire pour obtenir un comportement hydrophobe.

### 3.1.3.2. Hystérésis de mouillage

Des mesures d'hystérésis de mouillage avec l'eau ( $\Delta\theta_{H_2O}$ ) ont été également réalisées sur les revêtements PUA-POSS (Figure III-28).

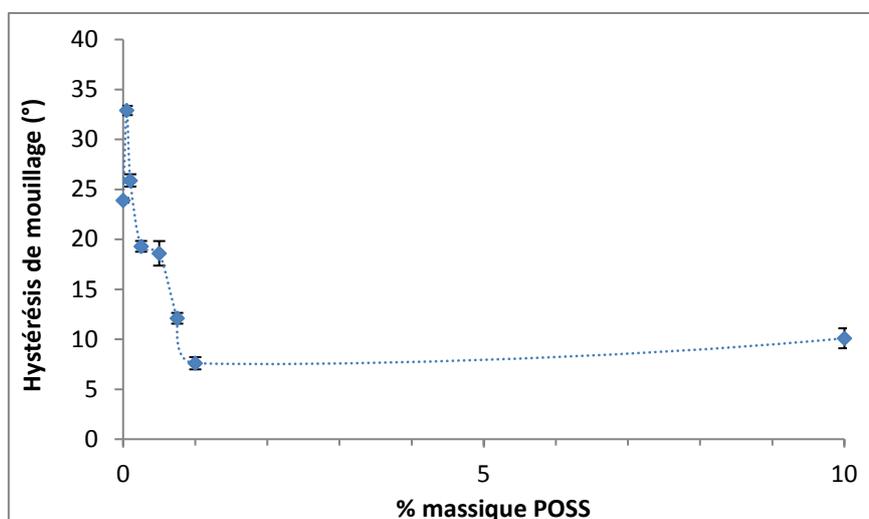


Figure III-28: Évolution de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction

De manière générale, l'hystérésis de mouillage des revêtements PUA-POSS diminue avec l'augmentation de la concentration de POSS, pour atteindre des valeurs inférieures à  $10^\circ$  à partir de 1%<sub>mass.</sub> de POSS.

L'hystérésis de mouillage est dépendante de deux facteurs principaux : la rugosité et la composition chimique de surface<sup>18</sup> (cf. chapitre 1). L'analyse de la topographie des revêtements a montré que les rugosités générées par l'addition de POSS n'excédaient pas des hauteurs de 100 nm. D'après Neumann *et al.*<sup>145</sup>, en dessous de cette valeur, les hétérogénéités physiques ont un effet très limité, voire négligeable, sur l'hystérésis de mouillage. Ainsi, l'hystérésis de mouillage des revêtements PUA-POSS ne dépend ici que de la composition de surface. D'après ces observations et les études précédentes, une explication de l'évolution de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration de POSS est proposée :

Après introduction de 0,05 % massique de POSS, les molécules n'arrivent pas à saturer la surface des revêtements (concentration introduite trop faible). De larges zones de PUA et de POSS se succèdent en surface, ainsi qu'observées par contraste de phase, ce qui crée des hétérogénéités chimiques et explique l'augmentation de l'hystérésis par rapport au PUA<sub>10</sub>. Toutefois, la présence des POSS permet l'augmentation des angles de contact (de  $57^\circ$  à  $88^\circ$ ). Ensuite, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de POSS en volume, la surface se recouvre de plus en plus de groupements alkyle et finit par être quasi-recouverte à 1% en masse (confirmé par contraste de phase et spectroscopie XPS), expliquant à la fois l'augmentation de l'angle de contact ( $88^\circ$  à  $95^\circ$ ) et la diminution de l'hystérésis de mouillage. D'ailleurs, la faible valeur d'hystérésis mesurée à partir de 1%<sub>mass.</sub> de POSS ( $< 10^\circ$ ) témoigne d'interactions quasi-nulles entre la surface et l'eau, ce qui est caractéristique d'une surface présentant à la fois une faible rugosité et une chimie de surface à caractère apolaire.

Pour conclure, l'introduction de molécules de POSS dans les matrices PUA modifie à la fois les angles de contact et les hystérésis de mouillage avec l'eau, conduisant à un comportement hydrophobe prononcé ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ) à partir d'une concentration très faible, de 1% en masse.

## 3.1.3.3. Influence du type de PUA

Des revêtements incluant des POSS (de 0 à 1% en masse) ont également été réalisés à partir de PUA<sub>75</sub>, polymère de nature chimique différente de celle du PUA<sub>10</sub>. Une comparaison de l'évolution des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS des deux types de revêtements est donnée Figure III-29.

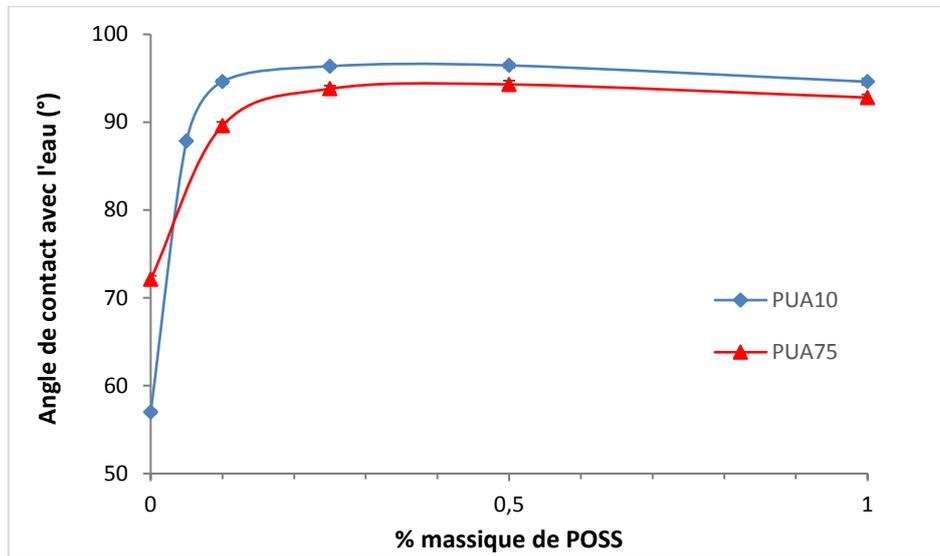


Figure III-29: Influence de la nature du PUA sur l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements élaborés par enduction (les barres d'erreurs ne sont pas visibles ici car les écart-types sont faibles)

Les évolutions des angles de contact avec l'eau des deux types de revêtements sont analogues : une augmentation très brutale des angles de contact avec l'eau est observée pour atteindre des valeurs supérieures ou égales à 90° dès 0,1%<sub>mass.</sub> de POSS. Les valeurs relevées à partir de cette concentration sont toutefois plus élevée dans le cas du PUA<sub>10</sub>. Les angles de contact avec le diiodométhane ont également été mesurés sur les différents revêtements PUA<sub>75</sub> incluant des POSS. Une comparaison de l'évolution des angles de contact avec le diiodométhane en fonction de la concentration de POSS des deux types de revêtements est reportée Figure III-30.

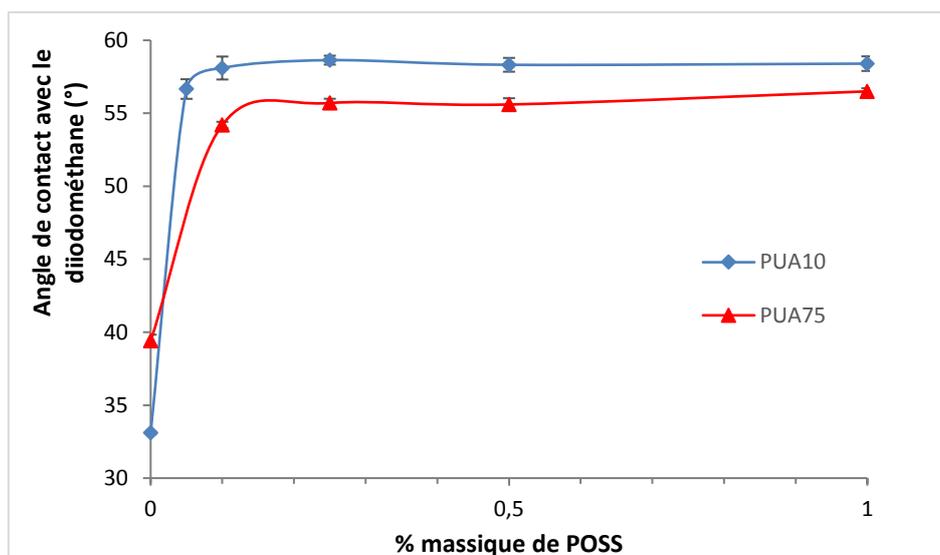


Figure III-30: Influence de la nature du PUA sur l'angle de contact avec le diiodométhane en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements élaborés par enduction (les barres d'erreurs ne sont pas visibles ici car les écart-types sont faibles)

Les évolutions observées sont analogues à celles des angles de contact avec l'eau. Également, les valeurs maximales obtenues sont légèrement supérieures (2-3°) dans le cas du PUA<sub>10</sub>.

Par conséquent, la migration des POSS en surface est confirmée quelle que soit la nature chimique du PUA. Par ailleurs, ces courbes s'apparentent à des courbes de concentration micellaire critique (CMC), ce qui indique que les POSS joueraient un rôle de tensioactif au sein des matrices PUA. De plus, la différence d'énergie de surface étant plus élevée entre le POSS et le PUA<sub>10</sub> ( $\gamma_{\text{PUA10}} \approx 56 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_{\text{PUA75}} = 46 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma_{\text{POSS}}^{86} = 17,1 \text{ mJ/m}^2$ ), cela expliquerait pourquoi la pseudo- «concentration micellaire critique » semble plus faible et les valeurs plus élevées pour cette matrice polymère.

Une comparaison de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration en masse de POSS de ces deux revêtements a également été réalisée (Figure III-31).

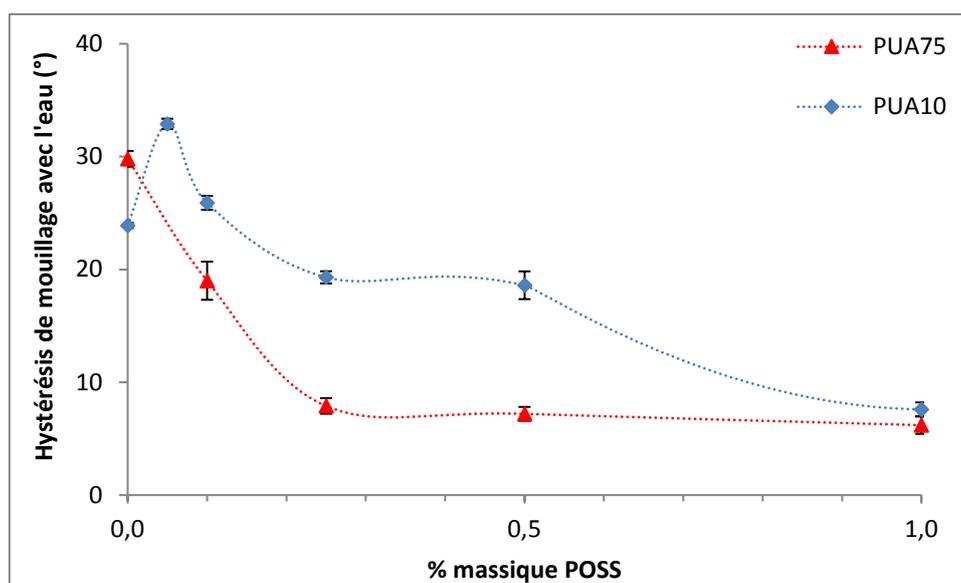


Figure III-31: Influence de la nature du PUA sur l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration en masse des POSS des revêtements élaborés par enduction

De manière générale, l'évolution des hystérésis est similaire : une diminution avec l'addition de POSS est observée pour atteindre des valeurs inférieures à 10°, caractéristiques d'une surface présentant à la fois une faible rugosité et une chimie de surface à caractère apolaire. Toutefois, cette diminution est plus rapide pour les revêtements obtenus à partir du PUA<sub>75</sub>, avec une valeur inférieure à 10° dès 0,25%<sub>mass.</sub> de POSS. Pourtant, la saturation de la surface en POSS des revêtements PUA<sub>75</sub> ne semble pas intervenir à des concentrations de POSS en volume inférieures à celles des revêtements PUA<sub>10</sub>. Une explication plausible de ce phénomène serait leur différence de température de transition vitreuse. En effet, le PUA<sub>10</sub> est à l'état élastomère et le PUA<sub>75</sub> est à l'état vitreux à température ambiante ( $T_{\alpha}$  respectives de 20 et 105°C). Ainsi, pour le PUA<sub>10</sub>, la déformation de la surface générée par la présence de la goutte d'eau (somme des forces s'exerçant aux points triples non-nulle) pourrait apporter une contribution non négligeable à l'hystérésis de mouillage, d'autant plus importante que la concentration de POSS est faible en surface.

Pour conclure, quelle que soit la nature du PUA, l'addition de POSS conduit à un comportement hydrophobe prononcé des revêtements ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} > 90^\circ$  et  $\Delta\theta_{\text{H}_2\text{O}} < 10^\circ$ ) grâce à leur migration en surface. De plus, cette migration serait fonction de la différence d'énergie de surface entre les POSS et la matrice polymère.

## 3.1.3.4. Organisation des POSS dans les matrices PUA

D'après l'ensemble des résultats obtenus, une schématisation de l'organisation des POSS au sein des matrices PUA en fonction de la concentration de POSS en masse est donnée Figure III-32.

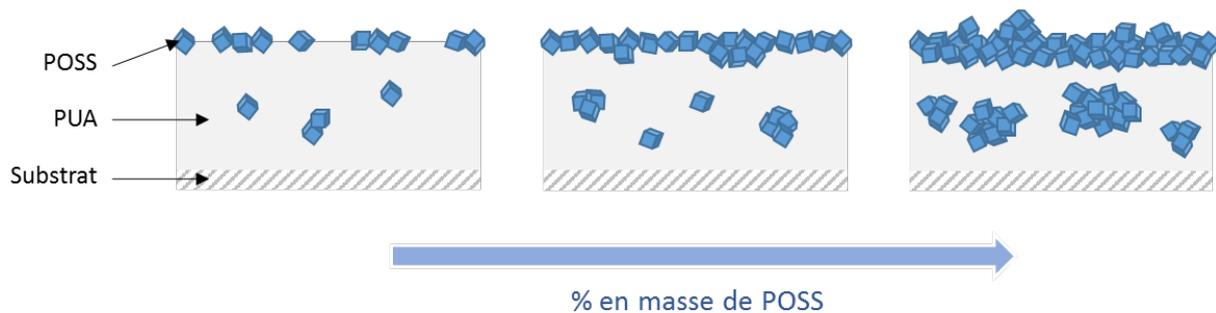


Figure III-32: Organisation des POSS dans le précurseur uréthane acrylate avant photopolymérisation

À l'instar des tensioactifs, il faut atteindre une certaine concentration critique en masse de POSS pour que la surface des revêtements soit totalement recouverte par les molécules, environ 1%<sub>mass.</sub> dans le cas du PUA<sub>10</sub>. Au-delà de cette concentration critique, l'extrême surface s'enrichit davantage en POSS conduisant à la formation d'assemblages massifs générant de la rugosité (et à des fissures, PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E). De plus, des objets de taille de plus en plus importante seraient formés en volume du matériau par interactions spécifiques POSS-POSS (auto-assemblage). Toutefois, si la totalité des POSS introduits dans les revêtements PUA migrerait en surface, une concentration très faible de POSS serait nécessaire pour recouvrir la surface des revêtements : en considérant un revêtement de 25 µm d'épaisseur, une concentration de 0,002%<sub>mass.</sub> serait suffisante pour former une monocouche de POSS à sa surface (voir le calcul réalisé en Annexe III.2). Ces résultats montrent donc que seule une partie des POSS migre en surface et que les autres restent dispersés individuellement dans le volume ou s'auto-assemblent sous forme d'agrégats.

## 3.1.4. Conclusions

L'addition de POSS dans les revêtements PUA élaborés par enduction a révélé de nombreuses modifications en surface. En premier lieu, l'étude de la composition de surface a permis de montrer une migration préférentielle des POSS du volume vers la surface, entraînant un recouvrement de la surface presque total par ces molécules à partir d'une concentration en masse de 1% de POSS (80%<sub>vol.</sub> mesurée par XPS). Ensuite, l'étude de la morphologie de surface a dévoilé que les molécules de POSS apportaient une rugosité relativement faible et uniquement à l'échelle nanométrique (valeur de  $R_a$  passant de 0,4 nm pour le PUA<sub>10</sub>-E à 1,7 nm pour le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E). Enfin, l'étude des propriétés physico-chimiques (mouillabilité) a montré que ces modifications conduisaient à un comportement hydrophobe ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ) à partir d'une concentration de POSS très faible (1% en masse) et ce quelle que soit la nature du PUA (PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>75</sub>).

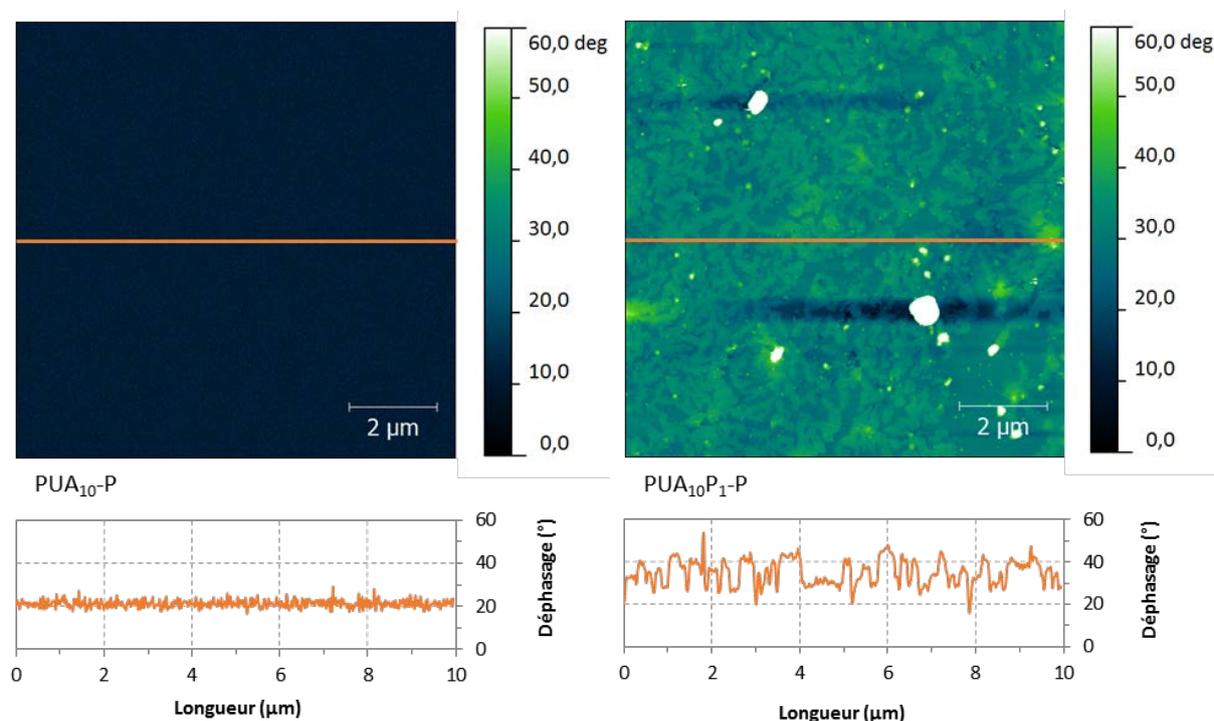
La superhydrophobie n'a donc pas été obtenue via l'introduction de POSS dans les revêtements PUA élaborés par enduction. En effet, même si une faible énergie de surface est apportée, la rugosité établie n'est pas suffisante à ces concentrations (0 à 10%<sub>mass.</sub> de POSS). Pour savoir si les propriétés de superhydrophobie auraient pu être obtenues pour des concentrations de POSS supérieures, des revêtements incluant 20, 30, 40 et 50% en masse de POSS ont été élaborés dont l'analyse est reportée en Annexe III.3. Il ressort de ces résultats que de fortes rugosités ont pu être obtenues mais n'ont pas permis d'accéder à la superhydrophobie.

### 3.2. Revêtements élaborés par pulvérisation

Le potentiel des POSS à établir une chimie à caractère apolaire en surface pour les revêtements élaborés par enduction a été démontré. Cependant, ces formulations associées au procédé d'enduction n'ont pas permis de générer une rugosité permettant d'accéder à la superhydrophobie (nanostructuration uniquement). De ce fait, le développement de revêtements incluant des POSS par pulvérisation a été réalisé. En effet, ce procédé, simple et largement utilisé industriellement, associé aux formulations, pourrait permettre d'obtenir cette structuration nécessaire<sup>90,146</sup>. De plus, le comportement hydrophobe complet ( $\theta_{H_{20}} > 90^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_{20}} < 10^\circ$ ) n'étant observé qu'à partir d'une concentration de 1%<sub>mass.</sub> pour les revêtements élaborés par enduction, les concentrations inférieures n'ont pas été explorées ici. Dans la suite de cette partie, les propriétés de surface des revêtements PUA-POSS (composition de surface, morphologie et mouillabilité) élaborés par pulvérisation ont été étudiées.

#### 3.2.1. Composition de surface

La composition de surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation a été examinée par imagerie AFM en contraste de phase (Figure III-33). En effet, cette étude avait été pertinente dans le cas des revêtements élaborés par enduction.



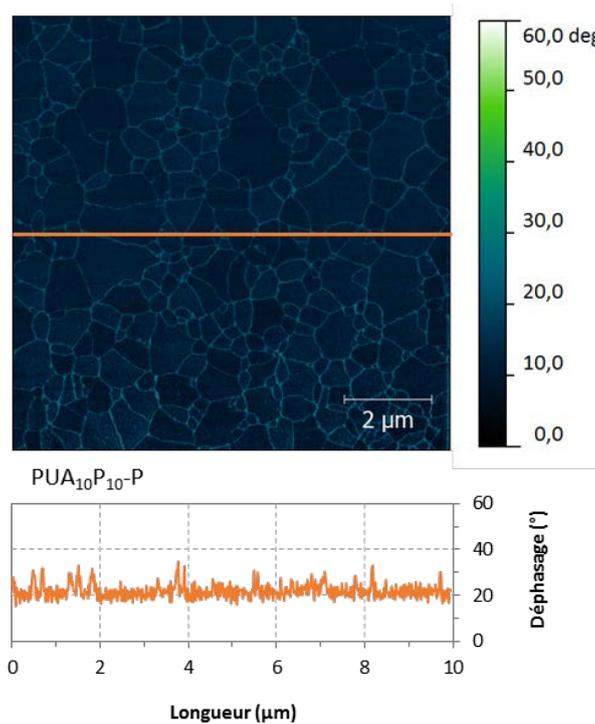


Figure III-33: Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

Sans surprise, la surface du PUA<sub>10</sub>-P présente une phase homogène. Après l'introduction de 1%<sub>mass.</sub> de POSS, une nouvelle phase apparaît en surface (en vert sur le cliché) sous forme de « marbrures » dont le contour est tortueux, ainsi que des objets de forme sphérique de déphasage très différent (en blanc sur l'image). D'après l'étude des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction, ces hétérogénéités, couvrant 51% de la surface, seraient constituées de POSS. Ce pourcentage est faible comparé à celui retrouvé sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E (90%). Ce résultat pourrait s'expliquer par leur différence d'épaisseur (1,5 µm par pulvérisation contre 25,7 µm par enduction). En effet, le réservoir de POSS disponible pour migrer en surface est bien plus faible dans le cas du revêtement élaboré par pulvérisation (voir Annexe III.2). Par ailleurs, pour des concentrations de POSS en surface identiques (≈ 50%, mesurées par seuillage), les morphologies de surface des revêtements élaborés par enduction et pulvérisation sont totalement différentes (Figure III-34).

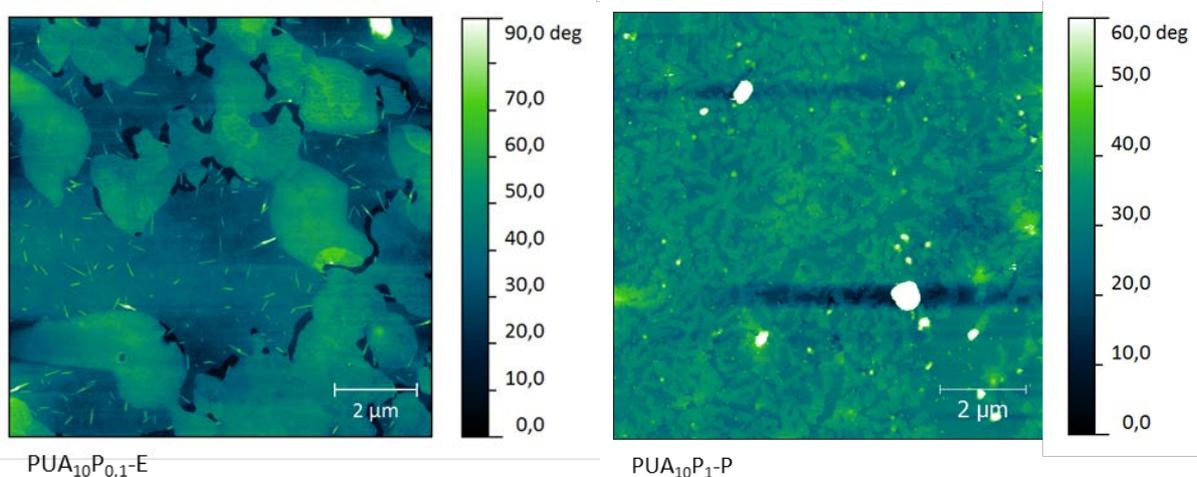


Figure III-34: Images AFM en contraste de phase du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>0,1</sub>-E et PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P, présentant une concentration d'environ 50% de POSS en surface (mesurée par seuillage sur ces images)

La surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-P révèle, quant à elle, une phase homogène (absence de marbrures), signe d'une surface composée exclusivement de POSS. De plus, des fissures sont observées à la surface de ce revêtement. Cependant, les domaines craquelés sont de taille plus faible que ceux observés à la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E.

Pour conclure, l'addition de POSS dans les revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation modifie leur composition de surface. Toutefois, les modifications observées à 1%<sub>mass.</sub> semblent différentes de celles observées pour les revêtements élaborés par enduction.

### 3.2.2. Morphologie de surface

L'influence de l'addition de POSS sur les morphologies de surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation a été étudiée. Une approche multi-échelle a été également adoptée ici : i) à l'échelle micrométrique par MEB et ii) à l'échelle submicronique par MEB et AFM.

#### 3.2.2.1. À l'échelle micrométrique

L'analyse de la topographie des revêtements PUA-POSS obtenus par pulvérisation est donnée Figure III-35.

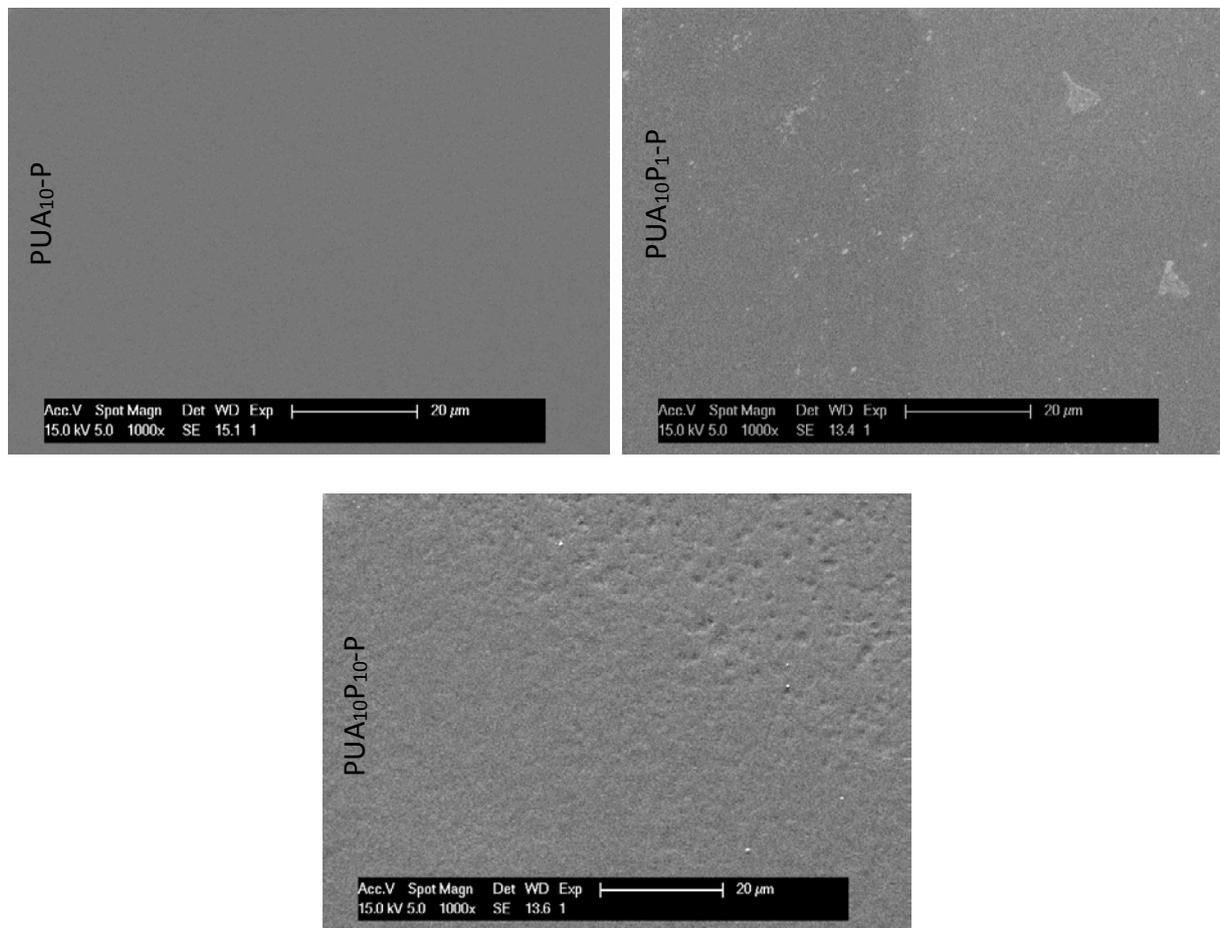


Figure III-35: Observations par microscopie électronique à faible grossissement (X 1000) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

La surface du PUA<sub>10</sub>-P ne présente pas de morphologie particulière à l'échelle micrométrique. Par contre, l'addition de POSS vient modifier la topographie des revêtements. En effet, des objets, probablement constitués de POSS, d'une dimension maximale de 5 µm sont observés à la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P. Par ailleurs, des hétérogénéités de surface différentes (cratères) sont présentes à la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-P. Toutefois, la rugosité apportée par les POSS à cette échelle semble relativement faible.

### 3.2.2.2. À l'échelle submicronique

La surface des revêtements PUA-POSS a été examinée par MEB à plus fort grossissement (Figure III-36).

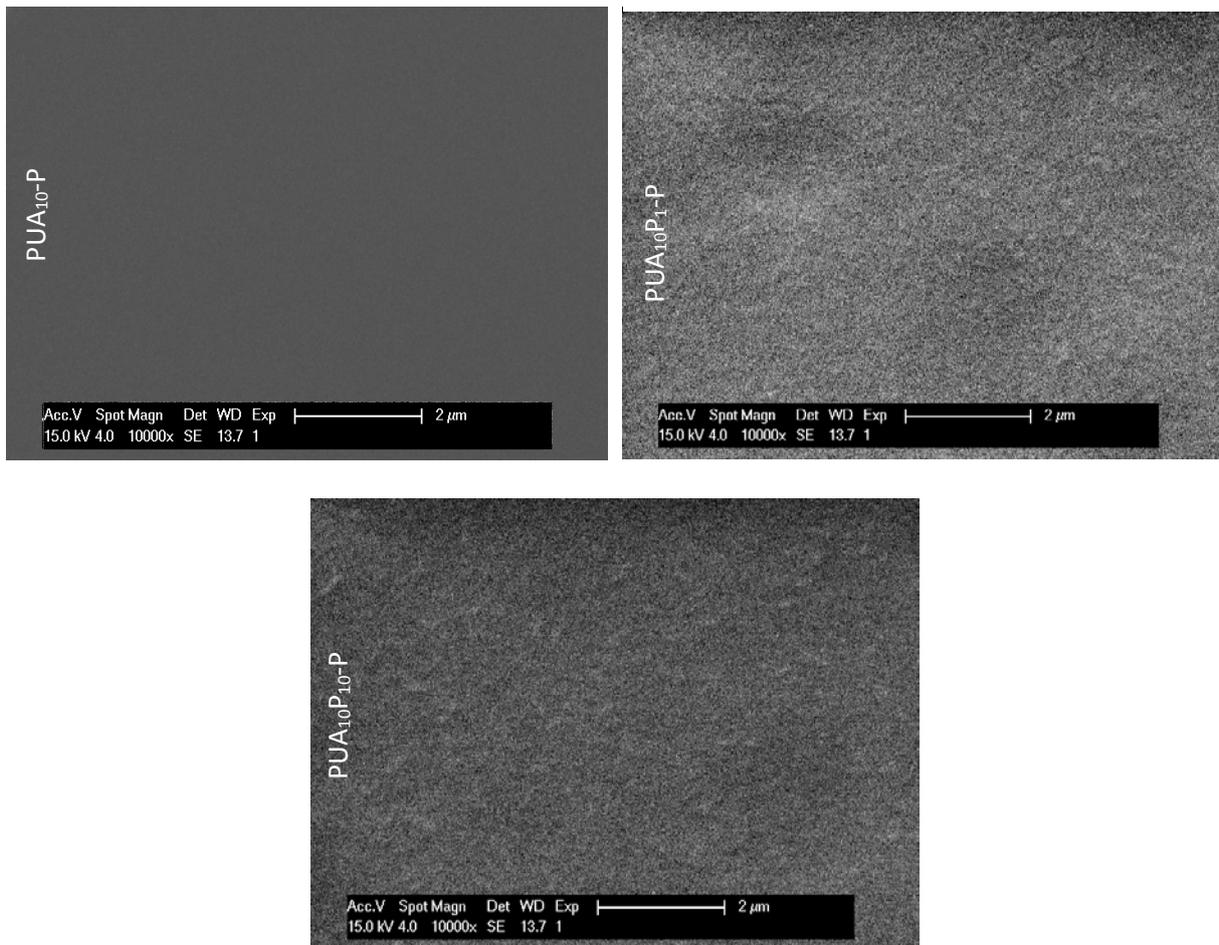


Figure III-36: Observations par microscopie électronique à fort grossissement ( $\times 10\,000$ ) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

La surface du PUA<sub>10</sub>-P ne présente pas de rugosité à cette échelle d'observation non plus. Par conséquent, le procédé de pulvérisation, comme le procédé d'enduction, n'a pas d'influence sur la topographie des revêtements de référence. En revanche, des hétérogénéités de faible taille sont observées avec l'addition de POSS, identiques à celles observées sur les revêtements élaborés par enduction.

Pour confirmer ces observations, une analyse par AFM a été réalisée sur ces revêtements (Figure III-37).

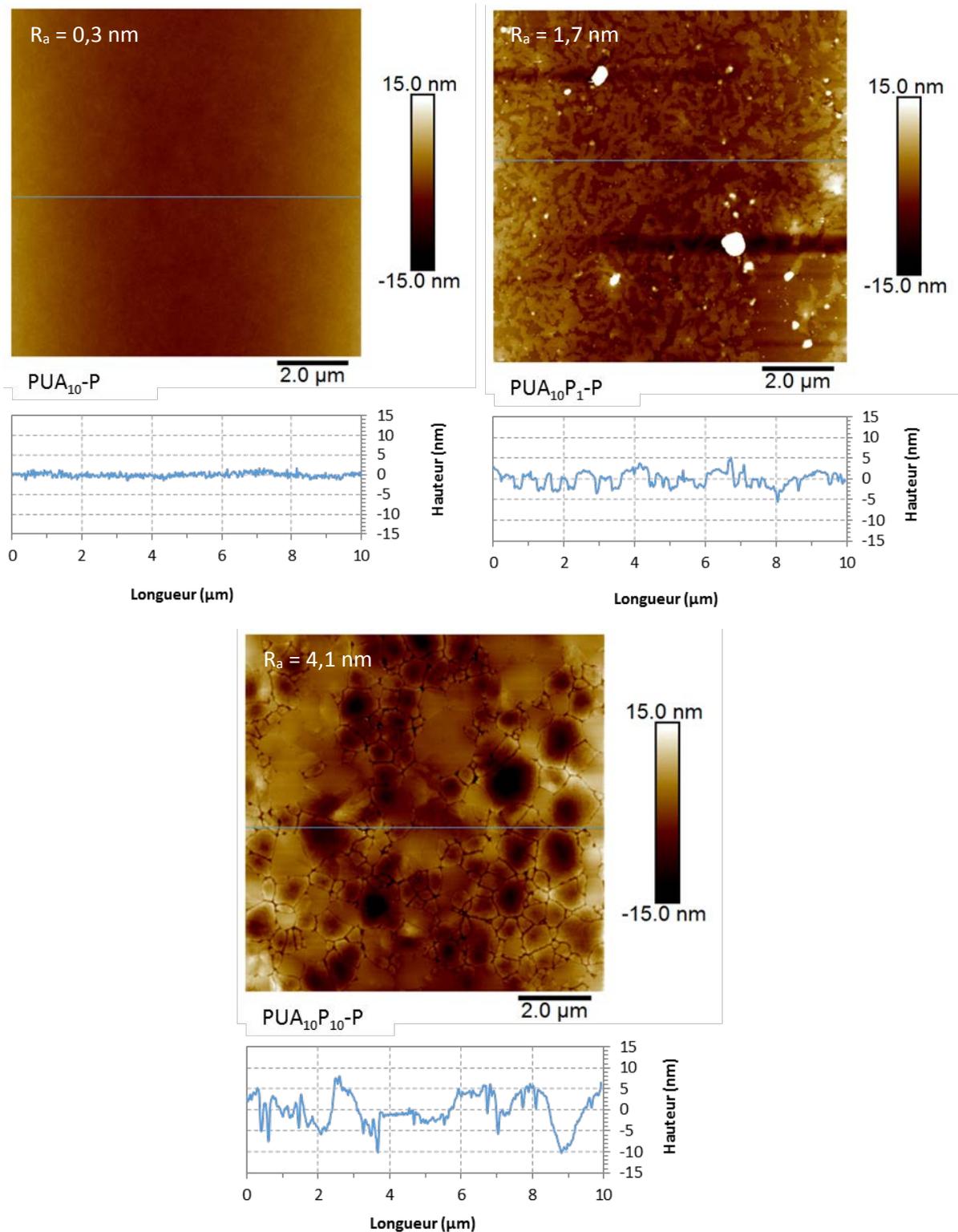


Figure III-37: Images AFM en topographie des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

À une échelle plus fine, la surface du PUA<sub>10</sub>-P ne présente pas de rugosité. La surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P, quant à elle, présente des modifications. D'une part, cette surface présente deux phases distinctes, sous forme de « marbrures », observées précédemment par contraste de phase. Comme pour les revêtements élaborés par enduction, la phase identifiée comme constituée de POSS (phase claire) est

surélevée de quelques nanomètres par rapport à celle correspondant au PUA<sub>10</sub> (phase sombre). D'autre part, des objets de forme sphérique d'une taille variant d'une centaine de nanomètres à quelques microns (de couleur très claire sur l'image AFM), probablement composés de POSS, sont observés à l'interface entre les deux phases. Ces hétérogénéités ont été observées précédemment sur la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E (Figure III-27). Toutefois, les aiguilles de POSS observées auparavant dans la phase composée de PUA (couleur sombre) des revêtements élaborés par enduction sont absentes ici. La surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub> montre une surface homogène (absence de marbrures et d'hétérogénéités) mais fissurée, témoignant des contraintes internes subies par la couche superficielle riche en POSS lors de la polymérisation (retrait), à l'instar du PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E.

Les paramètres de rugosité,  $R_a$  (en haut des images AFM, Figure III-37) et  $r_{w-2D}$ , ont également été mesurés sur ces surfaces. L'évolution du paramètre  $R_a$  montre une augmentation de la rugosité avec l'addition des POSS, passant de 0,3 nm pour le PUA<sub>10</sub>-P à 1,7 nm pour le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P. La nouvelle augmentation observée à 10%<sub>mass.</sub> de POSS est probablement due à l'apparition des fissures. Concernant le paramètre  $r_{w-2D}$ , aucune évolution n'a été constatée, étant égal à 1,00 pour les trois matériaux.

Pour conclure, l'addition de POSS dans les matrices PUA associée au procédé de pulvérisation *i)* ne permet pas d'établir une rugosité à l'échelle micrométrique mais *ii)* génère une nano-rugosité, qui reste cependant relativement faible.

### 3.2.3. Physico-chimie de surface

L'addition de POSS dans les revêtements PUA élaborés par pulvérisation *i)* modifie leur composition de surface et *ii)* apporte une rugosité à l'échelle nanométrique. Pour connaître l'influence de ces modifications sur la mouillabilité de ces matériaux, des mesures d'angles de contact et d'hystérésis ont été réalisées.

#### 3.2.3.1. Angles de contact

L'évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation est donnée Figure III-38.

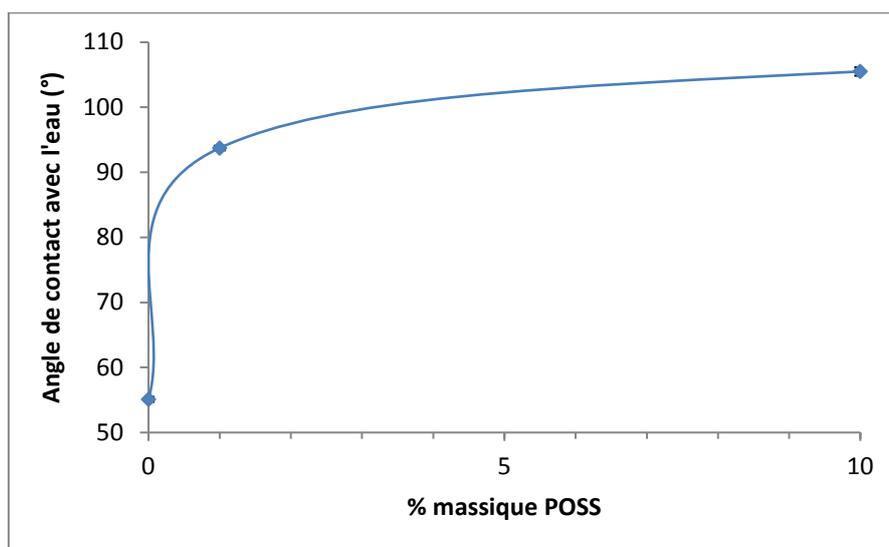


Figure III-38: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

De manière générale, une augmentation de l'angle de contact avec l'eau est observée avec l'addition de POSS. En particulier, le PUA<sub>10</sub>-P présente un angle de contact de 55°, angle similaire à celui mesuré sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E (57°). Avec l'addition de 1%<sub>mass.</sub> de POSS, une augmentation de l'angle de contact d'environ 40° est observée ( $\theta_{H_2O} = 94^\circ$ ). De plus, l'augmentation de l'angle de contact se poursuit à 10%<sub>mass.</sub>, pour atteindre une valeur de 105°. Pourtant, nous avons montré précédemment qu'une surface composée de groupements alkyle montrait des angles de contact avec l'eau d'environ 95°. L'augmentation de la rugosité apportée par la présence des fissures (observées par AFM) permettrait donc à ce revêtement d'atteindre des angles de contact avec l'eau plus élevés (en adéquation avec la théorie de Wenzel). Par conséquent, l'addition de POSS modifie les angles de contact des revêtements élaborés par pulvérisation. De plus, ces matériaux présentent un comportement hydrophobe dès l'introduction de 1%<sub>mass.</sub> de POSS ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ), conséquence de la migration des molécules de POSS en surface.

### 3.2.3.2. Hystérésis de mouillage

L'évolution de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration de POSS des revêtements élaborés par pulvérisation est donnée Figure III-39.

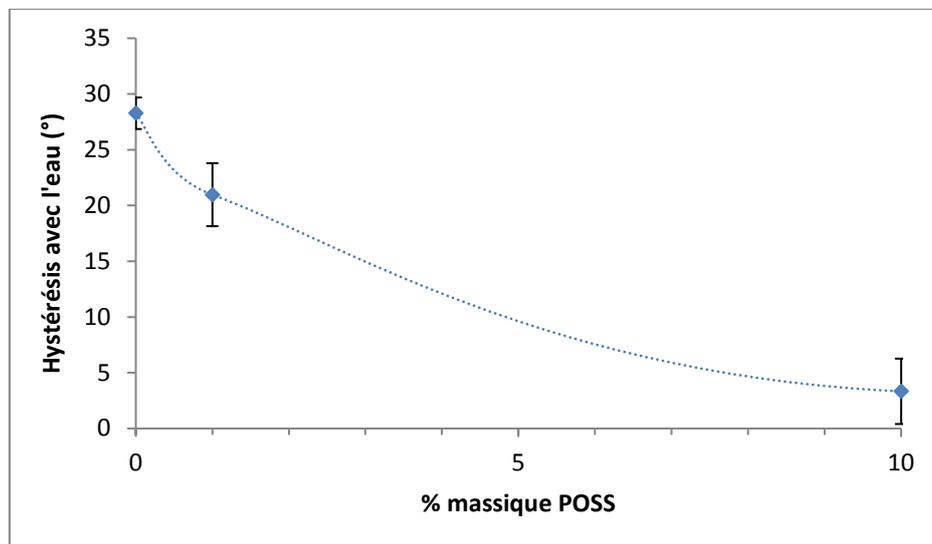


Figure III-39: Évolution de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

Une diminution progressive de l'hystérésis de mouillage avec l'eau est observée avec l'addition de POSS, pour devenir inférieure à 10° à 10%<sub>mass.</sub>. Contrairement au procédé d'enduction, une concentration de 1%<sub>mass.</sub> ne permet pas d'obtenir une hystérésis inférieure à 10° ( $\Delta\theta_{H_2O} = 21^\circ$ ). Ce résultat confirme la faible concentration de POSS observée en surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P par contraste de phase (51%). De plus, le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>0,01</sub>-E, qui a la même concentration de POSS en surface (50%, mesurée par contraste de phase), présente des propriétés de mouillabilité similaires ( $\theta_{H_2O} = 95^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} = 26^\circ$ ). Par conséquent, la saturation de la surface des revêtements par les molécules de POSS serait atteinte pour des concentrations plus élevées en utilisant le procédé de pulvérisation. Ce phénomène serait expliqué par la diminution de l'épaisseur des revêtements et donc du réservoir de POSS disponibles pour migrer en surface. De plus, l'évaporation rapide du solvant dans le cas de la pulvérisation qui intervient dès l'application des formulations (étalement forcé des microgouttes d'un rapport surface/volume élevé) diminuerait la mobilité des POSS au sein de la matrice PUA et inhiberait donc le phénomène de migration en surface.

Pour conclure, l'introduction de molécules de POSS dans les matrices PUA modifie à la fois les angles de contact et les hystérésis de mouillage avec l'eau, conduisant à un comportement hydrophobe dès 1% en masse, à l'instar des revêtements élaborés par enduction. Toutefois, à cette concentration, la surface des revêtements n'est pas saturée en groupements isobutyle lorsqu'ils sont élaborés par pulvérisation.

#### 3.2.4. Conclusions

L'addition de POSS dans les revêtements PUA élaborés par pulvérisation a modifié leurs propriétés de surface.

Tout d'abord, une analyse par contraste de phase a montré la présence importante des POSS en surface et cela pour des concentrations très faibles : pour une concentration de 1% en masse introduite dans la matrice polymère PUA, 51% de la surface est occupé par des POSS. Ceci confirme une nouvelle fois la migration de ces molécules en surface. Toutefois, la concentration de POSS relevée sur le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P est plus faible que celle du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E (90%).

Puis, l'étude de la morphologie de surface a dévoilé que les molécules de POSS apportent une rugosité relativement faible et uniquement à l'échelle nanométrique (valeur de  $R_a$  passant de 0,3 nm pour le PUA<sub>10</sub>-P à 1,7 nm pour le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P), quasi-identique à celle des revêtements élaborés par enduction.

Enfin, l'étude des propriétés physico-chimiques a montré que l'addition de POSS apporte un comportement hydrophobe aux revêtements PUA à partir d'une concentration de 1% en masse de POSS ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ). Toutefois, l'analyse des hystérésis de mouillage a montré que la surface de ces revêtements n'est saturée en POSS qu'à partir d'une concentration de 10%<sub>mass.</sub> ( $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ), plus élevée que celle nécessaire pour les revêtements élaborés par enduction (1%<sub>mass.</sub>). Cette différence s'expliquerait par la diminution des épaisseurs, et donc du réservoir de POSS disponibles pour migrer en surface, des revêtements élaborés par pulvérisation.

La superhydrophobie n'a pas donc été obtenue par introduction de POSS dans les revêtements PUA élaborés par pulvérisation. En effet, même si une faible énergie de surface est apportée, la rugosité établie n'est pas assez élevée. Deux études complémentaires ont été menées pour essayer d'accéder à cette propriété : l'influence de fortes concentrations en masse de POSS (Annexe III.4), l'influence de la concentration de solvant dans les formulations (Annexe III.5) et l'influence de la nature du solvant utilisé dans les formulations (Annexe III.6) sur les propriétés de surface des revêtements élaborés par pulvérisation. Cependant, aucune de ces approches n'a donné de résultats concluants.

## 4. CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était de montrer quel pouvait être l'apport des molécules de POSS pour modifier les propriétés de surface des revêtements de type polyuréthane acrylate, initialement hydrophiles.

La dispersion des POSS au sein des précurseurs PUA a été difficile, due à une incompatibilité entre les deux composés. Néanmoins, l'utilisation de solvant (THF) dans les formulations a permis d'obtenir une dispersion presque homogène des POSS dans les revêtements avec seulement la présence de quelques agrégats. De plus, une conversion quasi-totale des réseaux PUA est observée et ce jusqu'à l'introduction de 10% en masse de POSS. Par ailleurs, la majorité des POSS introduits réagissent avec la matrice PUA ou entre eux jusqu'à une concentration de 1% en masse. De plus, la préservation des propriétés thermiques et thermomécaniques des revêtements PUA a été observée jusqu'à l'introduction de 10% en masse de POSS, ce qui indique que ces molécules ne jouent pas de rôle majeur dans le volume du matériau.

Par ailleurs, les molécules de POSS se sont révélées de très bonnes candidates pour modifier les propriétés de surface des revêtements PUA. L'étude de la composition de surface par AFM en contraste de phase a révélé un enrichissement de la surface en POSS comparé au volume et cela à des concentrations très faibles ( $\leq 1\%_{\text{mass}}$ ). En effet, en raison des différences d'énergie de surface entre les POSS et le PUA, une migration des POSS du volume vers la surface des revêtements a été mise en évidence. Ces modifications ont conduit à un comportement hydrophobe ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} > 90^\circ$ ) des revêtements, quels que soient la nature du PUA ou le procédé d'élaboration utilisés. De plus, deux paramètres importants ont été mis en lumière lors de ce travail : l'épaisseur du revêtement et la concentration de POSS en volume. En effet, ces paramètres conditionnent le réservoir de POSS disponibles pour migrer en surface et donc la concentration finale de POSS en surface: plus l'épaisseur et la concentration de POSS en volume sont élevées, plus le réservoir de POSS est important et donc plus la concentration de POSS en surface est élevée. En modifiant les cinétiques d'évaporation du solvant, le procédé de dépôt pourrait également jouer un rôle sur la migration des POSS en surface : l'évaporation plus rapide du solvant dans le cas de la pulvérisation pourrait réduire la mobilité des POSS au sein de la matrice PUA, ce qui peut entraîner une diminution de la migration des POSS en surface. Par ailleurs, une nanostructuration, apportée par les POSS, a été observée sur les différents matériaux. Cependant, la rugosité établie n'est pas suffisante pour modifier la mouillabilité des revêtements et prétendre atteindre la superhydrophobie.

Enfin, le procédé d'élaboration ne semble pas jouer de rôle sur les propriétés de surface des revêtements. En effet, contrairement à ce qui est reporté dans la littérature<sup>90,146</sup>, aucune différence significative de la morphologie de surface n'a été observée entre les deux types de revêtements.

## CHAPITRE 4 : INTRODUCTION DE SILICE PREFORMEE DANS LES REVETEMENTS PUA

---

Précédemment, l'introduction de molécules de POSS dans les revêtements PUA a permis d'apporter en surface une chimie à caractère apolaire ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ) et une nanostructuration. Toutefois, les topographies générées n'ont pas conduit aux propriétés de superhydrophobie. Une autre voie d'étude de structuration de surface a donc été suivie : l'utilisation de silice préformée. En effet, la littérature met en évidence les rugosités importantes pouvant être apportées à un revêtement polymère par ce type d'objets (cf. chapitre bibliographique).

Deux types de charges ont été sélectionnés : la silice colloïdale et la silice pyrogénée, différentes du point de vue de leur structure et de leur taille. La silice colloïdale se trouve généralement sous forme de suspensions où les particules, de quelques nanomètres de diamètre, sont dispersées individuellement dans un solvant. La silice pyrogénée se présente, quant à elle, sous forme de poudre, constituée d'agrégats indestructibles d'une taille de quelques centaines de nanomètres. Ces agrégats sont eux-mêmes composés de particules primaires de silice de quelques nanomètres de diamètre (structure hiérarchisée). De plus, ces charges (silice colloïdale et pyrogénée) peuvent également être modifiées chimiquement en surface.

L'objectif majeur de ce chapitre est donc d'évaluer l'aptitude de ces particules de silice préformées à structurer la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>. Deux parties seront développées ici, chacune dédiée à un type de charge introduit dans les revêtements.

## Sommaire

<b><u>PARTIE A: SILICE COLLOÏDALE.....</u></b>	<b><u>129</u></b>
<b><u>1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS.....</u></b>	<b><u>130</u></b>
<b>1.1. CARACTERISATION DES SUSPENSIONS DE SILICE COLLOÏDALE .....</b>	<b>130</b>
<b>1.2. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS.....</b>	<b>131</b>
1.2.1. DISPERSION DES CHARGES .....	131
1.2.2. DEPOT DES FORMULATIONS .....	131
1.2.3. POLYMERISATION.....	132
1.2.4. RECAPITULATIF DES ETAPES D'ELABORATION DES REVETEMENTS.....	132
1.2.5. CONVERSION.....	133
1.2.6. TRANSPARENCE DES REVETEMENTS OBTENUS.....	133
<b>1.3. CONCLUSIONS .....</b>	<b>134</b>
<b><u>2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</u></b>	<b><u>135</u></b>
<b>2.1. REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION.....</b>	<b>135</b>
2.1.1. COMPOSITION DE SURFACE.....	135
2.1.2. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	136
2.1.1. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE.....	139
<b>2.2. REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION.....</b>	<b>140</b>
2.2.1. COMPOSITION DE SURFACE.....	140
2.2.2. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	141
2.2.3. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE.....	143
<b><u>3. CONCLUSIONS .....</u></b>	<b><u>143</u></b>
<b><u>PARTIE B: À BASE DE SILICE PYROGENEE .....</u></b>	<b><u>144</u></b>
<b><u>1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS.....</u></b>	<b><u>145</u></b>
<b>1.1. CARACTERISATION DE LA SILICE PYROGENEE HYDROPHOBE.....</b>	<b>145</b>
<b>1.2. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS.....</b>	<b>146</b>
1.2.1. PROCEDE D'ENDUCTION .....	146
1.2.2. PROCEDE DE PULVERISATION.....	148
1.2.3. POLYMERISATION.....	149
1.2.4. RECAPITULATIF DES ETAPES D'ELABORATION DES REVETEMENTS.....	150
1.2.5. CONVERSION.....	151
1.2.6. TRANSPARENCE DES REVETEMENTS OBTENUS.....	152
<b>1.3. CONCLUSIONS .....</b>	<b>153</b>
DISCUSSION AUTOUR DE L'ÉPAISSEUR DES REVETEMENTS.....	153

<b>2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>154</b>
<b>2.1. REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION .....</b>	<b>154</b>
2.1.1. COMPOSITION DE SURFACE .....	154
2.1.2. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	161
2.1.3. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE .....	173
2.1.4. CONCLUSIONS .....	178
<b>2.2. REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION .....</b>	<b>179</b>
2.2.1. COMPOSITION DE SURFACE .....	180
2.2.2. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	186
2.2.3. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE .....	196
2.2.4. CONCLUSIONS .....	199
<b>2.3. INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION .....</b>	<b>200</b>
<b>3. CONCLUSIONS .....</b>	<b>202</b>

## PARTIE A: SILICE COLLOÏDALE

---

De nombreuses études<sup>94-103</sup> ont montré la possibilité d'obtenir des revêtements superhydrophobes à partir de silice colloïdale. Cependant, la réalisation de ces matériaux est souvent complexe ou restrictive : nombreuses étapes d'élaboration, procédés de dépôt non-transposables industriellement, concentrations très importantes de charges ou de solvant, utilisation de polymères de faible énergie de surface (PTFE, PDMS,...).

Pour éviter la synthèse de ces particules (selon le procédé Stöber<sup>93</sup>), deux suspensions commerciales de silice colloïdale, de nature hydrophile, diluées respectivement dans le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA) et dans le diacrylate de tripropylène glycol (TPGDA) ont été sélectionnées, notamment pour leur compatibilité avec la matrice PUA<sub>10</sub>. Dans ce travail, les suspensions de silice colloïdale seront ajoutées directement dans le prépolymère uréthane-acrylate et les formulations résultantes seront déposées par des procédés simples (enduction et pulvérisation).

En premier lieu, les phases de développement des revêtements seront présentées. Ensuite, les propriétés de surface seront étudiées en détail pour chaque procédé d'élaboration employé.

# 1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS

## 1.1. Caractérisation des suspensions de silice colloïdale

Les suspensions Nanocryl C140 et Nanocryl C145, fournies par Evonik, sont des suspensions homogènes de nanoparticules de silice amorphe, de nature hydrophile et de diamètre d'environ 20 nm, diluées respectivement dans le HDDA et TPGDA (diluants réactifs) à une concentration de 50% en masse. Leurs propriétés sont données dans le chapitre 2, tableau II.4.

Des analyses par spectroscopie infrarouge (Figure IV-1) et par ATG (Figure IV-2) ont été réalisées sur ces suspensions afin de valider certaines informations données par le fournisseur.

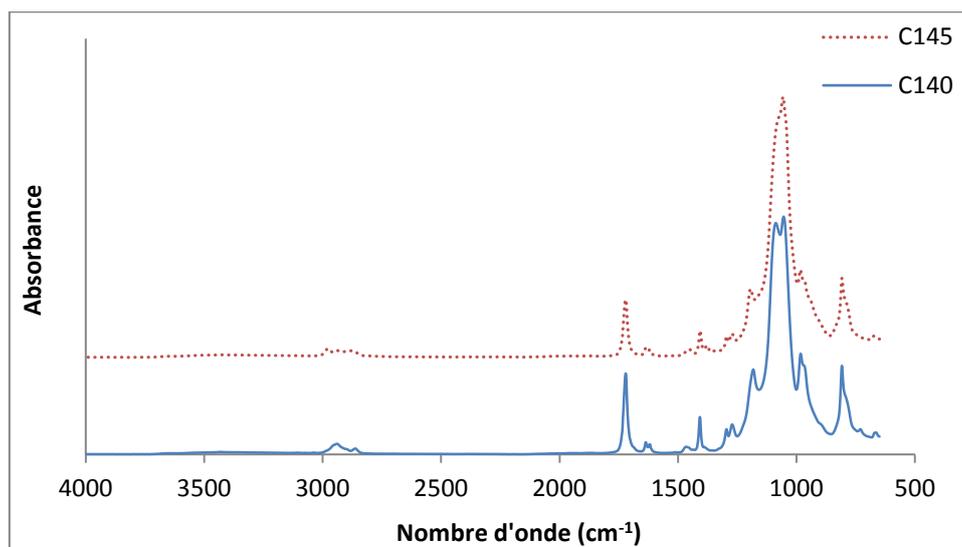


Figure IV-1 : Spectres FTIR en mode ATR des suspensions Nanocryl C140 et C145

Les spectres IR obtenus sur les deux suspensions sont quasi-identiques. L'attribution des liaisons chimiques aux bandes principales d'absorption IR des suspensions est donnée dans le Tableau IV-1.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3000-2850	Vibration d'élongation (symétrique et asymétrique) de la liaison C-H (C-H, CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub> )
1720	Vibration d'élongation de la liaison C=O
1635	Vibration d'élongation de la liaison C=C (RCH=CH <sub>2</sub> )
1410	Vibration d'élongation de la liaison C-H (RCH=CH <sub>2</sub> )
1100	Vibration d'élongation du groupe Si-O-Si (silice amorphe)
800	Vibration de déformation de la liaison Si-O-Si (Silice amorphe)

Tableau IV-1 : Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption IR des suspensions Nanocryl C140 et C145<sup>124-127,135</sup>

Les différentes liaisons chimiques présentes sur le spectre FTIR confirment la présence des monomères acrylate HDDA ou TPGDA (C=O à 1720 cm<sup>-1</sup>, C=C à 1635 cm<sup>-1</sup> et 1410 cm<sup>-1</sup>) et de silice (Si-O-Si à 1100 cm<sup>-1</sup> et 800 cm<sup>-1</sup>) pour les deux suspensions.

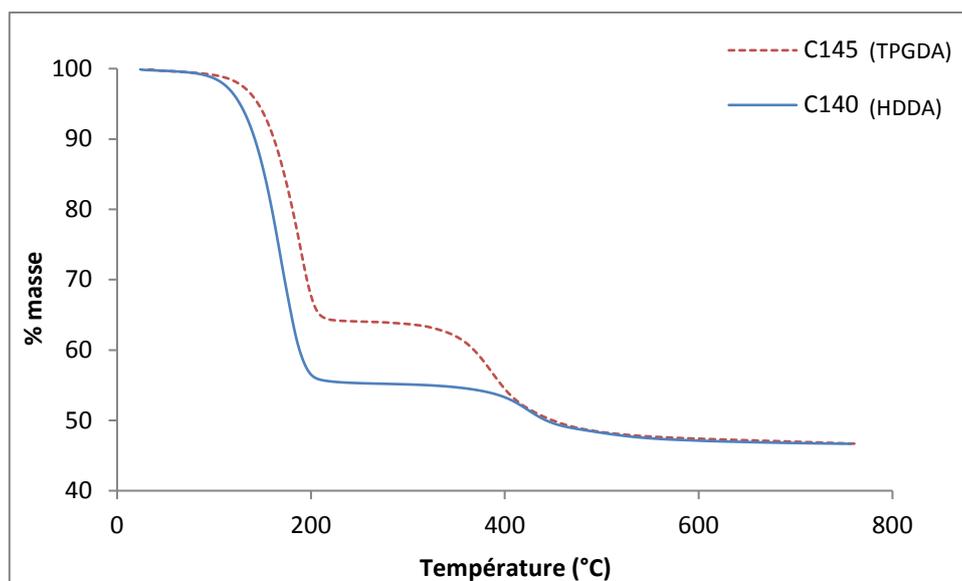


Figure IV-2 : Thermogrammes ATG des suspensions Nanocryl C140 et C145 (sous atmosphère  $N_2$  avec une rampe de température de  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Le phénomène de dégradation se réalise en deux étapes pour chacune des suspensions. La première perte de masse, de 100 à 200°C environ, est due à l'évaporation du monomère acrylate, interrompue par sa polymérisation thermique. La deuxième perte de masse, de 350 à 550°C, correspond donc à la dégradation du polymère formé lors de l'analyse. Il faut noter la meilleure stabilité thermique du polymère formé à partir du TPGDA. Le taux de résidu final, associé au taux de silice dans les additifs, est de 46,7% pour les deux produits, légèrement inférieur à la concentration de 50% en masse annoncée par le fournisseur.

## 1.2. Formulation et mise en œuvre des revêtements

### 1.2.1. Dispersion des charges

Concernant les formulations destinées à l'enduction, des systèmes réactifs PUA<sub>10</sub> incluant des concentrations de silice colloïdale en masse de 10 et 30% (soit 20% et 60% de suspensions Nanocryl C140 ou C145), correspondant respectivement à une concentration de 5 et 18% en volume, ont été réalisés individuellement. Pour cela, les suspensions de silice ont été directement incorporées dans le précurseur uréthane-acrylate. De plus, chaque système présente une concentration de 2%<sub>mass.</sub> de photoamorceur.

Concernant les formulations destinées à la pulvérisation, des systèmes réactifs PUA<sub>10</sub> incluant des concentrations de silice colloïdale en masse de 30% (soit 60 % de suspension Nanocryl C140 ou C145) et une concentration de 2%<sub>mass.</sub> de photoamorceur ont été réalisés individuellement. Pour atteindre des conditions de pulvérisation adéquates, une proportion solvant THF/système réactif de 90/10 en masse a été utilisée.

Après 1h d'agitation magnétique, toutes les formulations sont homogènes et stables dans le temps (au minimum 6 mois à 0°C), signe d'une bonne dispersion des constituants à l'échelle microscopique.

### 1.2.2. Dépôt des formulations

Chaque type de formulations (enduction et pulvérisation) étant adapté à leur procédé d'élaboration, le dépôt de celles-ci a été effectué selon les protocoles établis dans le chapitre 2.

### 1.2.3. Polymérisation

Après le dépôt des formulations par enduction ou pulvérisation sur des substrats en verre, une étape de polymérisation UV a été réalisée (cf. chapitre 2). Pour l'élaboration des revêtements par pulvérisation, deux étapes supplémentaires sont nécessaires : *i*) une étape d'évaporation du solvant à température ambiante d'1h30 avant la polymérisation UV et *ii*) un traitement thermique final de 2h à 80°C après la polymérisation UV afin d'éliminer le solvant résiduel des revêtements PUA<sub>10</sub>.

### 1.2.4. Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements

Un récapitulatif des étapes de développement des revêtements incluant de la silice colloïdale est reporté Figure IV-3.

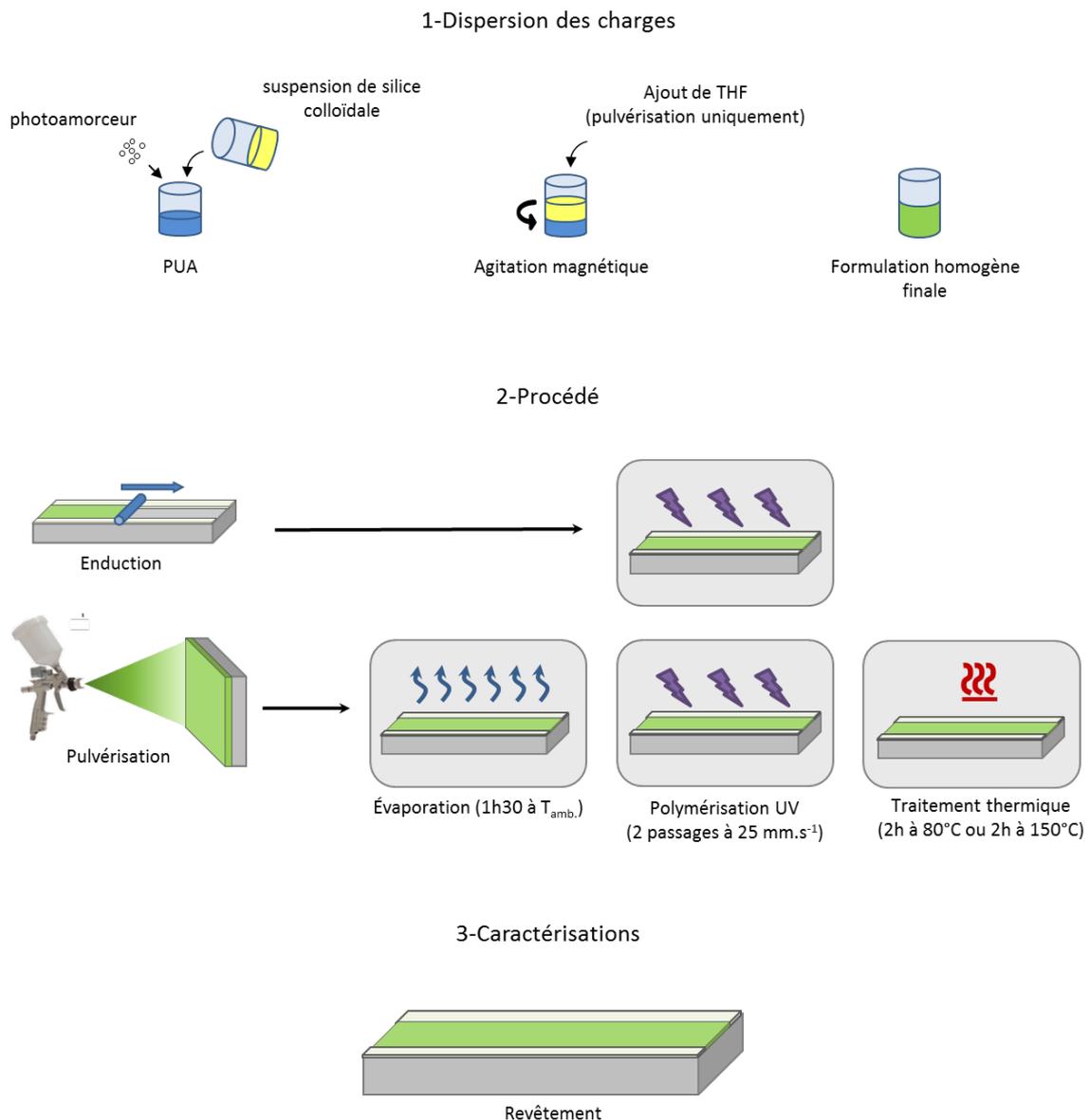


Figure IV-3 : Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale

### 1.2.5. Conversion

La conversion des fonctions acrylate, obtenue par spectroscopie IR, et l'épaisseur, mesurée par profilométrie mécanique, des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction et pulvérisation sont reportées dans le Tableau IV-2. Par la suite, les lettres C et C' désigneront respectivement l'introduction de suspensions Nanocryl C140 et C145 dans la nomenclature des revêtements élaborés.

	Épaisseur (µm)	Conversion moyenne
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	33,7 ± 1,0	0,98
<b>PUA<sub>10</sub>C<sub>10</sub>-E</b>	32,4 ± 0,8	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>C<sub>30</sub>-E</b>	33,8 ± 0,8	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>C'<sub>30</sub>-E</b>	31,4 ± 0,6	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>-P</b>	1,1 ± 0,1	0,98
<b>PUA<sub>10</sub>C<sub>30</sub>-P</b>	1,3 ± 0,1	0,94
<b>PUA<sub>10</sub>C'<sub>30</sub>-P</b>	1,2 ± 0,1	0,97

Tableau IV-2 : Épaisseurs et conversions moyennes (précision de 0,05) des revêtements PUA incluant des suspensions de Nanocryl C140 et C145, obtenues respectivement par profilométrie mécanique et par spectroscopie IR en mode ATR

Les revêtements élaborés par enduction présentent une épaisseur d'environ 30 µm et une conversion des fonctions acrylate quasi-totale (0,98-0,99). Les revêtements élaborés par pulvérisation ont, quant à eux, une épaisseur plus faible, d'environ 1 µm, du fait des conditions de pulvérisation fixées et des fortes proportions de solvant utilisées. Des conversions très élevées sont également mesurées pour ces revêtements (0,94-0,98). La légère diminution de la conversion observée pour les revêtements élaborés par pulvérisation pourrait être imputée à l'incertitude de la mesure ( $\pm 0,05$ ) mais également à un possible effet inhibiteur de l'oxygène sur la polymérisation qui est exacerbé à faible épaisseur<sup>147</sup>. Ces résultats montrent donc que les diluants réactifs (HDDA et TPGDA) polymérisent entre eux et/ou copolymérisent avec la matrice PUA<sub>10</sub> et que la présence jusqu'à 30% en masse de silice colloïdale ne modifie pas la conversion des revêtements.

### 1.2.6. Transparence des revêtements obtenus

L'influence de l'introduction de la silice colloïdale sur la transparence des revêtements PUA<sub>10</sub> finaux a été étudiée macroscopiquement. Cette propriété a été évaluée visuellement, en plaçant un logo sous les substrats enduits (Figure IV-4).

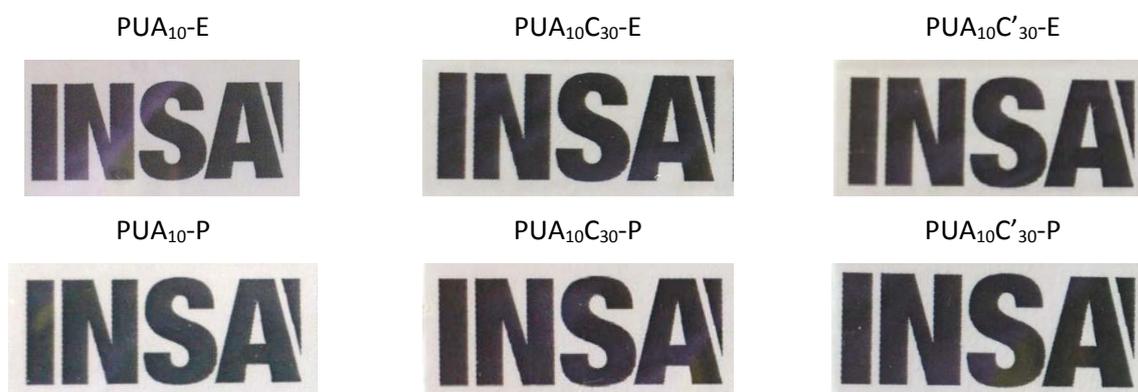


Figure IV-4 : Transparence des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant les suspensions Nanocryl C140 et C145. En haut, les revêtements élaborés par enduction et en bas, les revêtements élaborés par pulvérisation

Sur l'ensemble des revêtements, la transparence initiale des revêtements PUA<sub>10</sub>, à l'échelle macroscopique, n'est pas affectée par l'introduction de 30% en masse de silice colloïdale. Ainsi, la silice semble bien dispersée au sein du matériau à cette échelle d'observation.

### 1.3. Conclusions

Des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant jusqu'à 30% en masse de silice colloïdale ont été élaborés avec succès. L'ensemble des formulations réalisées est homogène, stable dans le temps et adapté aux procédés d'élaboration (dépôt uniforme). De plus, les matériaux finaux présentent des conversions en fonction acrylate quasi-totales. Respectivement par enduction et pulvérisation, des épaisseurs d'environ 30 et 1  $\mu\text{m}$  sont obtenues. Enfin, la transparence des revêtements n'est pas modifiée par la présence de la silice colloïdale, synonyme d'une bonne dispersion des charges à l'échelle microscopique au sein de la matrice PUA<sub>10</sub>.

## 2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS

L'influence de l'introduction de silice colloïdale sur les propriétés de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> a été étudiée en détail en termes de composition de surface, de topographie et de mouillabilité. Dans une première partie, l'étude des revêtements élaborés par enduction sera présentée suivie de celle des revêtements élaborés par pulvérisation.

### 2.1. Revêtements élaborés par enduction

#### 2.1.1. Composition de surface

L'imagerie AFM par contraste de phase a été utilisée afin de caractériser la composition de surface des revêtements incluant de la silice colloïdale. En effet, la différence de module élastique entre le PUA<sub>10</sub> et la silice,  $E'_{\text{PUA10}} = 0,2 \text{ GPa}$  (déterminé par DMA à une fréquence de 1Hz pour une température de 20°C, cf. chapitre 3) et  $E_{\text{SiO}_2} = 70 \text{ GPa}$ , permettrait de voir une évolution de cette propriété<sup>128-131</sup>. Les images obtenues sont données Figure IV-5.

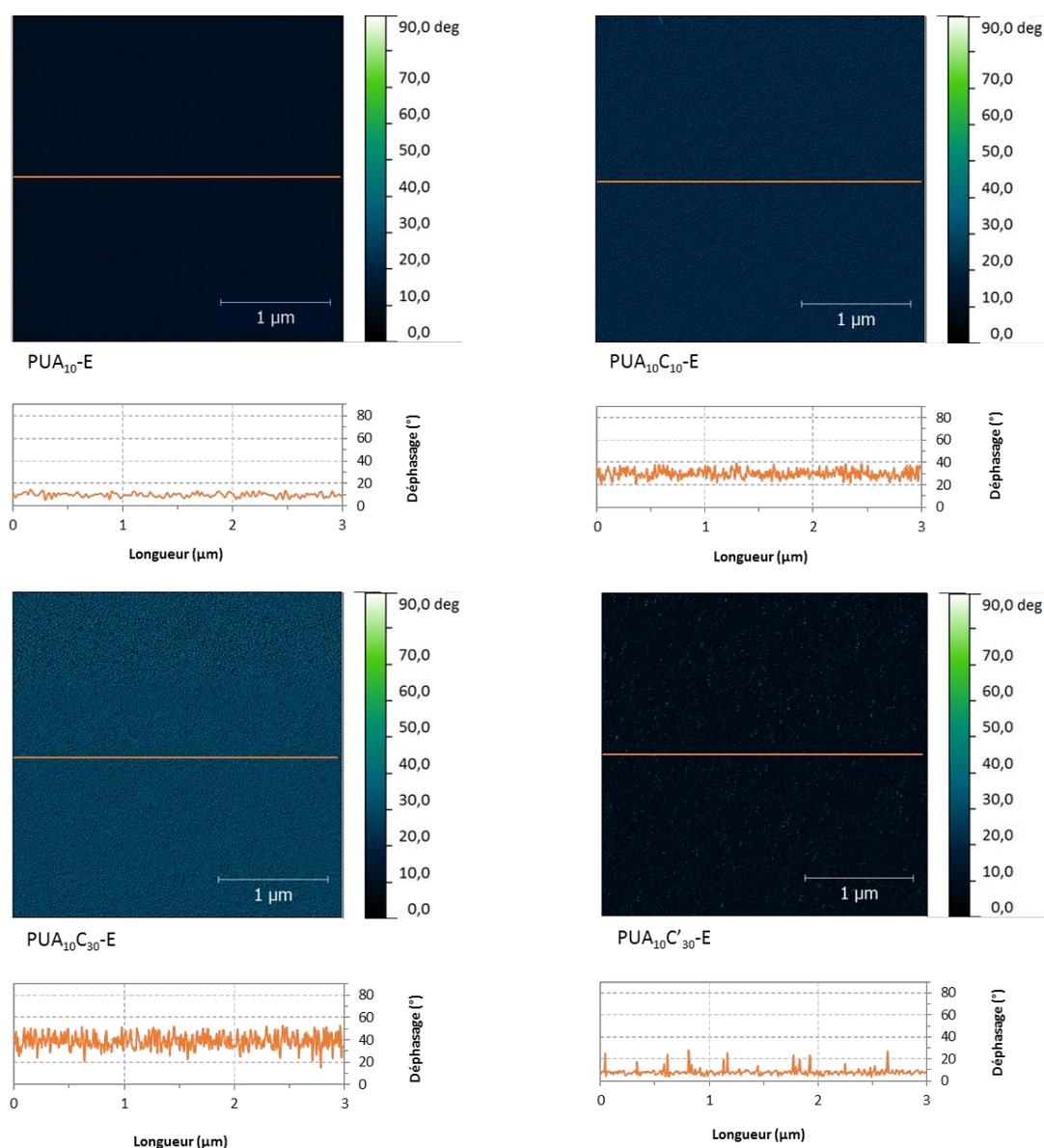


Figure IV-5 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction

L'ensemble des revêtements étudiés présente une surface homogène. Même si des variations de déphasage sont observées avec l'introduction de silice colloïdale dans les revêtements PUA<sub>10</sub>, elles sont trop faibles pour être significatives. De plus, il est impossible de conclure quant à la nature de la phase (PUA ou silice) présente en surface.

### 2.1.2. Morphologie de surface

L'influence de l'introduction de silice colloïdale sur la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> a tout d'abord été examinée par microscopie électronique à balayage. Aucune morphologie particulière n'ayant été observée à l'échelle micrométrique, seules les images MEB à fort grossissement sont présentées ici (Figure IV-6).

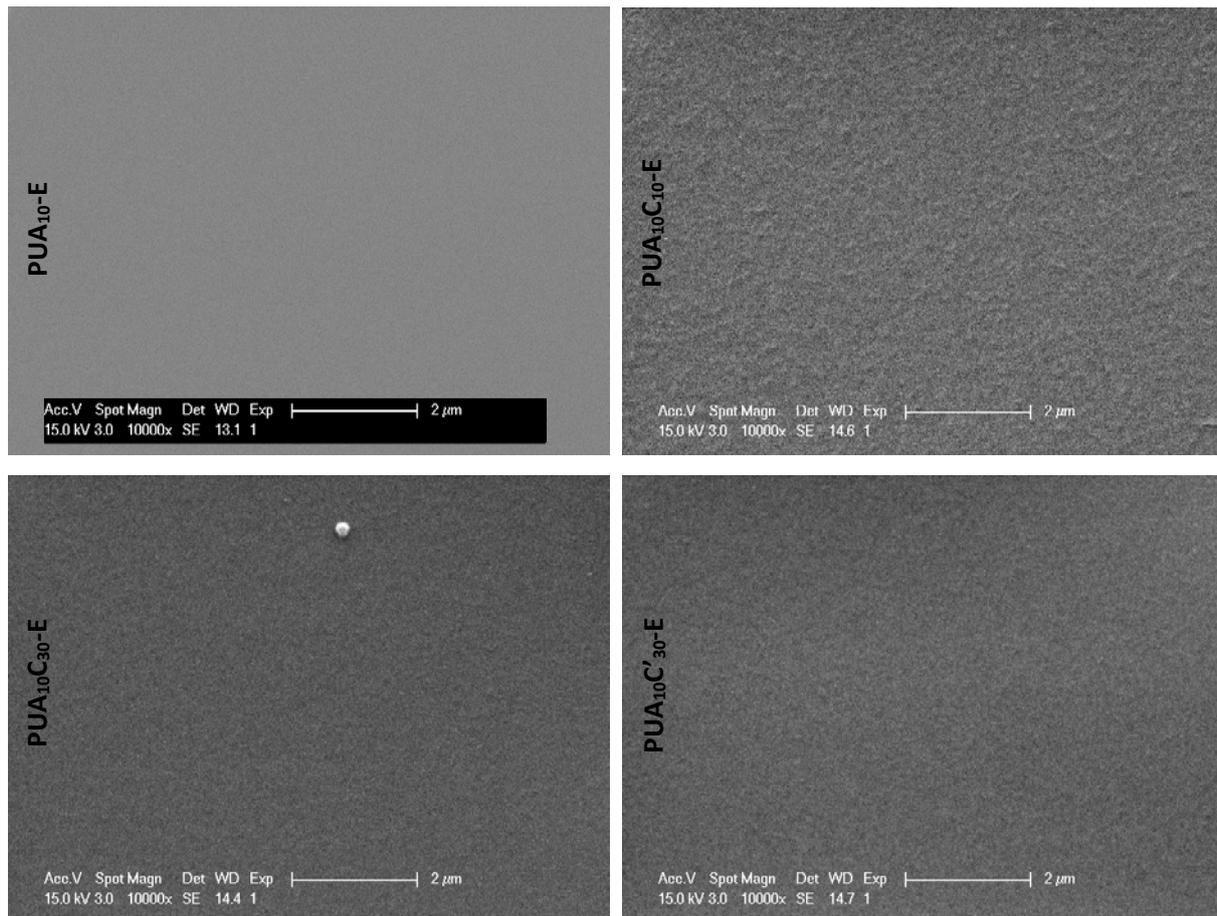


Figure IV-6 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement ( $\times 10\,000$ ) de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction

À l'échelle submicronique, une légère texturation de la surface, notamment dans le cas du PUA<sub>10</sub>C<sub>10</sub>-E, apparaît en surface avec l'introduction de silice colloïdale dans les revêtements PUA.

Pour confirmer cette observation, une analyse par microscopie à force atomique, permettant d'observer les surfaces à une échelle nanométrique, a ensuite été effectuée (Figure IV-7).

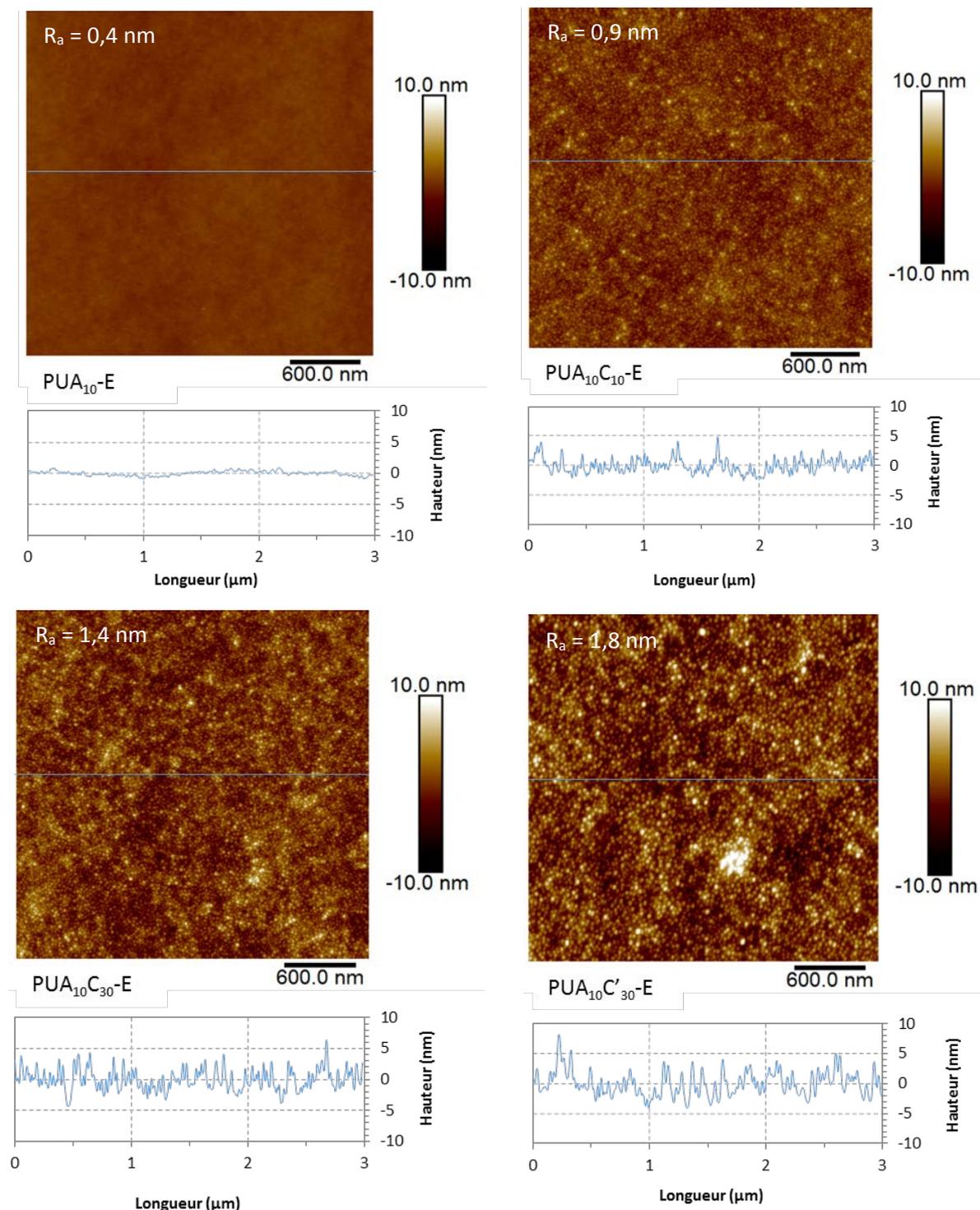


Figure IV-7 : Images AFM en hauteur des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction

Une augmentation de la rugosité est effectivement observée à la surface des revêtements incluant de la silice colloïdale. Des variations de topographie d'une hauteur de 5 à 10 nm, absentes de la surface du PUA<sub>10</sub>-E, sont relevées sur ces revêtements et se traduisent par une augmentation du paramètre  $R_a$  (multiplié de 2 à 4 selon les surfaces). De plus, la forme sphérique des hétérogénéités observées et leur diamètre (< 50 nm) indiquent que cette texturation est générée par la présence de silice colloïdale

en surface. Enfin, le paramètre  $r_{w-2D}^{§§§}$  est identique sur l'ensemble des revêtements (1,00), indiquant que la surface développée par les revêtements incluant de la silice colloïdale est peu différente d'une surface plane. Ainsi, l'introduction de silice colloïdale nanostructure la surface des revêtements PUA. Cependant, la rugosité observée ici est très faible devant celles présentées par les revêtements superhydrophobes incluant de la silice colloïdale de la littérature<sup>94-103</sup>. En effet, une structuration multi-échelle, établie par les particules et la formation d'agrégats, est généralement observée et conduit à des variations de topographie supérieures à 100 nm (voir chapitre 1).

Par ailleurs, les particules de silice colloïdale recouvrent la totalité de la surface des revêtements et cela quelle que soit la nature du diluant ou la concentration de charges en volume (Figure IV-9).

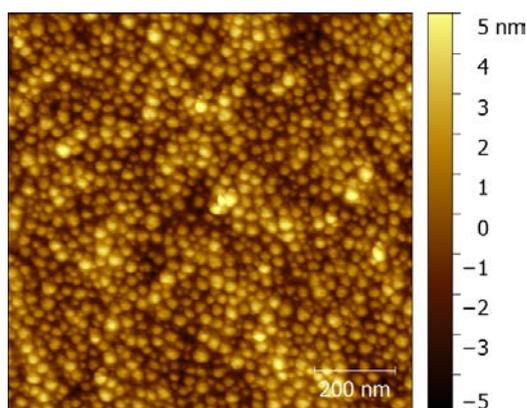


Figure IV-8 : Mise en évidence par AFM (en hauteur) de la saturation de la surface en silice colloïdale du revêtement PUA<sub>10</sub>C<sub>30</sub>-E

Ces observations laissent penser que les particules de silice colloïdale migreraient du volume vers la surface au sein des matériaux PUA<sub>10</sub>, à l'instar des molécules de POSS. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans la littérature avec l'apparition d'une monocouche dense et continue de particules de silice colloïdale à l'extrême surface de revêtements polymère<sup>148,149</sup>, comme illustré sur la Figure IV-9.

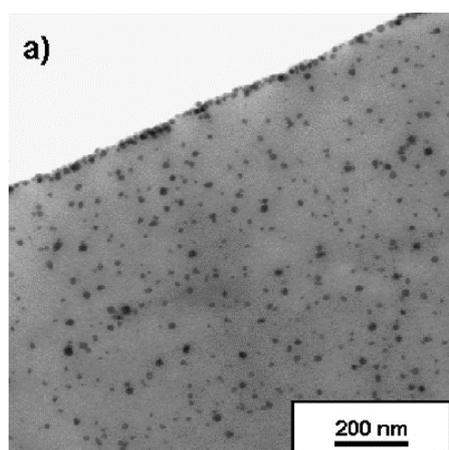


Figure IV-9 : Mise en évidence par TEM de la formation d'une monocouche de silice colloïdale en extrême surface d'un revêtement polyuréthane<sup>148</sup>

Selon les auteurs, le phénomène de migration serait issu de la différence d'énergie de surface entre la matrice polymère et les particules de silice colloïdale.

<sup>§§§</sup> Le paramètre  $r_{w-2D}$  correspond au rapport entre la surface développée rapportée à la surface projetée

### 2.1.3. Physico-chimie de surface

Pour finir, l'influence de l'introduction de silice colloïdale sur les propriétés de mouillabilité des revêtements a été étudiée (Tableau IV-3).

	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ (°)	$\Delta\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	57 ± 0,5	33 ± 0,1	24 ± 1
<b>PUA<sub>10</sub>C<sub>10</sub>-E</b>	60 ± 0,1	35 ± 0,3	25 ± 1
<b>PUA<sub>10</sub>C<sub>30</sub>-E</b>	60 ± 0,1	35 ± 0,5	25 ± 1
<b>PUA<sub>10</sub>C'<sub>30</sub>-E</b>	59 ± 0,3	36 ± 0,5	25 ± 1

Tableau IV-3 : Propriétés de mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale élaborés par enduction

L'ensemble des revêtements montre des propriétés de mouillabilité similaires (angles de contact avec l'eau, angles de contact avec le diiodométhane et hystérésis de mouillage avec l'eau). Ainsi, l'introduction d'une suspension de silice colloïdale, de nature hydrophile, dans les revêtements PUA<sub>10</sub> ne modifie pas significativement leur propriété de mouillabilité initiale. Ces résultats sont en accord avec les très faibles rugosités observées et révèlent que la présence en surface d'une couche dense et continue de particules de silice colloïdale hydrophile ne modifie pas la composition chimique de surface des revêtements PUA<sub>10</sub>. En surface, les particules sont donc enrobées de matrice acrylate.

## 2.2. Revêtements élaborés par pulvérisation

L'influence de l'introduction de silice colloïdale sur la composition de surface, la topographie et la mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation a été examinée.

### 2.2.1. Composition de surface

L'influence de l'addition de 30% en masse de silice colloïdale sur la composition de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation a été évaluée par contraste de phase (Figure IV-10).

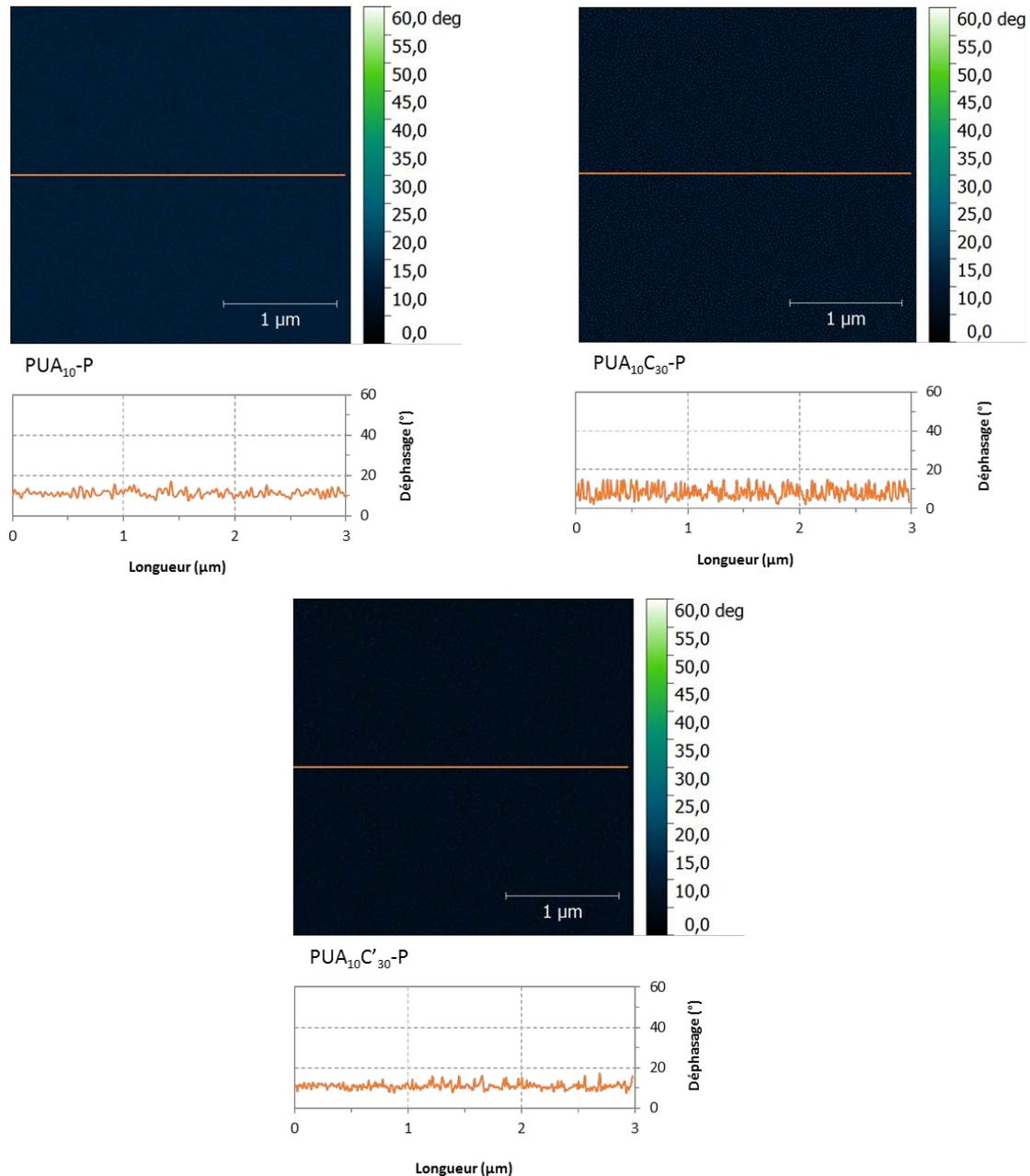


Figure IV-10 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par pulvérisation

À l'instar des revêtements élaborés par enduction, tous les revêtements étudiés présentent une surface homogène. Il est donc impossible de conclure sur la nature de la phase observée (PUA ou silice colloïdale).

### 2.2.2. Morphologie de surface

Aucune morphologie particulière n'a été observée par microscopie électronique à l'échelle micrométrique sur les revêtements élaborés par pulvérisation. À une échelle plus fine, quelques hétérogénéités sont visibles à la surface des revêtements incluant de la silice colloïdale, notamment sur le PUA<sub>10</sub>C<sub>30</sub>-P (Figure IV-11).

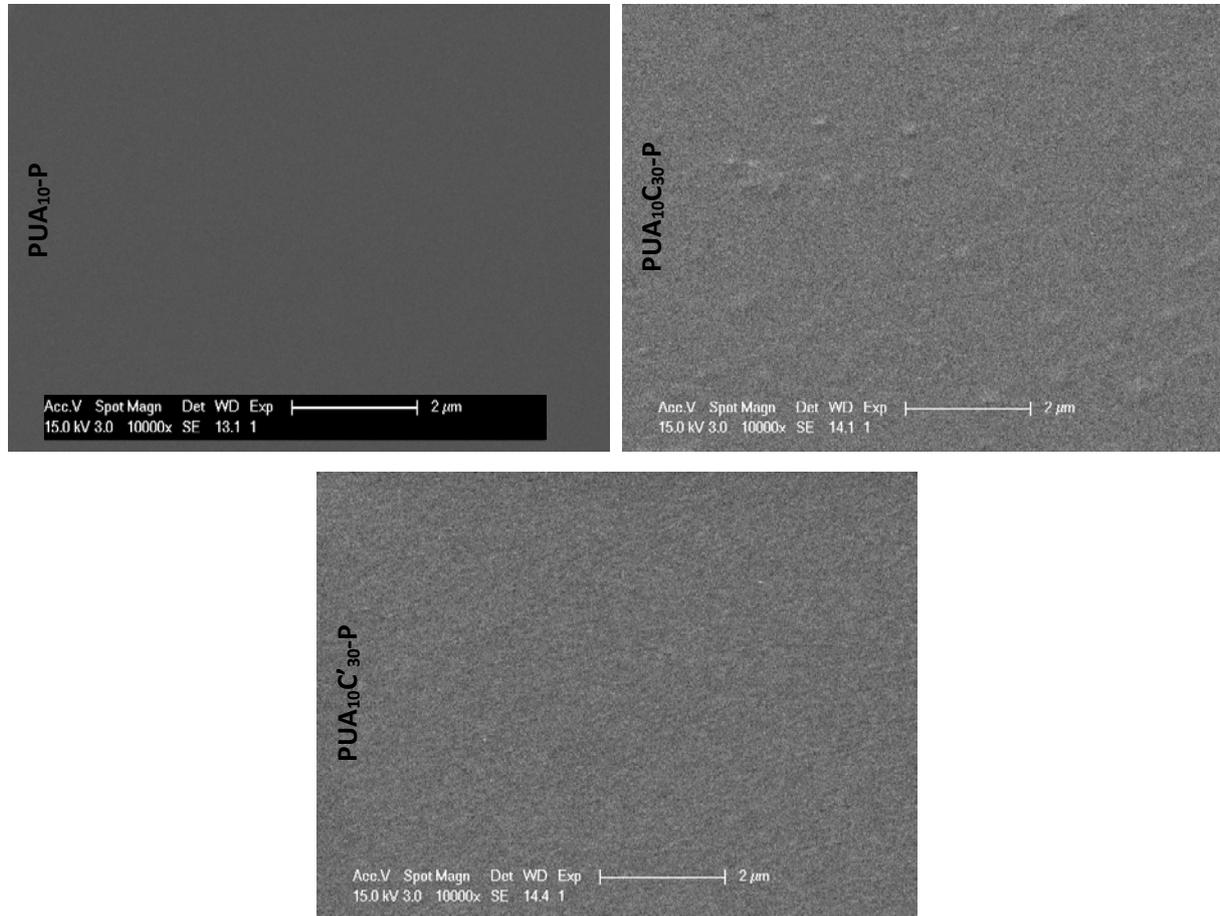


Figure IV-11 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement ( $\times 10\ 000$ ) de la surface des revêtements PUA incluant de la silice colloïdale, élaborés par pulvérisation

Pour confirmer ces observations et continuer l'examen de la topographie à une échelle plus fine, une analyse par AFM a été réalisée (Figure IV-12).

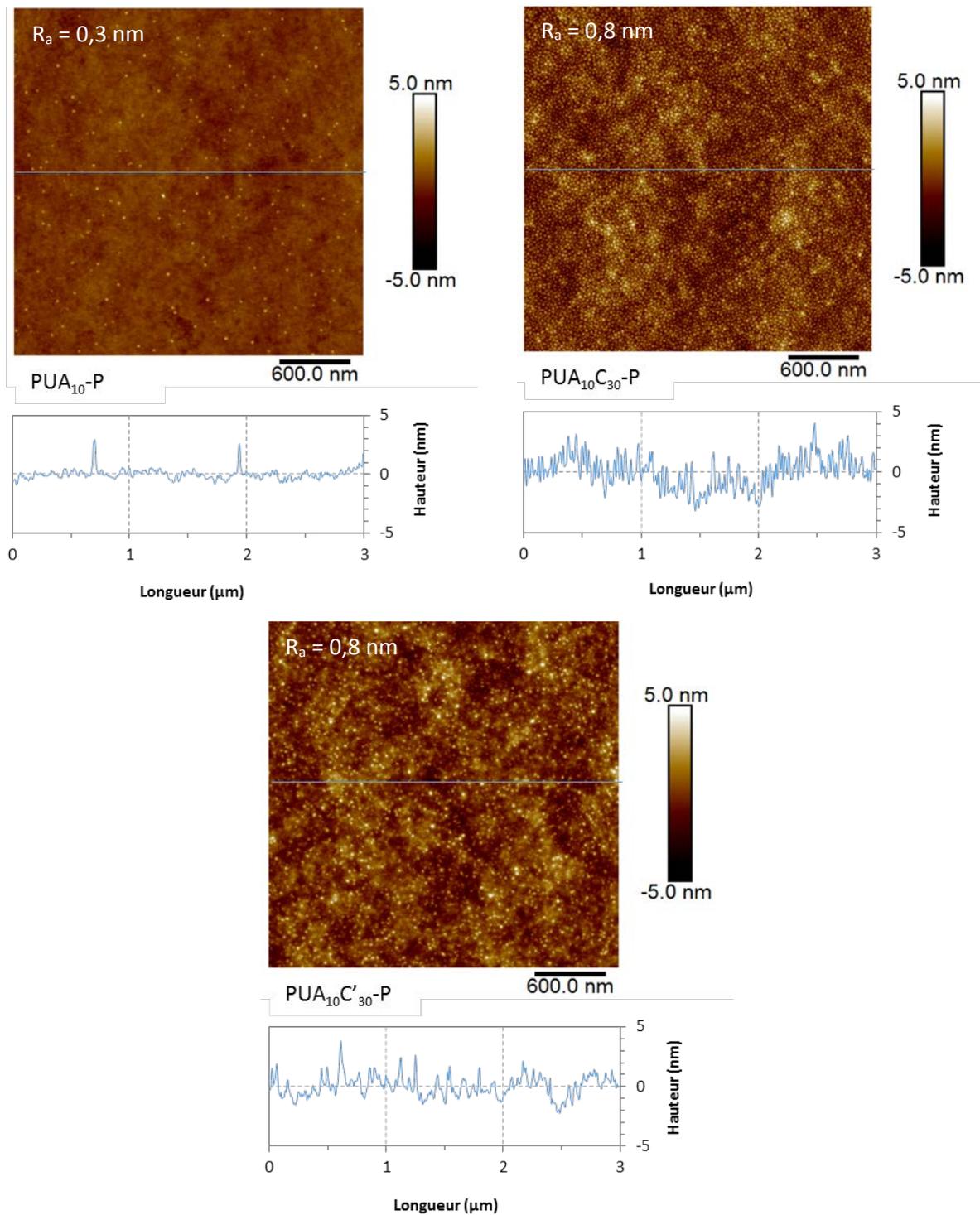


Figure IV-12 : Images AFM en hauteur des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par pulvérisation

Une augmentation de la rugosité est observée avec l'addition de silice colloïdale dans les matériaux PUA<sub>10</sub>, indiqué par le paramètre  $R_a$  (passant de 0,3 à 0,8 nm). En effet, les surfaces du PUA<sub>10</sub>C<sub>30</sub>-P et PUA<sub>10</sub>C'<sub>30</sub>-P sont essentiellement composées de particules de silice colloïdale, à l'instar des revêtements élaborés par enduction. Une migration des particules de silice vers la surface se produit

également pour ces revêtements. Concernant le paramètre  $r_{w-2D}$ , sa valeur est identique pour l'ensemble des revêtements (1,00).

Par conséquent, une nanostructuration de surface est apportée par l'addition de silice colloïdale dans les revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation. Toutefois, la rugosité développée par ces revêtements ( $R_a = 0,8$  nm) est plus faible que celle observée sur les revêtements élaborés par enduction ( $R_a \approx 1,6$  nm).

### 2.2.3. Physico-chimie de surface

L'influence de l'addition de silice colloïdale sur la mouillabilité des revêtements élaborés par pulvérisation est donnée dans le Tableau IV-4.

	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\Delta\theta_{H_2O}$ (°)
<b>PUA<sub>10</sub>-P</b>	55 ± 0,4	34 ± 3
<b>PUA<sub>10</sub>C<sub>30</sub>-P</b>	57 ± 0,5	25 ± 3
<b>PUA<sub>10</sub>C'<sub>30</sub>-P</b>	54 ± 0,9	29 ± 1

Tableau IV-4 : Propriétés de mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction

Aucune évolution significative des angles de contact et des hystérésis de mouillage avec l'eau n'est observée, au regard des incertitudes de mesure. Ainsi, l'introduction de silice colloïdale ne modifie pas les propriétés de mouillabilité avec l'eau des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation. Cela confirme les observations réalisées sur la topographie et indique que la composition de surface initiale du PUA<sub>10</sub> est préservée, les nanoparticules étant enrobées de matrice PUA.

## 3. CONCLUSIONS

L'objectif de cette partie était de démontrer le potentiel des particules de silice colloïdale à structurer la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>, associées aux procédés d'enduction et de pulvérisation.

Pour cela, des revêtements PUA incluant jusqu'à 30% en masse de silice colloïdale ont été élaborés avec succès sans modifier la transparence initiale du matériau. Pour l'ensemble des matériaux élaborés, une nano-rugosité (variations maximales de hauteur d'environ 10 nm) a été établie par ces particules, grâce notamment à leur migration du volume à la surface. De plus, les propriétés de mouillabilité initiale des revêtements PUA<sub>10</sub> ont été préservées avec l'introduction de silice colloïdale, ce qui a permis de conclure que leur composition de surface n'était pas modifiée, information ne pouvant pas être confirmée par AFM en contraste de phase. Enfin, aucune influence particulière du procédé d'élaboration sur les propriétés de surface n'a été observée.

La silice colloïdale a donc permis de structurer la surface des revêtements PUA, rôle pour lequel elle avait été introduite. Toutefois, les rugosités développées ici sont très faibles devant celles présentées par les revêtements superhydrophobes incluant de la silice colloïdale de la littérature<sup>94-103</sup> (généralement structuration multi-échelle avec des variations de topographie supérieures à 100 nm). Ainsi, la faible taille des particules de silice colloïdale sélectionnée (20 nm), les concentrations plutôt faibles utilisées (30% en masse) associées au procédé d'enduction, conditions bien différentes des exemples de la littérature, ne sont pas adaptées à obtenir la superhydrophobie. Par la suite, cette voie d'étude a donc été abandonnée.

## PARTIE B: À BASE DE SILICE PYROGENEE

---

De nombreuses études ont montré le potentiel de la silice pyrogénée, incorporée dans une matrice polymère, à développer une structuration multi-échelle à la surface des matériaux et ainsi conduire à la superhydrophobie<sup>105-115</sup>. Cependant, nous avons mis en évidence dans le chapitre bibliographique que le développement de ces matériaux est généralement restrictif, avec l'utilisation de polymère de faible énergie de surface et des procédés d'élaboration complexes.

Commercialement de nombreux types de silice pyrogénée existent. En effet, la présence de groupes réactifs silanol à la surface des particules de silice pyrogénée, à l'issue de leur synthèse, permet de réaliser de nombreuses modifications de surface notamment par greffage d'organosilanes. Notre choix s'est porté sur des particules de silice pyrogénée modifiées en surface par des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS), ce qui leur confère une faible énergie de surface (particules hydrophobes). Associée à la matrice PUA<sub>10</sub>, une telle charge pourrait permettre d'apporter les deux composantes nécessaires à la superhydrophobie : la double-échelle de rugosité et la chimie à caractère hydrophobe, à condition qu'elle se retrouve en surface.

L'objectif dans cette partie est d'évaluer la capacité de la silice pyrogénée à établir une structuration multi-échelle et une chimie de surface à caractère hydrophobe en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> à partir de procédés de mise en œuvre simples : l'enduction et la pulvérisation. En premier lieu, les phases de développement des revêtements seront présentées. Ensuite, les propriétés de surface seront étudiées en détail pour chaque procédé d'élaboration employé.

## 1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS

### 1.1. Caractérisation de la silice pyrogénée hydrophobe

La silice pyrogénée sélectionnée, de référence HDK H18 (Wacker), est une silice pyrogénée modifiée par des chaînes PDMS en surface. Elle se présente sous la forme d'agrégats d'une taille de 100 à 500 nm, constitués de particules primaires sphériques de silice fusionnées, de diamètre inférieur à 20 nm (Chapitre 2, Figure II.6). Les caractéristiques de cette silice sont données dans le chapitre 2, tableau II.5.

Afin de valider certaines informations données par le fournisseur, des analyses par spectroscopie IR (Figure IV-13) et par ATG (Figure IV-14) ont été réalisées.

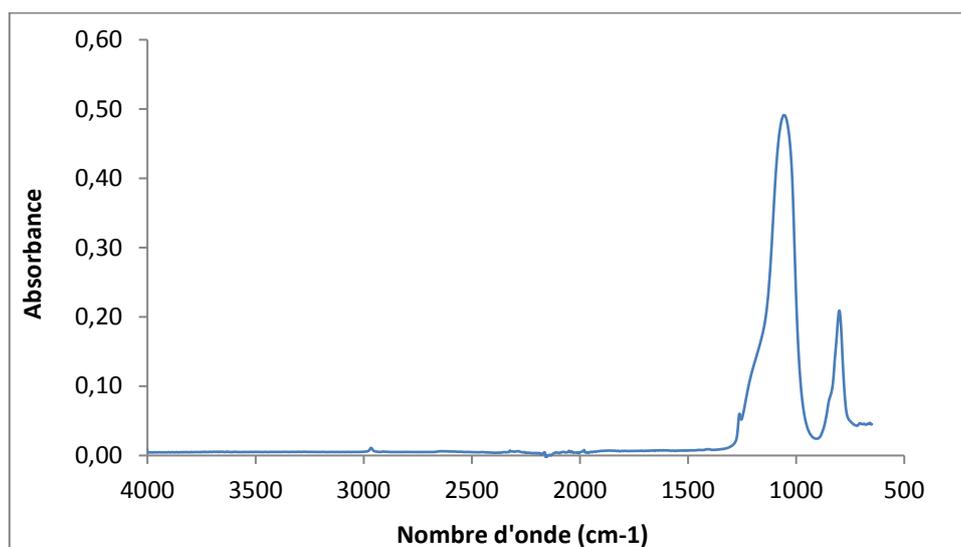


Figure IV-13 : Spectre FTIR en mode ATR de la silice pyrogénée hydrophobe HDK H18

L'attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption IR de la silice pyrogénée hydrophobe est reportée dans le Tableau IV-5.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1262	Vibration de déformation symétrique de la liaison Si-CH <sub>3</sub> (PDMS)
1100	Vibration d'élongation du groupe Si-O-Si (silice amorphe)
800	Vibration de déformation de la liaison Si-O-Si (Silice amorphe)

Tableau IV-5 : Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption de la silice pyrogénée hydrophobe H18<sup>135</sup>

Les vibrations caractéristiques de la silice pyrogénée sont retrouvées (liaisons Si-O-Si à 1100 cm<sup>-1</sup> et à 800 cm<sup>-1</sup>) sur le spectre FTIR. De plus, la présence de la modification PDMS en surface est également confirmée par la bande d'absorption à 1262 cm<sup>-1</sup>. Les liaisons Si-OH ne sont pas visibles ici, en raison de leur faible présence en surface de la silice (15% de Si-OH résiduel, donnée de Wacker).

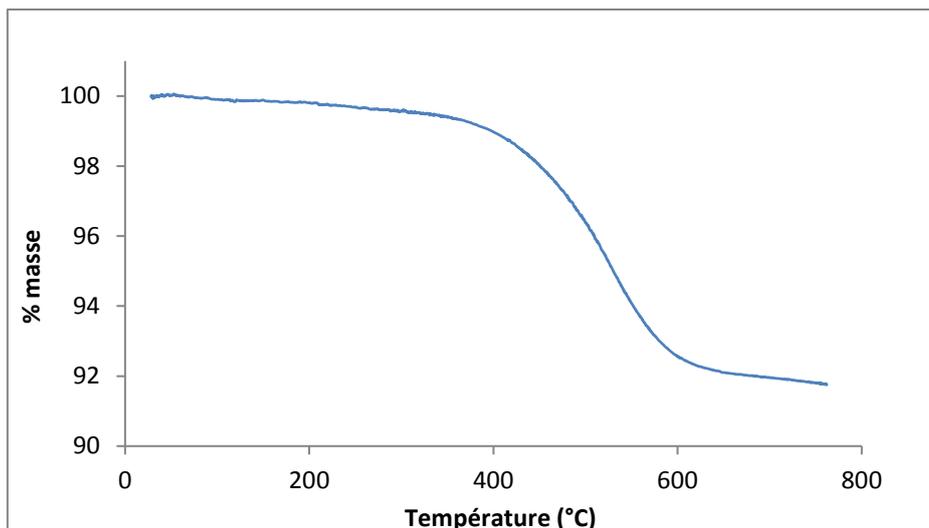


Figure IV-14 : Analyse thermogravimétrique de la silice pyrogénée hydrophobe (sous atmosphère  $N_2$  avec une rampe de température de  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Une perte de masse apparaît entre 350 et 650°C, correspondant à la dégradation des segments greffés PDMS<sup>150</sup> à la surface de la silice pyrogénée hydrophobe ( $T_{\text{dégradation}} \text{SiO}_2 = 1700^\circ\text{C}$ ). La concentration de segments PDMS mesurée ici est d'environ 8,2% en masse. À partir de la teneur en carbone de la silice pyrogénée fournie par Wacker (4,5% en masse) et de la concentration de greffons mesurée par ATG, nous avons pu mettre en évidence que la modification de la silice pyrogénée n'était pas réalisée par des chaînes de PDMS mais par des segments plus courts, des groupements triméthylsilyle (calculs détaillés dans l'annexe IV.1). En effet, si la modification de surface avait été réalisée par des chaînes PDMS, une concentration de 14% en masse aurait été mesurée par ATG. Dans la suite de ce manuscrit, le terme PDMS pour désigner la modification de surface des particules de silice sera tout de même conservé.

## 1.2. Formulation et mise en œuvre des revêtements

Dans la littérature, des concentrations de 10 à 90% en masse de silice pyrogénée hydrophile ou hydrophobe sont utilisées pour obtenir une structuration multi-échelle, quels que soient la matrice polymère et le procédé d'élaboration employés<sup>105-115</sup>. Dans ce travail, des quantités importantes de silice devraient donc être dispersées dans les prépolymères PUA<sub>10</sub>.

### 1.2.1. Procédé d'enduction

#### 1.2.1.1. Dispersion des charges

Pour les formulations destinées à l'enduction, différentes stratégies ont été suivies pour disperser la silice pyrogénée : par voie directe et par voie solvant.

En premier lieu, la silice pyrogénée a été dispersée directement dans le prépolymère PUA<sub>10</sub>. Des essais avec un mélangeur mécanique à pales (Rayneri), spécifique aux mélanges de polymères chargés, ont été réalisés afin d'obtenir les formulations souhaitées. Par cette méthode, la concentration maximale de silice incorporée dans les précurseurs uréthane-acrylate a été de 10% en masse. En effet, au-delà de cette concentration, la formation d'un gel ne permettait plus de disperser correctement les charges dans le prépolymère. De plus, par cette technique, des échauffements très importants des formulations ont été remarqués, pouvant conduire à une réticulation thermique du PUA<sub>10</sub> ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ), non souhaitée.

Un autre moyen a donc été employé pour disperser la silice directement dans les précurseurs uréthane-acrylate. Ainsi, un mélangeur planétaire (mouvement de rotation et de révolution) a été utilisé, permettant de développer des forces centrifuges très élevées. Mais là encore, une concentration maximale de seulement 15% en masse a pu être incorporée dans les prépolymères de façon homogène, et un échauffement important, lors du mélange, a également été observé. De plus, les viscosités atteintes par les formulations réalisées en voie directe ne sont pas adaptées au procédé d'enduction (Figure IV-15), qui correspond à un faible gradient de cisaillement. Ainsi, ces formulations ne permettent pas d'établir un dépôt uniforme sur le substrat. Des épaisseurs moyennes d'environ 30  $\mu\text{m}$  ont été mesurées sur les revêtements élaborés par voie directe.

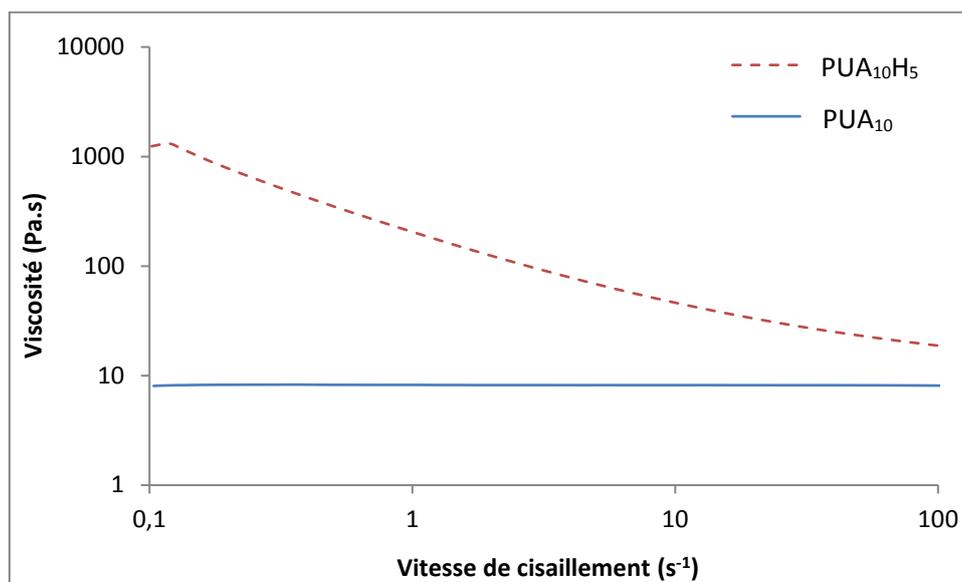


Figure IV-15 : Comportement rhéologique en écoulement des formulations PUA<sub>10</sub> et PUA<sub>10</sub>H<sub>5</sub> à 20°C

Par ailleurs, les propriétés de mouillabilité des revêtements chargés obtenus par ces méthodes de dispersion ont montré qu'elles n'étaient que peu modifiées (Tableau IV-6).

	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	$\Delta\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	57 ± 0,2	24 ± 0,2
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>5</sub>-E</b>	56 ± 0,4	21 ± 0,3
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-E</b>	61 ± 0,5	24 ± 1,2
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>15</sub>-E</b>	63 ± 0,4	26 ± 0,8

Tableau IV-6: Mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe élaborés par voie directe en enduction

Par conséquent, l'introduction de concentrations plus élevées de silice pyrogénée dans les matrices PUA<sub>10</sub> s'est avérée nécessaire pour essayer d'atteindre la superhydrophobie, tout en conservant une viscosité adaptée au procédé d'élaboration.

Ainsi, la dispersion de la silice pyrogénée dans les matrices PUA par voie solvant a été privilégiée. Des travaux ont montré que le THF permet de disperser la silice pyrogénée hydrophobe<sup>111,113</sup>. De plus, nous avons vu que ce solvant permet la solubilisation du prépolymère uréthane-acrylate. Des essais préliminaires avec le THF ont donc été réalisés et se sont révélés concluants. Toutefois, une très grande quantité de solvant a été nécessaire pour obtenir une bonne dispersion du milieu.

### 1.2.1.2. Formulations

Afin de disperser correctement la silice dans les formulations, des proportions systèmes réactifs\*\*\*\*/THF de 10/90 en masse ont été employées. De plus, des systèmes réactifs incluant de 0 à 60% en masse de silice pyrogénée ont été réalisés individuellement, en augmentant successivement leur concentration de 10%. Chaque système réactif présente une concentration de photoamorceur de 2% en masse. Après agitation magnétique, les formulations obtenues sont « quasi-transparentes », signe d'une bonne dispersion à l'échelle microscopique, et stables dans le temps (stockage 6 mois à 0°C). La légère turbidité observée peut provenir de la taille des agrégats (100-500 nm) qui est du même ordre de grandeur que certaines longueurs d'onde de la lumière visible.

### 1.2.1.3. Dépôt des formulations

Les formulations étant adaptées au procédé d'enduction (dépôt uniforme), les conditions fixées dans le chapitre 2 ont été respectées.

## 1.2.2. Procédé de pulvérisation

### 1.2.2.1. Essais préliminaires

Dans le chapitre 3, nous avons indiqué que les formulations destinées à la pulvérisation doivent présenter une viscosité très faible, voisine de 20 mPa.s. Une proportion système réactif/THF de 10/90 en masse dans les formulations a conduit à des conditions de pulvérisation adéquates. Par conséquent, des formulations présentant ces proportions ont été réalisées avec des systèmes réactifs incluant de la silice pyrogénée. La suite de la mise en œuvre par pulvérisation, décrite dans le chapitre 2, a été respectée. Cependant, les revêtements présentent de nombreuses fissures en surface (Figure IV-16, à gauche). Ces défauts apparaissent dès le dépôt, écartant l'implication de la photopolymérisation dans ce phénomène (retrait). Ces fissures n'étant pas souhaitées pour des raisons évidentes (corrosion, esthétique, propriétés mécaniques,...), un travail d'optimisation des conditions de dépôt a été réalisé. Malheureusement, la modification des nombreux paramètres du procédé n'a pas permis d'éviter l'apparition de ces fissures, générées probablement par la présence de silice, l'évaporation rapide du THF ( $T_{\text{éb.}} = 66^{\circ}\text{C}$ ) et le procédé de dépôt lui-même. Pour pallier ce problème, l'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition, le butoxyéthanol ( $T_{\text{éb.}} = 171^{\circ}\text{C}$ ), a été nécessaire afin de diminuer la cinétique d'évaporation du solvant (séquençage des évaporations successives du THF et du butoxyéthanol). Finalement avec un mélange de solvant THF/butoxyéthanol (50%/50% en masse), dans les conditions expérimentales fixées, des revêtements conformes ont été obtenus (Figure IV-16, à droite).

---

\*\*\*\* Les systèmes réactifs comprennent le PUA<sub>10</sub>, la silice pyrogénée et le photoamorceur

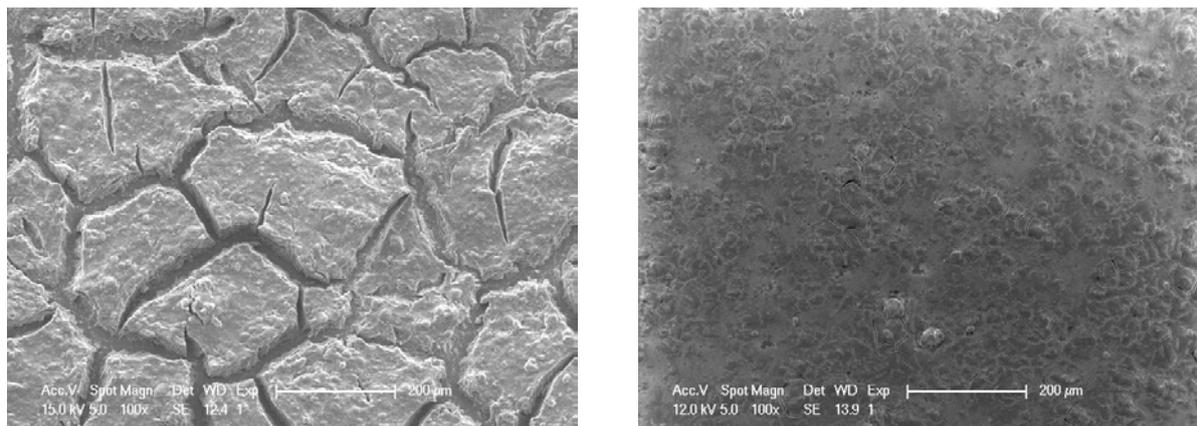


Figure IV-16 : Observations par microscopie électronique de la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. À gauche, élaboré à partir d'une formulation contenant uniquement du THF et à droite, élaboré à partir d'un mélange 50/50 en masse de THF/butoxyéthanol.

De plus, la dispersion de la silice et la solubilisation du PUA dans le THF, le butoxyéthanol et le mélange 50/50 en masse THF/butoxyéthanol sont équivalentes.

#### 1.2.2.2. Formulations

Des proportions systèmes réactifs/solvants de 10/90 en masse ont été employées avec un mélange de solvant THF/butoxyéthanol (50/50 en masse). Les systèmes réactifs présentent une concentration de 0 à 30% en masse de silice pyrogénée, en augmentant successivement leur concentration de 5%<sub>mass.</sub>, et une concentration de photoamorceur de 2% en masse. Après agitation magnétique, les formulations obtenues sont « quasi-transparentes », signe d'une bonne dispersion à l'échelle microscopique, et stables dans le temps (stockage 6 mois à 0°C). La légère turbidité observée proviendrait de la taille des agrégats (100-500 nm) qui est du même ordre de grandeur que certaines longueurs d'onde de la lumière visible.

#### 1.2.2.3. Dépôt des formulations

Les formulations étant adaptées au procédé de pulvérisation (dépôt uniforme), les conditions fixées dans le chapitre 2 ont été respectées.

#### 1.2.3. Polymérisation

Après le dépôt des formulations par enduction ou pulvérisation, une étape d'évaporation du solvant d'1h30 à température ambiante a été réalisée. Ensuite, l'étape de photopolymérisation a été effectuée selon les conditions définies dans le chapitre 2. Enfin, les revêtements ont subi un traitement thermique final de 2h à 80°C (solvant THF) et de 2h à 150°C (solvant THF/butoxyéthanol) afin d'éliminer le solvant résiduel. Lors de ces traitements thermiques, l'absence de polymérisation thermique du PUA<sub>10</sub> a été vérifiée.

### 1.2.4. Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements

Un récapitulatif des étapes de développement des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe est reporté Figure IV-17.

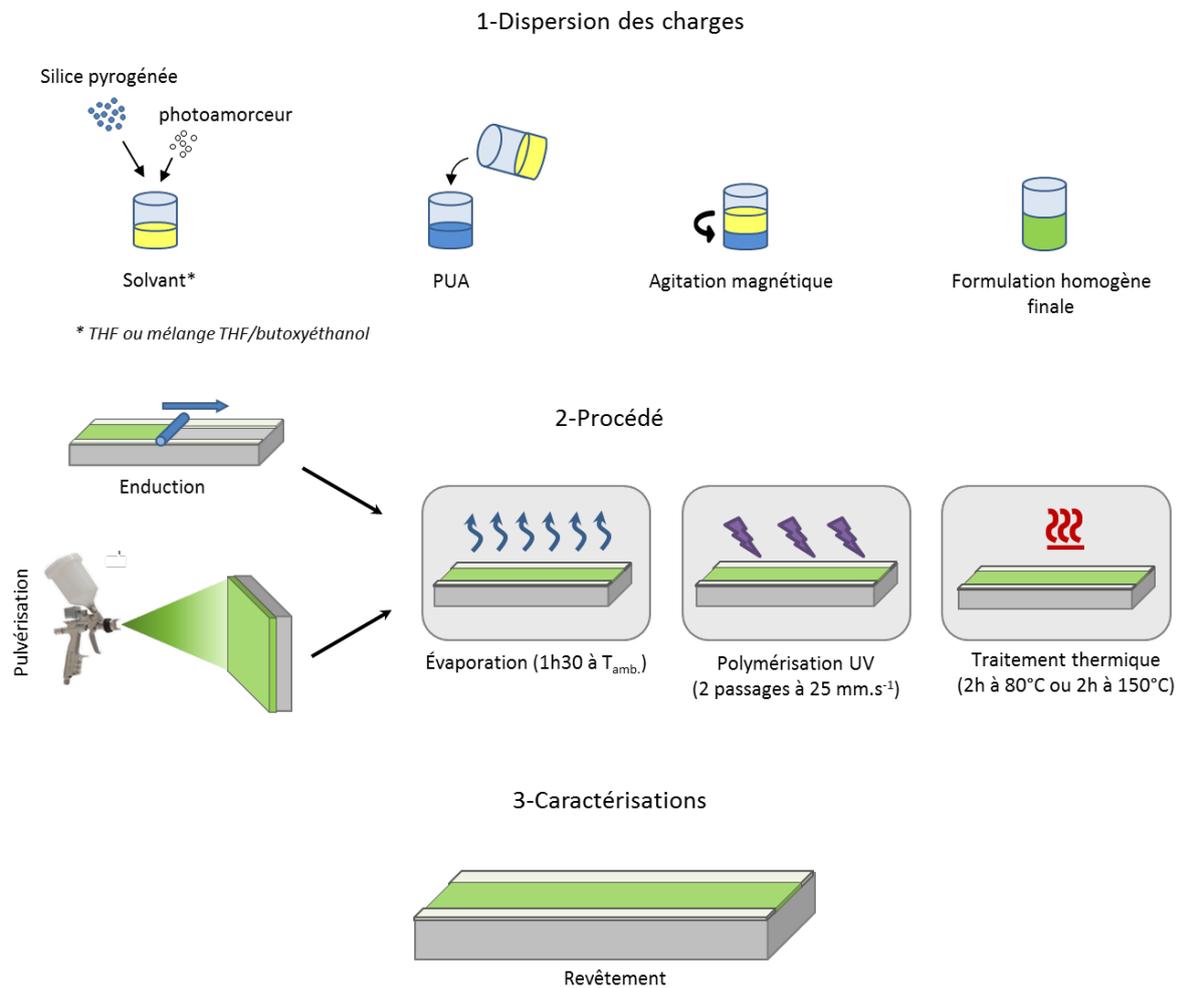


Figure IV-17 : Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe

### 1.2.5. Conversion

La conversion des fonctions acrylate, obtenue par spectroscopie infrarouge, et l'épaisseur, mesurée par profilométrie mécanique, des revêtements PUA élaborés par enduction et par pulvérisation sont données dans le Tableau IV-7.

	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Conversion moyenne
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	0,4 $\pm$ 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-E</b>	1,0 $\pm$ 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-E</b>	1,0 $\pm$ 0,2	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E</b>	0,7 $\pm$ 0,1	0,98
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>40</sub>-E</b>	0,6 $\pm$ 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E</b>	0,7 $\pm$ 0,1	0,98
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E</b>	0,7 $\pm$ 0,1	0,95
<b>PUA<sub>10</sub>-P</b>	0,8 $\pm$ 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P</b>	6,7 $\pm$ 0,4	0,96
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-P</b>	6,3 $\pm$ 0,7	0,92
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P</b>	3,3 $\pm$ 0,5	0,98

Tableau IV-7 : Épaisseurs (mesurées par profilométrie mécanique) et conversions moyennes des fonctions acrylate (obtenues par spectroscopie IR, précision de 0,05) des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe

Les revêtements issus de l'enduction présentent des épaisseurs inférieures au  $\mu\text{m}$ . En effet, l'utilisation d'une grande quantité de solvant dans les formulations explique cette diminution très importante de l'épaisseur comparée à l'épaisseur obtenue par voie directe ( $\approx 30\mu\text{m}$ ). Par ailleurs, une conversion quasi-totale (disparition des liaisons acrylate) est observée sur les revêtements PUA élaborés par enduction jusqu'à 60% massique de silice. Les revêtements issus de la pulvérisation montrent, quant à eux, des épaisseurs plus variables, de 1 à 7  $\mu\text{m}$ . Les différences de viscosité des formulations (en fonction de la concentration de silice introduite), le fait de pulvériser sur des substrats de petite taille et la difficulté pour l'opérateur d'être reproductible expliquent l'inhomogénéité retrouvée au niveau des épaisseurs d'un échantillon à un autre. Les conversions sont également quasi-totales pour les revêtements élaborés par pulvérisation.

Ainsi, les systèmes et les conditions de photopolymérisation utilisés permettent d'éviter les effets indésirables de l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène, phénomène amplifié à faible épaisseur. De plus, la présence de silice pyrogénée dans les systèmes acrylate ne modifie pas le taux de réticulation final des revêtements. Dans la littérature, il a été montré que la présence de silice pyrogénée dans des systèmes acrylate accélère la réaction de réticulation et conduit à une conversion finale plus élevée : la silice agirait comme un agent de diffusion des radicaux et allongerait la longueur du trajet de la lumière UV par diffusion partielle ou réflexion des rayons lumineux<sup>151</sup>. Ce phénomène n'a pas pu être observé ici car les conversions sont déjà quasi-totales en l'absence de particules de silice pyrogénée. De plus, dans cette même étude, il a été montré que lorsque la silice se retrouve sous forme d'agglomérats dans le polymère, une diminution de la conversion est observée, ce qui pourrait expliquer les conversions légèrement inférieures observées pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E et les revêtements élaborés par pulvérisation.

### 1.2.6. Transparence des revêtements obtenus

La transparence de l'ensemble des revêtements a été évaluée à l'échelle macroscopique en plaçant un logo sous les substrats en verre enduits des revêtements PUA<sub>10</sub> (Figure IV-18).

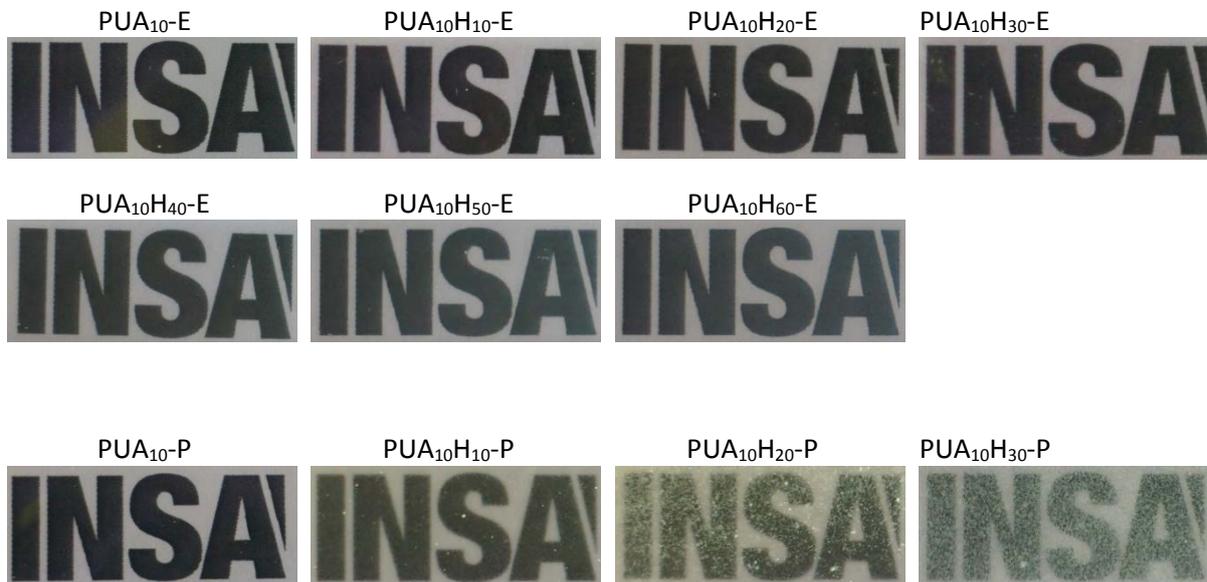


Figure IV-18 : Transparence des différents revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobes : les deux premières lignes correspondent aux revêtements élaborés par enduction et la dernière ligne aux revêtements élaborés par pulvérisation

Jusqu'à 30% en masse de silice pyrogénée, les revêtements élaborés par enduction présentent une transparence équivalente au PUA<sub>10</sub>-E. Au-delà de cette concentration, un léger voile apparaît et s'accroît avec l'addition supplémentaire de silice pyrogénée. Quant aux revêtements élaborés par pulvérisation, la transparence est affectée dès l'incorporation de silice dans le PUA<sub>10</sub>, due probablement à leur épaisseur plus élevée.

Dans la littérature, Wang *et al.*<sup>152</sup> ont montré que la présence d'agrégats de particules de silice colloïdale (12 nm) d'une taille supérieure à 150 nm dans une matrice polymère diminue l'intensité lumineuse transmise par le matériau. Ainsi, même si les particules de silice pyrogénée étaient toutes dispersées individuellement dans la matrice PUA<sub>10</sub>, leur taille (100-500 nm) ne permettrait pas d'atteindre la transparence initiale du polymère.

### 1.3. Conclusions

Des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant jusqu'à 60% en masse de silice (44% en volume) ont été élaborés avec succès après optimisation des conditions expérimentales. L'ensemble des formulations réalisées présente une dispersion stable de la silice pyrogénée à l'échelle macroscopique (stockage de 6 mois à 0°C) grâce à l'ajout important de solvant dans les formulations (90%<sub>mass.</sub>) : du THF pour les revêtements élaborés par enduction et un mélange THF/butoxyéthanol pour les revêtements élaborés par pulvérisation. Le butoxyéthanol a été employé afin d'éviter l'apparition de fissures lors du dépôt par pulvérisation. De plus, les matériaux obtenus présentent une conversion quasi-totale des fonctions acrylate. Par ailleurs, les conditions expérimentales ont conduit à de faibles épaisseurs, notamment avec le procédé d'enduction (inférieures au  $\mu\text{m}$ ), empêchant l'étude des propriétés en volume des revêtements (dispersion des charges, stabilité thermique, propriété thermomécanique). Enfin, une perte de la transparence a été observée avec l'introduction de silice pyrogénée dans les matrices PUA<sub>10</sub>, et cela même à de faibles épaisseurs.

#### Discussion autour de l'épaisseur des revêtements

Les conditions de dépôt et l'utilisation de grandes quantités de solvant dans les formulations ont conduit à des épaisseurs de revêtements faibles, notamment dans le cas de l'enduction (inférieures au  $\mu\text{m}$ ). Or, dans la plupart des applications, des revêtements d'une épaisseur de 20-50  $\mu\text{m}$  sont requis. Il aurait été possible d'obtenir des épaisseurs plus importantes avec les procédés utilisés (optimisation de la concentration de solvant, plusieurs passages,...) mais une faible épaisseur a été volontairement conservée. Comme décrit dans la littérature et comme nous le verrons par la suite, des concentrations importantes de silice sont nécessaires pour modifier les propriétés de surface des revêtements. Ces concentrations associées à des revêtements de fortes épaisseurs seraient alors préjudiciables à leurs propriétés mécaniques, alors que la silice pyrogénée ne serait utile qu'en surface.

Pour combiner les propriétés en surface et en volume souhaitées, une approche multicouche nous a paru intéressante : le revêtement inférieur serait constitué uniquement de PUA<sub>10</sub> et présenterait une épaisseur importante (30  $\mu\text{m}$ ) et le revêtement supérieur serait constitué de PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et présenterait une faible épaisseur. Dans la suite de ce manuscrit, le développement et les caractérisations réalisées concerneront uniquement le revêtement supérieur.

## 2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVÊTEMENTS

Dans cette partie, les propriétés de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe élaborés par enduction seront analysées en premier lieu, suivies de celles des revêtements élaborés par pulvérisation. Dans chacune de ces sous-parties, la composition de surface, la topographie et la mouillabilité des revêtements seront examinées en détail.

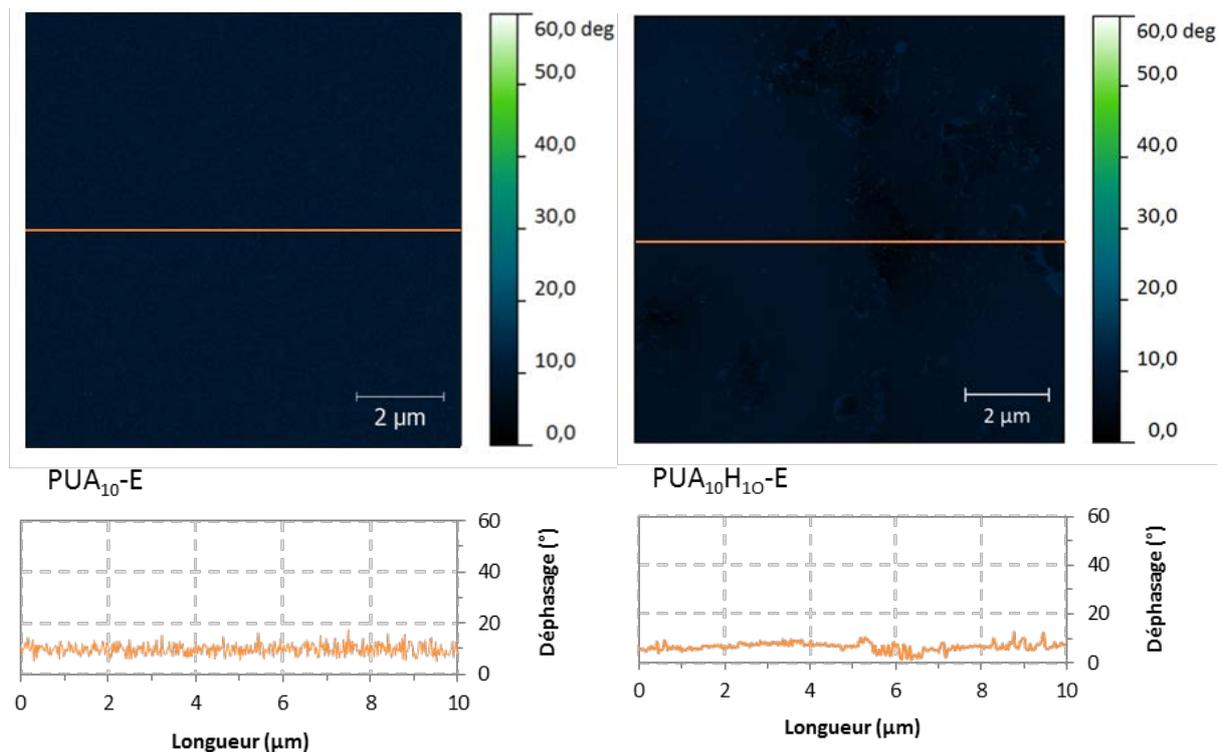
### 2.1. Revêtements élaborés par enduction

#### 2.1.1. Composition de surface

L'influence de l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe sur la composition de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction a été évaluée par différentes techniques : par AFM en contraste de phase et par spectroscopie XPS.

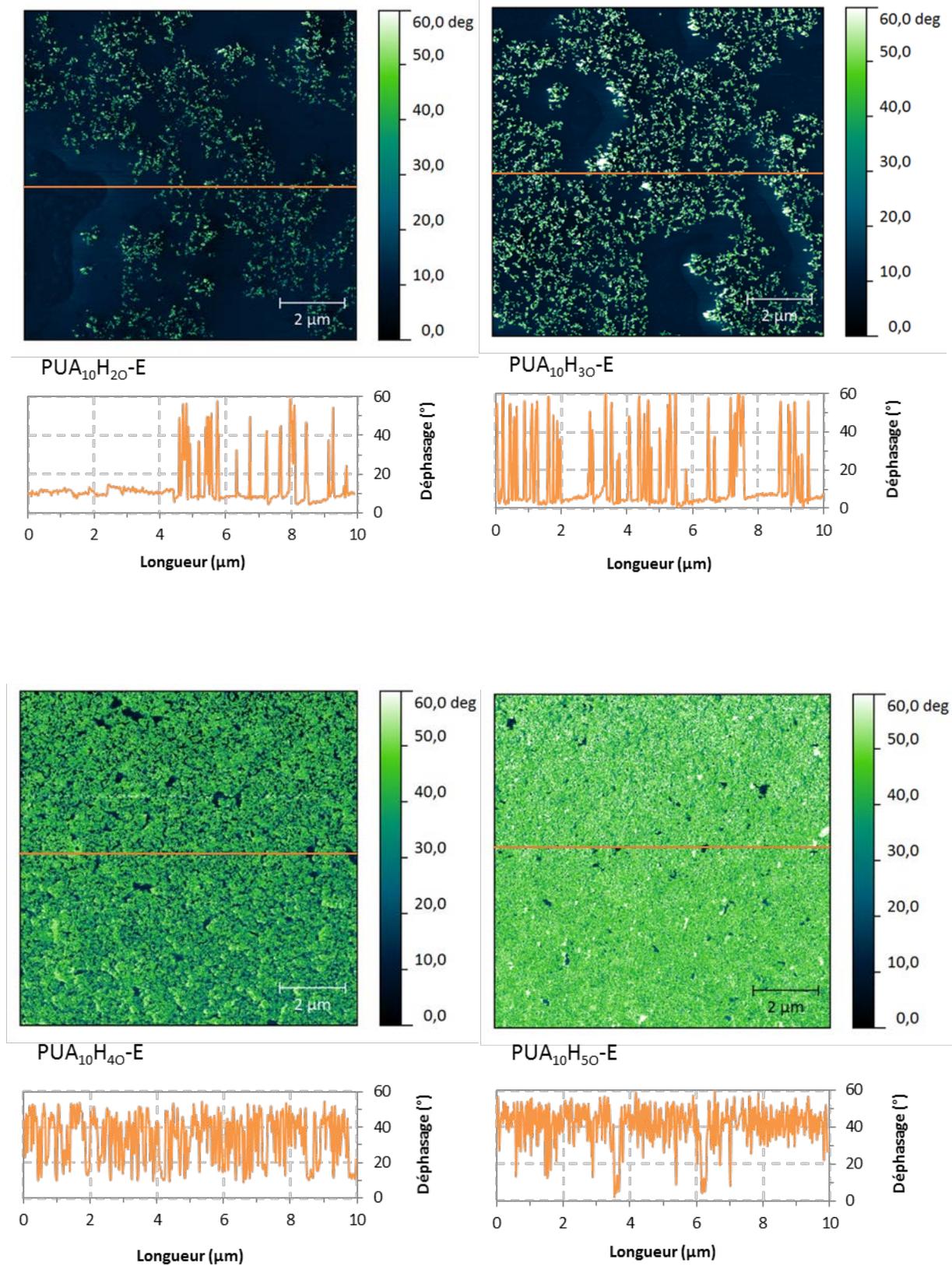
##### 2.1.1.1. Évaluée par contraste de phase

La silice pyrogénée hydrophobe et le PUA<sub>10</sub> étant très différents au niveau de leur propriété mécanique et d'adhésion/mouillabilité<sup>+++</sup>, l'imagerie AFM par contraste de phase pourrait permettre de voir une évolution de la composition de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> en fonction de la concentration de silice introduite. Les images AFM obtenues sont reportées Figure IV-19.



<sup>+++</sup> Propriétés mécaniques:  $E'_{PUA} = 0,2$  GPa (20°C, 1Hz, Figure III.4);  $E_{SiO_2} = 70$  GPa

Propriétés d'adhésion:  $\gamma_{PUA_{10}} = 55,8$  mJ/m<sup>2</sup> (Tableau III.5);  $\gamma_{SiO_2} = \gamma_{PDMS}^{33} = 22,8$  mJ/m<sup>2</sup>



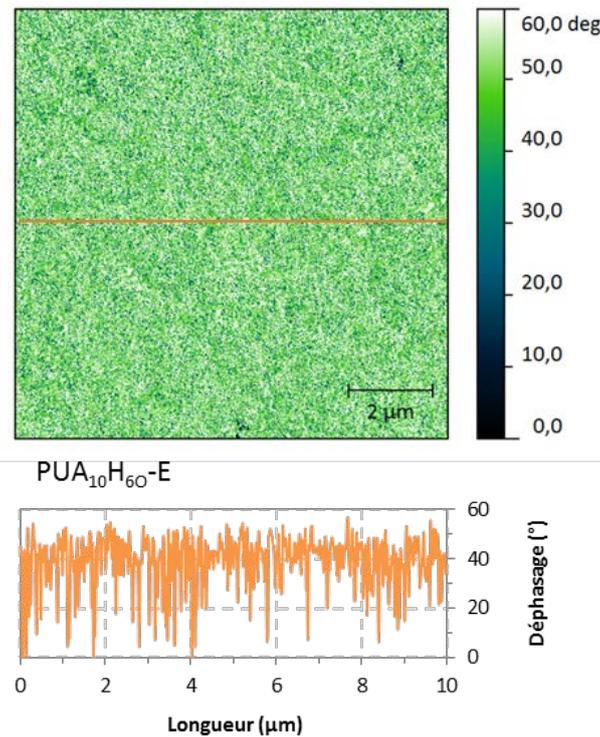


Figure IV-19 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction

La surface du PUA<sub>10</sub>-E montre un contraste de phase homogène, le polymère n'étant pas chargé. La surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-E présente, quant à elle, quelques hétérogénéités mais de contraste et de taille très faible. En revanche, à partir de 20% en masse de silice, une nouvelle phase apparaît en couleur claire, de déphasage très différent avec la phase de couleur sombre. De plus, la phase de couleur claire s'étend avec l'augmentation de la concentration de silice pyrogénée jusqu'à recouvrir la totalité de la surface à 60%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée.

Ces observations laissent penser que la phase en expansion correspondrait à la présence de silice pyrogénée en surface. Si l'on considère que cette phase est composée uniquement de silice pyrogénée hydrophobe, un calcul approximatif de sa concentration en surface peut être réalisé. Comme pour les revêtements incluant des POSS (chapitre 3), un traitement d'image par seuillage (les détails sont donnés dans le chapitre 2) a été utilisé pour séparer les signaux provenant de chacune des phases, donnant accès à l'évolution de la concentration de silice en surface (%<sub>AFM</sub> SiO<sub>2</sub>) en fonction de leur concentration en masse introduite dans le revêtement (Figure IV-20).

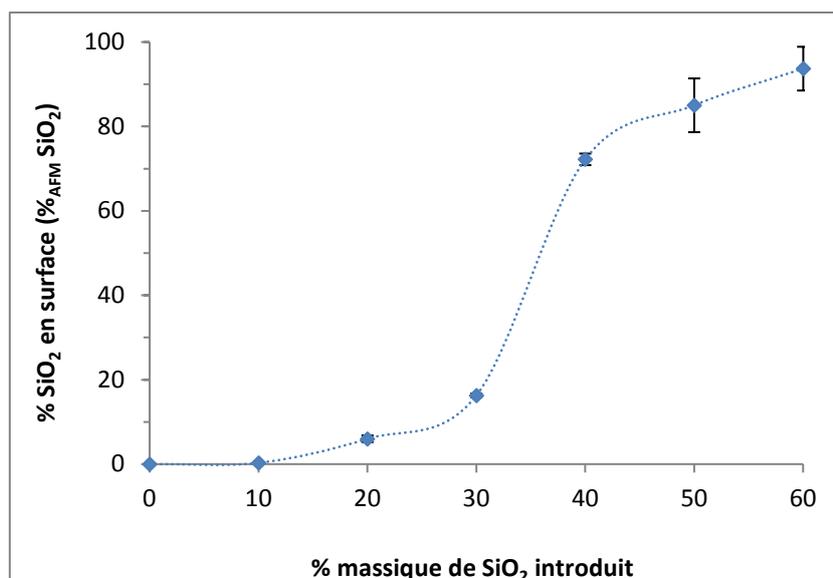


Figure IV-20 : Évolution de la concentration de silice mesurée par contraste de phase en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée introduite dans les revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction

De manière générale, une augmentation, non-linéaire, de la concentration de silice pyrogénée en surface est observée avec l'augmentation de sa concentration en masse introduite dans les revêtements PUA<sub>10</sub>:

- De 0 à 30% en masse, la concentration de silice en surface augmente légèrement, passant de 0 à 16%.
- De 30 à 40% en masse, une brusque augmentation de la concentration de silice en surface est observée, passant de 16% à 72%.
- Au-delà de 40% en masse, l'augmentation de la concentration de silice en surface se poursuit pour atteindre une concentration de 94% à 60%<sub>mass</sub>.

Ainsi, un enrichissement brutal de la surface en silice semble se produire entre 30% et 40% en masse de silice introduite dans les revêtements et conduirait à une surface quasi-exclusivement constituée de silice à une concentration de 60%<sub>mass</sub>. (surconcentration de silice en surface).

### 2.1.1.2. Évaluée par spectroscopie XPS

Pour confirmer les observations réalisées par contraste de phase, une analyse quantitative de la composition de surface par spectroscopie XPS des revêtements PUA<sub>10</sub> a été effectuée. Les spectres de survol des revêtements étudiés, le PUA<sub>10</sub>, le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E et le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E sont donnés dans la Figure IV-21.

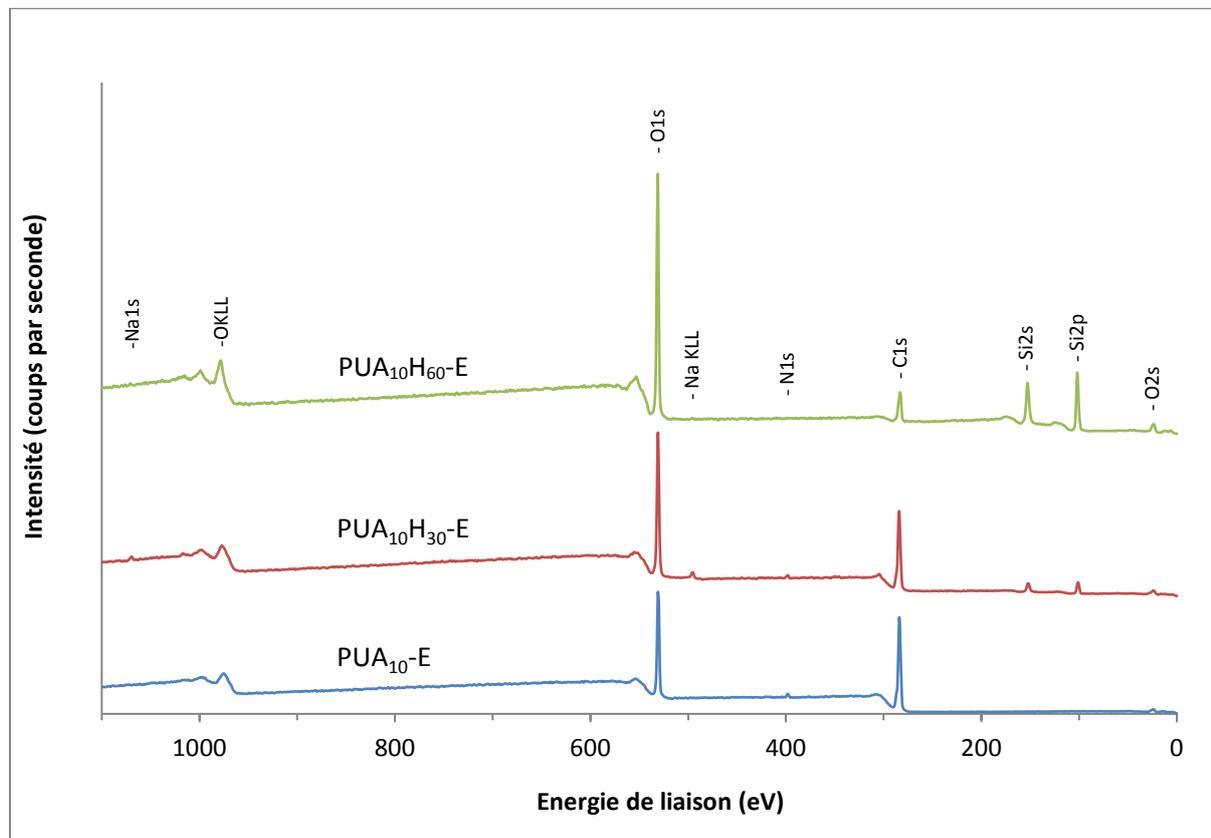


Figure IV-21 : Spectre de survol XPS de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E

Sur chaque spectre, on peut noter la présence des éléments constituant la matrice PUA<sub>10</sub> à l'exception de l'hydrogène, non détecté par XPS (C1s à 285 eV, O1s à 533 eV et N1s à 400 eV). Deux pics supplémentaires (Si2p à 102 eV et Si2s à 155 eV), correspondant au silicium, apparaissent pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E et le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, confirmant la présence de silice pyrogénée dans l'épaisseur sondée (< 10 nm). Par ailleurs, des traces de sodium ont été relevées sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E, probablement dues à une pollution, non souhaitée, de la surface par une impureté. À partir des spectres haute-résolution réalisés sur les pics photoélectriques des éléments de chaque matériau, leurs pourcentages atomiques respectifs ont été calculés et sont donnés dans le Tableau IV-8.

	% <sub>at</sub> C	% <sub>at</sub> O	% <sub>at</sub> N	% <sub>at</sub> Si	% <sub>at</sub> Na	Si/C	Si/N	Si/O
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	68,4	30,2	1,3	0,0	0,0	0	0	0
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E</b>	57,6	36,1	1,1	4,9	0,6	0,09	4,5	0,14
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E</b>	22,3	55,7	0,2	22,0	0,0	0,99	110	0,39

Tableau IV-8 : Pourcentages atomiques mesurés par XPS des éléments présents à la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, accompagnés de différents rapports atomiques

Une augmentation des pourcentages atomiques du silicium et de l'oxygène en surface est observée avec l'addition de silice pyrogénée ( $\text{SiO}_2$ ) dans les revêtements PUA<sub>10</sub>. De plus, ces augmentations sont accompagnées d'une diminution significative des pourcentages atomiques de carbone et d'azote, indiquant une concentration plus faible de matrice PUA<sub>10</sub> en extrême surface.

Pour montrer plus clairement l'évolution de la composition de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> avec l'addition de silice pyrogénée, les rapports atomiques Si/C, Si/N et Si/O sont également reportés dans le Tableau IV-8. Une augmentation des rapports Si/C et Si/N très importante est observée pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E comparé au PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E. Ceci indique que le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E présenterait une concentration de silice en surface largement supérieure au PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, ce qui rappelle les observations réalisées par AFM en contraste de phase. Cependant, ces rapports sont légèrement erronés. En effet, les concentrations de carbone mesurées ne proviennent pas seulement de la matrice PUA<sub>10</sub>. Les chaînes PDMS greffées à la surface de la silice incluent également cet élément. La déconvolution des pics du carbone ne permet pas de déterminer leur participation respective car l'énergie de liaison C-Si est très proche de l'énergie de liaison C-C/C-H (284,8 eV). Seule la diminution de la concentration en azote est donc caractéristique de la diminution de la concentration en polymère en surface. Mais les faibles concentrations d'azote relevées, même sur le revêtement PUA<sub>10</sub>-E, rendent difficile l'exploitation de ces résultats. Une augmentation du rapport Si/O est également observée avec l'augmentation de la concentration en masse de silice pyrogénée. En particulier, à 60% *mass.*, le rapport est proche de 0,5 (valeur pour laquelle la surface serait exclusivement constituée de silice), ce qui confirme une concentration de silice élevée en surface à cette concentration. De plus, une déconvolution sur les pics Si2p des revêtements chargés (Figure IV-22) a permis de montrer que le silicium se retrouve sous deux formes chimiques en surface : la première minoritaire centrée à 102,2 eV correspondant à la modification de surface PDMS (C-Si-O) et l'autre majoritaire centrée à 103,8 eV correspondant à la silice (Si-O)<sup>153</sup>.

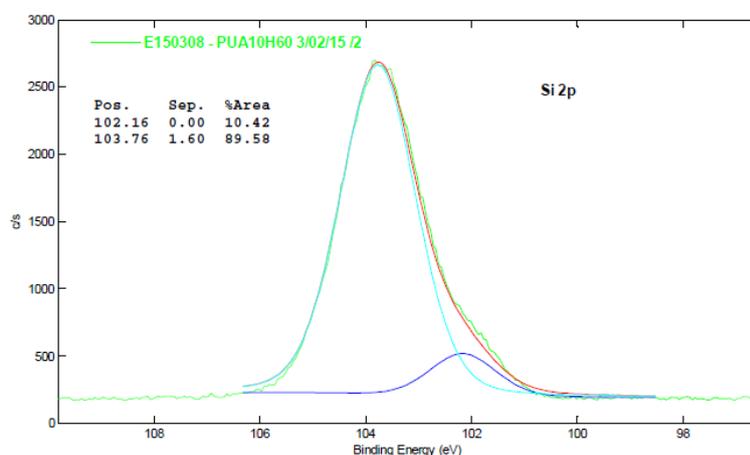


Figure IV-22 : Déconvolution du pic Si2p du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E

Par ailleurs, à partir des pourcentages atomiques obtenus en XPS, il a été possible de calculer les concentrations en masse et en volume des différents éléments dans l'épaisseur sondée (détails donnés en annexe IV.2). Néanmoins, il faut rappeler que ces résultats sont approximatifs car l'hydrogène n'est pas détecté par spectroscopie XPS.

Une comparaison des concentrations de silice introduites dans les revêtements avec les concentrations mesurées en surface par contraste de phase et spectroscopie XPS est donnée dans le Tableau IV-9.

	<b>%vol. introduit SiO<sub>2</sub> (a)</b>	<b>%vol. XPS SiO<sub>2</sub> (b)</b>	<b>% AFM SiO<sub>2</sub> (c)</b>
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	0	0	0
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E</b>	18,3	11,8	16,3
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E</b>	44,0	60,1	93,7

Tableau IV-9 : Comparaison des concentrations en volume de silice introduites dans les revêtements PUA<sub>10</sub> (a) avec les concentrations mesurées en surface par spectroscopie XPS (b) et par AFM en contraste de phase (c)

En surface (épaisseur < 10 nm), le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E présente une concentration de silice de 12%<sub>vol.</sub> (mesurée par XPS). Cette concentration est légèrement inférieure à la concentration en volume de charge introduite dans le revêtement (18,3%). En revanche, le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E montre une concentration de silice de 60%<sub>vol.</sub> en surface, supérieure à la concentration en volume de charge introduite (44,0%<sub>vol.</sub>). La surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E est donc constituée majoritairement de silice pyrogénée hydrophobe. Le phénomène d'enrichissement brutal de la surface en silice comparé au volume, observée par contraste de phase à partir de 30%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, se confirme ici. De plus, les concentrations de silice mesurée en surface par contraste de phase sont cohérentes avec les concentrations obtenues par XPS mais sont surestimées, notamment aux fortes concentrations. Cela s'explique par la méthode employée pour obtenir ces concentrations : le traitement d'image par seuillage donne uniquement un rapport entre surface de phase différente et non entre volume. Toutefois, la technique AFM en contraste de phase reste une approche pertinente de l'évolution de la composition de surface.

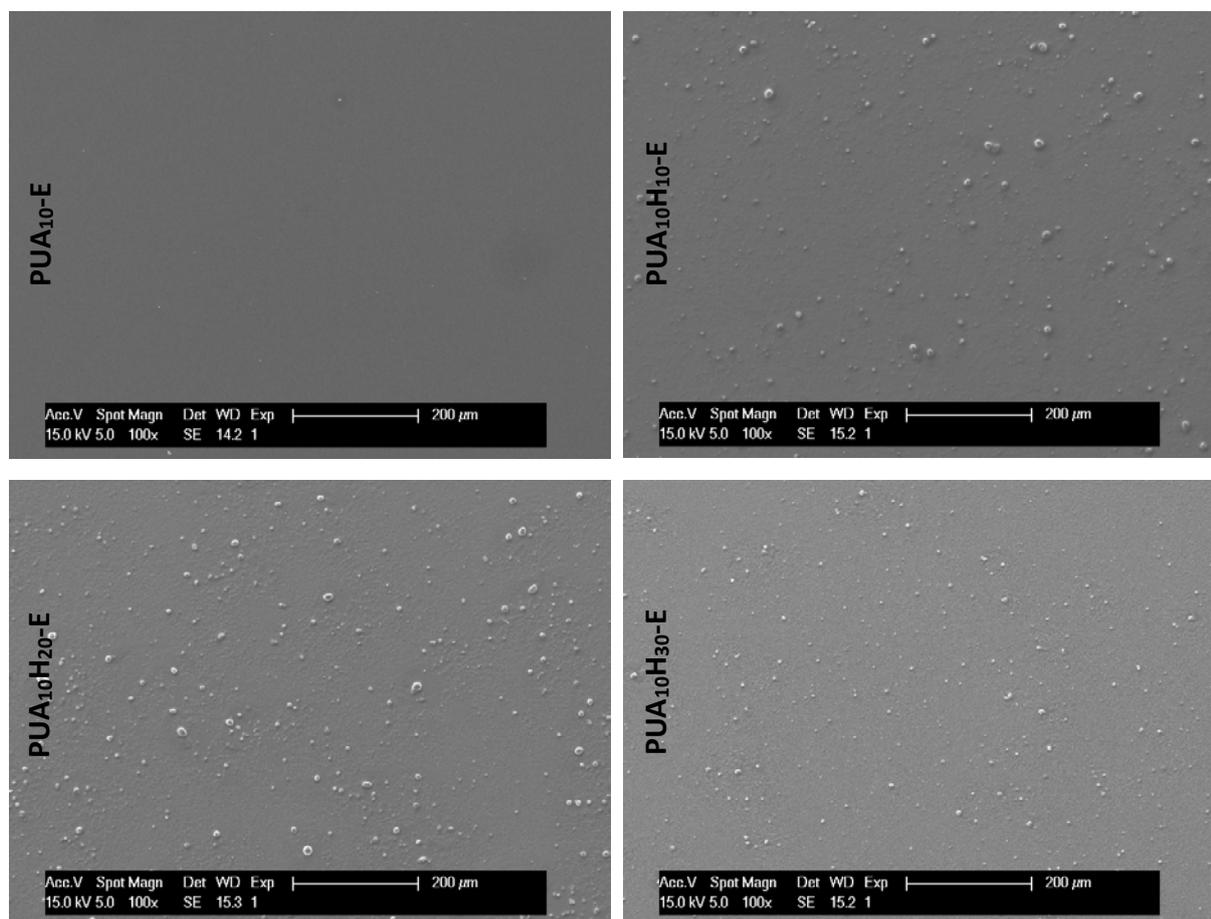
Pour conclure, l'analyse XPS a permis de mettre en évidence la présence de silicium en surface des revêtements PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, sous les formes caractéristiques de la silice et du PDMS. Notamment, la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E présente une concentration de silice pyrogénée hydrophobe en surface très importante (60%<sub>vol.</sub>), supérieure à celle introduite dans le revêtement (44%<sub>vol.</sub>). Ainsi, l'extrême surface de ce revêtement devrait être composée majoritairement de chaînes siloxane greffées à la silice pyrogénée.

### 2.1.2. Morphologie de surface

Comme décrit dans le chapitre bibliographique, l'influence de la rugosité sur les propriétés de mouillabilité se manifeste à différentes échelles d'observation : à une échelle micrométrique et à une échelle nanométrique. Pour avoir une vision globale, les topographies des revêtements ont été étudiées à ces deux échelles d'intérêt. En premier lieu, des observations par MEB et une analyse par profilométrie mécanique sur des surfaces de 1 mm<sup>2</sup> seront présentées (échelle micrométrique). Ensuite, des observations MEB et AFM sur des surfaces de 100 μm<sup>2</sup> seront détaillées (échelle submicronique).

#### 2.1.2.1. À l'échelle micrométrique

Tout d'abord, l'influence de l'introduction de la silice pyrogénée sur la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> a été examinée par microscopie électronique à faible grossissement (Figure IV-23).



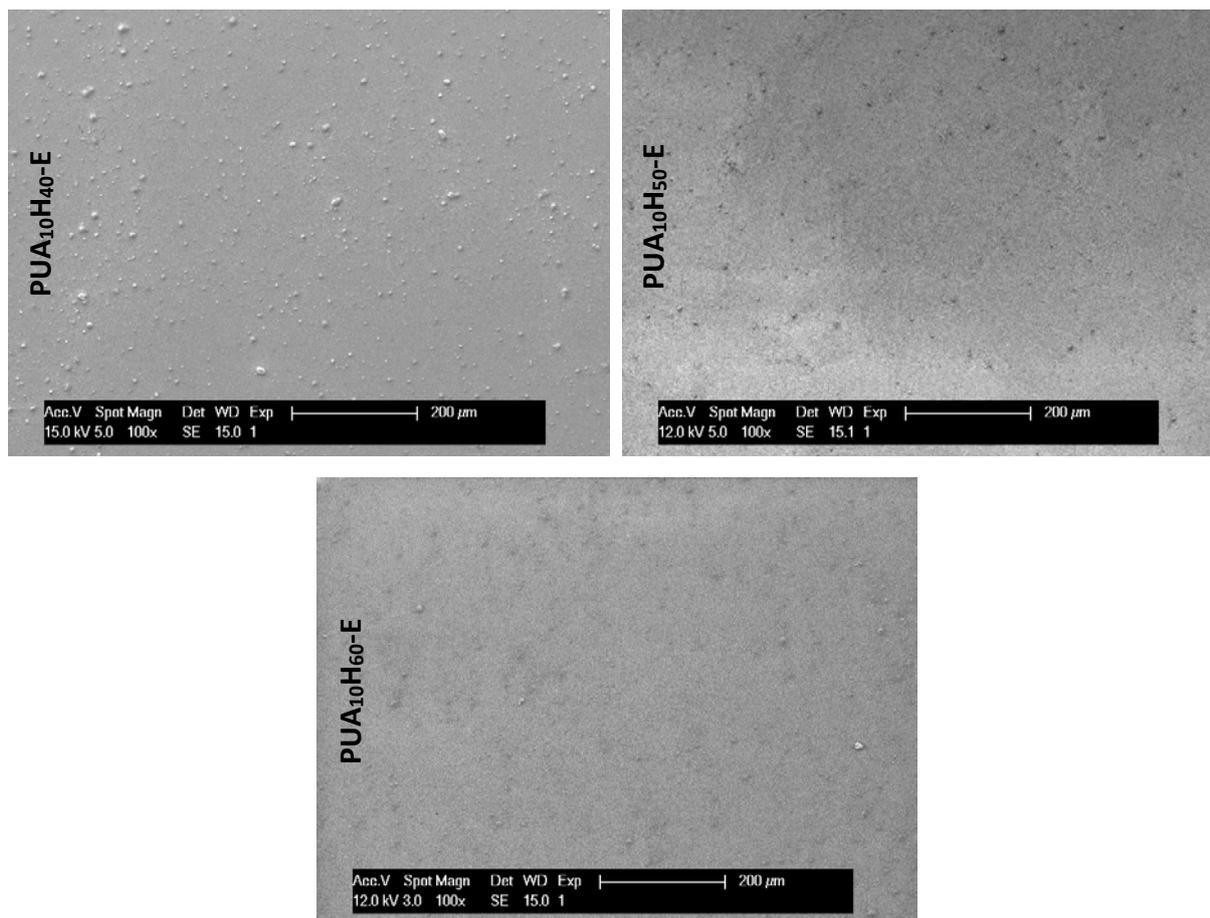
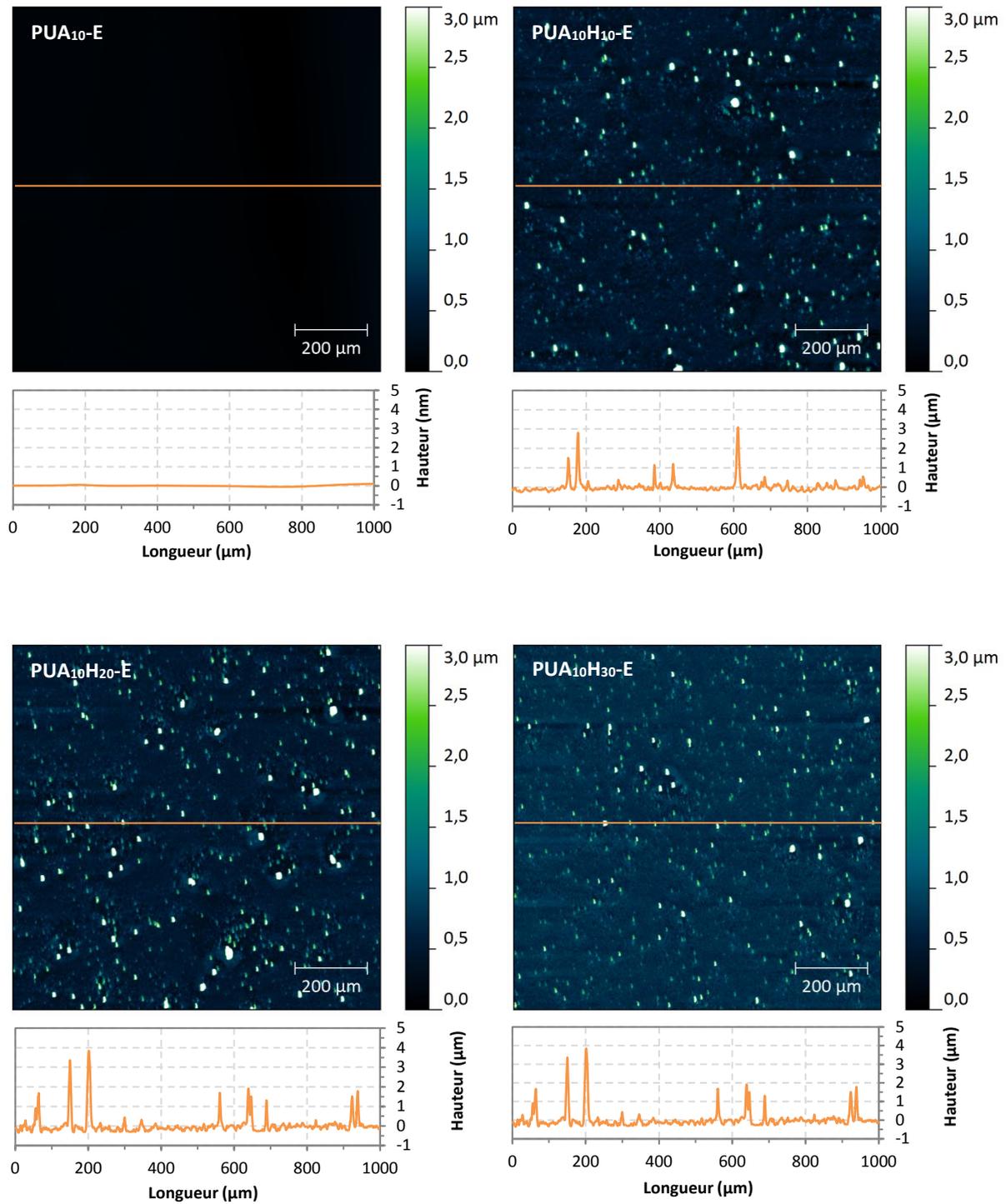


Figure IV-23 : Observations par microscopie électronique à faible grossissement ( $\times 100$ ) de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par enduction

L'addition de silice pyrogénée jusqu'à 60% en masse (44%<sub>vol.</sub>) permet d'obtenir des revêtements PUA<sub>10</sub> couvrants et non fissurés. La surface du PUA<sub>10</sub>-E ne présente aucune morphologie particulière en surface. Au contraire, dès l'introduction de silice pyrogénée dans la matrice PUA<sub>10</sub>, la morphologie de surface est modifiée avec l'apparition d'objets sphériques d'un diamètre d'environ 10 à 30  $\mu\text{m}$ . De plus, le nombre et la taille de ces hétérogénéités semblent diminuer à partir de 50% en masse de silice. D'après la littérature, ces objets sont attribués à l'agglomération de la silice pyrogénée hydrophobe lors de l'élaboration<sup>116</sup>.

Par la suite, la rugosité des revêtements à l'échelle micrométrique a été mesurée par profilométrie mécanique (Figure IV-24).



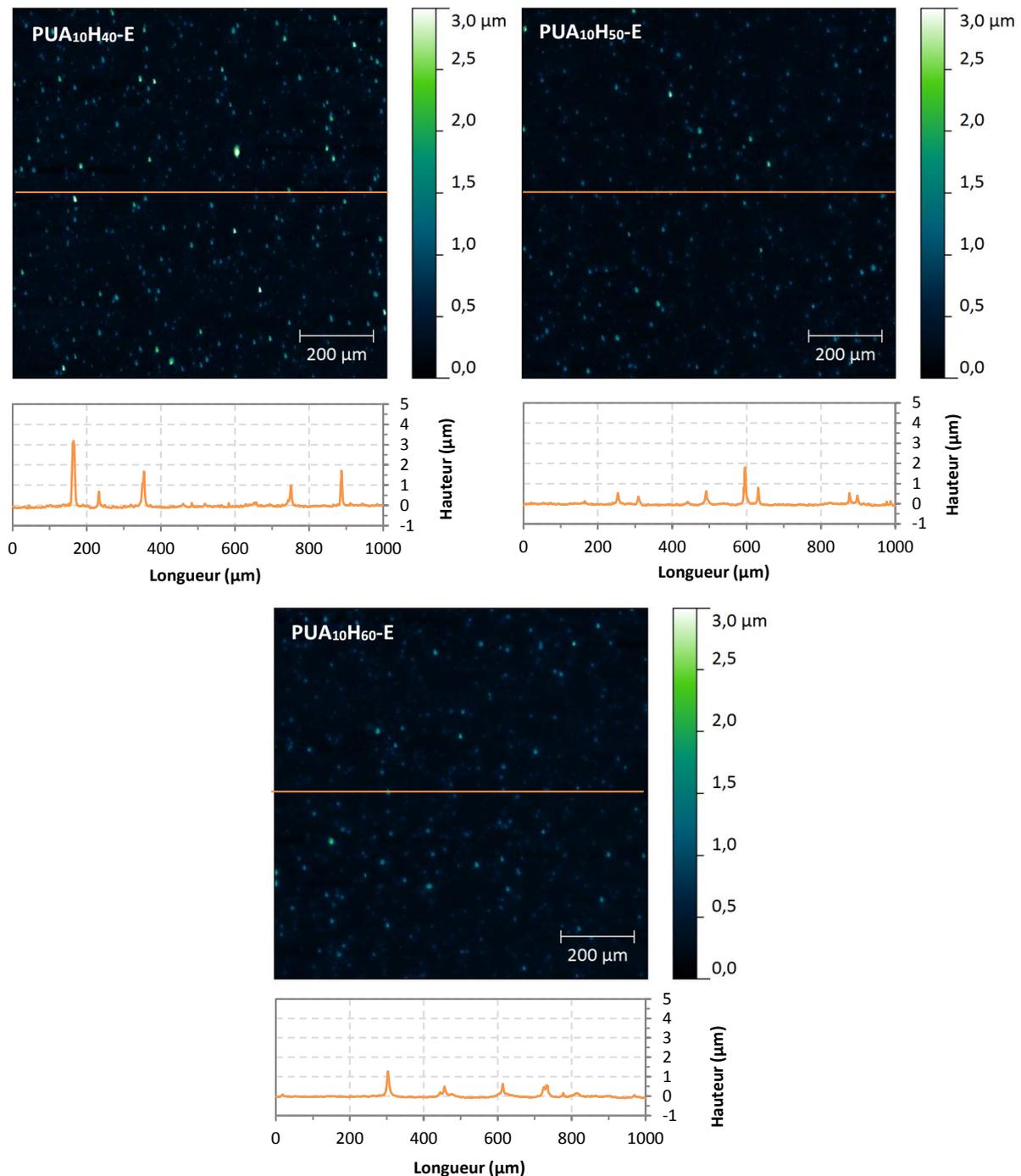


Figure IV-24 : Observations par profilométrie mécanique de la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction

À cette échelle d'observation, la surface du PUA<sub>10</sub>-E ne présente aucune rugosité significative. En revanche, dès l'introduction de silice dans les revêtements PUA<sub>10</sub>, des variations importantes du relief sont observées (zones claires), correspondant aux agglomérats de silice observés précédemment par MEB. Ces agglomérats ont une dimension latérale de 5 à 30 μm, une hauteur maximale de 10 μm et sont espacés d'une distance variant de 50 à plus de 150 μm. De 10 à 30% en masse de silice, les surfaces des revêtements sont très similaires. Au-delà de 30% en masse, le nombre et la taille des agglomérats diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration en silice.

Les caractéristiques des rugosités,  $R_a$  et  $r_{w-2D}$ <sup>\*\*\*\*</sup>, sont données dans le Tableau IV-10.

	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$r_{w-2D}$
PUA <sub>10</sub> -E	0,03	1,00
PUA <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -E	0,19	1,01
PUA <sub>10</sub> H <sub>20</sub> -E	0,19	1,01
PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -E	0,12	1,01
PUA <sub>10</sub> H <sub>40</sub> -E	0,08	1,00
PUA <sub>10</sub> H <sub>50</sub> -E	0,06	1,00
PUA <sub>10</sub> H <sub>60</sub> -E	0,07	1,00

Tableau IV-10 : Rugosités mesurées par profilométrie mécanique des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par enduction

De manière générale, l'introduction de silice pyrogénée dans les revêtements PUA<sub>10</sub> augmente fortement le paramètre d'amplitude de rugosité  $R_a$  ( $R_a$  multiplié de 2 à 7 fois selon la concentration de silice par rapport au PUA<sub>10</sub>-E). Toutefois, cette augmentation n'est pas directement corrélée à la concentration de silice introduite : le  $R_a$  est maximal pour les concentrations de 10 et 20% massique et décroît jusqu'à 60% massique. La rugosité plus importante observée aux faibles concentrations s'explique par la présence d'agglomérats de taille plus élevée. Par ailleurs, le paramètre  $r_{w-2D}$  est peu affecté par la rugosité apportée par la silice, indiquant que celle-ci reste tout de même modérée à l'échelle micrométrique.

Ainsi, l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe augmente la rugosité à l'échelle micrométrique des revêtements PUA, grâce à la présence d'agglomérats de silice en surface. Une représentation simplifiée de la structuration développée en surface est donnée Figure IV-25.

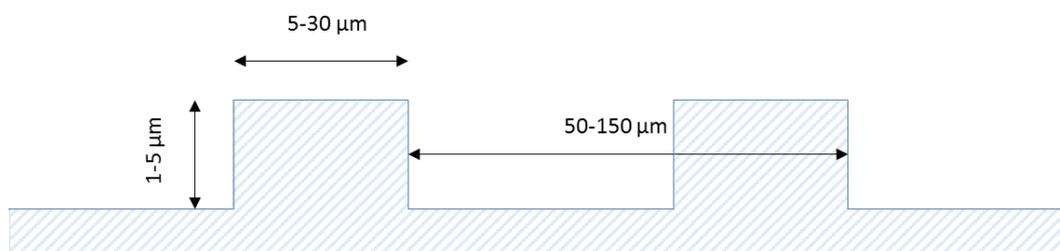


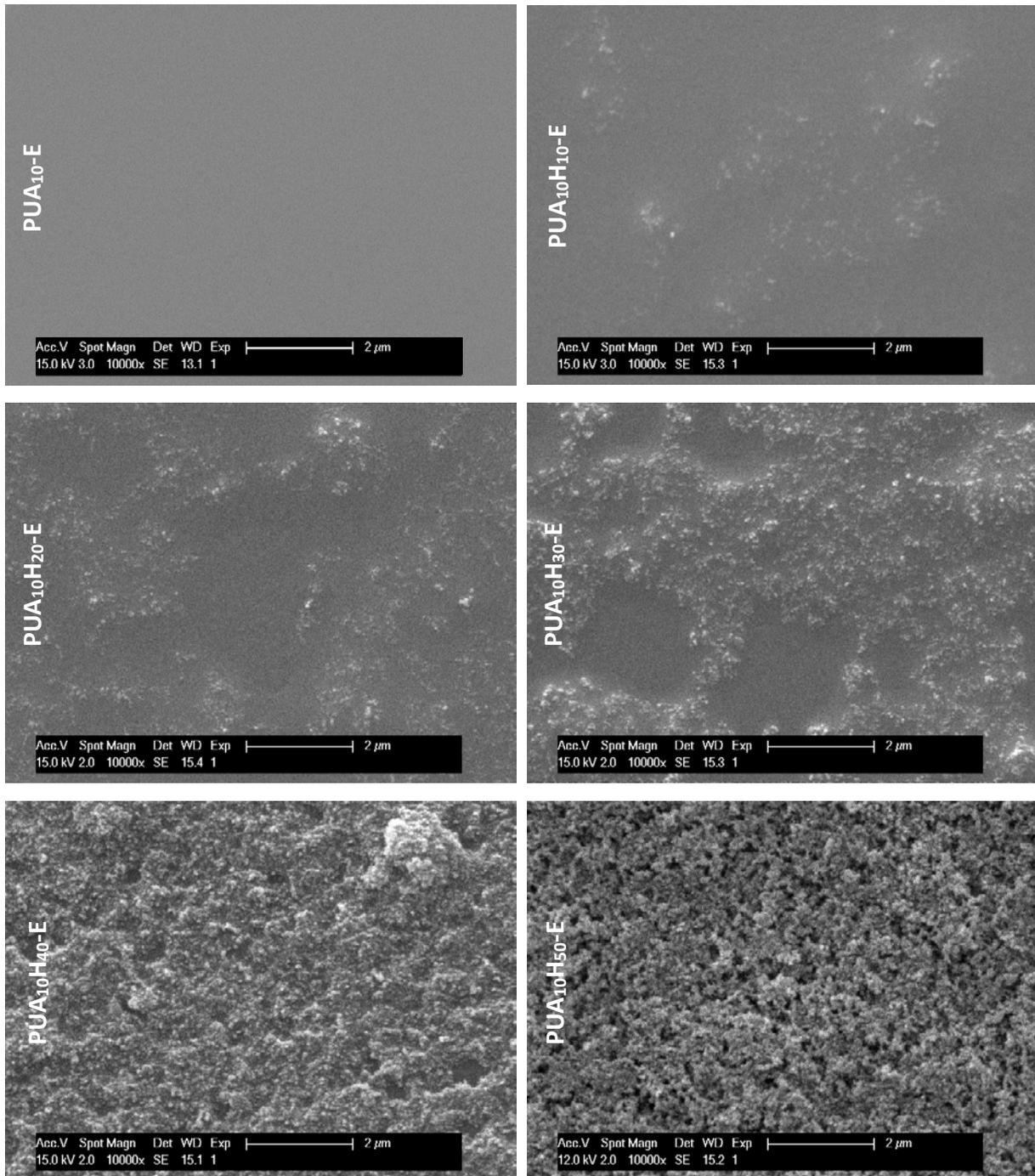
Figure IV-25 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle micrométrique en surface des revêtements incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction

Cependant, les paramètres de rugosité obtenus ici à l'échelle micrométrique ne remplissent pas les conditions nécessaires à la superhydrophobie, telles que décrites par Bhushan *et al.*<sup>1</sup>. En effet, pour ce type de structuration, une hauteur de 10  $\mu\text{m}$  et un espacement maximal de 60  $\mu\text{m}$  sont nécessaires. Par conséquent, la rugosité à l'échelle micrométrique ne devrait pas favoriser l'établissement de la superhydrophobie.

<sup>\*\*\*\*</sup> Rappel : le paramètre  $r_{w-2D}$  correspond au rapport entre la surface développée rapportée à la surface projetée

### 2.1.2.2. À l'échelle submicronique

La topographie des revêtements incluant de la silice pyrogénée à l'échelle submicronique a été observée par microscopie électronique à fort grossissement (Figure IV-26).



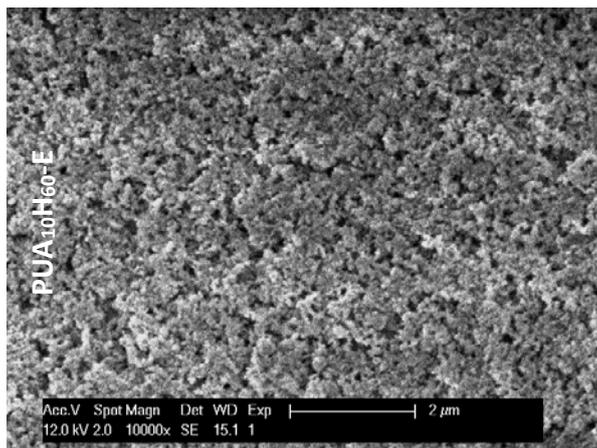
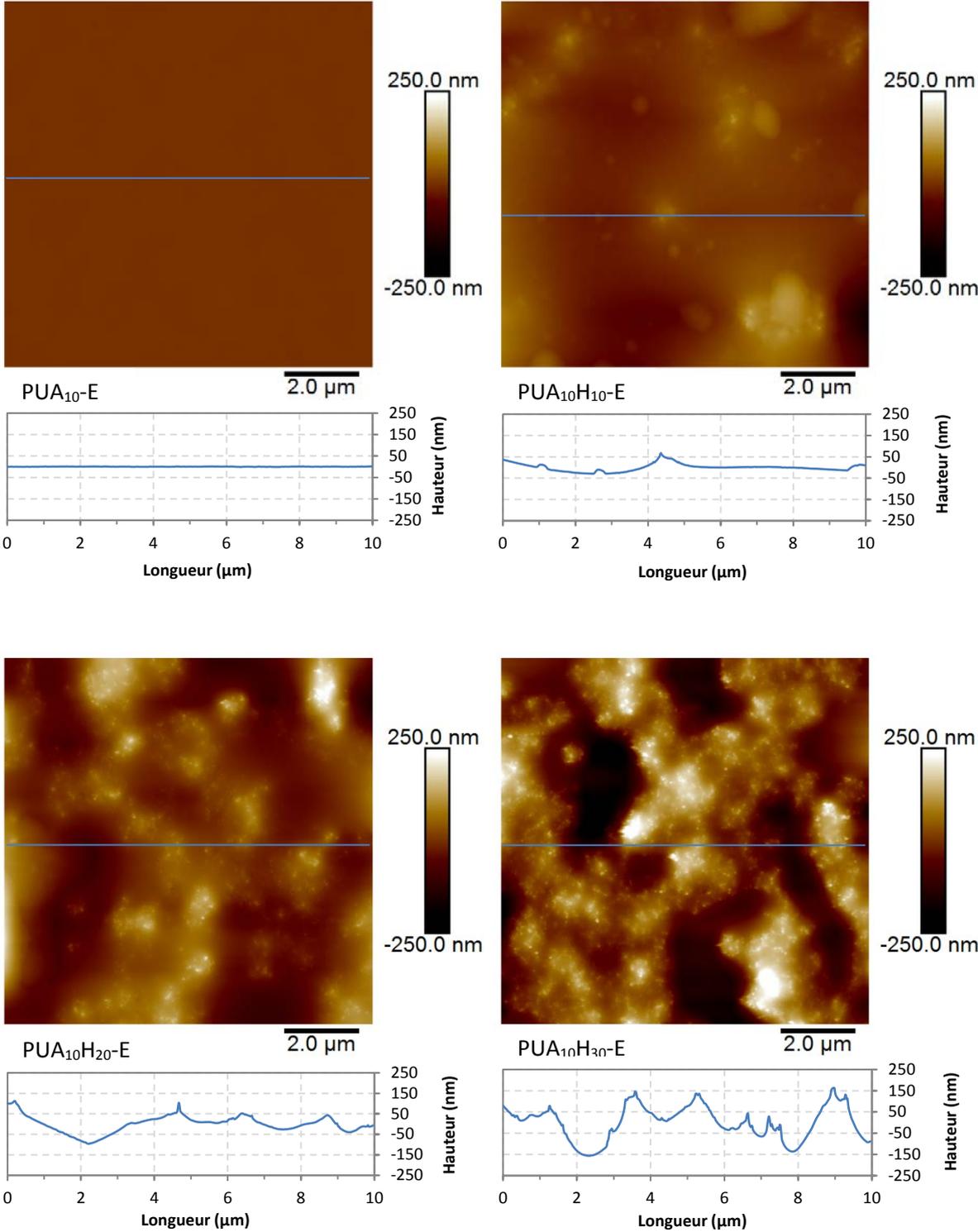


Figure IV-26 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement ( $\times 10\,000$ ) de la surface des revêtements  $PUA_{10}$  incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par enduction

Un enrichissement progressif de la surface en silice est observé avec l'augmentation de la concentration en charge introduite dans les revêtements. De 10 à 30% en masse, de larges zones sans silice sont observées, indiquant l'inhomogénéité de la répartition des charges en surface. Les interactions particules/PUA n'étant pas favorables ( $\gamma_{PUA_{10}} = 55,8 \text{ mJ/m}^2$  (Tableau III.5);  $\gamma_{SiO_2} = \gamma_{PDMS}^{33} = 22,8 \text{ mJ/m}^2$ ), la silice pyrogénée aurait tendance à s'agglomérer au sein de la matrice polymère, expliquant la formation des agglomérats observés à l'échelle micrométrique et la mauvaise répartition de la silice observée ici. Toutefois, la taille de ces zones diminue avec l'augmentation de la concentration en masse de silice et à partir de 40%<sub>mass.</sub>, la surface devient homogène avec la présence de silice sur l'ensemble de la surface. Ces observations confortent les résultats obtenus précédemment par contraste de phase (Figure IV-19). Par ailleurs, les zones riches en silice présentent des reliefs contrairement aux zones constituées de  $PUA_{10}$ . De plus, des porosités en surface sont observées à partir d'une concentration de 50%<sub>mass.</sub>.

Pour confirmer ces observations et évaluer précisément la rugosité développée en surface, une analyse par microscopie à force atomique a été réalisée à la surface de ces revêtements (Figure IV-27).



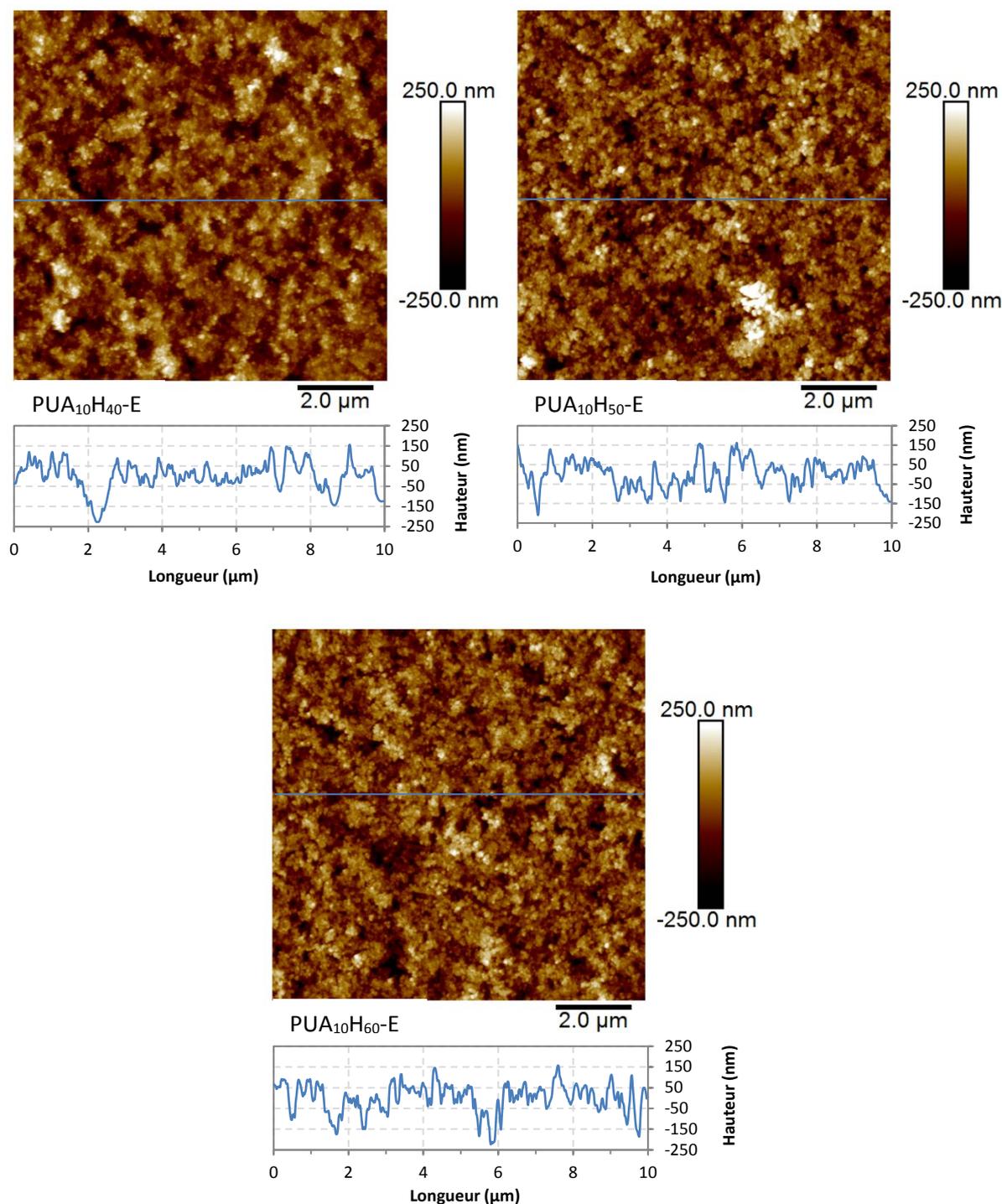


Figure IV-27 : Images AFM en topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction

À l'échelle nanométrique, le PUA<sub>10</sub>-E ne révèle aucune rugosité significative. En revanche, dès l'addition de silice pyrogénée dans les matrices PUA<sub>10</sub>, une augmentation de la rugosité est observée. De 10 à 30% en masse, des reliefs pouvant atteindre une hauteur de 500 nm et une dimension latérale de 2-5 μm sont observés. Cela s'explique par la succession de zones riches en silice et de zones exclusivement constituées de PUA<sub>10</sub> en surface, observées précédemment par MEB. À partir de 40%<sub>mass.</sub>, les reliefs de taille importante disparaissent. En effet, l'enrichissement de la silice pyrogénée en surface a un effet de « nivellement ». Toutefois, une rugosité très importante et régulière est mesurée en surface à ces concentrations. Elle est mise en évidence Figure IV-28.

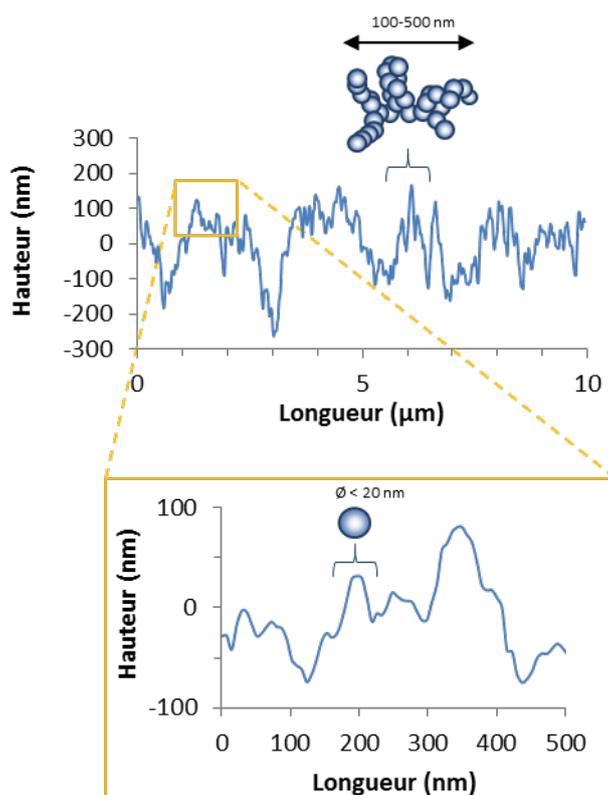


Figure IV-28 : Mise en évidence de la structuration multi-échelle submicronique observée sur la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E

Une double périodicité est observée sur l'ensemble de la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E : *i*) de la taille de l'agrégat de silice pyrogénée (0,5-1 μm) et *ii*) de la taille de ses particules primaires (20-50 nm). Grâce à la structure hiérarchisée de la silice pyrogénée, une double-échelle de rugosité est obtenue à la surface des revêtements à partir d'une concentration en masse de 40%.

Les caractéristiques de rugosité,  $R_a$  et  $r_{w-2D}$ , ont été mesurées sur l'ensemble des revêtements (Tableau IV-11).

	Surface d'étude (μm <sup>2</sup> )	$R_a$ (nm)	$R_{w-2D}$
PUA <sub>10</sub> -E	100	< 0,5	1,00
PUA <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -E	100	27	1,00
PUA <sub>10</sub> H <sub>20</sub> -E	100	51	1,02
PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -E	100	69	1,09
PUA <sub>10</sub> H <sub>40</sub> -E	100	53	1,51
PUA <sub>10</sub> H <sub>50</sub> -E	100	60	1,84
PUA <sub>10</sub> H <sub>60</sub> -E	100	58	1,86

Tableau IV-11 : Rugosités des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée mesurées sur les images AFM en topographie

De manière générale, une augmentation très élevée du paramètre  $R_a$  est observée dès l'introduction de silice pyrogénée dans les formulations. Toutefois, son évolution n'est pas directement corrélée à l'augmentation de la concentration en silice pyrogénée. En effet, si le paramètre augmente d'environ 0,5 à 69 nm de 0 à 30% en masse de silice, une diminution est observée à partir de 40%<sub>mass.</sub> pour atteindre des valeurs voisines de 60 nm. Cette diminution s'explique par le « nivellement » des

surfaces grâce à l'enrichissement brutal de la silice en surface. L'évolution de ce paramètre ne parvient donc pas à décrire pleinement les modifications de la topographie observées précédemment. En effet, aucun signe dans son évolution ne permet d'indiquer l'établissement de la double-échelle de rugosité à partir de 40%<sub>mass.</sub>.

En revanche, une augmentation progressive du paramètre  $r_{w-2D}$  est observée avec l'augmentation de la concentration de silice introduite dans les revêtements. Jusqu'à 30% massique, le paramètre  $r_{w-2D}$  est peu modifié, indiquant que la surface développée reste peu différente d'une surface plane à ces concentrations. À partir de 40% massique, une brusque augmentation de ce paramètre est observée, passant de 1,09 à 1,50, coïncidant avec l'établissement de la double-échelle de rugosité. Au-delà de cette concentration, l'augmentation se poursuit et le paramètre  $r_{w-2D}$  semble atteindre une valeur limite de 1,85 à partir de 50%<sub>mass.</sub>, indiquant que la rugosité maximale à l'échelle nanométrique, possible par ce procédé, serait atteinte. De plus, ces valeurs montrent que les surfaces développées à partir de 40% massique sont très importantes, reflets de la texturation de surface apportée par les particules primaires de silice pyrogénée (20-50 nm), inexistante aux faibles concentrations. Contrairement au paramètre  $R_a$ , l'évolution du paramètre  $r_{w-2D}$  est en adéquation avec les topographies observées précédemment. De plus, dans la littérature, il a été mis en évidence que le paramètre  $r_{w-2D}$  permet de décrire précisément l'influence multi-échelle de la rugosité dont dépendent les propriétés de mouillabilité<sup>39</sup>.

Ainsi, l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe a permis de modifier la topographie à l'échelle nanométrique. Notamment, une double-échelle de rugosité a été obtenue à partir de 40% en masse, dont les caractéristiques sont données Figure IV-29.

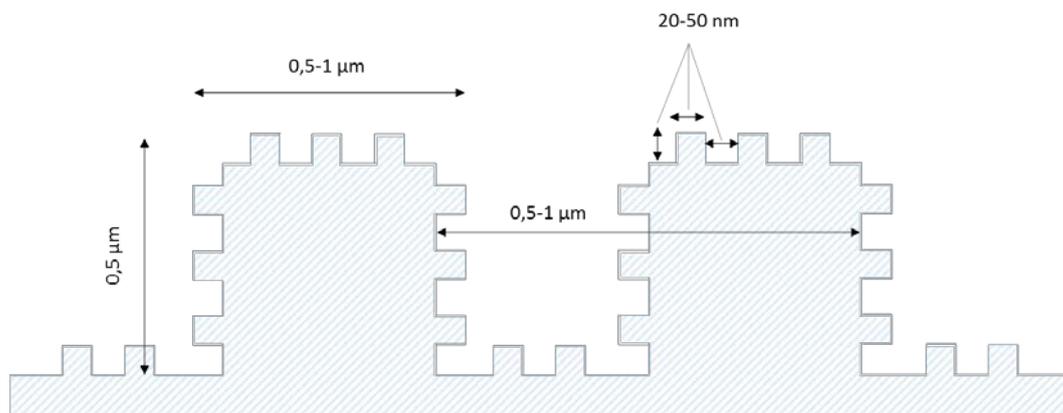


Figure IV-29 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle nanométrique en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction

Des travaux issus de la littérature ont montré que ce type de structuration à l'échelle nanométrique est adapté aux propriétés de superhydrophobie<sup>103,114-116,119</sup>.

### 2.1.2.3. Discussions

L'introduction de silice pyrogénée a modifié significativement la composition de surface et la topographie des revêtements PUA. Notamment, un phénomène d'enrichissement brutal de la surface en silice à partir d'une concentration de 40% en masse a été mis en évidence par contraste de phase et confirmé par spectroscopie XPS et est resté inexpliqué. De plus, ce phénomène coïncide avec l'établissement d'une double-rugosité à l'échelle nanométrique.

Dans la littérature, Harton *et al.*<sup>109</sup> ont reporté des observations similaires dans un revêtement polystyrène incluant de la silice pyrogénée modifiée PDMS après une étape de recuit (à 160°C pendant 72h après dépôt). Les différents résultats obtenus dans cette étude sont donnés Figure IV-30.

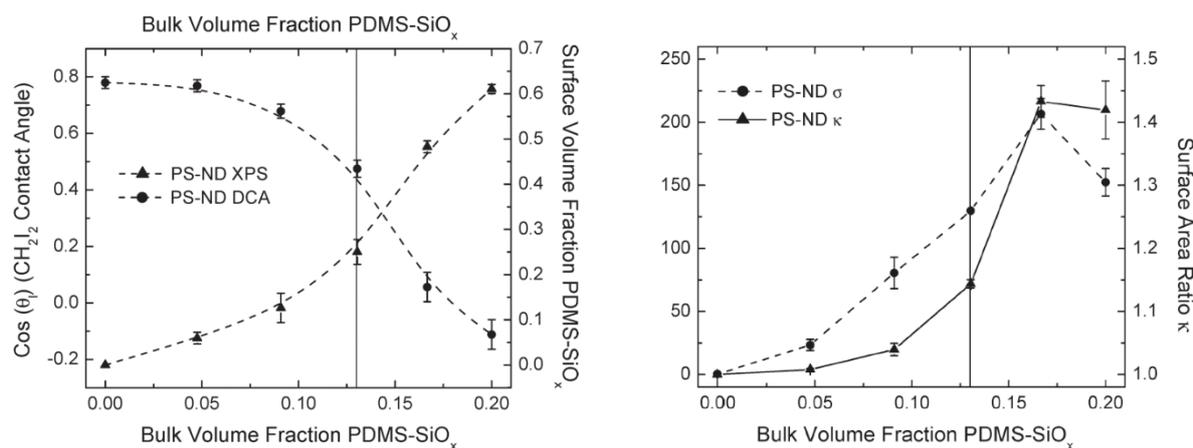


Figure IV-30 : Évolution de la concentration de surface en silice pyrogénée hydrophobe (approximée par XPS) à gauche et évolution des paramètres  $R_{rms}$  et  $r_{w-2D}$  (désignés respectivement par  $\sigma$  et  $\kappa$ ), mesurés par AFM, en fonction de la concentration en volume introduite dans les revêtements PS à droite<sup>109</sup>

En effet, à partir d'une concentration de 13%<sub>vol.</sub> introduite dans les revêtements, les concentrations de silice mesurées en surface sont largement supérieures à celles introduites en volume (60%<sub>vol.</sub> en surface pour 20%<sub>vol.</sub> introduit en volume) et une augmentation brutale du paramètre  $r_{w-2D}$  est observée. Les auteurs ont démontré, par analyse TEM et par des mesures de dureté, que ce phénomène était généré par la percolation de la silice dans la matrice polymère PS.

En extrapolant cette conclusion à nos résultats, le seuil de percolation de la silice pyrogénée au sein de la matrice PUA serait atteint à 30% en masse (18,3%<sub>vol.</sub>) et conduirait à l'enrichissement brutal de la surface en silice et à l'établissement de la double rugosité à l'échelle nanométrique observés à partir d'une concentration de 40% en masse. Toutefois, pour confirmer cette hypothèse, une analyse par TEM dans l'épaisseur du revêtement aurait été nécessaire mais n'a pas été réalisée ici.

### 2.1.3. Physico-chimie de surface

L'introduction de silice pyrogénée hydrophobe dans les matrices PUA<sub>10</sub> modifie i) la composition de surface des revêtements (60%<sub>vol.</sub> de silice pyrogénée hydrophobe en surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E) et ii) la topographie principalement à l'échelle nanométrique avec l'établissement d'une structuration multi-échelle (Figure IV-29) à partir de 40% en masse de silice pyrogénée. Pour évaluer l'influence de ces modifications sur les propriétés de mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub>, des mesures d'angles de contact, d'hystérésis et de glissement ont été réalisées.

#### 2.1.3.1. Angles de contact

L'évolution de l'angle de contact avec l'eau et du paramètre  $r_{w-2D}$  en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée est reportée Figure IV-31.

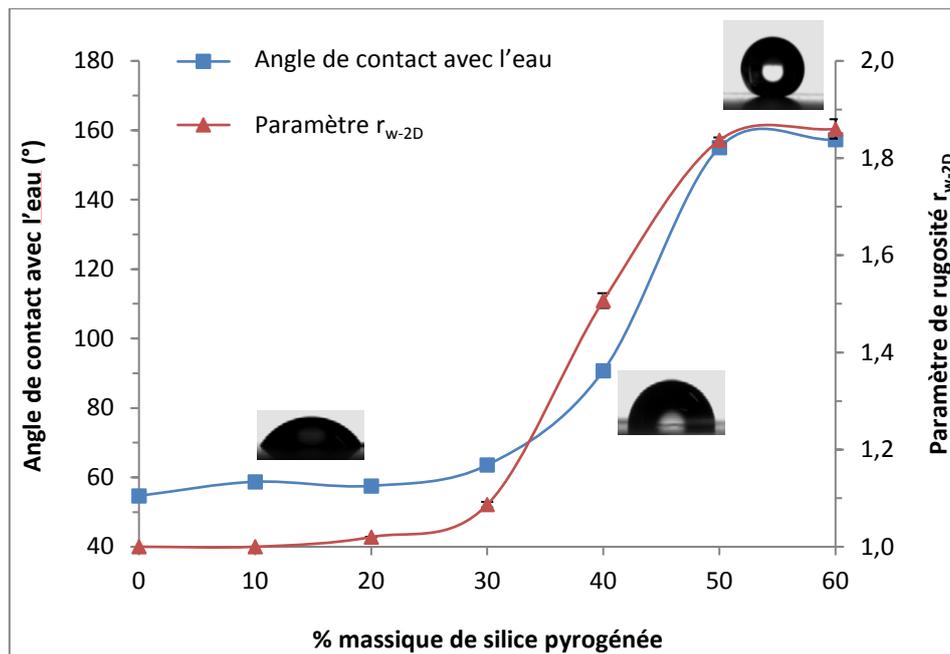


Figure IV-31 : Évolution de l'angle de contact avec l'eau et du paramètre  $r_{w-2D}$  mesuré par AFM en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction (les barres d'erreurs sont présentes mais ne sont pas visibles car les écart-types sont très faibles, environ 1°)

De manière générale, les angles de contact avec l'eau augmentent avec la concentration de silice introduite dans les revêtements. Cependant, trois zones différentes sont à distinguer :

- i) De 0 à 30% en masse, l'angle de contact avec l'eau est peu modifié, variant de 55° à 64°. Cela s'explique par les faibles rugosités aux deux échelles d'observation, indiquées par le paramètre  $r_{w-2D}$ , et les faibles concentrations de silice pyrogénée (et donc de chaînes PDMS) observées à la surface de ces revêtements.
- ii) De 30 à 50% en masse, l'angle de contact avec l'eau présente une forte augmentation pour atteindre une valeur supérieure à 150°. Cette augmentation est due au phénomène d'enrichissement brutal de la silice, et donc de chaînes PDMS, en surface. En effet, cela entraîne une diminution de l'énergie de surface qui se traduit par une augmentation de l'angle de contact avec l'eau. De plus, ce phénomène d'enrichissement est accompagné de l'établissement d'une double-échelle de rugosité, ce qui permet d'augmenter davantage les angles de contacts avec l'eau (modèle de Wenzel<sup>40</sup>).

iii) De 50 à 60% en masse, un angle de contact avec l'eau supérieur à 150° est conservé, indiquant des interactions intermoléculaires quasi-nulles entre la surface des revêtements et le liquide-sonde. La double-rugosité à l'échelle nanométrique et les concentrations de silice pyrogénée hydrophobe en surface, maximales à ces concentrations, sont suffisantes pour obtenir une des conditions de la superhydrophobie ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$ ).

Par ailleurs, l'évolution de l'angle de contact avec l'eau et celle du paramètre de rugosité  $r_{w-2D}$  en fonction de la concentration de silice pyrogénée sont similaires (Figure IV-31). Ce résultat est étonnant car le  $r_{w-2D}$  est basé uniquement sur la topographie ; or les angles de contacts sont influencés non seulement par la rugosité, mais aussi par la chimie développée en surface. Ces deux caractéristiques étant apportées simultanément par les particules de silice pyrogénée lorsqu'elles se retrouvent en surface, leur effet est indissociable : lorsque la rugosité augmente (et donc le  $r_{w-2D}$ ), la concentration de chaînes PDMS en surface s'accroît en surface également. Ainsi, le paramètre de rugosité  $r_{w-2D}$  prend en compte l'ensemble des modifications physico-chimiques de surface, ce qui en fait un très bon indicateur de l'évolution des angles de contact avec l'eau dans ce cas précis.

Des mesures d'angles de contact avec le diiodométhane et l'hexadécane ont également été réalisées sur les revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe. Une comparaison de leur évolution avec celle des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée introduite dans les revêtements est donnée Figure IV-32. Les tensions superficielles des liquides sondes employés sont données dans le Tableau II.7.

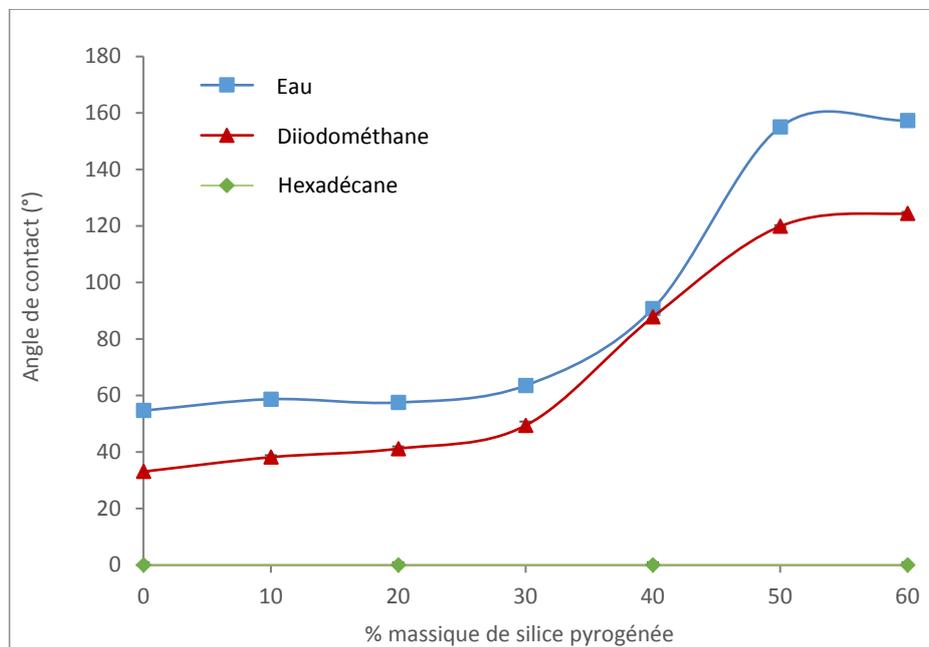


Figure IV-32 : Évolution des angles de contact avec différents liquides-sonde en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction

L'évolution des angles de contact avec le diiodométhane en fonction de la concentration de silice est similaire à celle observée avec l'eau. Cependant, les angles de contact avec le diiodométhane sont systématiquement inférieurs. En particulier, à partir de 50% en masse de silice, des angles d'environ 120° sont mesurés avec le diiodométhane alors qu'ils sont supérieurs à 150° avec l'eau. De plus, un

mouillage total est observé sur l'ensemble des revêtements avec l'hexadécane ( $\theta_{\text{hexadécane}} = 0$ ). Ainsi, l'énergie de surface des revêtements reste trop élevée aux fortes concentrations de silice (50 et 60% en masse) pour obtenir des angles de contact supérieurs à  $150^\circ$  avec des liquides présentant une tension superficielle plus faible que celle de l'eau. De plus, les angles diminuent avec la tension superficielle des liquides. Dans le cas de l'hexadécane, le mouillage total est probablement favorisé par les fortes rugosités observées sur ces revêtements (modèle de Wenzel).

### 2.1.3.2. Hystérésis de mouillage

L'influence de l'introduction de silice pyrogénée sur l'hystérésis de mouillage avec l'eau des revêtements PUA<sub>10</sub> a également été examinée (Figure IV-33).

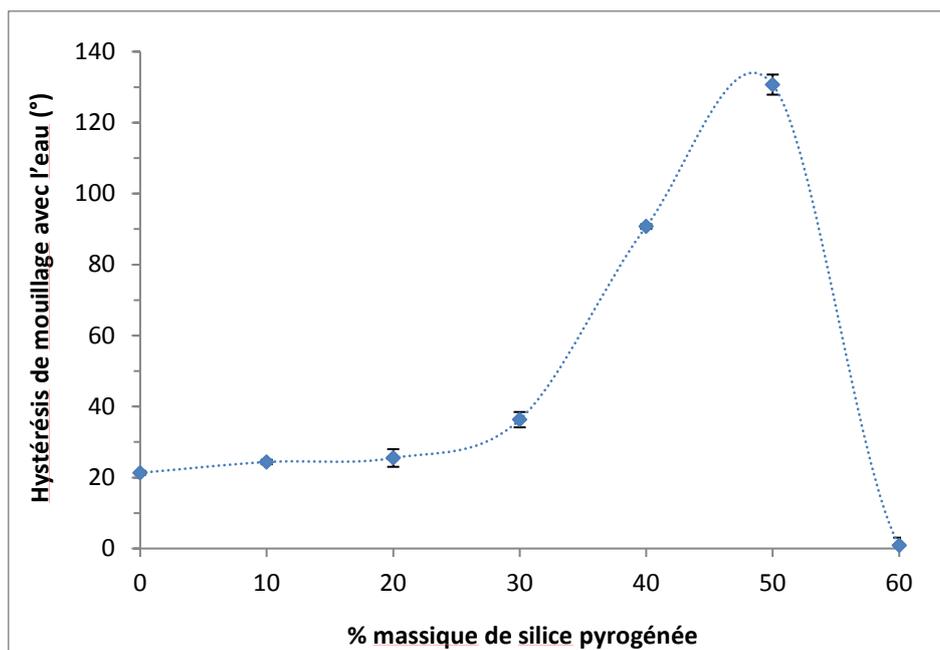


Figure IV-33 : Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration en silice pyrogénée des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction

L'évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau peut se décrire en trois étapes, à l'instar de l'évolution des angles de contact avec l'eau :

- i) De 0 à 30% en masse, une légère augmentation de l'hystérésis est observée, sa valeur passant de  $21^\circ$  à  $36,3^\circ$ . En effet, à ces concentrations, la topographie et la composition de surface des revêtements sont peu modifiées. De plus, les valeurs quasi-identiques des hystérésis de 0 à 20% en masse indiquent que la rugosité développée à l'échelle micrométrique ne joue pas de rôle sur cette propriété.
- ii) De 30 à 50% en masse, une brusque augmentation de l'hystérésis est observée et atteint des valeurs supérieures à  $130^\circ$ . Celle-ci s'explique principalement par l'augmentation de la rugosité à l'échelle submicronique (structuration multi-échelle). En particulier, le revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>40</sub>-E présente un mouillage total au retrait (formation d'un film d'eau avec un angle proche de  $0^\circ$ ), témoignant d'une forte adhésion entre le liquide et le solide, typique du régime de mouillabilité de Wenzel (le liquide épouse parfaitement la rugosité). Un comportement similaire est également retrouvé pour le revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E. Pourtant, l'angle de contact avec l'eau de ce matériau est supérieur à  $150^\circ$ , synonyme généralement d'un passage au régime de mouillabilité de Cassie-

Baxter (faible adhésion liquide/solide). Ce régime de mouillabilité inhabituel est mis en évidence Figure IV-34.

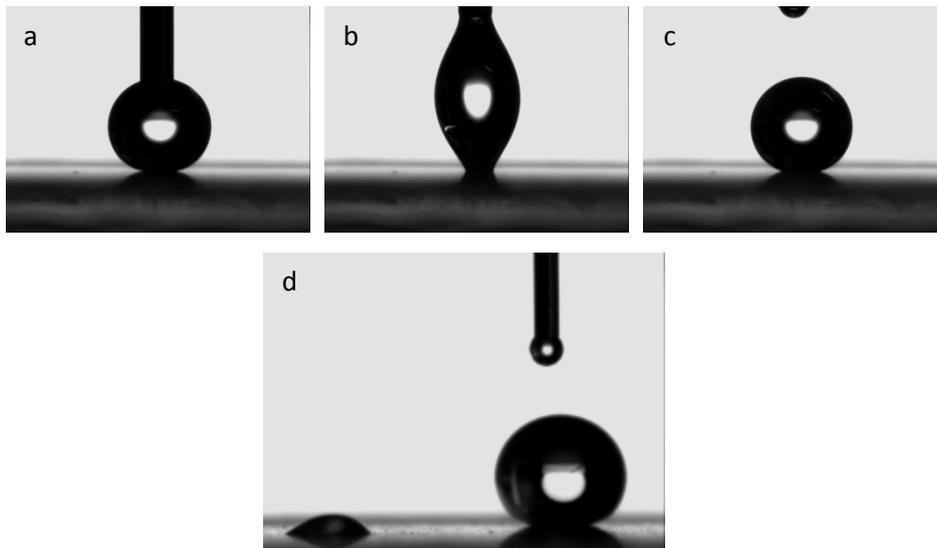


Figure IV-34 : Séquence de dépôt d'une goutte d'eau (a, b et c) et mise évidence de la coexistence d'angle de contact très différents (d) sur la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E

Lors de la mise en contact d'une goutte d'eau avec la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E (a), celle-ci adopte une forme sphérique, ce qui semble indiquer des interactions solide/liquide quasi-inexistantes. Cependant, lors du retrait de l'aiguille (b), cette goutte d'eau semble « collée » à la surface, indiquée par sa déformation importante. Finalement, elle se décroche de l'aiguille et retrouve une forme sphérique (c). De plus, lors des mesures d'angles de contact au retrait, des valeurs d'environ 20° ont été obtenues, indiquant la coexistence d'angles de contact très différents pour cette surface (d). Ce régime de mouillabilité particulier, décrit par Feng *et al.*<sup>53</sup>, est appelé état de Cassie-Baxter imprégné ou effet pétale. Ce régime associe angles de contact avec l'eau supérieurs à 150° à une forte adhésion liquide/solide, deux propriétés au premier abord opposées. Il est obtenu lorsque l'eau pénètre dans la rugosité micrométrique mais qu'elle est repoussée par la rugosité nanométrique en créant des poches d'air (Figure I-21). En extrapolant cela au revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E, la rugosité, maximale à cette concentration, et la chimie de surface développées sont suffisantes pour former des poches d'air entre les particules primaires de silice pyrogénée (distance de 20-50 nm) et le liquide, conduisant à des angles de contact très élevés, mais insuffisante pour stabiliser l'interface air-solide-liquide entre les agrégats de silice pyrogénée (distance de 0,5-1 μm). Par conséquent, les surfaces de contact entre le liquide et le solide restent importantes, favorisant les interactions intermoléculaires, et la rugosité « vue » par l'eau (le liquide pénètre entre les agrégats de silice) reste élevée. Cela entraîne des forces d'adhésion liquide/solide substantielles et conduit à des hystérésis très élevées : ce régime spécifique peut donc être assimilé à celui du régime de Wenzel.

- iii) De 50 à 60% en masse, une diminution brutale de l'hystérésis est observée, sa valeur passant de 131° à 1°. Ce phénomène, montré expérimentalement pour la première fois par Dettre et Jonhson<sup>43</sup> (Figure I-5), s'explique par la transition du régime de Wenzel à celui du régime de Cassie-Baxter pour lequel l'adhésion liquide-solide est négligeable<sup>1,42,44,49</sup>. La rugosité et la chimie de surface développées par le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E sont donc suffisantes pour créer des poches d'air entre les particules de silice primaires (distance de 20-50 nm) et les agrégats de silice pyrogénée (distance de 0,5-1 μm). Les surfaces de contact entre le solide et le liquide sont ainsi très faibles

et la rugosité « vue » par le liquide devient négligeable, ce qui conduit à la propriété de superhydrophobie ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ). De plus, les paramètres de rugosité à 50 et 60% en masse de silice pyrogénée étant similaires aux deux échelles d'observation, seule une évolution de la composition chimique de surface peut expliquer cette transition. Ainsi, la concentration de silice en surface, et donc de chaînes PDMS, est plus élevée pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E que pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E, confirmant les observations précédentes par contraste de phase (Figure IV-19).

Pour conclure, une représentation schématique des différents régimes de mouillabilité présentés par les revêtements PUA<sub>10</sub> en fonction de la concentration en masse de silice est donnée Figure IV-35.

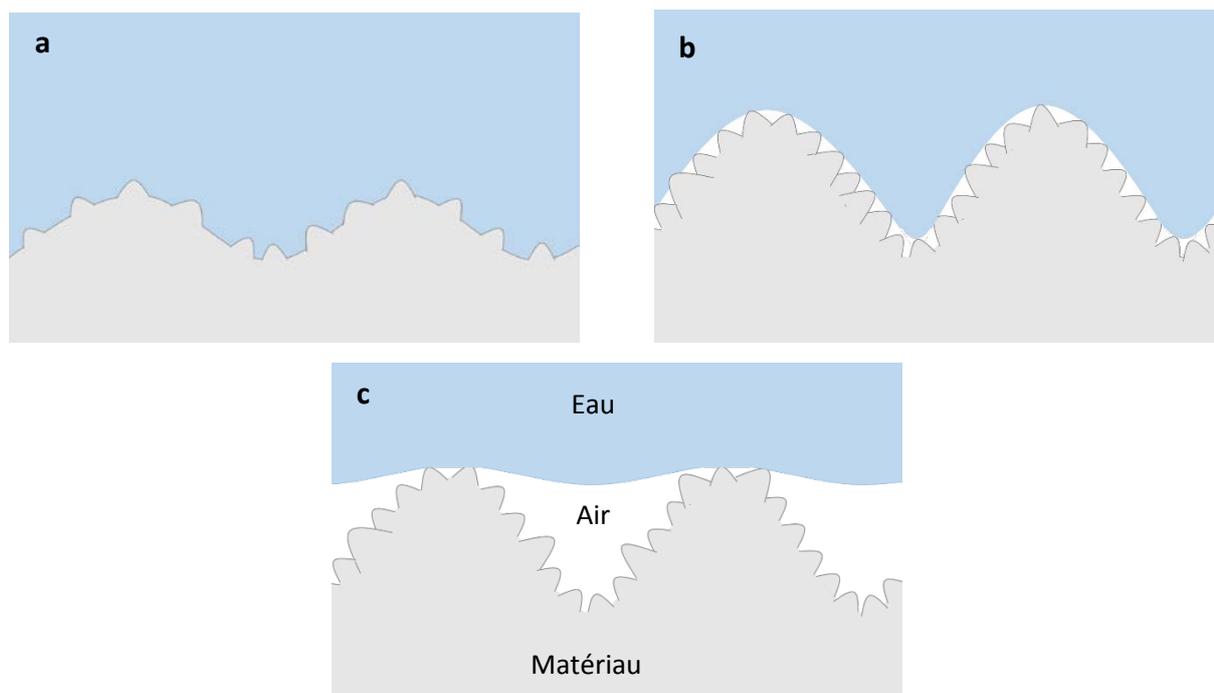


Figure IV-35 : Représentation schématique des régimes de mouillabilité présentés par les revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction : a) de 0 à 40% en masse (régime de Wenzel), b) à 50% en masse (régime de Cassie-Baxter imprégné) et c) à 60% en masse (régime de Cassie-Baxter)

Le régime spécifique de mouillabilité observé à 50% en masse de silice pyrogénée (b) marque la transition entre le régime de Wenzel observé de 0 à 40% en masse (a) et celui de Cassie Baxter atteint à 60% en masse (c). Ainsi, la superhydrophobie ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ) des revêtements PUA<sub>10</sub> est obtenue à partir de 60% en masse de silice pyrogénée (44%<sub>vol.</sub>).

### 2.1.3.3. Angles de glissement

Afin d'illustrer plus clairement le comportement dynamique de l'eau sur ces revêtements, des mesures d'angles de glissement avec des gouttes d'eau d'un volume de 20  $\mu\text{L}$  ont été réalisées sur les revêtements PUA<sub>10</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E (Tableau IV-12).

	Angle de glissement $\alpha$ (°)
PUA <sub>10</sub> -E	47 $\pm$ 1
PUA <sub>10</sub> H <sub>50</sub> -E	> 90
PUA <sub>10</sub> H <sub>60</sub> -E	7 $\pm$ 1

Tableau IV-12 : Angles de glissement d'une goutte d'eau de 20  $\mu\text{L}$  sur les revêtements PUA<sub>10</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E

L'angle de glissement de l'eau obtenu sur le PUA<sub>10</sub>-E est de 47°. Cet angle élevé indique que les interactions entre l'eau et le polymère, de nature exclusivement chimique (absence de rugosité), ne permettent pas au liquide de glisser facilement à sa surface. Concernant le PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E, l'angle de glissement n'a pas pu être mesuré. En effet, à l'inclinaison maximale de l'appareil (90°), la goutte d'eau n'avait pas glissé. Comme constaté précédemment par les mesures d'hystérésis, une adhésion liquide/solide très élevée est retrouvée à la surface de ce revêtement. Au contraire, le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E présente un angle de glissement inférieur à 10°, révélant une adhésion très faible du liquide sur le solide. La diminution brusque des angles de glissement entre 50 et 60% massique réaffirme un passage du régime de Wenzel au régime de Cassie-Baxter. De plus, un angle de glissement inférieur à 10° est parfois mentionné comme condition nécessaire à la superhydrophobie. Cependant, comme décrit dans le chapitre bibliographique, les angles de glissement dépendent fortement du volume (*i.e.* de la masse) de la goutte utilisé<sup>21</sup> (Figure I-8). Par conséquent, des mesures avec des gouttes de volume différent (1, 5, 10 et 20  $\mu\text{L}$ ) ont été réalisées sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E. Pour chaque volume considéré, des angles de glissement inférieurs à 10° ont été mesurés. La superhydrophobie du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E est donc garantie jusqu'à un volume de 1  $\mu\text{L}$ , volume le plus critique. Par ailleurs, cette technique permet également de mesurer les hystérésis de mouillage (cf. chapitre 2). Des valeurs identiques à celles présentées précédemment ont été retrouvées.

### 2.1.4. Conclusions

L'introduction de silice pyrogénée hydrophobe a permis de modifier les propriétés de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction. L'analyse de la composition de surface a permis de mettre en évidence la présence de silice et notamment de PDMS en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe. Notamment, un enrichissement brutal de la silice pyrogénée en surface a été observé après une concentration de 30% en masse (18,3%<sub>vol.</sub>), phénomène attribué à la percolation des particules au sein de la matrice polymère dans le revêtement final. L'étude de la topographie a révélé, quant à elle, une augmentation de la rugosité à l'échelle micrométrique et submicronique. À l'échelle micrométrique, la rugosité est apportée par l'agglomération de la silice pyrogénée lors de l'élaboration des revêtements. Cependant, le nombre et la taille des agglomérats (dimension latérale de 5-30  $\mu\text{m}$ , hauteur de 1-5  $\mu\text{m}$ , espacés de 50-150  $\mu\text{m}$ ) sont trop faibles pour jouer un rôle sur les propriétés de mouillabilité des revêtements (Figure IV-25). En revanche, à l'échelle submicronique, une augmentation très élevée de la rugosité est observée, apportée par les agrégats de silice pyrogénée. Notamment, une double-échelle de rugosité de dimension caractéristique 20-50 nm/0,5-1  $\mu\text{m}$  (Figure IV-29) a été apportée à une concentration de 40% en masse de silice, coïncidant avec l'enrichissement brutal de la silice en surface.

Ainsi, les propriétés de mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub> ont été fortement modifiées. Dans ce cas précis, le paramètre de rugosité  $r_{w-2D}$ , mesuré par AFM, a permis d'être un indicateur pertinent de l'évolution des angles de contact avec l'eau, et souligner le rôle majeur des modifications physico-chimiques (topographie et chimie de surface) à l'échelle submicronique sur la mouillabilité des revêtements. Par ailleurs, la connaissance des angles de contact, des hystérésis et des angles de glissement a permis d'identifier le régime de mouillabilité des revêtements en fonction de la concentration en masse de silice : i) de 0 à 40%, le régime de Wenzel, ii) à 50% en masse, le régime particulier de Cassie-Baxter imprégné et iii) à 60% en masse, le régime de Cassie-Baxter. Ainsi, une concentration de 60% en masse de silice (44%<sub>vol.</sub>) dans la matrice PUA a permis d'atteindre la superhydrophobie ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$ ,  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$  et  $\alpha_{H_2O} < 10^\circ$ ). Des travaux complémentaires ont montré que cette propriété est conservée pour des concentrations de silice encore plus élevées. Cette étude a également mis en évidence la difficulté d'établir une énergie de surface suffisamment faible pour stabiliser le régime de Cassie-Baxter. En effet, les rugosités maximales sont atteintes à des concentrations inférieures (40%<sub>mass.</sub>) à celles nécessaires pour obtenir la superhydrophobie (60%<sub>mass.</sub>).

Peu d'exemples de revêtements superhydrophobes élaborés par enduction à partir d'un système polymère incluant de la silice pyrogénée sont reportés dans la littérature. Toutefois, une de ces études montre qu'une concentration en masse de silice de 90% dans un revêtement PDMS est utilisée pour atteindre la superhydrophobie<sup>116</sup>. Cette concentration, très élevée, montre bien la difficulté d'accéder à cette propriété par le procédé d'enduction.

## 2.2. Revêtements élaborés par pulvérisation

L'introduction de silice pyrogénée hydrophobe dans le PUA<sub>10</sub>, associée au procédé d'enduction, a permis d'obtenir la superhydrophobie à partir de 60% en masse (44%<sub>vol.</sub>). Toutefois, les concentrations utilisées peuvent être préjudiciables aux propriétés mécaniques des revêtements. Pour rendre ce matériau pérenne, une solution pour diminuer les concentrations de silice pyrogénée serait souhaitable.

Des exemples issus de la littérature ont montré que l'utilisation du procédé de pulvérisation pourrait permettre de diminuer la quantité de silice nécessaire à l'obtention de la superhydrophobie. En particulier, Sparks *et al.*<sup>111</sup> ont obtenu des revêtements superhydrophobes à partir d'une concentration de 30% en masse de silice pyrogénée hydrophobe introduite dans une matrice thiol-ène, intrinsèquement hydrophile. De plus, ces revêtements présentent une rugosité élevée à l'échelle micrométrique contrairement aux revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction. Le procédé de pulvérisation pourrait donc établir une rugosité supplémentaire à la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> dont l'échelle serait parfaitement adaptée à la génération de surfaces superhydrophobes. Cependant, le système polymère et les paramètres de pulvérisation utilisés semblent fortement impacter la valeur de la concentration de silice pyrogénée hydrophobe nécessaire pour atteindre la superhydrophobie (variant de 10 à 50% en masse)<sup>106-108,110-112</sup>.

L'influence de ce procédé et de la concentration de silice sur les propriétés de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> sera donc étudiée en détail. En premier lieu, une étude de leur composition de surface sera présentée suivie de celle de leur topographie aux échelles micrométrique et submicronique. Enfin, les propriétés de mouillabilité des revêtements seront examinées.

### 2.2.1. Composition de surface

Pour évaluer l'influence de l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe sur la composition de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation, l'imagerie AFM par contraste de phase, la spectroscopie XPS et la spectrométrie TOF-SIMS ont été employées.

#### 2.2.1.1. Évaluée par contraste de phase

Pour les revêtements élaborés par enduction, l'imagerie AFM par contraste de phase a permis d'approcher l'évolution de la composition de surface, grâce à la différence des propriétés mécaniques et/ou d'adhésion entre le PUA<sub>10</sub> et la silice pyrogénée. Cette technique a donc été également employée pour les revêtements élaborés par pulvérisation (Figure IV-36).

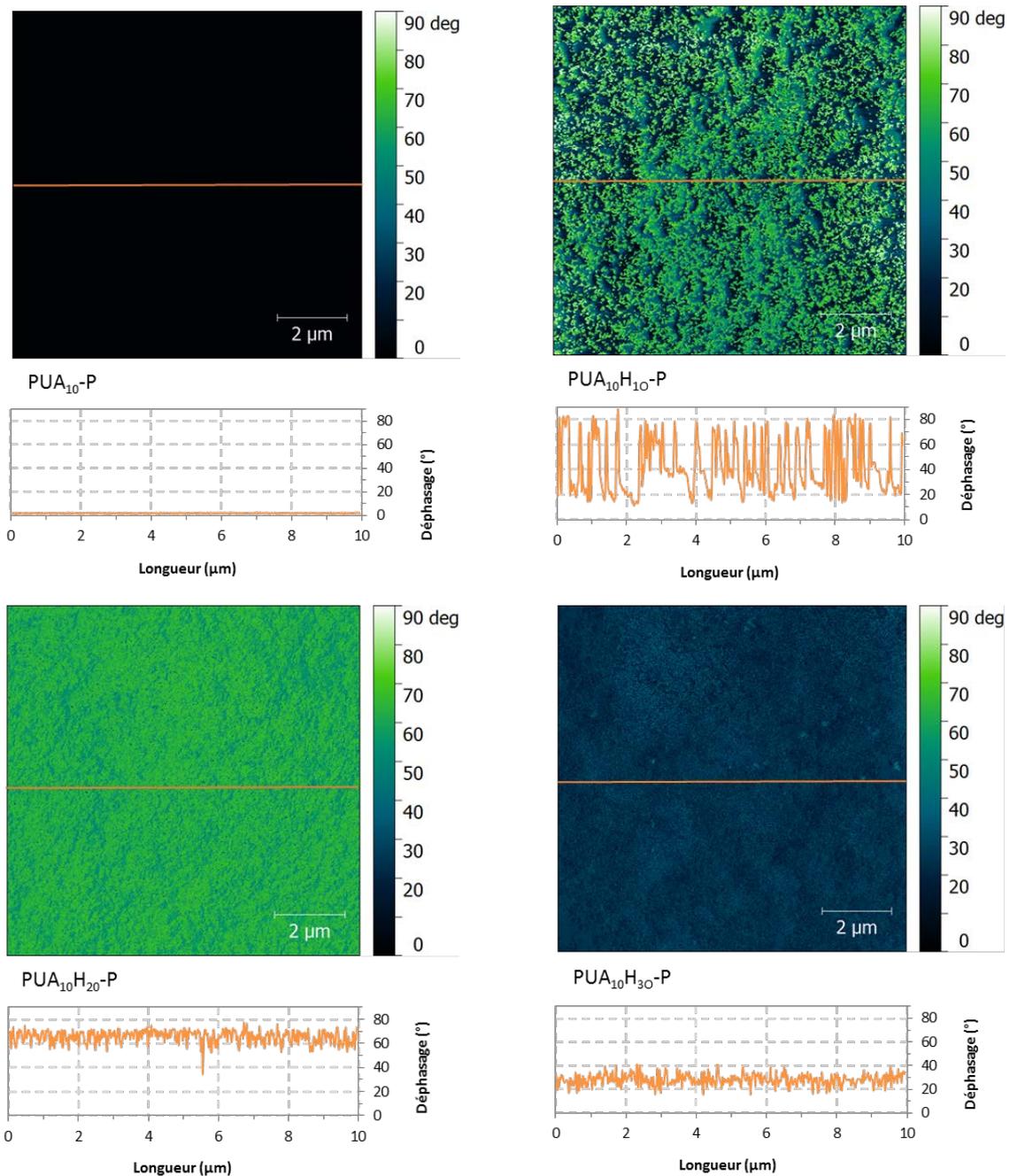


Figure IV-36 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation

La surface du PUA<sub>10</sub>-P est homogène, révélé par un contraste de phase nul. En revanche, la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P présente des hétérogénéités au niveau des propriétés mécaniques et/ou d'adhésion, de couleur claire sur l'image. L'apparition de cette nouvelle phase, au regard de l'étude précédente, correspond à la présence de silice pyrogénée en surface. Au-delà de 10% en masse, un contraste de phase quasi-homogène est observé, indiquant la présence majoritaire de silice pyrogénée en surface à ces concentrations.

Un traitement d'image par seuillage a été utilisé pour obtenir une approximation de la concentration de silice pyrogénée en surface en fonction de la concentration en masse de charge introduite dans le revêtement (Figure IV-37).

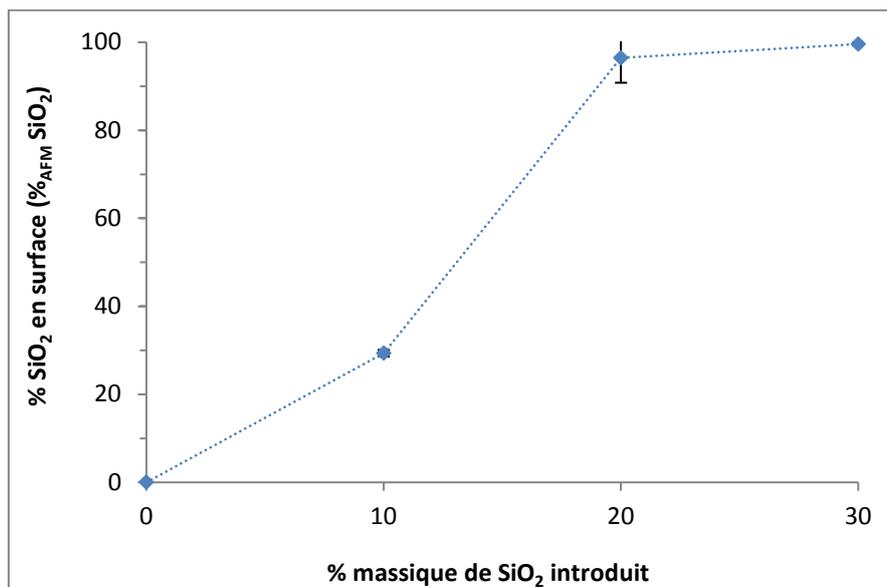


Figure IV-37 : Évolution de la concentration de silice en surface, mesurée par contraste de phase, en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée introduite dans les revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation

Dès 10% en masse, une concentration élevée de silice pyrogénée est mesurée en surface, d'environ 30%. Au-delà de 10% en masse, des concentrations de silice proches de 100% sont constatées en surface, ce qui indiquerait que la surface de ces revêtements est constituée majoritairement de silice.

Pour conclure, ces observations semblent révéler un enrichissement très important de la silice pyrogénée en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation et ce pour des concentrations de silice très faibles introduites en comparaison avec les revêtements élaborés par enduction. En effet, pour ces derniers, à une concentration de 30% en masse introduite, une concentration de silice en surface de 16% avait été mesurée (Figure IV-20).

### 2.2.1.2. Évaluée par XPS

Pour confirmer l'évolution de la composition de surface estimée par l'analyse AFM en contraste de phase, le revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, revêtement pour lequel l'enrichissement de la silice en surface est le plus important, a été caractérisé par spectroscopie XPS. Le spectre de survol de ce revêtement est donné Figure IV-38.

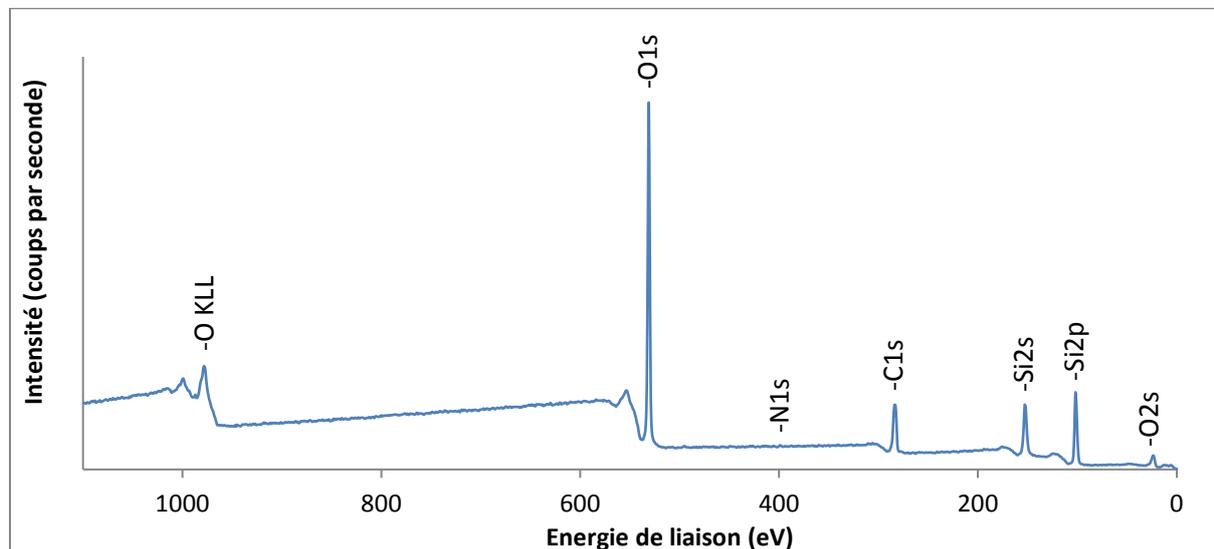


Figure IV-38 : Spectre de survol XPS de la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P

Le spectre du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P révèle la présence de 4 éléments : le carbone (C1s à 285 eV), l'oxygène (O1s à 533 eV), l'azote (N1s à 400 eV) et le silicium (Si2p à 102 eV et Si2s à 155 eV). La présence de silicium et d'azote confirme la présence respective de la silice pyrogénée hydrophobe et de la matrice PUA (le carbone et l'oxygène étant des éléments communs). Des spectres haute-résolution ont permis d'obtenir une composition atomique de chacun de ces éléments (Tableau IV-13).

	% <sub>at</sub> C	% <sub>at</sub> O	% <sub>at</sub> N	% <sub>at</sub> Si	% <sub>at</sub> Na	Si/C	Si/N	Si/O
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P</b>	28,9	52,1	0,2	18,8	0,0	0,65	94	0,36

Tableau IV-13 : Pourcentages atomiques mesurés par XPS des éléments présents à la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, accompagnés de différents rapports atomiques

Le pourcentage atomique de silicium mesuré à la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P est élevé (18,8%<sub>at.</sub>), largement supérieur à celui observé sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E (4,9%<sub>at.</sub>). Cependant, ce pourcentage reste inférieur à celui du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E (22,0%<sub>at.</sub>). Les pourcentages atomiques des autres éléments du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P présentent également des valeurs intermédiaires entre les deux revêtements élaborés par enduction, ce qui est confirmé par les rapports atomiques calculés.

De plus, la déconvolution du pic Si2p du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P (Figure IV-39) a permis de montrer que le silicium se trouve sous deux formes en surface : une première minoritaire centrée à 101,9 eV (PDMS) et une autre majoritaire centrée à 103,5 eV (silice pyrogénée).

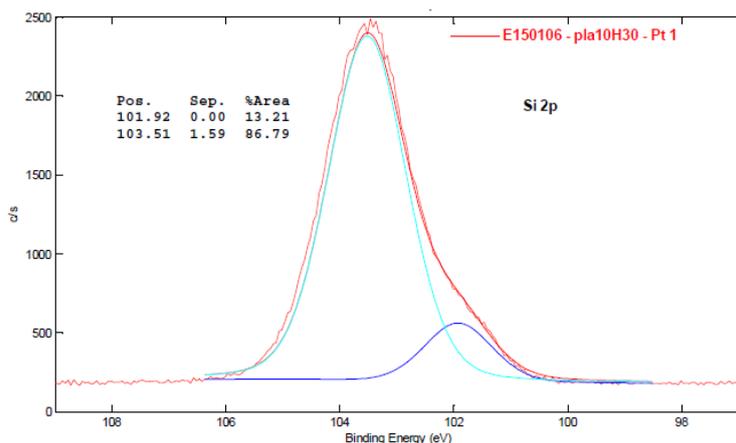


Figure IV-39 : Déconvolution du pic Si2p du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P

Par ailleurs, la concentration en masse et en volume de la silice en surface a pu être calculée à partir des pourcentages atomiques obtenus par XPS (Annexe IV.2). Une concentration de 50%<sub>vol.</sub> est obtenue en surface pour une concentration de 18,3%<sub>vol.</sub> introduite dans le revêtement. Ce résultat confirme l'enrichissement très important de la silice pyrogénée en surface observé précédemment par contraste de phase. Toutefois, la concentration de silice en surface mesurée par contraste de phase est largement surestimée (99,6%). De plus, pour des formulations identiques, les concentrations de silice pyrogénée mesurées en surface sont très différentes selon le procédé employé : 12%<sub>vol.</sub> pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E contre 50%<sub>vol.</sub> pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. Ainsi, le procédé d'élaboration a une influence significative sur la composition de surface des matériaux. Cependant, la concentration de silice en surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P est inférieure à celle du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E (60%<sub>vol.</sub>).

### 2.2.1.3. Évaluée par spectroscopie TOF-SIMS

Généralement, la spectrométrie XPS permet d'analyser la composition de la surface d'un matériau sur une profondeur de 10 nm, pouvant être réduite dans certaines conditions. En revanche, les propriétés de mouillabilité des matériaux sont apportées, quant à elles, par l'extrême surface (les premières couches atomiques). Par exemple, les fonctionnalisations silane sont connues pour modifier la mouillabilité des matériaux (en les rendant hydrophobes par exemple) pour des épaisseurs greffées très faibles, pouvant être inférieures au nanomètre<sup>154</sup>. L'épaisseur sondée par spectroscopie XPS est donc très élevée devant celle gouvernant les propriétés de mouillabilité (extrême surface).

Une technique, plus adaptée pour évaluer la composition de l'extrême surface, a donc été utilisée : la spectroscopie TOF-SIMS. En effet, elle permet d'analyser les premières couches atomiques, sur une profondeur d'environ 1 nm. Par contre, cette technique n'est pas quantitative contrairement au XPS. Des mesures de la composition de l'extrême surface par TOF-SIMS en mode statique ont été réalisées sur le revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, matériau pour lequel l'analyse XPS montre un enrichissement très important de la surface en silice pyrogénée hydrophobe (50%<sub>vol.</sub>).

Cette étude révèle que des fragments, sous formes d'ions, d'espèces organiques et inorganiques sont retrouvés :

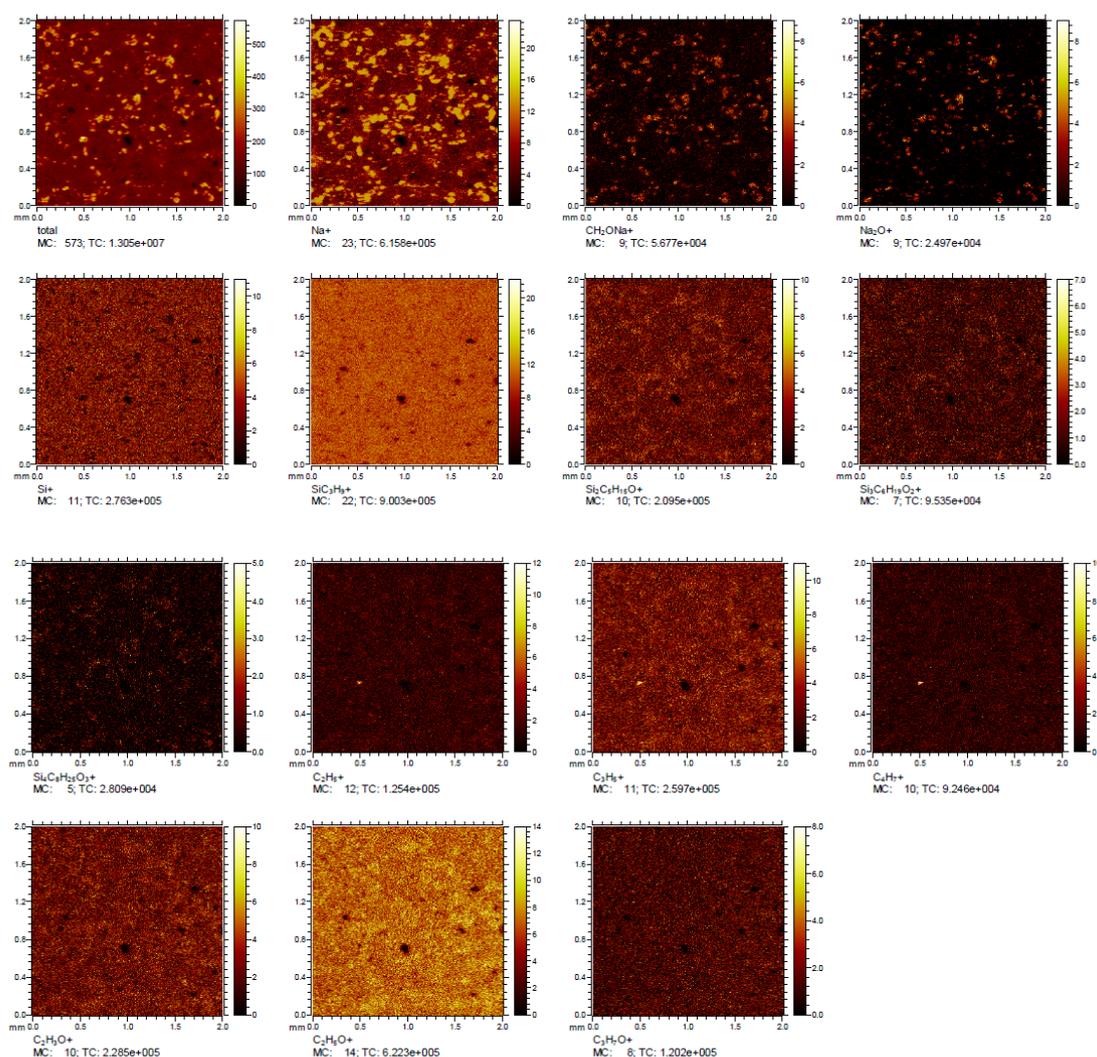
Au niveau des espèces inorganiques analysées :

- **Na** et **Si** (signaux intenses) et des traces de K pour les éléments minéraux
- des espèces **Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>** et **Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H** (signaux intenses), caractéristiques de la silice pyrogénée
- des traces de Cl pour les halogènes
- des traces d'espèces soufrées S et SO<sub>x</sub>
- des espèces azotées CN et CNO (signaux peu intenses)

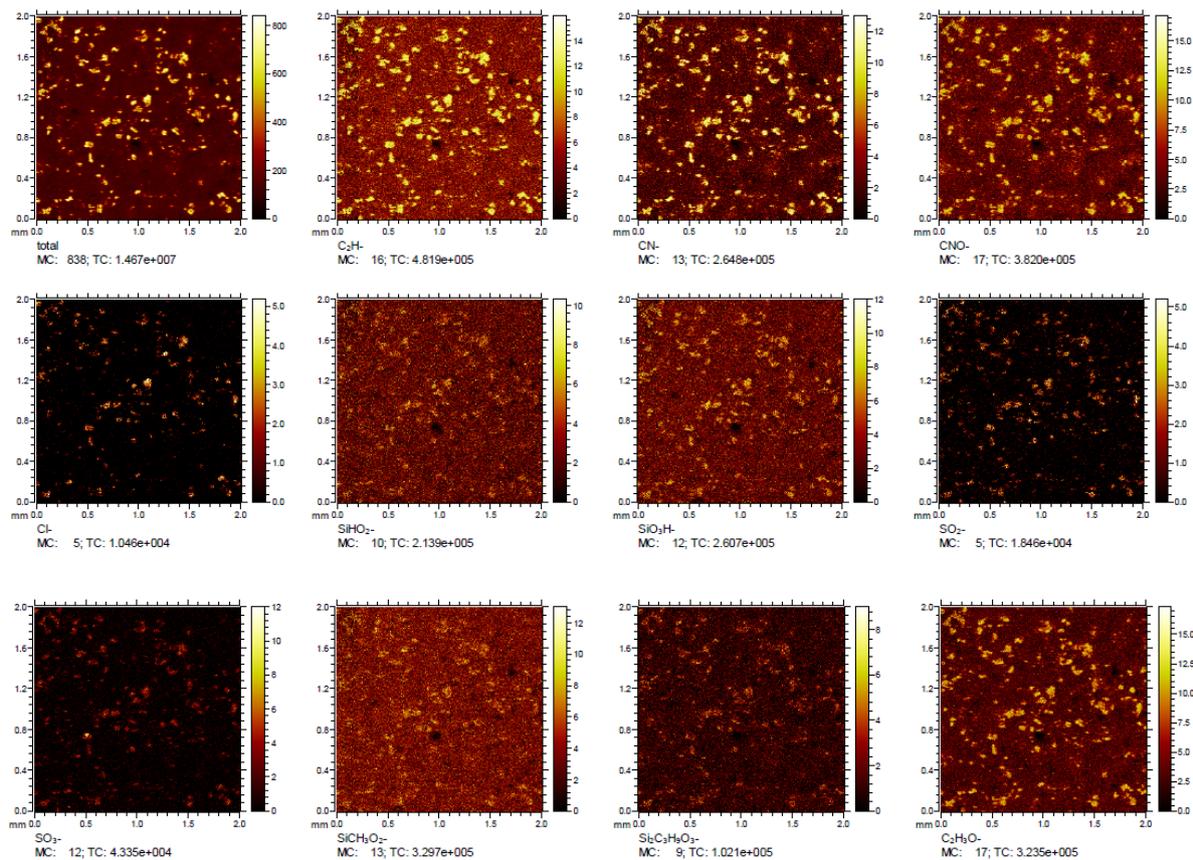
Au niveau des espèces organiques analysées:

- des espèces hydrocarbonées C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> aliphatiques et aromatiques (signaux assez intenses), caractéristique du PUA
- des espèces **C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>** (signaux intenses), caractéristique du PUA
- des espèces **Si<sub>w</sub>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>** (signaux très intenses), caractéristiques d'un composé type **PDMS**

Des imageries ioniques TOF-SIMS, en ions positifs et négatifs, des différentes espèces retrouvées en surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P sont données Figure IV-40.



*Imagerie ionique en ions positifs*



### Imagerie ionique en ions négatifs

Figure IV-40 : Images TOF-SIMS en ions positifs et négatifs de la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P

Le résultat majeur de cette étude est la présence de PDMS sur la totalité de l'extrême surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. De plus, le signal provenant du PDMS est le signal le plus intense détecté à la surface du matériau, largement supérieur à celui du PUA<sub>10</sub> et de la silice. Par ailleurs, des impuretés sont détectées sur le matériau (Na, K, Cl, S, SO<sub>x</sub>, CN, CNO), provenant probablement de la silice pyrogénée hydrophobe. En effet, la taille des structures présentant ces impuretés, de 50 à 100 μm, correspond à celle des agglomérats de silice observés en surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, morphologie de surface détaillée dans la suite ce manuscrit.

Ces résultats sont totalement différents de ceux obtenus par spectroscopie XPS. En particulier, le TOF-SIMS indique que l'espèce majoritaire en surface est le PDMS, ce qui n'est pas le cas par XPS. En effet, la déconvolution du pic Si2p de la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P montre que le signal du silicium provenant de la forme PDMS est très faible devant le signal du silicium provenant de la forme silice (Figure IV-39) : il ne représente que 14% du signal total du pic Si2p. Cette comparaison met en évidence la différence de composition de surface mesurée sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P en fonction de l'épaisseur sondée.

Toutefois, même si la composition de surface obtenue par spectroscopie XPS ne correspond pas parfaitement à celle qui apporte les propriétés de mouillabilité, seule cette technique est quantitative. De plus, la spectroscopie XPS permet de calculer une concentration de silice pyrogénée hydrophobe en surface. La silice étant modifiée par des groupements PDMS, la présence de silice en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> implique la présence des groupements PDMS en cette même surface.

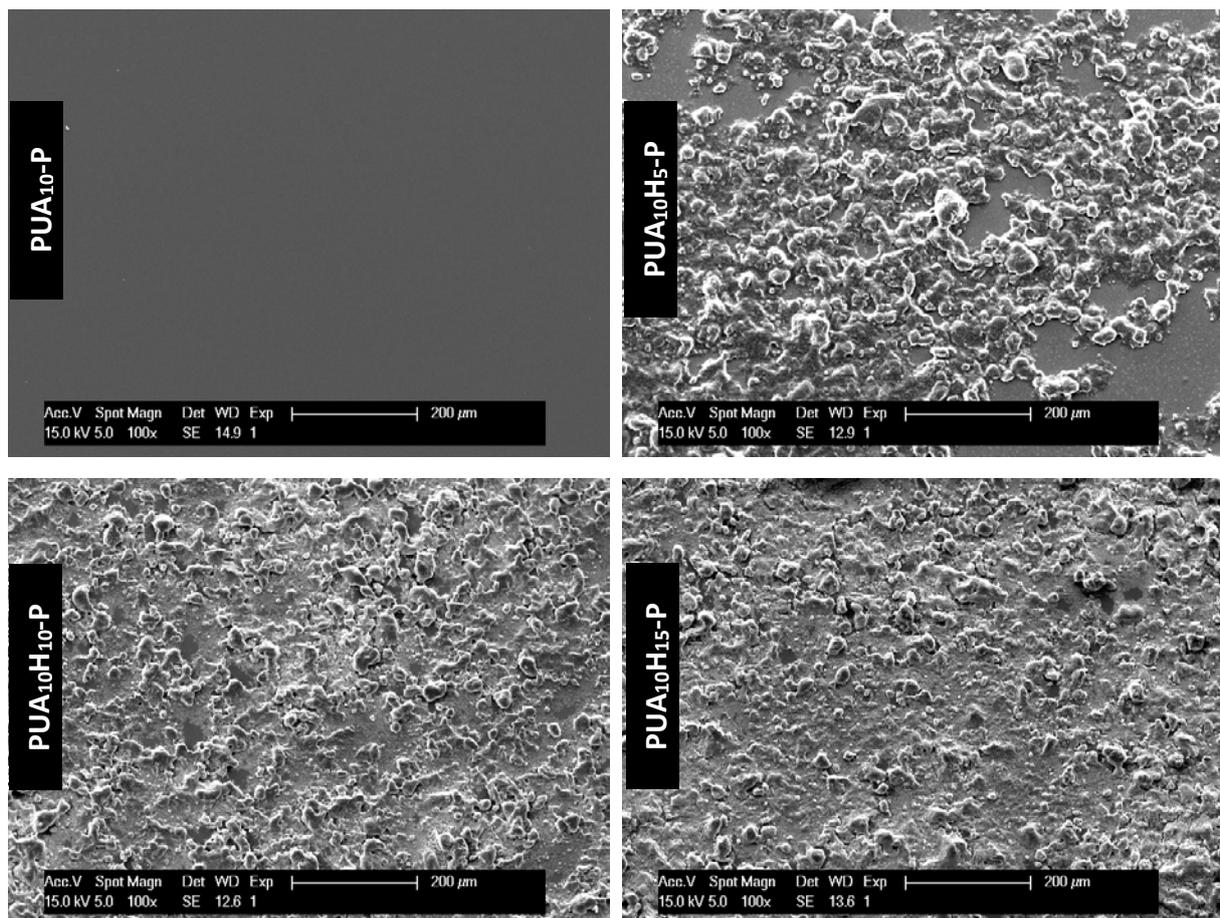
Pour conclure, l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe modifie la composition de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation. Un enrichissement très important de la surface en silice est observé dès l'addition de silice pyrogénée. En particulier, le revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P présente une concentration de 50%<sub>vol.</sub> en surface pour une concentration de 18,3%<sub>vol.</sub> introduite en volume. De plus, l'extrême surface de ce revêtement est composée majoritairement de PDMS, ce qui devrait permettre de diminuer fortement son énergie de surface. Toutefois, la concentration de silice en surface de ce revêtement reste inférieure à celle mesurée sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, seul revêtement superhydrophobe élaboré par enduction. Par conséquent, l'énergie de surface développée par le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P est-elle suffisante pour stabiliser le régime de Cassie-Baxter?

### 2.2.2. Morphologie de surface

Comme pour les revêtements élaborés par enduction, une approche multi-échelle a été adoptée pour étudier la topographie des revêtements élaborés par pulvérisation. À l'échelle micrométrique, des observations par MEB à faible grossissement et une analyse par profilométrie mécanique seront tout d'abord présentées et seront suivies, à l'échelle submicronique, par des observations MEB à fort grossissement et AFM.

#### 2.2.2.1. À l'échelle micrométrique

L'influence de l'introduction de la silice pyrogénée sur la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation a été examinée par microscopie électronique à faible grossissement (Figure IV-42).



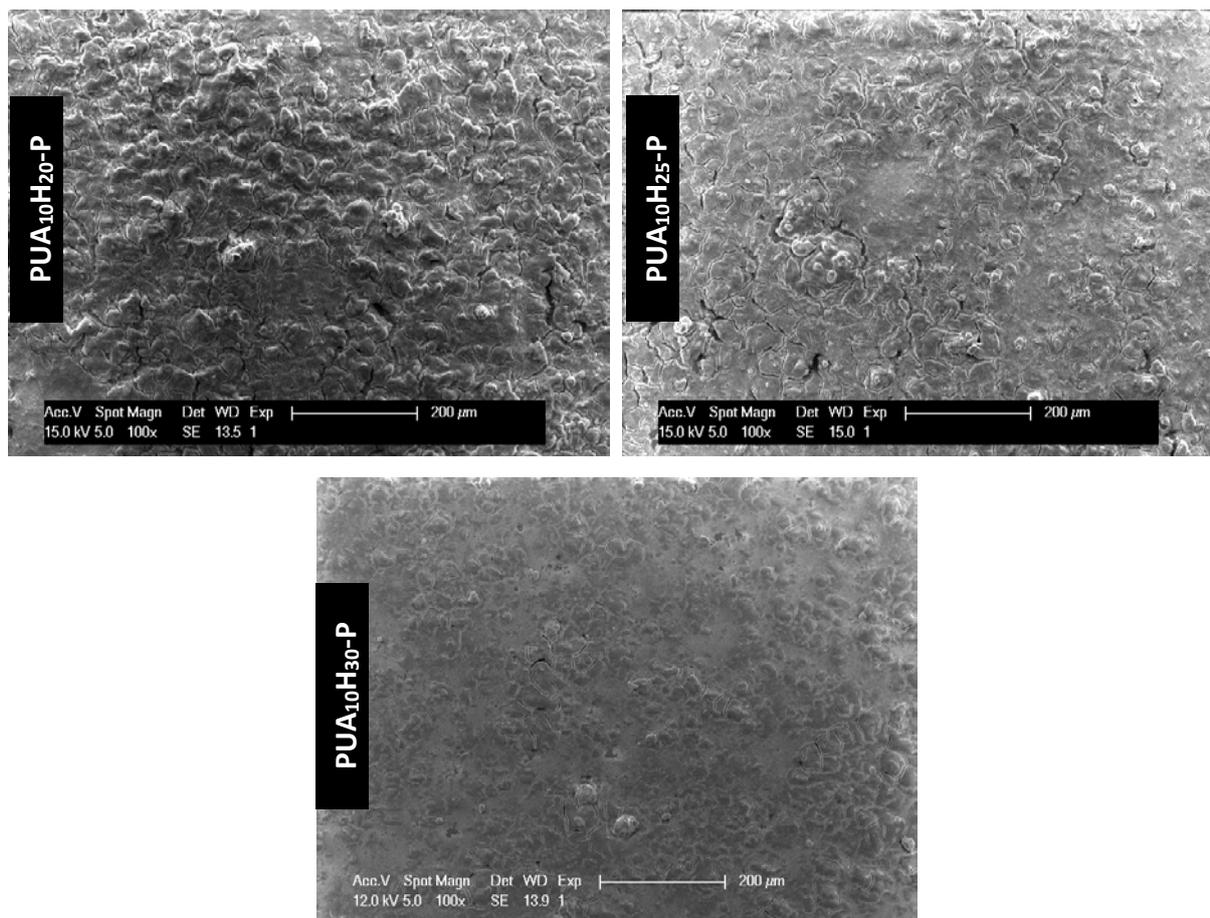
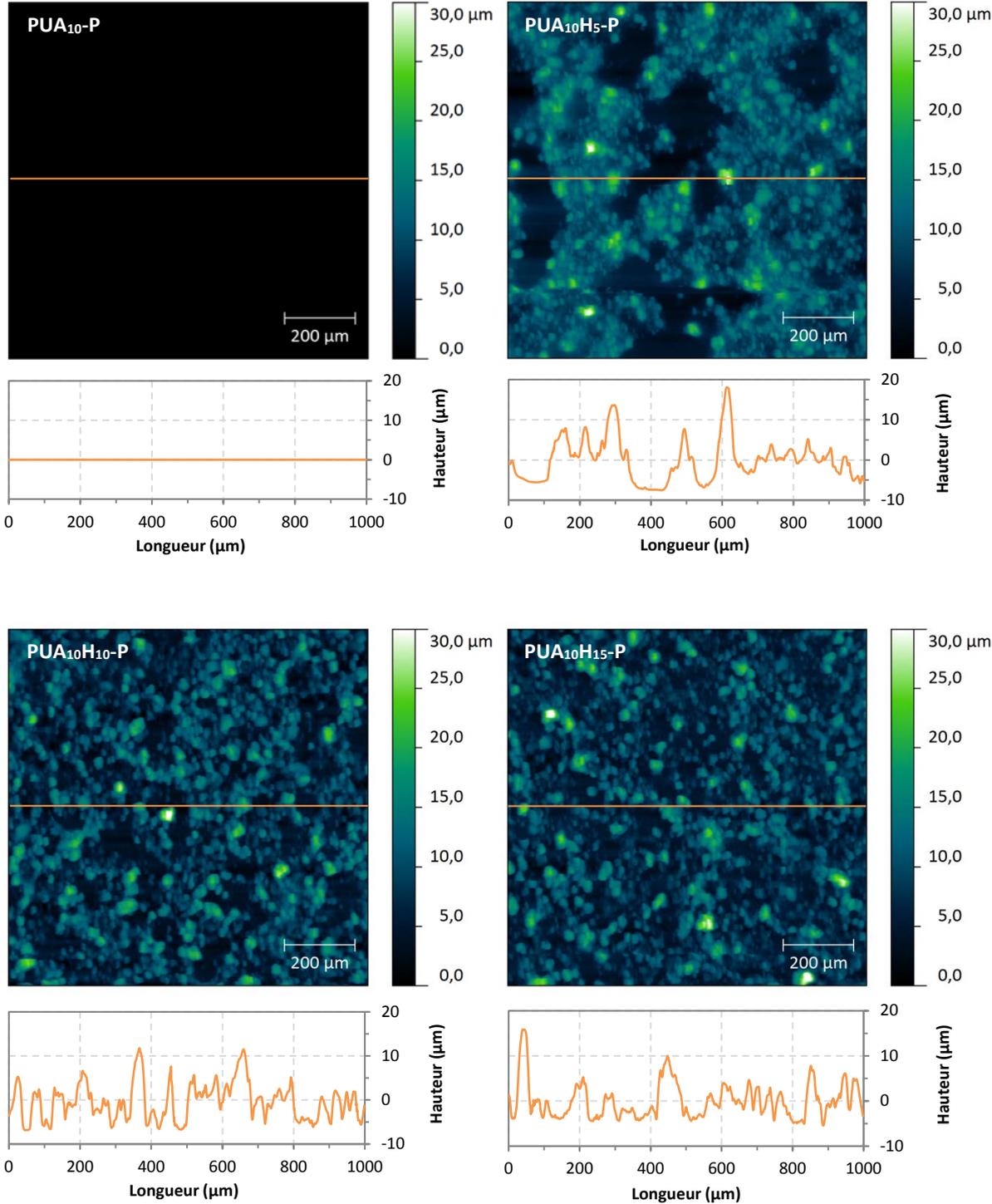


Figure IV-41 : Observations par microscopie à faibles grossissements (X 100) de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation

Les revêtements élaborés par pulvérisation, incluant jusqu'à 30% en masse de silice pyrogénée, sont couvrants. Le revêtement PUA<sub>10</sub>-P ne présente aucune morphologie particulière en surface. Dès l'introduction de silice pyrogénée dans la matrice PUA<sub>10</sub>, le relief est fortement modifié par l'apparition d'objets, de dimension latérale variant de 50 à 100 µm. À 5% en masse, ces objets ne recouvrent que partiellement la surface, laissant des zones sans relief. Au-delà de cette concentration, les objets se répartissent sur l'ensemble de la surface. Par la suite, les reliefs semblent diminuer avec la concentration de silice pyrogénée jusqu'à former une surface quasi-uniforme à 30%<sub>mass</sub>. Des morphologies similaires sont reportées dans la littérature<sup>106-108,111,112</sup> et sont attribuées à un effet combiné du procédé de pulvérisation et de l'agglomération de la silice. Lors de la pulvérisation, les formulations sont atomisées en fines gouttelettes, de diamètre variable. Lors de l'impact, ces gouttelettes sont déposées aléatoirement sur le substrat en verre, pouvant même se chevaucher, et s'accompagnent d'une agglomération des agrégats de silice pyrogénée. Cela conduit à la formation de la morphologie particulière observée à la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>. Par ailleurs, quelques fissures apparaissent à la surface des revêtements à partir d'une concentration de 20%<sub>mass</sub>. Les contraintes internes, générées par les différentes étapes d'élaboration (application, évaporation du solvant, réticulation et étuvage) et la présence des agglomérats de silice, sont trop élevées pour être supportées par ces matériaux. Toutefois, les fissures observées ne semblent pas se propager dans le volume.

Par la suite, la rugosité à l'échelle micrométrique des revêtements a été mesurée par profilométrie mécanique (Figure IV-44).



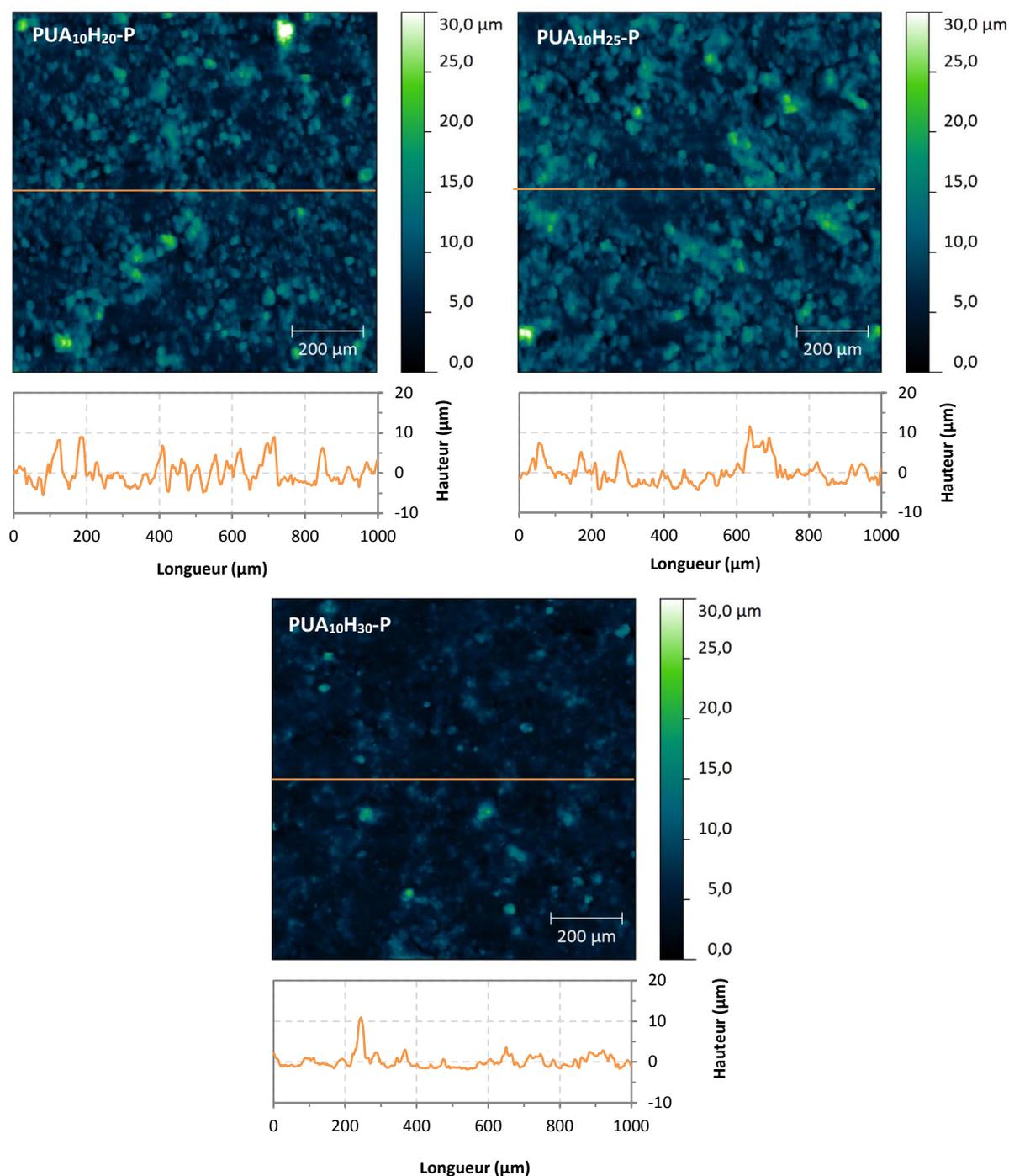


Figure IV-42 : Observations par profilométrie mécanique de la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation

À l'échelle micrométrique, la surface du PUA<sub>10</sub>-P ne présente pas de rugosité. En revanche, des reliefs importants apparaissent dès l'introduction de silice pyrogénée, révélés par les tâches de couleurs claires sur les images. Celles-ci correspondent aux agglomérats de silice, précédemment observés par MEB. De plus, avec l'augmentation de la concentration de silice, les revêtements présentent de plus en plus d'agglomérats à leur surface, comblant ainsi les zones sans relief. Finalement, à 30%<sub>mass.</sub>, une surface quasi-uniforme est observée, entraînant une diminution de la rugosité. De manière générale, ces agglomérats présentent une dimension latérale de 20 à 100 μm, une hauteur de 5 à 30 μm et sont espacés d'environ 50 μm.

Les caractéristiques des rugosités à l'échelle micrométrique,  $R_a$  et  $r_{w-2D}$ , de ces revêtements sont données dans le Tableau IV-14.

	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{w-2D}$
<b>PUA<sub>10</sub>-P</b>	0,003	1,00
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>5</sub>-P</b>	3,29	1,10
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P</b>	3,25	1,19
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>15</sub>-P</b>	3,01	1,16
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-P</b>	2,52	1,13
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>-P</b>	2,63	1,12
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P</b>	2,12	1,09

Tableau IV-14 : Rugosités, mesurées par profilométrie mécanique, des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation

Une forte augmentation du paramètre d'amplitude de rugosité  $R_a$  est observée avec l'addition de silice pyrogénée dans la matrice PUA : le  $R_a$  est multiplié par 1000 environ en comparaison avec le PUA<sub>10</sub>-P. Cependant, sa valeur n'est pas corrélée à la concentration de silice introduite dans les revêtements. En effet, le paramètre est maximal à 5%<sub>mass.</sub> (3,29  $\mu\text{m}$ ) et diminue progressivement jusqu'à 30%<sub>mass.</sub> (2,12  $\mu\text{m}$ ). Cela s'explique par l'augmentation du nombre d'agglomérats en surface, qui « comblent » les zones sans relief, ce qui tend à diminuer la rugosité. Par ailleurs, une augmentation du paramètre  $r_{w-2D}$  est également observée, avec des valeurs comprises entre 1,1 à 1,2 selon la concentration employée. Ces valeurs élevées indiquent que les surfaces développées sont supérieures à des surfaces planes, synonyme d'une structuration à l'échelle micrométrique importante.

Ainsi, l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe augmente la rugosité à l'échelle micrométrique des revêtements PUA<sub>10</sub>, grâce à un effet combiné du procédé de pulvérisation et de l'agglomération des charges. De plus, la rugosité développée est plus élevée ici que pour les revêtements élaborés par enduction (Tableau IV-10). Une représentation simplifiée de la structuration développée en surface à l'échelle micrométrique des revêtements élaborés par pulvérisation est donnée Figure IV-43.

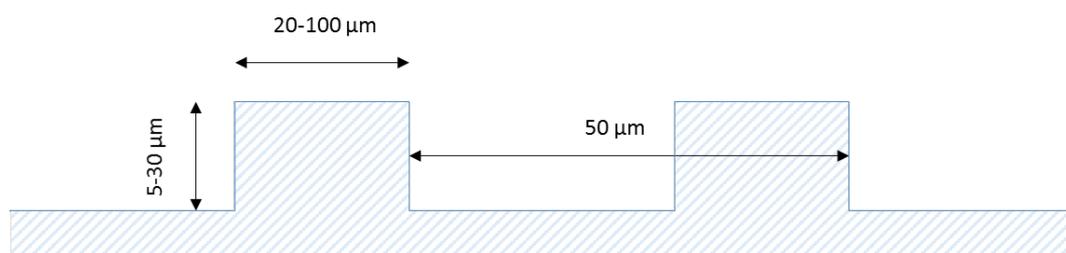


Figure IV-43 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle micrométrique en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation

D'après les travaux de Bhushan *et al.*<sup>1</sup>, les paramètres géométriques de cette seule rugosité seraient favorables à l'établissement de la superhydrophobie.

Par ailleurs, la rugosité obtenue s'apparente à celle observée sur la feuille de lotus, ce qui est visible même à des échelles très différentes (Figure IV-44).

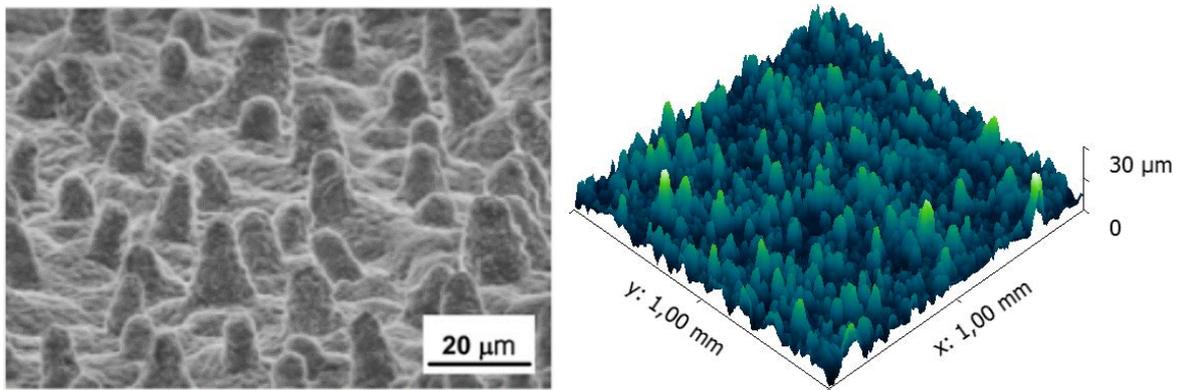
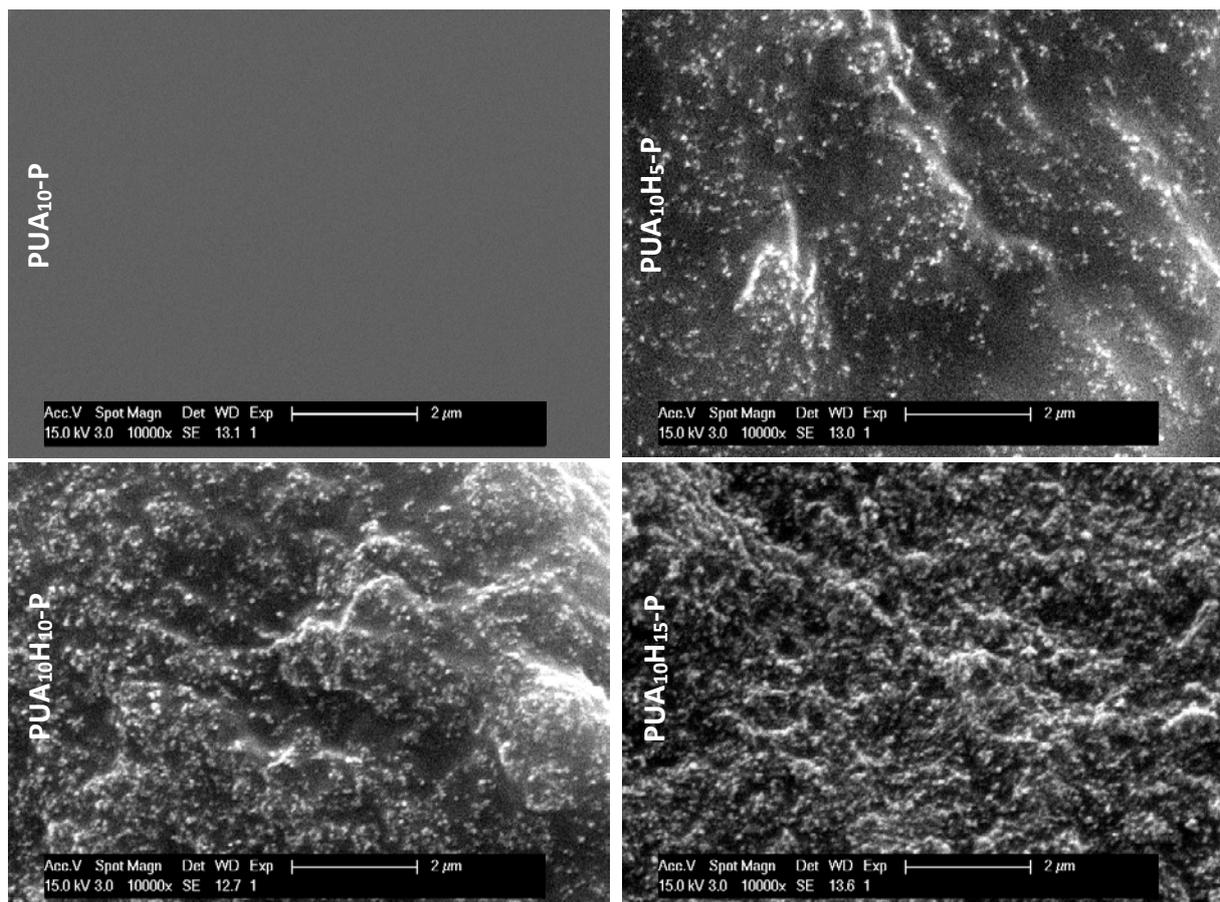


Figure IV-44 : Observations par MEB de la surface d'une feuille de lotus<sup>48</sup> à gauche et représentation 3D de la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-P à droite

### 2.2.2.2. À l'échelle submicronique

La topographie des revêtements à l'échelle submicronique a été en premier lieu examinée par microscopie électronique à fort grossissement (Figure IV-45).



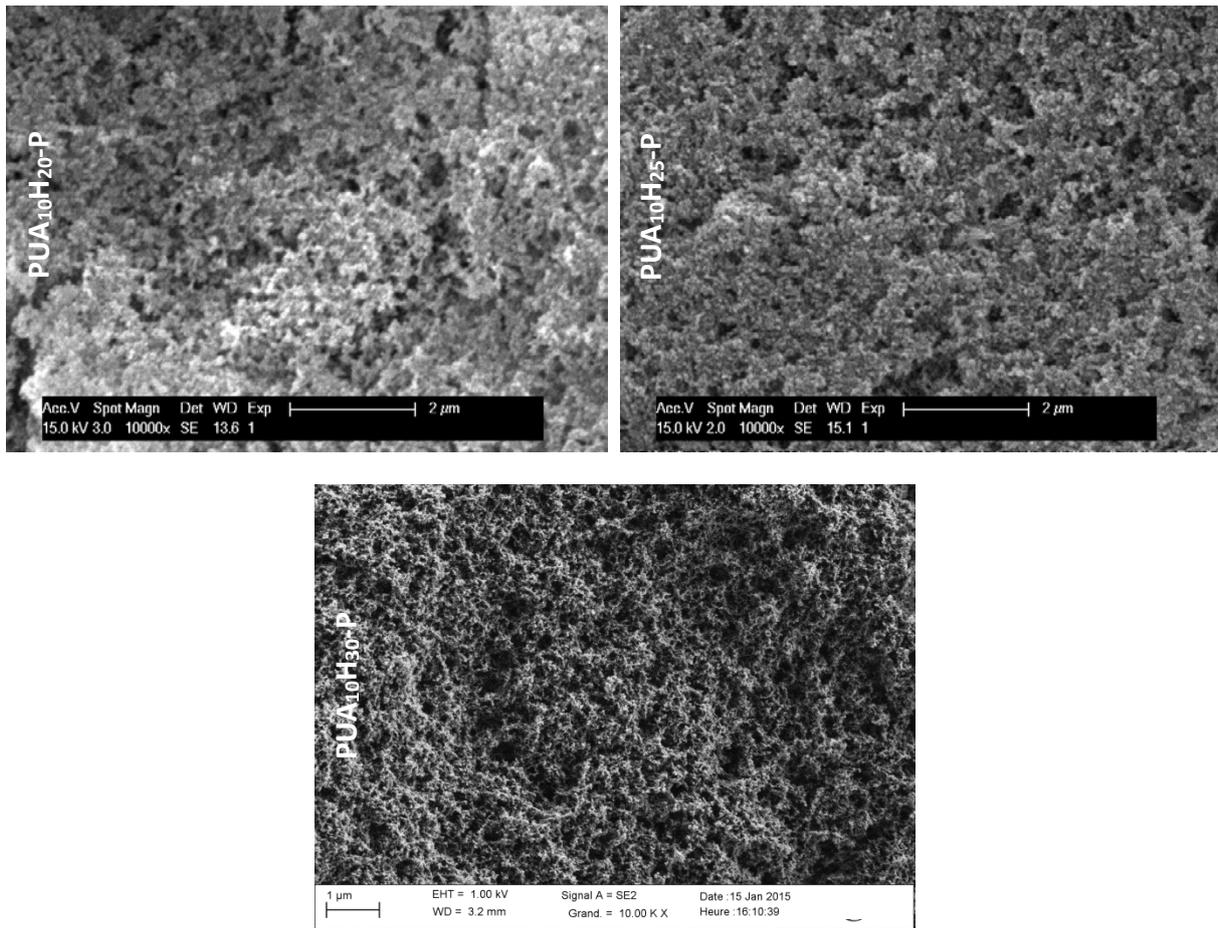


Figure IV-45 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement ( $\times 10\,000$ ) de la surface des revêtements  $PUA_{10}$  incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation

L'observation par microscopie électronique révèle un enrichissement progressif de la surface en silice pyrogénée avec l'augmentation de sa concentration en volume. En effet, à partir de 20% en masse, la surface des revêtements élaborés par pulvérisation est constituée majoritairement de silice. De plus, les structures formées à ces concentrations révèlent de la porosité. Par ailleurs, la répartition de la silice en surface est homogène sur l'ensemble des revêtements élaborés par pulvérisation, contrairement aux revêtements élaborés par enduction, où de larges zones sans silice ont été observées jusqu'à 30% en masse de silice pyrogénée (Figure IV-26).

Ensuite, la rugosité à l'échelle nanométrique des revêtements a été évaluée par microscopie à force atomique (Figure IV-46). Cependant, seules les topographies des revêtements PUA<sub>10</sub>-P, PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P, PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-P et PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P ont pu être examinées, les rugosités très élevées de ces revêtements rendant difficile leur caractérisation.

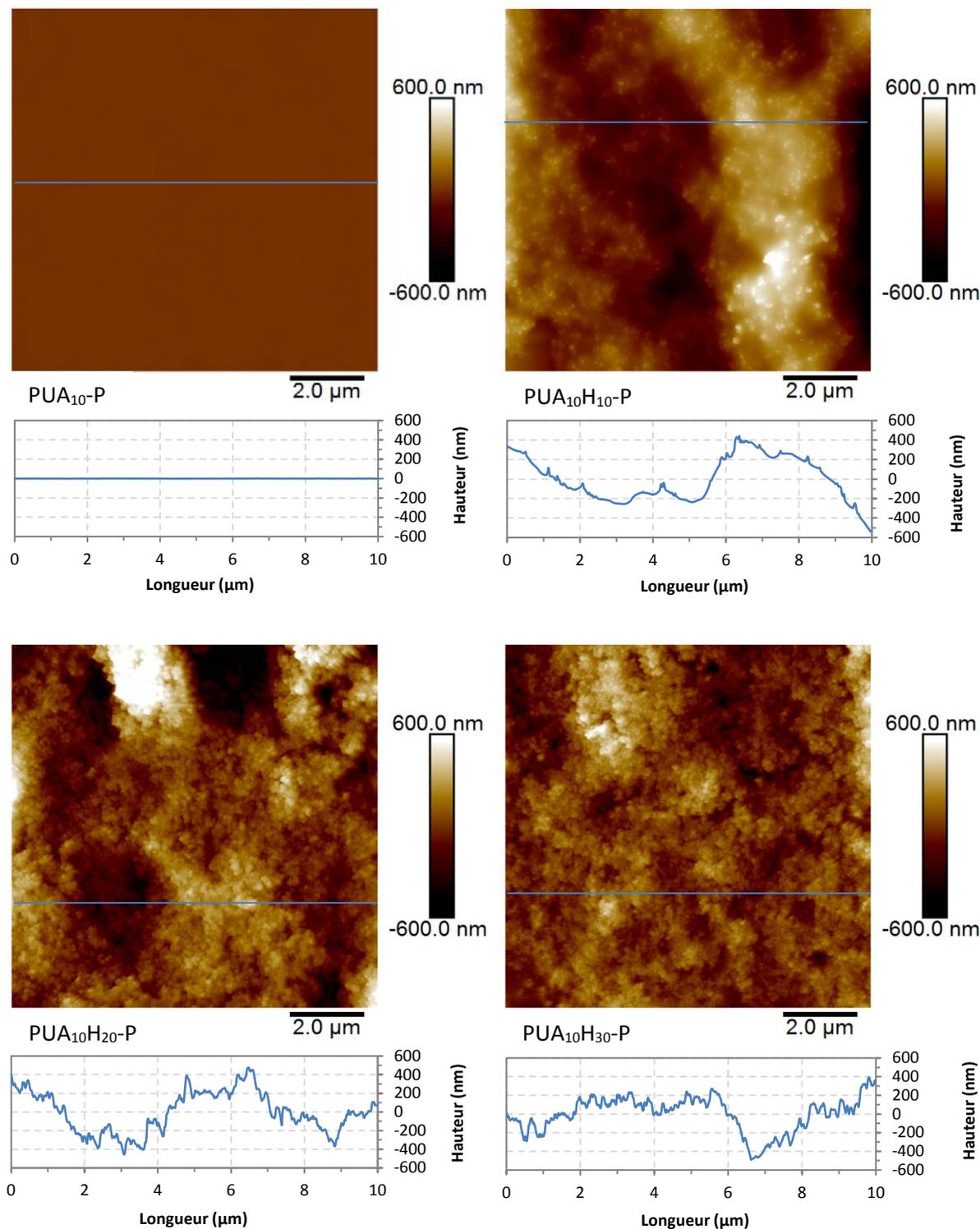


Figure IV-46 : Images AFM en hauteur des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation

À l'échelle nanométrique, le PUA<sub>10</sub>-P ne montre aucune rugosité significative (difficilement observable ici en raison de l'échelle utilisée sur l'image). En revanche, la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P présente des reliefs très élevés, pouvant atteindre une dimension latérale de plusieurs microns et une hauteur de l'ordre du micromètre. À partir de 20% en masse de silice pyrogénée, ces reliefs de taille importante semblent diminuer : l'enrichissement de la surface en silice aurait un effet de « nivellement ». De plus, une rugosité régulière et plus fine apparaît à ces concentrations, apportée par la structure des agrégats de silice. La structuration établie est mise en évidence Figure IV-47.

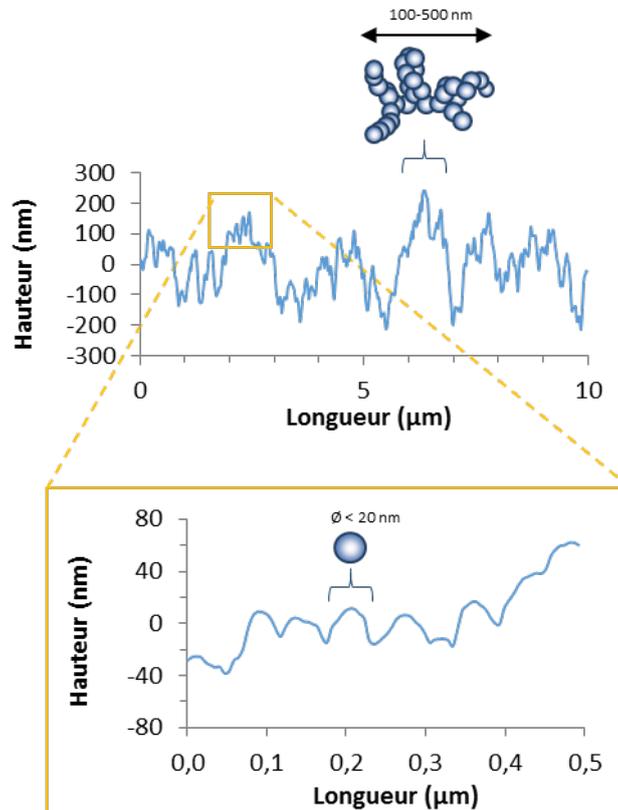


Figure IV-47 : Mise en évidence de la structuration multi-échelle submicronique observée à la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-P

Une double périodicité de la rugosité est observée sur la totalité de la surface: i) de la taille de l'agrégat de silice pyrogénée (0,5-1µm) et ii) de la taille de la particule primaire (20-50 nm). Ainsi, une double-échelle de rugosité est établie à partir de 20% en masse de silice pyrogénée pour les revêtements élaborés par pulvérisation, contre 40% par enduction (Figure IV-27).

Les caractéristiques de rugosité,  $R_a$  et  $r_{w-2D}$ , ont été également mesurées à l'échelle nanométrique et sont reportées dans le Tableau IV-15.

	$R_a$ (nm)	$R_{w-2D}$
PUA <sub>10</sub> -P	< 0,5	1,00
PUA <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -P	142	1,26
PUA <sub>10</sub> H <sub>20</sub> -P	152	1,97
PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -P	132	2,00

Tableau IV-15 : Rugosités, mesurées par AFM, des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation

Une augmentation très importante du paramètre  $R_a$  est observée avec l'introduction de 10%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, passant d'une valeur inférieure à 0,5 nm à 142 nm. De 10 à 20% en masse, le  $R_a$  est légèrement augmenté (152 nm), expliqué par la présence régulière de la double-rugosité. Enfin, de 20 à 30% en masse, le  $R_a$  diminue (132 nm), dû probablement au nivellement de la surface observé précédemment sur les images AFM. À l'instar des revêtements élaborés par enduction, le paramètre  $R_a$  ne parvient pas à distinguer les différentes morphologies de surface. En effet, le PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P présente un  $R_a$  plus élevé que le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, alors que ce dernier présente une double échelle de rugosité.

L'évolution du paramètre  $r_{w-2D}$  est, quant à elle, différente : une augmentation est observée de 0 à 10%<sub>mass.</sub> (de 1,00 à 1,26), suivie d'une augmentation brutale de 10 à 20%<sub>mass.</sub> (de 1,26 à 1,97) pour atteindre une valeur maximale, conservée à 30%<sub>mass.</sub>. Cette hausse brutale coïncide avec l'établissement de la structuration multi-échelle. Ces résultats suggèrent que les surfaces développées à partir de 20% massique sont très élevées et semblent même avoir atteint une limite, indiquant que la texturation maximale, possible par le procédé employé, serait obtenue. En comparaison, les valeurs maximales du paramètre  $r_{w-2D}$  n'étaient obtenues qu'à partir d'une concentration de 50%<sub>mass.</sub> par enduction (Tableau IV-11). Ici encore, le paramètre  $r_{w-2D}$  permet de décrire plus précisément la rugosité à l'échelle nanométrique, notamment en mettant en évidence l'établissement de la double rugosité.

Ainsi, l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe a permis de modifier la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> à l'échelle nanométrique. En particulier, une double échelle de rugosité est établie à partir de 20% en masse de silice pyrogénée, dont les caractéristiques sont données Figure IV-48.

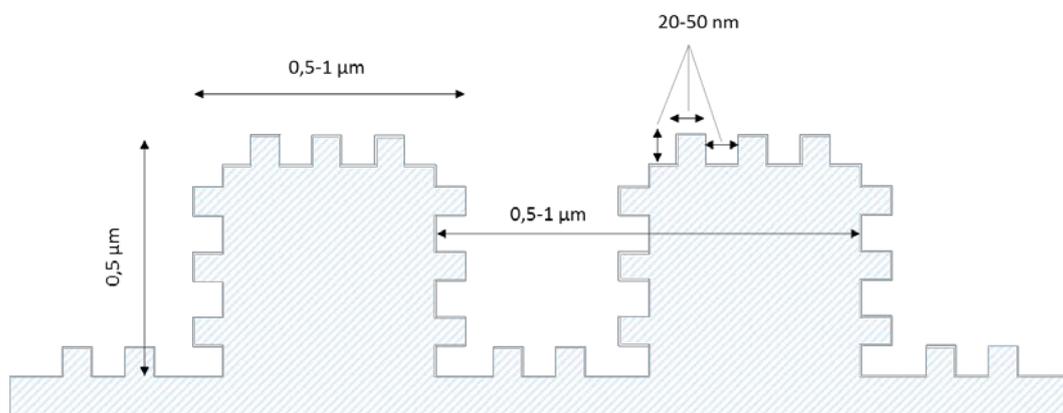


Figure IV-48 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle nanométrique en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation

Cette rugosité est similaire à celle observée sur les revêtements élaborés par enduction à partir de 40% en masse.

Pour conclure, les revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation présentent :

- i) Une rugosité à l'échelle micrométrique à partir de 5% massique (Figure IV-43), dont les caractéristiques permettraient de favoriser l'établissement de la superhydrophobie<sup>1</sup>
- ii) Une double-rugosité à l'échelle nanométrique (Figure IV-48) à partir de 20% massique, dont les caractéristiques permettent d'apporter la superhydrophobie (cf. revêtements élaborés par enduction)

Une rugosité à trois échelles est donc établie à la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation à partir d'une concentration de 20% en masse de silice pyrogénée.

Par ailleurs, le phénomène d'enrichissement brutal de la silice en surface accompagné d'une brusque augmentation du paramètre  $r_{w-2D}$  à l'échelle nanométrique est également observé pour les revêtements élaborés par pulvérisation à 20% en masse de silice par pulvérisation, contre 40% en masse par enduction. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre (section 2.3).

### 2.2.3. Physico-chimie de surface

L'introduction de silice pyrogénée dans les revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation modifie *i)* la composition de surface des revêtements (présence de PDMS) et *ii)* la topographie avec l'établissement de trois niveaux de rugosité : une simple à l'échelle micrométrique et une double à l'échelle nanométrique. Afin de connaître l'influence de ces modifications sur les propriétés de mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub>, des mesures d'angles de contact, d'hystérésis et d'angles de glissement ont été réalisées.

#### 2.2.3.1. Angles de contact

L'évolution de l'angle de contact avec l'eau des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation est donnée Figure IV-49.

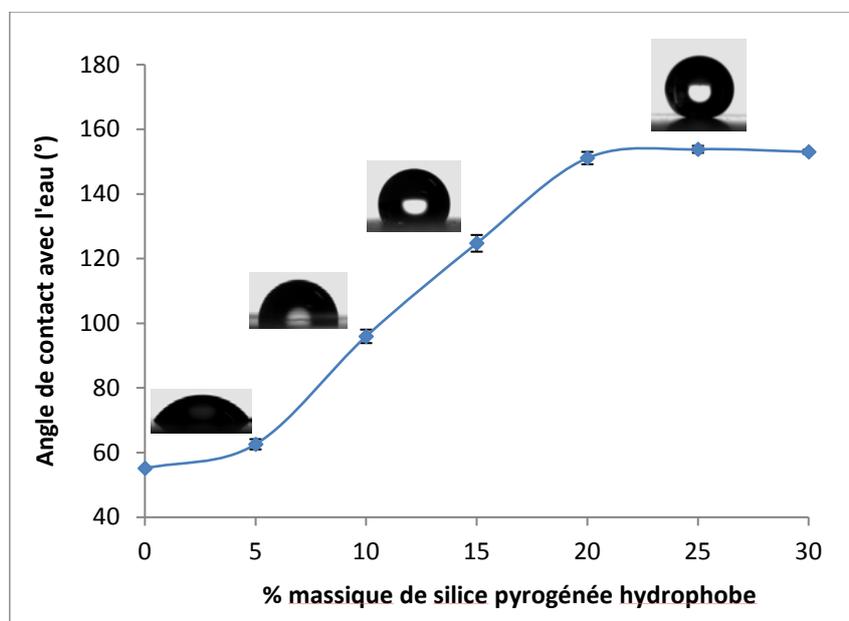


Figure IV-49 : Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation

De manière générale, les angles de contact augmentent avec la concentration de silice introduite dans les revêtements. Cette évolution peut se décomposer en trois parties :

- i)* De 0 à 5% en masse, une légère augmentation de l'angle de contact avec l'eau est observée, sa valeur passant de 55° à 63°. Les faibles concentrations de silice en surface (*i.e.* de PDMS) observées par MEB à 5%<sub>mass.</sub> expliqueraient ce résultat. De plus, la rugosité à l'échelle micrométrique, très élevée à cette concentration, n'a pas d'influence sur l'angle de contact avec l'eau.
- ii)* De 5 à 20% en masse, une forte augmentation, quasi-linéaire, de l'angle de contact avec l'eau est observée, sa valeur variant de 63° à 151°. Cette augmentation reflète parfaitement les modifications de surface observées précédemment : un enrichissement progressif de la

surface en silice (*i.e.* de PDMS) accompagné d'une augmentation de la rugosité à l'échelle nanométrique (la rugosité à l'échelle micrométrique est similaire à ces concentrations).

- iii) À partir de 20% en masse, des angles de contact avec l'eau supérieurs à 150° sont relevés. Ces résultats indiquent des interactions intermoléculaires quasi-nulles entre la surface des revêtements et l'eau. Les concentrations très élevées de la silice en surface à 20%<sub>mass.</sub> accompagnées de l'établissement de la double rugosité à l'échelle nanométrique et la présence de la rugosité micrométrique permettent d'obtenir une des conditions de la superhydrophobie.

En comparant ces résultats à ceux obtenus sur les revêtements élaborés par enduction (Figure IV-32), deux points sont à noter :

- un comportement hydrophobe ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ) est apporté dès l'introduction de 10% en masse de silice pyrogénée par pulvérisation, contre 40% en masse par enduction.
- des angles de contact supérieurs à 150° sont obtenus à partir de 20% en masse de silice par pulvérisation contre 50% en masse par enduction.

Par ailleurs, des angles de contact de 127° et de 0° (mouillage total) ont été obtenus respectivement avec le diiodométhane et l'hexadécane pour le revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. L'énergie de surface de ce revêtement est donc trop élevée pour repousser des liquides présentant une tension superficielle plus faible que celle de l'eau. De plus, les angles de contact diminuent avec la tension superficielle des liquides. Dans le cas de l'hexadécane, le mouillage total est probablement favorisé par les rugosités élevées développées à la surface de ce revêtement (modèle de Wenzel). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E (Figure IV-32). La rugosité à l'échelle micrométrique supplémentaire observée pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P ne semble donc pas jouer de rôle sur les valeurs des angles de contact (le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P et le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E présente une composition de surface et une double-rugosité nanométrique similaires).

### 2.2.3.2. Hystérésis de mouillage

L'influence de l'introduction de silice pyrogénée sur l'hystérésis de mouillage avec l'eau est donnée Figure IV-50.

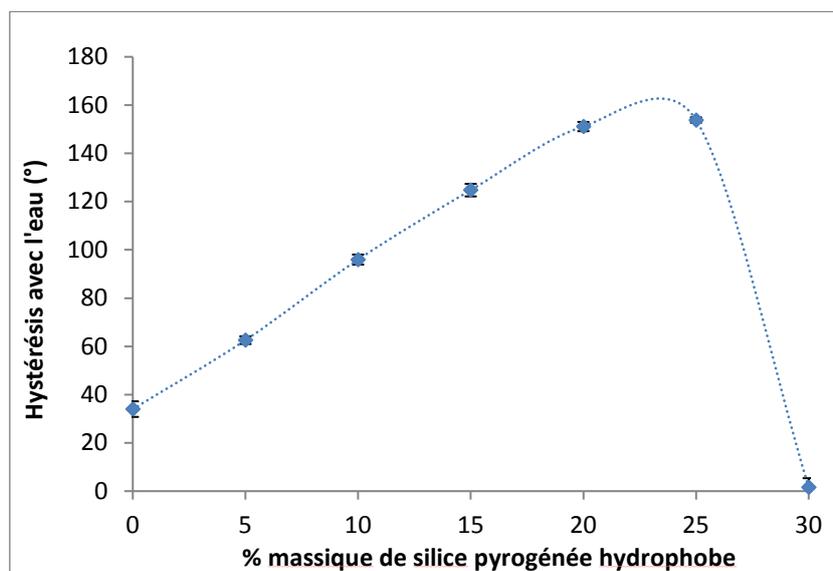


Figure IV-50 : Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation

L'évolution de l'hystérésis peut se décrire en deux parties :

- i)* De 0 à 25% en masse de silice pyrogénée, une augmentation progressive de l'hystérésis de mouillage est observée jusqu'à atteindre des valeurs très élevées, supérieures à  $150^\circ$ . À ces concentrations, un mouillage total au retrait (formation d'un film d'eau avec un angle proche de  $0^\circ$ ) est obtenu, ce qui conduit à des valeurs d'hystérésis proches de celles des angles de contact (hystérésis égales aux angles à l'avancée). Cette forte adhésion liquide/solide, typique du régime de mouillabilité de Wenzel, s'explique par les fortes rugosités développées aux deux échelles d'observation associées à une énergie de surface trop élevée (présence trop faible de PDMS en surface). En effet, dès 5%<sub>mass.</sub>, la rugosité développée à l'échelle micrométrique est adaptée à la superhydrophobie et à partir de 20%<sub>mass.</sub>, la double-rugosité à l'échelle nanométrique l'est également.
- ii)* De 25 à 30% en masse, une diminution brutale de l'hystérésis est observée, sa valeur passant de  $154^\circ$  à  $2^\circ$ . Ce phénomène est associé au passage du régime de Wenzel au régime de Cassie-Baxter (formation de poches d'air sous le liquide). Cela signifie que l'énergie de surface développée par ce revêtement est assez faible, ou en d'autres mots que la concentration de PDMS est assez élevée en surface, pour permettre la formation de poches d'air sous le liquide. De plus, cette faible hystérésis ( $\Delta\theta_{H2O} < 10^\circ$ ) est accompagnée d'un angle de contact supérieur à  $150^\circ$ , indiquant que la superhydrophobie est atteinte à cette concentration.

Trois régimes de mouillabilité différents sont donc retrouvés pour ces matériaux :

- De 0 à 15% en masse, le régime de Wenzel est observé ( $\theta_{H2O} < 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H2O} > 10^\circ$ ) pour lequel l'adhésion liquide/solide est très élevée
- De 20 à 25% massique, un régime de mouillabilité intermédiaire, appelé régime de Cassie-Baxter imprégné, est obtenu ( $\theta_{H2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H2O} \gg 10^\circ$ ), pour lequel l'adhésion liquide/solide est également très élevée
- À 30% en masse, le régime de mouillabilité de Cassie-Baxter est atteint ( $\theta_{H2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H2O} < 10^\circ$ ) pour lequel l'adhésion liquide/solide est négligeable

Ces trois régimes ont été également observés pour les revêtements élaborés par enduction mais à des concentrations de silice pyrogénée supérieures.

Par ailleurs, les résultats obtenus ici ne permettent pas de dire si la rugosité à l'échelle micrométrique a joué un rôle dans l'obtention de la superhydrophobie. En effet, lorsque la superhydrophobie est atteinte, la double-rugosité à l'échelle nanométrique est également établie. Dans le cas des revêtements élaborés par enduction, nous avons montré *i)* que cette double-rugosité était suffisante pour atteindre la superhydrophobie et *ii)* qu'il était difficile d'établir une faible énergie de surface pour former des poches d'air entre les agrégats de silice pyrogénée (distance de 0,5-1  $\mu\text{m}$ ). Ces remarques suggèrent que la rugosité à l'échelle micrométrique ne serait pas indispensable et que l'énergie de surface développée par le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P serait probablement défavorable pour former des poches d'air entre les agglomérats de silice (distance de 50  $\mu\text{m}$ ). Il est donc raisonnable de penser que seule la double-rugosité à l'échelle nanométrique permet au PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P d'atteindre la superhydrophobie.

Des mesures d'angles de glissement ont également été réalisées sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P et ont montré des valeurs inférieures à 3°, pour des volumes de gouttes variant de 1 à 30 µL, confirmant ainsi la superhydrophobie de ce revêtement. De plus, les hystérésis mesurées par cette technique sont analogues à celles présentées précédemment.

Enfin, l'utilisation de butoxyéthanol dans les formulations ne joue pas de rôle sur les propriétés physico-chimiques des revêtements. En effet, les revêtements PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P élaborés à partir d'une formulation contenant uniquement du THF sont également superhydrophobes. Le seul rôle joué par ce solvant est d'éviter l'apparition de fissures lors du dépôt des formulations.

Pour conclure, la superhydrophobie des revêtements PUA<sub>10</sub> est atteinte à partir de 30% en masse (18,3%<sub>vol.</sub>) de silice pyrogénée par pulvérisation, contre 60% en masse (44%<sub>vol.</sub>) par enduction.

#### 2.2.4. Conclusions

L'introduction de silice pyrogénée hydrophobe a permis de modifier les propriétés de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation.

L'analyse de la composition chimique a permis de mettre en évidence la présence de silice et notamment de PDMS en surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. De plus, un enrichissement très important de la surface en silice a été remarqué sur l'ensemble des revêtements développés.

L'étude de la topographie a révélé l'établissement i) d'une rugosité à l'échelle micrométrique à partir de 5% en masse de silice, apportée par les agglomérats de silice (Figure IV-43) et ii) d'une double-rugosité à l'échelle nanométrique à partir de 20% en masse de silice, apportée par les agrégats de silice (Figure IV-48). Ainsi, une triple rugosité est établie à la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> à partir de 20% en masse de silice pyrogénée hydrophobe.

Les propriétés de mouillabilité des revêtements PUA<sub>10</sub> ont été fortement modifiées jusqu'à atteindre la superhydrophobie à une concentration de 30% en masse de silice pyrogénée (18,3%<sub>vol.</sub>). De plus, seules les rugosités établies à l'échelle nanométrique semblent jouer un rôle dans l'obtention de la superhydrophobie. Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence une nouvelle fois la difficulté d'établir une énergie de surface suffisamment faible pour stabiliser le régime de Cassie-Baxter. En effet, les rugosités maximales sont atteintes à partir d'une concentration de 20%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, inférieure à celle nécessaire pour obtenir la superhydrophobie, à savoir 30%<sub>mass.</sub>.

### 2.3. Influence du procédé d'élaboration

Il nous a semblé intéressant d'évaluer l'influence du procédé d'élaboration sur les propriétés de surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe. Dans ce but, une comparaison de la concentration de silice en surface et du paramètre de rugosité  $r_{w-2D}$ , mesurés par AFM, en fonction de la concentration de silice pyrogénée introduite dans les revêtements PUA élaborés par enduction et pulvérisation est donnée Figure IV-51.

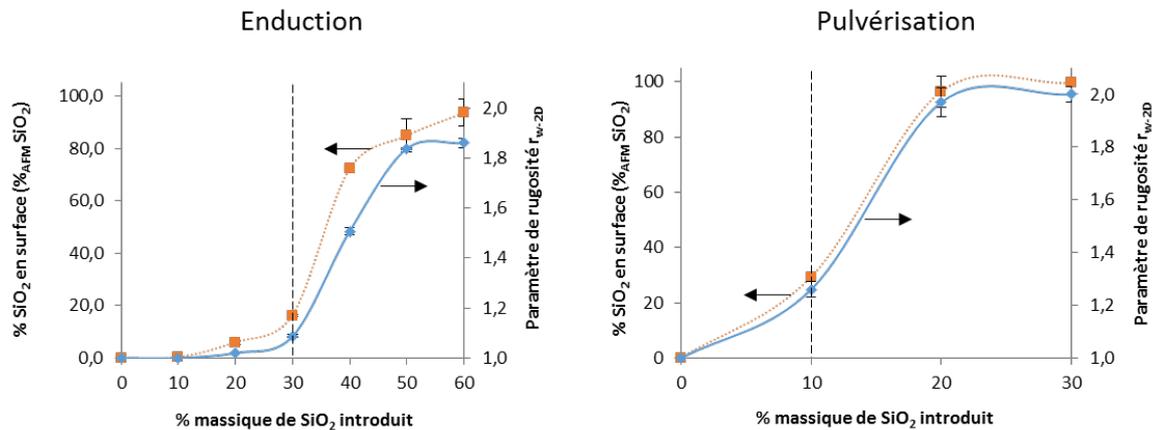


Figure IV-51: Comparaison de l'évolution de la concentration de silice pyrogénée en surface et du paramètre de rugosité  $r_{w-2D}$  en fonction de la concentration de silice introduite dans les revêtements PUA élaborés par enduction et pulvérisation

Cette comparaison met en évidence que le saut des propriétés n'est pas observé aux mêmes concentrations de silice pyrogénée introduites dans le revêtement PUA selon le procédé de dépôt employé : à 30% en masse en enduction contre 10% en masse par pulvérisation. Ce phénomène s'expliquerait par les différences de cinétiques d'évaporation du solvant lors du dépôt, ce qui conduirait à des arrangements de silice pyrogénée au sein de la matrice PUA différents. En enduction, la solution déposée est très diluée dans le THF, la silice aurait donc tendance, via des interactions silice-silice, à former des gros amas en volume lors de l'évaporation lente du solvant (ce qui a été confirmé en surface par MEB, Figure IV-26). Tandis que par pulvérisation, la cinétique d'évaporation est beaucoup plus rapide et commence dès la nébulisation de la formulation avant le contact avec le substrat. La silice pyrogénée aurait donc moins le temps de former des arrangements et serait par conséquent mieux dispersée dans le volume (ce qui a été confirmé en surface par MEB, Figure IV-45).

Harton *et al.*<sup>109</sup> ont montré que le saut de propriété était dû à la percolation de la silice dans la matrice polymère. Par conséquent, le seuil de percolation de la silice dans les revêtements PUA serait modifié selon le procédé de dépôt employé, conditionné par la cinétique d'évaporation du solvant. Cependant, cette hypothèse reste difficilement justifiable. Dans tous les cas, le procédé d'élaboration modifie le processus de génération de texturation(s) en surface. Notons toutefois que la différence d'épaisseur entre les revêtements élaborés par enduction ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) et par pulvérisation (de 3 à 6  $\mu\text{m}$ ) pourrait également avoir une influence sur ces résultats.

Par ailleurs, l'influence du procédé d'élaboration sur les modifications de surface, à savoir la composition, la rugosité et la mouillabilité, des revêtements PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P a été étudiée. Les valeurs mesurées sont reportées dans le Tableau IV-16.

	Composition	Rugosité		Mouillabilité	
	%vol. SiO <sub>2</sub> (XPS)	Paramètre $r_{w-2D}$ à l'échelle micro	Paramètre $r_{w-2D}$ à l'échelle nano	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\Delta\theta_{H_2O}$ (°)
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E</b>	11,8	1,01	1,09	64	36
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E</b>	60,1	1,00	1,86	157	1
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P</b>	50,3	1,09	2,00	153	2

Tableau IV-16 : Récapitulatif des mesures de composition de surface (XPS), de rugosité (profilométrie mécanique et AFM) et de mouillabilité réalisées sur les revêtements PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P

À concentration égale (30% en masse), il apparaît clairement que les concentrations de silice en surface et les rugosités développées sont supérieures lorsque la pulvérisation est utilisée. Cela se traduit par des angles de contact plus élevés et une diminution de l'hystérésis, grâce notamment à la stabilisation du régime de Cassie-Baxter.

En comparant le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E et le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, pour lesquels la superhydrophobie est atteinte, les modifications de surface sont légèrement différentes :

- La concentration de silice en surface est plus élevée par enduction
- Les rugosités développées en surface sont légèrement plus élevées à l'échelle micrométrique et à l'échelle nanométrique par pulvérisation

Pourtant, la superhydrophobie est obtenue ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ) pour les deux revêtements. Ces remarques nous indiquent qu'il n'existe pas de couple rugosité/composition de surface idéal pour obtenir la superhydrophobie. Un compromis délicat entre ces deux propriétés est donc à trouver. Cependant, il est raisonnable de penser, au regard des résultats précédents, que la rugosité micrométrique ne joue pas de rôle sur la mouillabilité des revêtements élaborés par pulvérisation. De plus, la légère augmentation de la rugosité à l'échelle submicronique observée pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P ne semble pas significative. Ainsi, lorsque la double rugosité submicronique est atteinte (paramètre  $r_{w-2D} > 1,8$ ), une concentration de silice pyrogénée hydrophobe en surface d'environ 50% est suffisante pour apporter la superhydrophobie.

Pour conclure, cette partie a permis de souligner le rôle majeur du procédé d'élaboration sur les modifications physico-chimiques en surface des revêtements PUA<sub>10</sub>. En effet, pour obtenir la superhydrophobie des revêtements PUA<sub>10</sub>, la concentration de silice pyrogénée hydrophobe nécessaire est de 30%<sub>mass.</sub> par pulvérisation contre 60%<sub>mass.</sub> par enduction.

### 3. CONCLUSIONS

Des revêtements PUA<sub>10</sub> photopolymérisés incluant de la silice colloïdale (jusqu'à 30% en masse) ou de la silice pyrogénée hydrophobe (jusqu'à 60% en masse) ont été élaborés avec succès par enduction et par pulvérisation. Des formulations homogènes, stables, et adaptées aux procédés d'élaboration ont été obtenues dans chacun des cas. De plus, la transparence des revêtements incluant de la silice colloïdale n'a pas été modifiée contrairement à celle des revêtements incluant de la silice pyrogénée.

L'addition de silice colloïdale dans les matrices PUA<sub>10</sub> a permis d'établir une rugosité à l'échelle nanométrique grâce à la migration des particules en surface du revêtement. Cependant, les rugosités développées restent très faibles quel que soit le procédé utilisé ( $R_a$  de l'ordre du nm), se traduisant par une mouillabilité similaire au revêtement PUA<sub>10</sub> initial. Même si une énergie de surface suffisamment faible était développée en surface, l'utilisation de silice colloïdale dans les matrices PUA<sub>10</sub> ne serait probablement pas appropriée pour obtenir la superhydrophobie.

L'introduction de silice pyrogénée modifiée PDMS dans les matrices PUA<sub>10</sub> a permis, quant à elle, d'obtenir la superhydrophobie avec les deux procédés d'élaboration utilisés. En effet, l'introduction de silice pyrogénée dans les revêtements a permis d'établir une double échelle de rugosité nanométrique et une chimie de surface à caractère hydrophobe permettant de stabiliser le régime de Cassie-Baxter. Toutefois, selon le procédé employé, la superhydrophobie n'a pas été atteinte aux mêmes concentrations de silice : une concentration de 60% massique (44%<sub>vol.</sub>) a été nécessaire par enduction, contre seulement 30% massique par pulvérisation (18,3%<sub>vol.</sub>). Ces résultats soulignent le rôle majeur du procédé d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques de surface des revêtements PUA<sub>10</sub>, en jouant sur le processus de génération des texturations aux différentes échelles. De plus, la réduction considérable de la quantité de silice introduite par pulvérisation serait bénéfique aux propriétés mécaniques des revêtements superhydrophobes (résistance à la rayure et à l'abrasion), améliorant ainsi leur durabilité. Enfin, quel que soit le procédé employé, la difficulté d'établir une énergie de surface suffisamment faible pour stabiliser le régime de Cassie-Baxter à la surface des revêtements a été mise en évidence.

# CHAPITRE 5 : REVETEMENTS PUA INCLUANT DES POSS ET DES PARTICULES DE SILICE PYROGENEE

---

Les modifications physiques et chimiques de surface apportées par l'introduction de silice pyrogénée hydrophobe dans les matrices PUA ont permis de générer des surfaces superhydrophobes. Cependant, quel que soit le procédé d'élaboration employé, il s'avère difficile d'établir une énergie de surface suffisamment faible pour stabiliser le régime de Cassie-Baxter. En effet, les paramètres optimaux de rugosité sont obtenus pour des concentrations inférieures à celles nécessaires pour atteindre la superhydrophobie : les paramètres  $r_{w-2D}$  sont maximaux à 50% et 20% massique de silice pyrogénée respectivement en enduction et en pulvérisation contre 60% et 30% massique pour obtenir la superhydrophobie.

Au contraire, les molécules de POSS ont permis de donner un caractère hydrophobe à la surface des revêtements à des concentrations très faibles (1% en masse) grâce à leur migration en surface, et cela sans modifier significativement la rugosité initiale des surfaces (nanostructuration).

L'association des POSS et de la silice pyrogénée hydrophobe pourrait donc avoir un effet bénéfique sur les propriétés physico-chimiques de surface des revêtements PUA : les POSS pourraient participer à la diminution de l'énergie de surface des revêtements sans modifier la rugosité et la chimie à caractère hydrophobe apportée par la silice pyrogénée. Ainsi, en introduisant des molécules de POSS dans les formulations PUA incluant de la silice pyrogénée, les concentrations de charges nécessaires pour atteindre la superhydrophobie pourraient être réduites.

Dans la littérature, cette association a été expérimentée uniquement par Dodiuk *et al.*<sup>23</sup> et a conduit à la superhydrophobie. Les revêtements se composaient d'une première couche de silices pyrogénées hydrophiles (pour obtenir la rugosité micrométrique) et d'une seconde couche de POSS fluorés, (rugosité nanométrique et fonctionnalisation hydrophobe), obtenues par immersion en plusieurs étapes sur des substrats en polycarbonate (cf. chapitre 1). Cependant, ces revêtements ne présentaient pas de matrice polymère, contrairement aux revêtements qui vont être développés ici.

L'objectif de cette partie est donc d'évaluer le potentiel de l'association POSS/silice pyrogénée dans les matrices PUA pour obtenir la superhydrophobie. Les différentes phases de développement des revêtements seront présentées en premier lieu. Par la suite, les propriétés de surface en termes de topographie, de chimie de surface et de mouillabilité seront étudiées en détail respectivement pour chaque procédé de dépôt employé, à savoir l'enduction et la pulvérisation.

## Sommaire

<b>1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS.....</b>	<b>206</b>
1.1. NOMENCLATURE.....	206
1.2. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS HYBRIDES.....	206
1.2.1. DISPERSION DES CHARGES .....	206
1.2.2. DEPOT DES FORMULATIONS .....	207
1.2.3. POLYMERISATION.....	207
1.2.4. RECAPITULATIF DES ETAPES D'ELABORATION DES REVETEMENTS.....	207
1.2.5. CONVERSION.....	208
1.2.6. TRANSPARENCE DES REVETEMENTS OBTENUS.....	209
1.2.7. CONCLUSIONS .....	209
<b>2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>210</b>
2.1. REVETEMENTS ELABORES PAR ENDUCTION.....	210
2.1.1. COMPOSITION DE SURFACE.....	210
2.1.2. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	214
2.1.3. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE.....	221
2.1.4. CONCLUSIONS .....	229
2.2. REVETEMENTS ELABORES PAR PULVERISATION.....	230
2.2.1. MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	230
2.2.2. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE.....	236
2.2.3. CONCLUSIONS .....	239
2.3. DISCUSSION.....	240
2.4. DURABILITE ET SUPERHYDROPHOBIE .....	241
<b>3. REVETEMENTS MULTICOUCHES : ESSAIS PRELIMINAIRES .....</b>	<b>243</b>
<b>4. CONCLUSIONS .....</b>	<b>245</b>

## 1. DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS

Pour développer des revêtements incluant de la silice pyrogénée et des POSS, une concentration de 1% en masse de POSS a été sélectionnée pour l'ensemble des formulations. En effet, quel que soit le procédé d'élaboration utilisé, cette concentration a permis d'introduire, grâce à une chimie spécifique, un caractère hydrophobe à la surface des matériaux PUA ( $\theta_{H_2O} \approx 90^\circ$ ) comme indiqué dans le chapitre 3. Le développement des revêtements incluant les deux additifs s'est déroulé de manière similaire à celui des matériaux incluant uniquement de la silice pyrogénée. En premier lieu, la nomenclature particulière à ce chapitre sera présentée, suivie de la description détaillée des différentes étapes de préparation des matériaux.

### 1.1. Nomenclature

Dans la suite de ce chapitre, les revêtements incluant uniquement des POSS seront désignés par le terme « revêtement PUA-POSS », ceux incluant uniquement de la silice pyrogénée par le terme « revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> » et ceux incluant à la fois de la silice pyrogénée et 1% en masse de POSS par le terme « revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS ».

### 1.2. Formulation et mise en œuvre des revêtements hybrides

#### 1.2.1. Dispersion des charges

Les formulations PUA incluant de la silice pyrogénée et des POSS ont été préparées par voie solvant. La dispersion de silice nécessitant des milieux très dilués (cf. chapitre 4), des concentrations en système réactif<sup>§§§§</sup>/solvant de 10/90 en masse ont été employées pour l'ensemble des formulations (enduction et pulvérisation).

Pour les formulations destinées à l'enduction, le solvant employé a été le THF. En effet, ce solvant a montré sa capacité à solubiliser le PUA et les POSS et à disperser la silice pyrogénée hydrophobe. Des systèmes réactifs contenant de 0 à 60% de silice ont été réalisés (en augmentant successivement la concentration de silice de 10% en masse). Chaque système présente une concentration de POSS de 1% en masse et une concentration de photoamorceur de 2% en masse. Après agitation magnétique, les formulations s'avèrent « quasi-transparentes » et stables dans le temps (au minimum 6 mois à 0°C), confirmant une bonne dispersion et solubilisation des différents additifs à l'échelle microscopique. La légère turbidité observée provient de la taille des agrégats de silice (100-500 nm) qui est du même ordre de grandeur que certaines longueurs d'onde de la lumière visible.

Pour les formulations destinées à la pulvérisation, un mélange de THF/butoxyéthanol dans des proportions équivalentes (50/50 en masse) a été employé. Ce mélange est utilisé pour éviter la fissuration macroscopique des revêtements lors de l'élaboration (étape d'évaporation). Il permet en outre de solubiliser le PUA et les POSS et de disperser la silice. Des systèmes réactifs contenant de 0 à 30% de silice ont été réalisés (en augmentant successivement la concentration de silice de 5% en masse). Ici aussi, chaque système contient une concentration de POSS de 1% et une concentration de photoamorceur de 2% en masse. Après agitation magnétique, ces formulations sont « quasi-transparentes » et stables dans le temps (au minimum 6 mois à 0°C), signe d'une bonne dispersion de la silice et solubilisation des POSS dans les conditions fixées à l'échelle microscopique.

---

<sup>§§§§</sup> Les systèmes réactifs comprennent le PUA<sub>10</sub>, la silice pyrogénée, les POSS et le photoamorceur

### 1.2.2. Dépôt des formulations

Chaque type de formulation (enduction et pulvérisation) étant adapté à son procédé d'élaboration, le dépôt de celles-ci a été effectué selon les protocoles établis dans le chapitre 2.

### 1.2.3. Polymérisation

Un délai d'1h30 entre le dépôt et la photopolymérisation a été respecté afin de permettre à la majorité du solvant de s'évaporer. Ensuite, l'ensemble des dépôts a subi 2 passages sous le banc UV (bulbe H) à une vitesse de  $25 \text{ mm.s}^{-1}$  (conditions définies précisément dans le chapitre 2). Enfin, un traitement thermique a été effectué sur les revêtements pour éliminer le solvant résiduel : 2h à  $80^\circ\text{C}$  pour les revêtements issus de l'enduction (solvant THF) et 2h à  $150^\circ\text{C}$  pour les revêtements issus de la pulvérisation (mélange de solvant THF/butoxyéthanol). Lors de ces traitements thermiques, l'absence de polymérisation thermique du PUA<sub>10</sub> a été vérifiée.

### 1.2.4. Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements

Un récapitulatif des étapes de développement des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS est reporté Figure V-1.

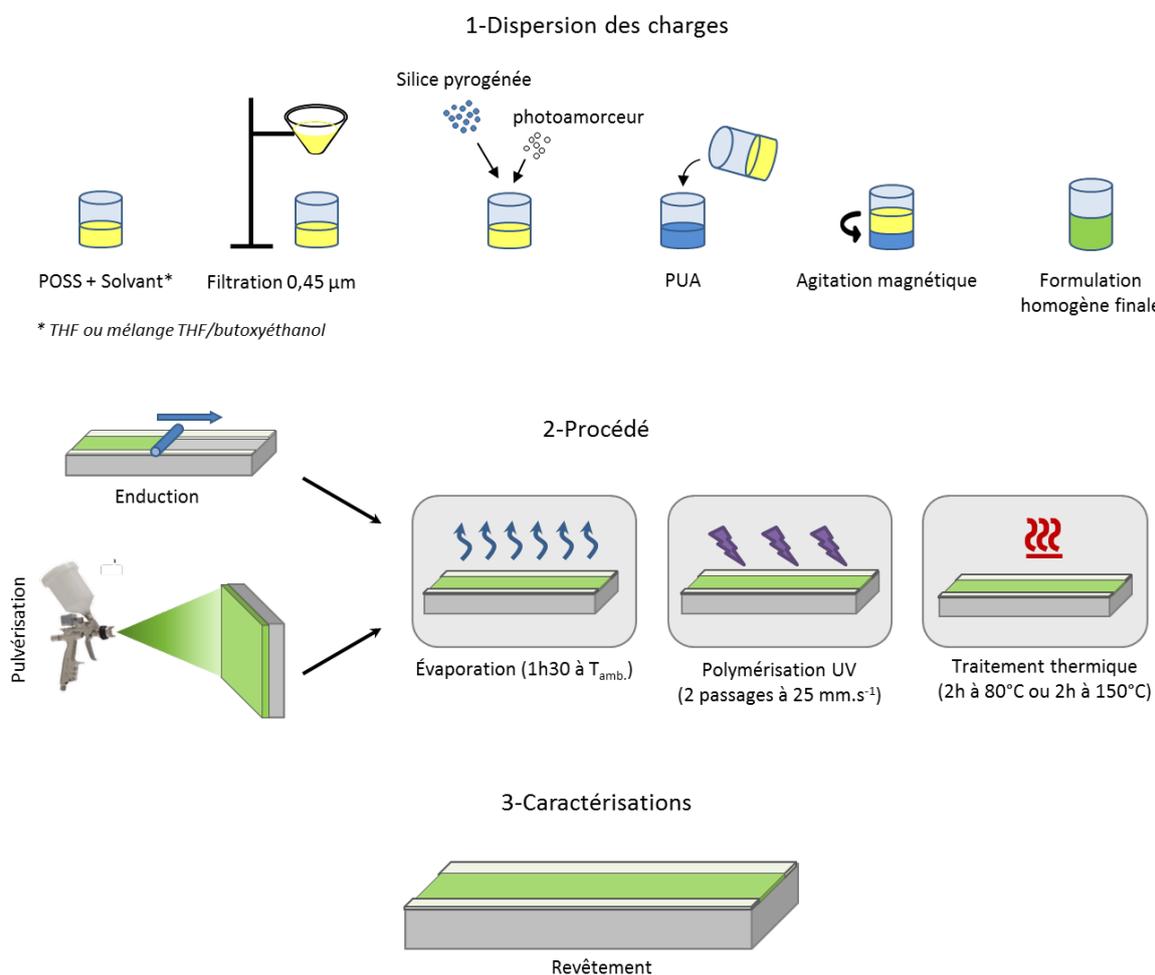


Figure V-1 : Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS

### 1.2.5. Conversion

La conversion des fonctions acrylate, obtenue par spectroscopie infrarouge, et l'épaisseur, mesurée par profilométrie mécanique, des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction et par pulvérisation sont données dans le Tableau V-1.

	Épaisseur (µm)	Conversion moyenne
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	0,5 ± 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	0,6 ± 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	0,7 ± 0,1	0,98
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	0,6 ± 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>40</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	1,0 ± 0,2	0,95
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	0,7 ± 0,2	0,98
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	1,0 ± 0,2	0,94
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P</b>	1,9 ± 0,1	0,99
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P</b>	4,9 ± 0,6	0,97
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>P<sub>1</sub>-P</b>	4,9 ± 1,1	0,97
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>P<sub>1</sub>-P</b>	3,5 ± 0,6	0,94

Tableau V-1 : Épaisseurs et taux de conversion (précision de 0,05) des fonctions acrylate des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, obtenus respectivement par profilométrie mécanique et spectroscopie IR en mode ATR

Concernant les revêtements élaborés par enduction, les épaisseurs et les conversions mesurées sont équivalentes à celles obtenues sur les matériaux PUA-SiO<sub>2</sub> : les épaisseurs sont inférieures au µm, conséquence de la forte concentration de solvant utilisée (faible extrait sec), et la conversion des fonctions acrylate est quasi-totale.

Le constat est identique pour les revêtements issus de la pulvérisation: des épaisseurs supérieures à celles obtenues par enduction sont relevées, de quelques micromètres, accompagnées également de conversion quasi-totales.

Même si séparément l'introduction de POSS (jusqu'à 1% massique) et de silice pyrogénée (jusqu'à 60% massique) dans les matrices PUA ne modifie pas les taux de conversions des réseaux PUA dans les conditions expérimentales fixées, cette étude confirme que leur présence simultanée dans les matériaux permet également de conserver des conversions des fonctions acrylate proches de 1.

### 1.2.6. Transparence des revêtements obtenus

La transparence de l'ensemble des revêtements élaborés a été évaluée macroscopiquement (Figure V-2). Comme précédemment, un logo a été placé sous le substrat enduit du revêtement pour apprécier cette propriété.

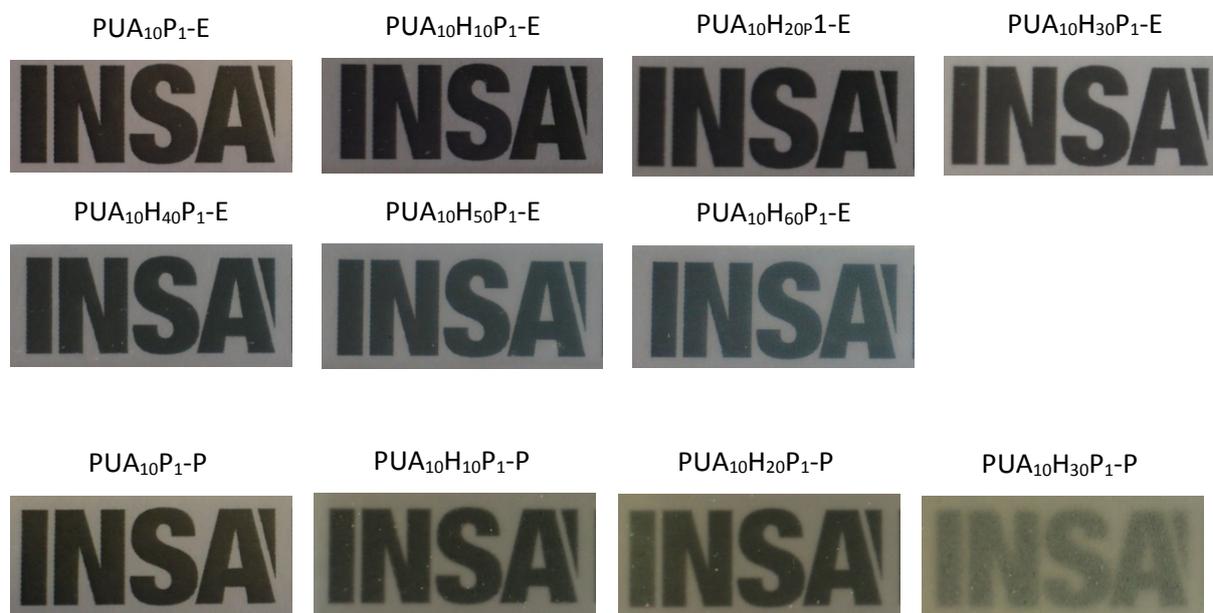


Figure V-2 : Transparence des différents revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS : les deux premières lignes correspondent aux revêtements élaborés par enduction et la dernière ligne aux revêtements élaborés par pulvérisation

Les revêtements issus de l'enduction conservent une transparence similaire au PUA jusqu'à 30% en masse de silice pyrogénée. Au-delà de cette concentration, la transparence est légèrement diminuée et ce phénomène s'intensifie avec l'augmentation de la concentration en silice. Par ailleurs, la transparence des revêtements élaborés par pulvérisation est diminuée dès l'introduction de silice, générée par l'épaisseur plus importante des matériaux. Des résultats identiques ont été obtenus sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. Par conséquent, l'addition d'une concentration de 1% en masse de POSS ne semble pas avoir d'impact sur la transparence.

### 1.2.7. Conclusions

Des revêtements polyuréthane-acrylate incluant à la fois des POSS (1% en masse) et de la silice pyrogénée hydrophobe (jusqu'à 60% en masse) ont été élaborés avec succès dans des conditions identiques aux revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. L'ensemble des formulations réalisées est homogène, stable dans le temps et adapté aux procédés de dépôt (dépôt uniforme). De plus, les matériaux obtenus présentent des conversions en fonction acrylate quasi-totales. À l'instar des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> (chapitre 4), l'utilisation de grandes quantités de solvant dans les formulations, nécessaires à la dispersion de la silice, a conduit à des revêtements de faible épaisseur, notamment dans le cas de l'enduction. Par ailleurs, une légère perte de la transparence des revêtements a été également constatée en fonction de la concentration de la silice pyrogénée, perte équivalente à celle observée sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>.

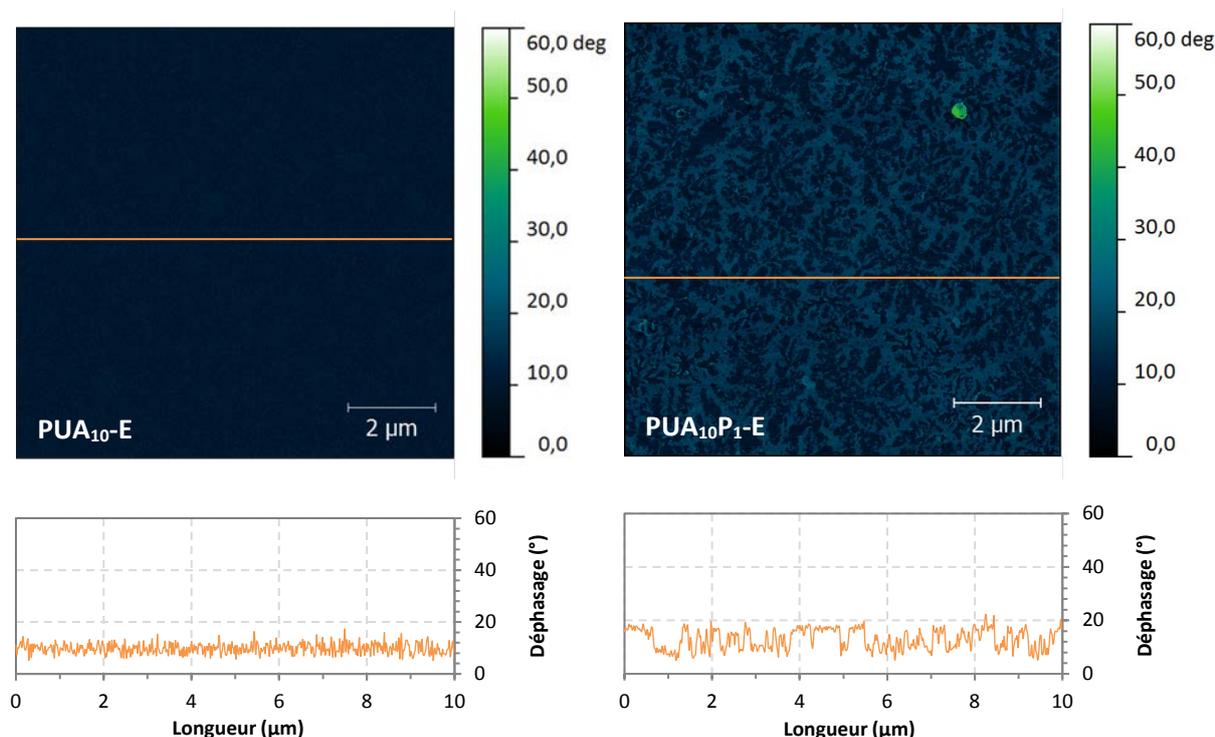
## 2. PROPRIETES DE SURFACE DES REVÊTEMENTS

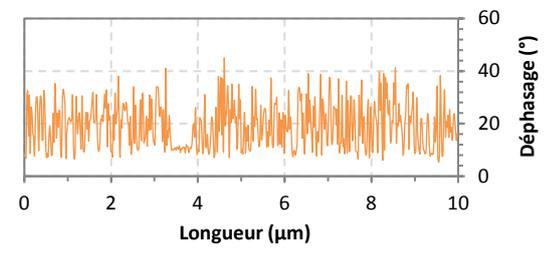
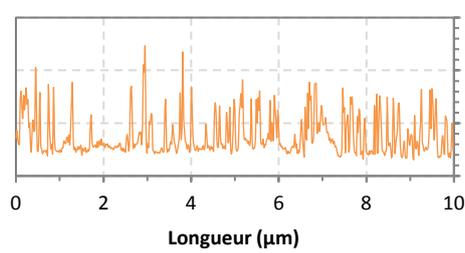
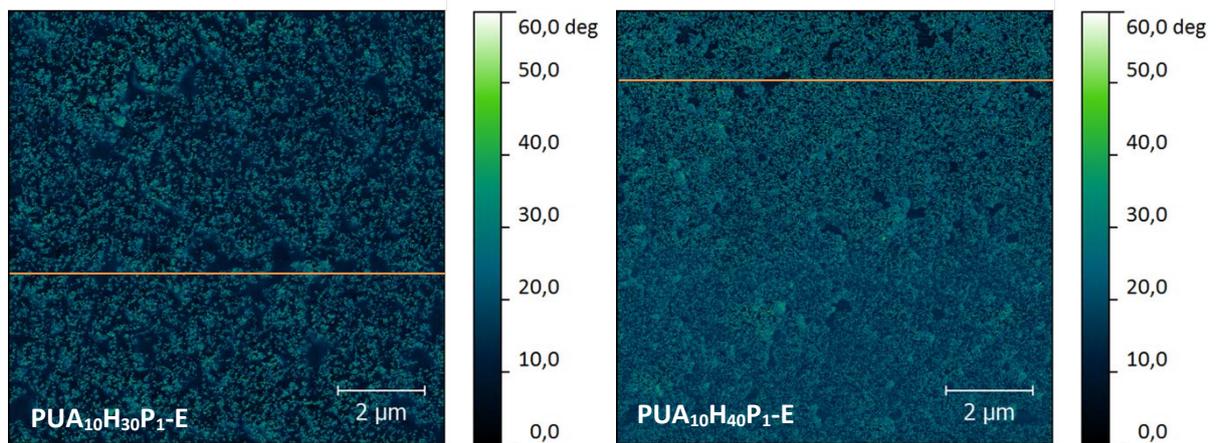
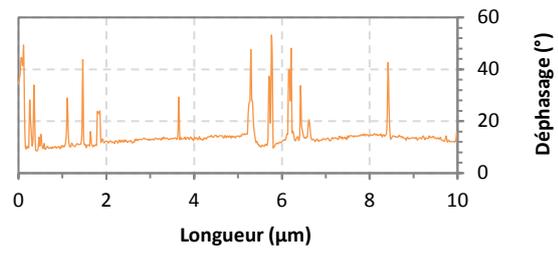
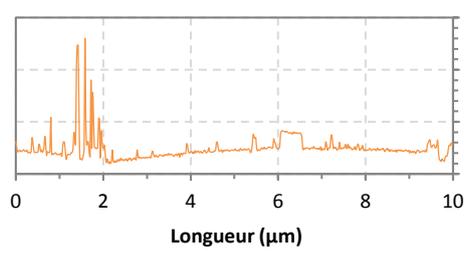
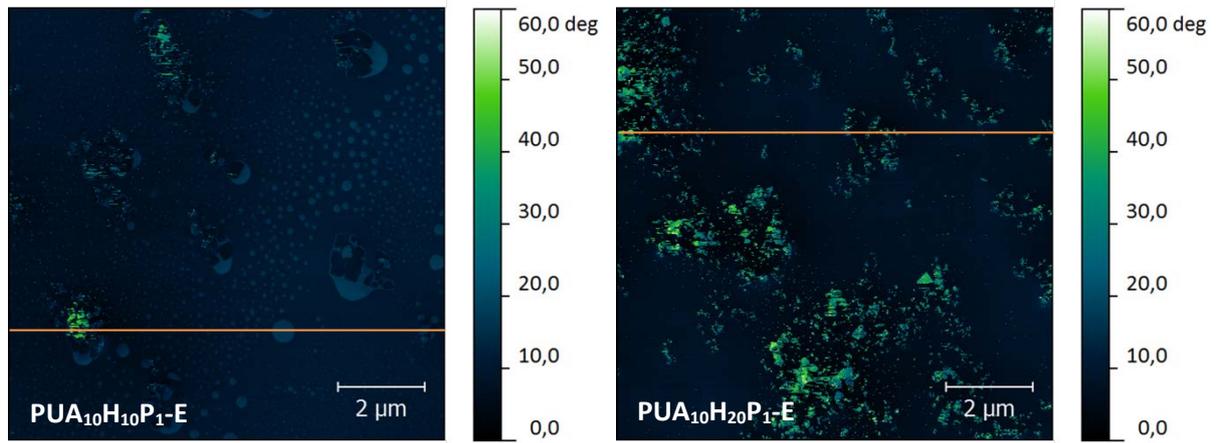
Pour connaître l'influence de l'ajout de POSS dans les matrices PUA incluant de la silice pyrogénée sur les propriétés de surface, la composition de surface, la topographie et la mouillabilité des revêtements ont été étudiées. Dans une première partie, l'étude des revêtements élaborés par enduction sera présentée, suivie de celle des revêtements issus du procédé de pulvérisation.

### 2.1. Revêtements élaborés par enduction

#### 2.1.1. Composition de surface

Dans le cas des revêtements PUA-POSS et PUA-SiO<sub>2</sub> (cf. chapitre 3 et 4), l'imagerie AFM en contraste de phase a permis de mettre en évidence les modifications d'adhésion et/ou mécaniques apportées par chacun des composés à la surface des matériaux. De plus, le PUA, les POSS et la silice pyrogénée étant discernables les uns des autres par cette technique, une évaluation indirecte et approximative de la variation de la composition de surface des revêtements a pu être réalisée. Ainsi, pour connaître l'influence de l'association des deux additifs sur la composition de surface, cette technique a été utilisée sur l'ensemble des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction. Les images sont données Figure V-3.





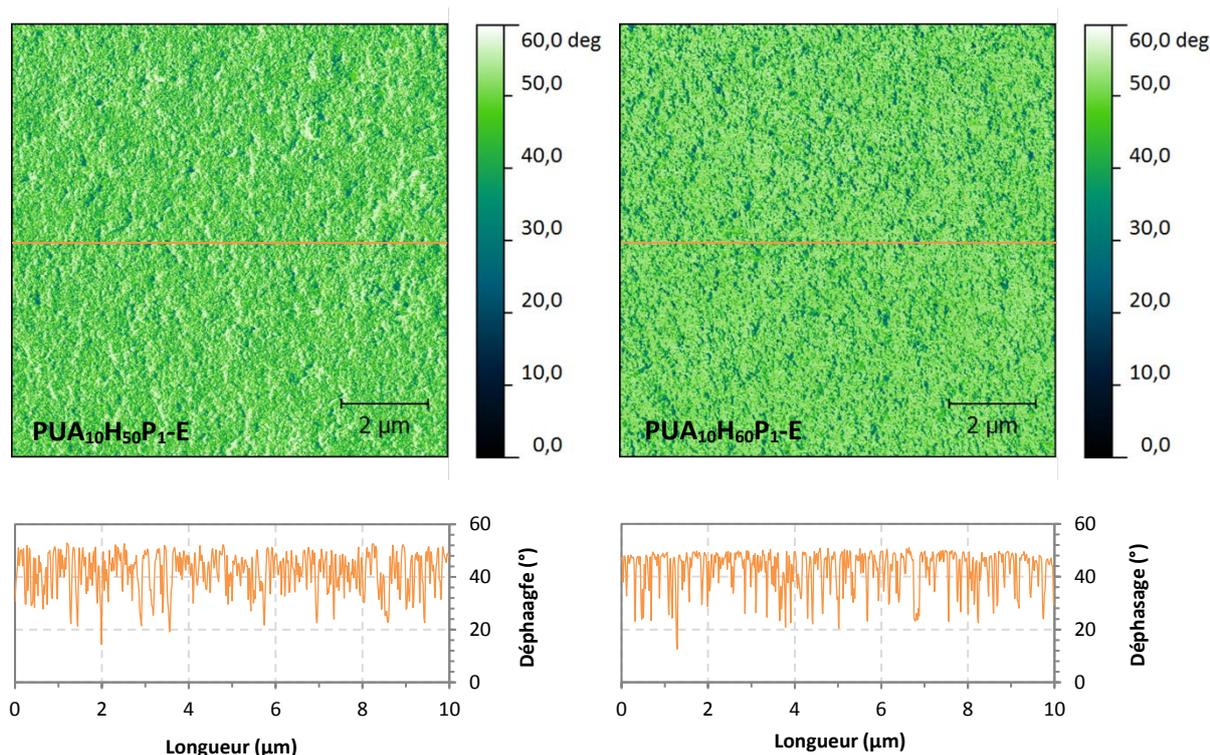


Figure V-3 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction (le revêtement PUA<sub>10</sub>-E est donné ici à titre de comparaison)

L'analyse du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E montre que sa surface est constituée de deux phases qui apparaissent en couleur bleu foncé et bleu clair respectivement sur la Figure V-3. Nous avons mis en évidence dans le chapitre 3 que les zones constituées de POSS sont « surélevées » de quelques nanomètres par rapport aux zones de PUA<sub>10</sub>. Ainsi, grâce aux informations topographiques, les zones mises en évidence ici en couleur bleu foncé ont été identifiées comme correspondant aux POSS et les zones bleu clair au PUA, ces dernières représentant 50% de la surface analysée. Or, le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré par enduction dans le chapitre 3 présente une surface quasi-recouverte de POSS.

La question qui se pose alors est : pourquoi la morphologie en contraste de phase du revêtement incluant 1% en masse de POSS élaboré ici est-elle différente ?

Cette modification inattendue peut être associée à l'augmentation de la concentration de THF dans la formulation du revêtement élaboré ici. En effet, afin de conserver les conditions d'élaboration similaires pour l'ensemble des matériaux, la formulation du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E présente une concentration de THF de 90% en masse (nécessaire pour disperser correctement la silice), au lieu des 16% en masse suffisants pour solubiliser les POSS (chapitre 3). Cette augmentation entraîne une diminution très importante de l'épaisseur des revêtements (de 26 μm pour 16%<sub>mass.</sub> de THF à 0,44 μm pour 90%<sub>mass.</sub> de THF). En réduisant cette épaisseur, le réservoir de POSS disponible pour migrer en surface est diminué et ne serait pas suffisant pour recouvrir la totalité de la surface (cf. Annexe V.1). De plus, l'augmentation de la concentration de solvant dans les formulations modifie la cinétique d'évaporation du THF après dépôt. Ce changement pourrait également entraîner une diminution de la migration des POSS vers la surface en favorisant l'agrégation des POSS en volume ou en figeant trop rapidement la structure du matériau. Ainsi, on peut supposer que la concentration élevée de solvant dans les formulations modifie indirectement la composition de surface des revêtements, expliquant un recouvrement de seulement 50% de la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E. De plus, la morphologie en contraste de

phase de ce revêtement est similaire à celle observée sur le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P élaboré par pulvérisation dans le chapitre 3, matériau pour lequel la formulation présentait une concentration de solvant identique et une faible épaisseur.

Par ailleurs, avec l'addition de silice dans les formulations, des hétérogénéités caractéristiques de ces particules apparaissent sur les images AFM par contraste de phase (en vert). Leur présence en surface s'accroît avec l'augmentation de leur concentration dans les formulations, jusqu'à recouvrir la totalité de la surface à partir de 50% en masse. De plus, ces morphologies sont similaires à celles observées précédemment sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> (chapitre 4). D'autre part, jusqu'à 20% en masse, de larges zones correspondant au PUA (en bleu) apparaissent homogènes contrairement au revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E. Ainsi, le contraste de phase apporté par les POSS, observé sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, n'apparaît plus dès l'addition de silice pyrogénée dans les matrices PUA.

Une nouvelle interrogation se dessine alors: comment expliquer l'absence de la phase caractéristique des POSS à la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS?

Il est difficile d'imaginer que la seule présence de la silice en surface, de surcroît sporadique jusqu'à 20% en masse, contrecarrerait la migration des POSS en surface. De plus, la technique de caractérisation pourrait être mise en cause car l'imagerie AFM par contraste de phase est sensible à la rugosité. Mais les faibles contrastes de phase observés jusqu'à 20% massique de silice pyrogénée indiquent que cette technique est parfaitement adaptée. Une explication possible serait une localisation identique en surface des deux additifs : les POSS se retrouveraient principalement dans les zones riches en silice pyrogénée. En effet, dans ce cas, leurs modifications respectives sur la composition de surface seraient indissociables.

Quoi qu'il en soit, cette technique ne permet pas de mettre en évidence la présence des POSS en surface lorsque les deux additifs sont présents dans la matrice.

Par la suite, un traitement d'image par seuillage (détails donnés dans le chapitre 2) a été réalisé sur l'ensemble des revêtements élaborés par enduction pour déterminer les concentrations de silice en surface. Les résultats sont représentés Figure V-4.

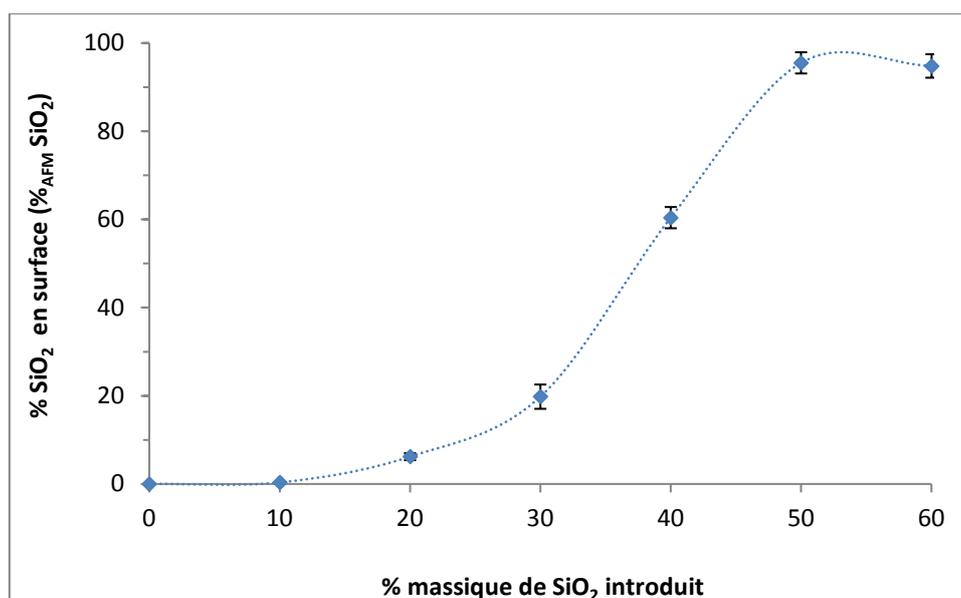


Figure V-4 : Évolution de la concentration de silice mesurée par AFM en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée introduite dans les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction

À l'instar des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub> élaborés par enduction, les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS présentent *i)* une légère augmentation des concentrations de silice en surface de 0 à 30% en masse de silice introduite, *ii)* une augmentation brutale de la concentration de silice en surface, passant de 20 à 60%, entre 30 et 40% en masse de silice pyrogénée introduite et *iii)* une surface quasi-exclusivement composée de silice pyrogénée (95%) à 60% en masse de silice introduite. Le phénomène d'enrichissement brutal de la surface en silice, induit par la percolation des particules au sein de la matrice PUA (cf. chapitre 4), semble également se produire pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. De plus, les valeurs des concentrations de silice relevées ici sont très proches de celles constatées sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. Enfin, il faut rappeler que les concentrations de silice mesurées par imagerie AFM par contraste de phase restent des estimations. En effet, cette technique semble surestimer les concentrations de silice en surface lorsque la concentration de silice et/ou la rugosité sont importantes (cf. chapitre 4).

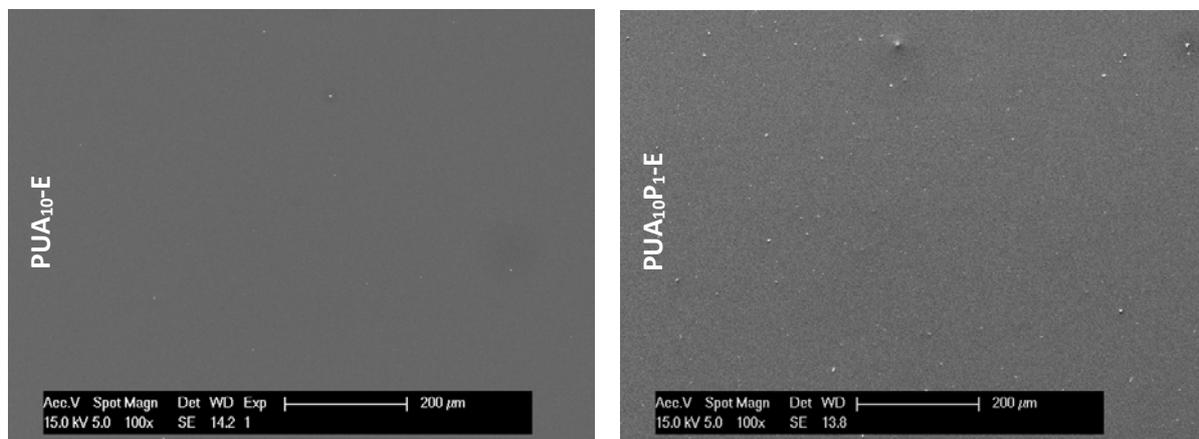
Pour conclure, la présence de POSS en surface n'a pas été mise évidence par imagerie AFM par contraste de phase pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Toutefois, cette méthode permet de voir uniquement les agrégats ou des zones de contraste de phase bien définies et non des molécules qui seraient bien dispersées dans la matrice PUA. De plus, les modifications de surface (adhésions et/ou mécaniques) apportées par la silice ne semblent pas significativement modifiées par la présence des POSS dans les matériaux.

### 2.1.2. Morphologie de surface

Précédemment, l'addition de silice pyrogénée en grande quantité dans les matrices PUA avait permis d'apporter une rugosité adaptée à la superhydrophobie contrairement à l'ajout de POSS qui ne modifiait pas significativement la rugosité initiale. L'objectif de cette étude est de savoir si la présence simultanée des deux additifs dans la matrice PUA modifie les topographies observées précédemment sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. De plus, l'influence de la rugosité sur la mouillabilité se manifestant à plusieurs niveaux, une approche multi-échelle a été employée pour caractériser la topographie des revêtements : *i)* à l'échelle micrométrique par MEB et *ii)* à l'échelle submicronique par MEB et AFM.

#### 2.1.2.1. Topographie à l'échelle micrométrique

L'analyse de la topographie à l'échelle micrométrique a été effectuée par microscopie électronique à balayage. Les observations sont présentées Figure V-5.



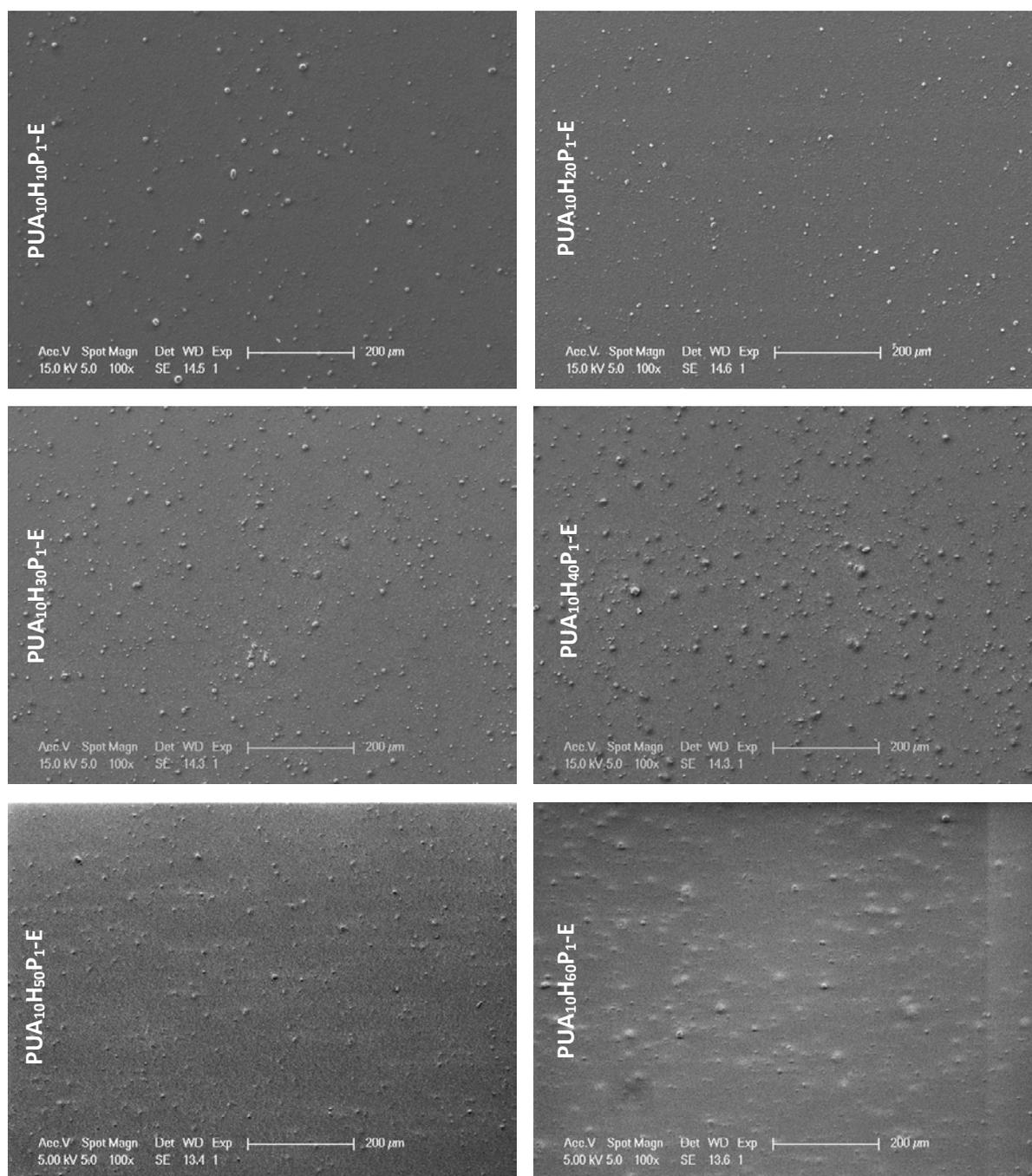
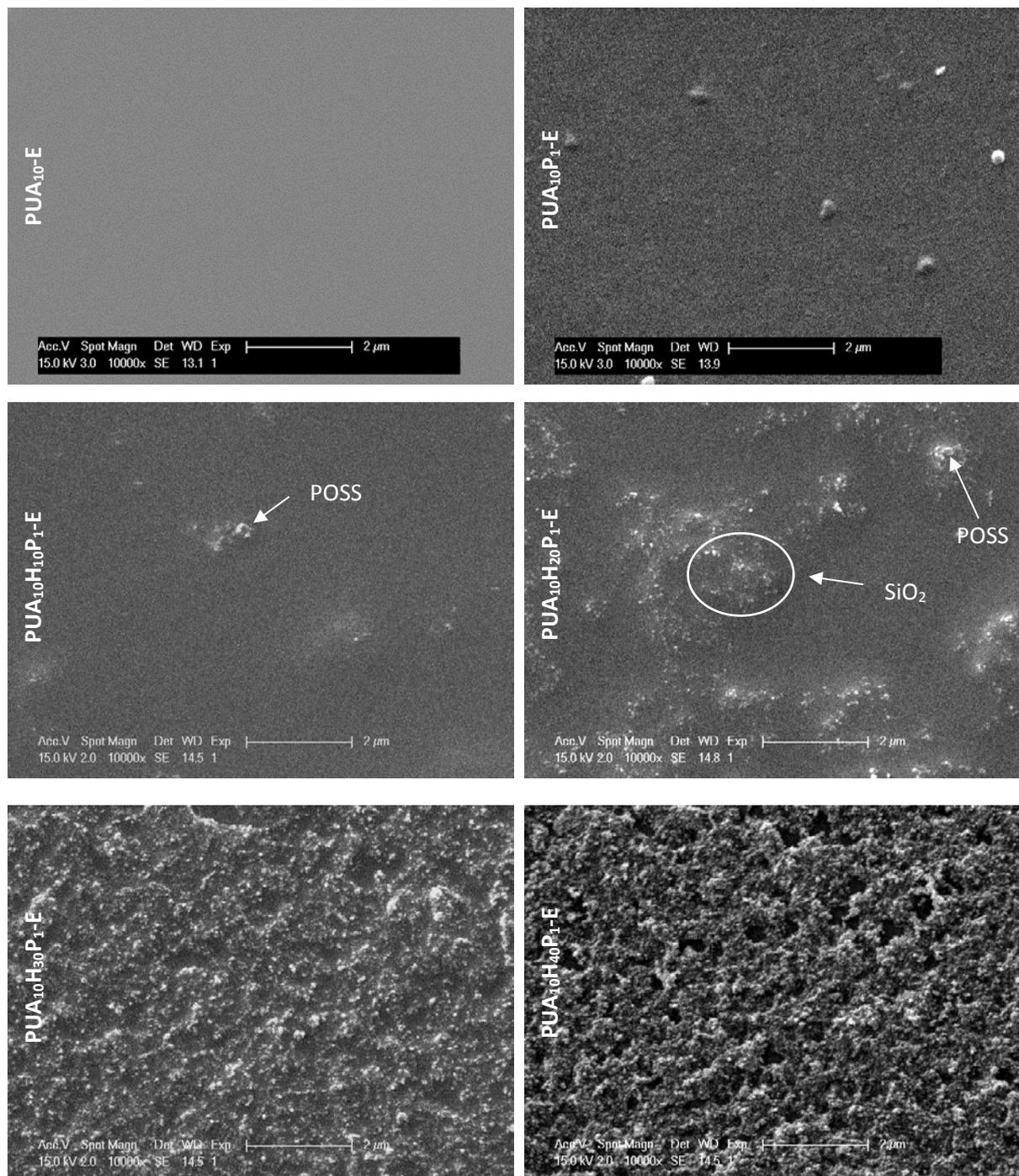


Figure V-5 : Observations par MEB à faible grossissement ( $\times 100$ ) de la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction (le PUA<sub>10</sub>-E est donné ici à titre de comparaison)

L'observation par microscopie révèle que tous les revêtements élaborés par enduction sont couvrants et non-fissurés. En particulier, le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E ne présente aucune morphologie particulière en surface. Au contraire, dès l'introduction de silice pyrogénée dans les matrices PUA, des structurations de taille importante apparaissent. En effet, des agglomérats dispersés et d'une taille d'environ 10  $\mu\text{m}$  sont retrouvés à la surface et sont générés par l'agglomération de la silice. De plus, leur nombre et leur taille diminuent à partir de 50% en masse de silice pyrogénée. Par ailleurs, ces morphologies sont similaires à celles observées précédemment sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> élaborés par enduction. Ainsi, la présence supplémentaire de POSS dans les matrices PUA incluant de la silice pyrogénée ne modifie pas leur topographie à l'échelle micrométrique. Une analyse supplémentaire de la topographie par profilométrie mécanique n'a donc pas semblé utile.

### 2.1.2.2. Topographie à l'échelle submicronique

Les topographies à l'échelle submicronique ont également été étudiées. En premier lieu, une analyse des surfaces des différents revêtements par microscopie électronique à plus fort grossissement a été effectuée (Figure V-6).



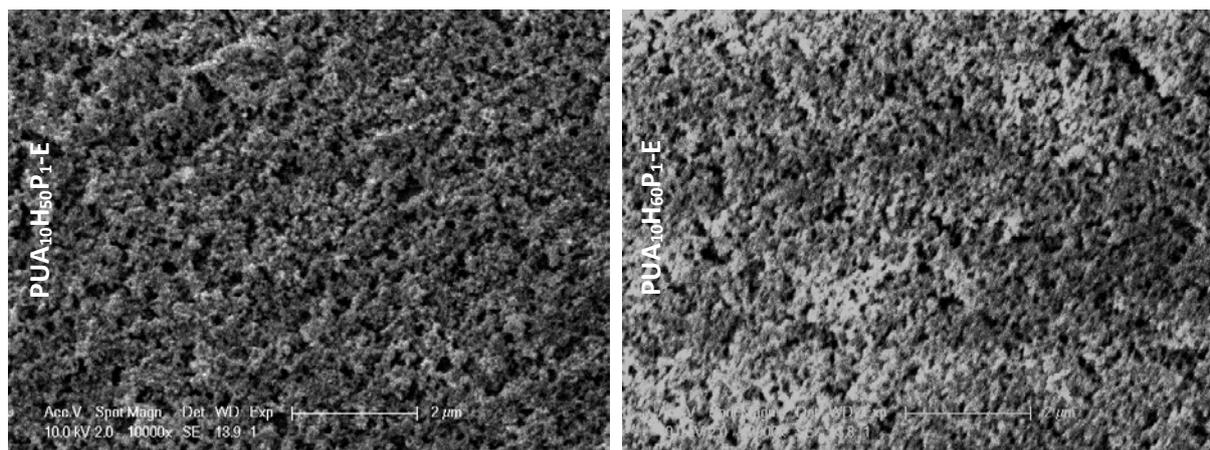


Figure V-6 : Observations par MEB à fort grossissement ( $X 10\ 000$ ) de la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction (le PUA<sub>10</sub>-E est donné ici à titre de comparaison)

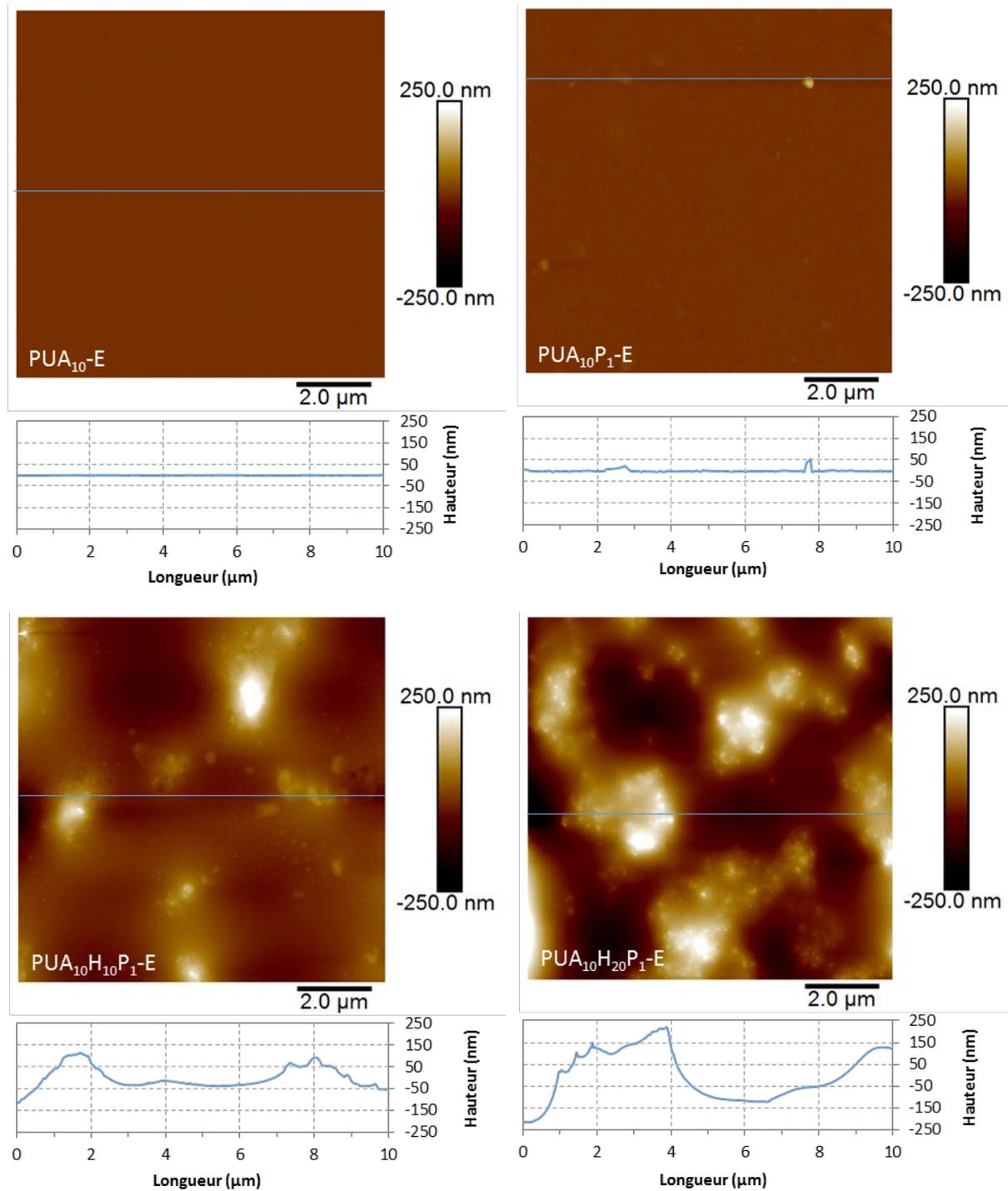
La surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E révèle la présence d'agrégats de POSS d'une taille submicronique ( $\approx 400$  nm). Cependant, leur faible nombre et leur taille ne permettent pas de structurer significativement la surface du revêtement. Concernant les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, un enrichissement progressif de la surface en silice est constaté avec l'augmentation de sa concentration dans les matériaux (confirmé par l'étude AFM par contraste de phase). Jusqu'à 30%<sub>mass.</sub> de silice, la répartition des particules n'est pas uniforme à la surface des matériaux, avec la présence de zones riches en silice et de zones constituées uniquement de polymère. Cette répartition hétérogène, observée également pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>, est générée par des interactions silice/silice favorables comparées aux interactions PUA/silice. À partir de 40%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, la surface des revêtements est entièrement recouverte de silice et dès 50%<sub>mass.</sub>, la structure de la silice est observée clairement sur l'ensemble des revêtements (agrégats de particules primaires), augmentant significativement leur texturation. À ces concentrations, l'enrichissement brutal de la surface en silice des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, observé précédemment par AFM en contraste de phase, se confirme à l'instar des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. D'autre part, jusqu'à l'ajout de 20% de silice en masse dans les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, quelques agrégats de POSS, reconnaissables à leur taille et à leur forme anguleuse, sont observés à la surface des revêtements. Au-delà de cette concentration, leur présence est difficilement discernable en raison des reliefs générés par la silice pyrogénée. Cependant, systématiquement, les agrégats de POSS observés sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS se retrouvent dans les zones riches en silice. Ce résultat appuie l'hypothèse avancée précédemment lors de l'étude AFM par contraste de phase (localisation identique des deux additifs). À la lumière de ces observations, on peut supposer qu'il y a une agglomération mixte de silice et de POSS dans la matrice PUA. Ce phénomène serait généré par des interactions silice/POSS (interactions hydrophobes\*\*\*\*) probablement plus favorables que les interactions POSS/PUA et amplifiées par le milieu dilué lors de l'élaboration.

Les morphologies de surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS à l'échelle submicronique sont quasi-identiques à celles observées précédemment sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. En effet, la silice pyrogénée elle-même et les agglomérats auxquels elle peut conduire sont de taille très supérieure à

\*\*\*\* Les interactions hydrophobes n'existent pas à proprement parler, elles résultent de la force des interactions polaires du milieu organique (PUA) qui regroupent les objets hydrophobes entre eux (POSS et silice) afin de réduire au minimum leur surface de contact.

celle de l'objet POSS et de ses agrégats. Ainsi, l'addition supplémentaire de POSS ne semble pas jouer de rôle sur la topographie des revêtements à l'échelle nanométrique.

Pour le confirmer et connaître la taille et la distribution des structures développées à la surface de ces matériaux, une analyse par microscopie à force atomique, permettant d'accéder à une réelle échelle nanométrique, a été réalisée et est reportée Figure V-7.



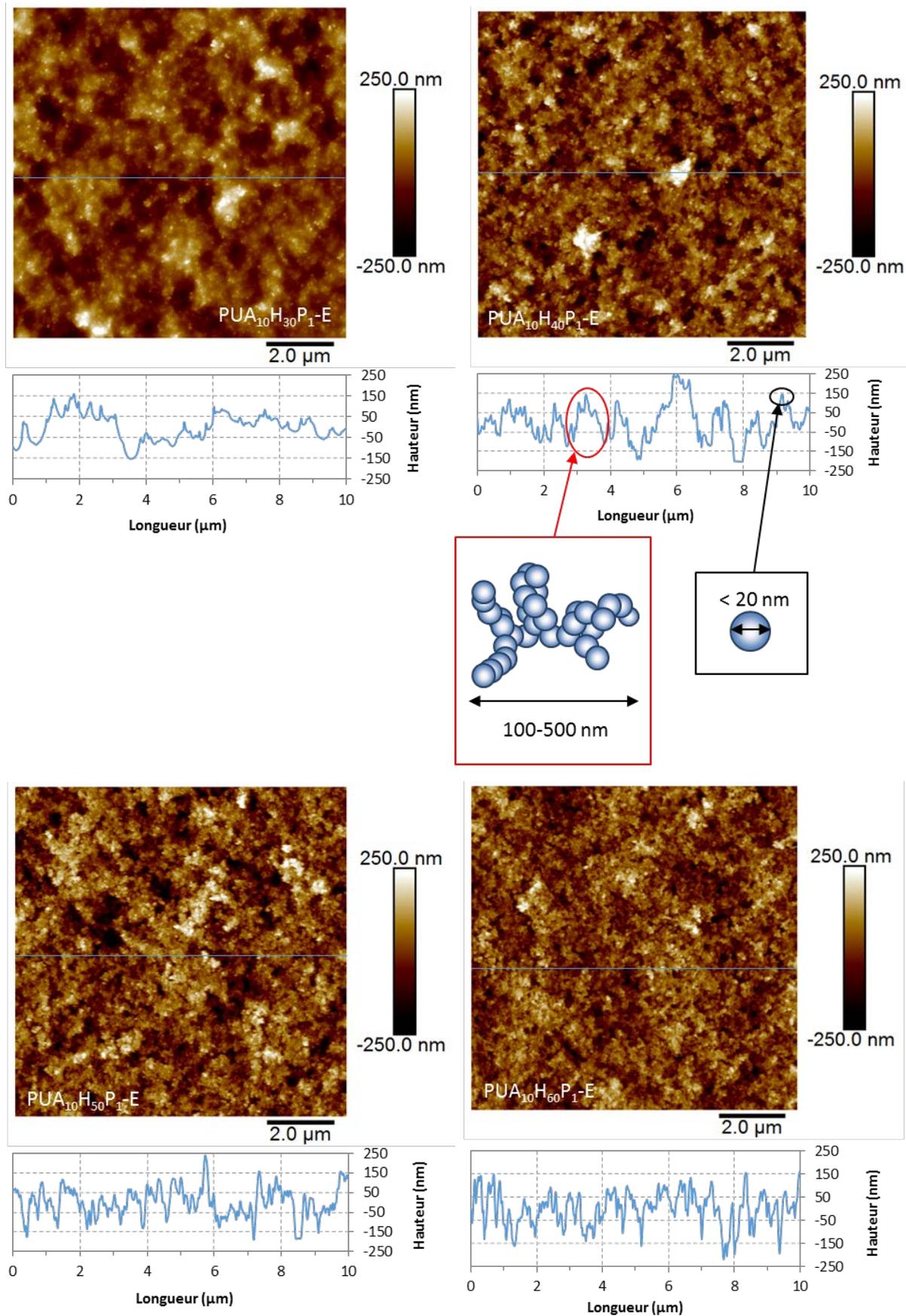


Figure V-7 : Images AFM en topographie des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction

L'analyse AFM confirme les observations réalisées par MEB. En effet, la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E présente une rugosité très faible, avec la présence de quelques agrégats de POSS d'une largeur maximale de 300 nm pour une hauteur d'environ 10 à 15 nm en moyenne (difficilement visualisables sur l'image AFM du fait de l'échelle utilisée).

Au contraire, dès l'addition de silice pyrogénée dans la matrice PUA, les reliefs observés en surface des matériaux deviennent très importants, pouvant atteindre des hauteurs et des largeurs supérieures à 500 nm. De plus, une double-échelle de rugosité (20-50 nm/0,5-1 µm, dans les 3 dimensions) est développée à partir d'une concentration de 40% en masse de silice pyrogénée.

Les caractéristiques liées aux rugosités,  $R_a$  et  $r_{w-2D}$ , des différents revêtements ont été également mesurées (Tableau V-2).

	$R_a$ (nm)	$r_{w-2D}$ <sup>+++++</sup>
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	< 0,5	1,00
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	2	1,00
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	37	1,01
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	67	1,03
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	47	1,19
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>40</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	61	1,69
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	63	1,95
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	56	1,97

Tableau V-2 : Rugosités des différents revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction mesurées sur les images AFM en topographie

La présence des agrégats de POSS à la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E permet d'augmenter le paramètre  $R_a$  par rapport au revêtement de référence (PUA<sub>10</sub>-E). Toutefois, cette augmentation est très faible devant celle générée par l'addition de silice dans les matrices PUA. Par ailleurs, l'évolution du paramètre  $R_a$  avec la concentration de silice ne permet pas, une nouvelle fois, d'établir un lien direct avec les différentes morphologies de surface observées sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS (cf. chapitre 4).

En revanche, le paramètre  $r_{w-2D}$  montre une évolution en adéquation avec les observations microscopiques précédentes (MEB et AFM). En effet, jusqu'à 30% en masse de silice, l'augmentation du paramètre  $r_{w-2D}$  est modérée, passant de 1,00 à 1,19. À partir d'une concentration de 40% en masse de silice, le paramètre  $r_{w-2D}$  présente des valeurs élevées à l'instar des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>, preuve du phénomène de percolation de la silice dans la matrice PUA dès cette concentration. De plus, le paramètre atteint une valeur limite à partir de 50% en masse de silice, signifiant que la structuration maximale des matériaux par la silice pyrogénée à l'échelle nanométrique est atteinte.

L'évolution du paramètre  $r_{w-2D}$  retrouvée ici étant similaire à celle observée pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> (cf. chapitre 4), l'addition de POSS dans les matrices PUA incluant de la silice pyrogénée n'a donc aucune influence sur leur rugosité, quelle que soit l'échelle d'observation.

<sup>+++++</sup>Rappel : le paramètre  $r_{w-2D}$  correspond à la surface développée rapportée à la surface projetée.

### 2.1.3. Physico-chimie de surface

Nous venons de montrer que la présence de 1% en masse de POSS dans les revêtements PUA incluant de la silice pyrogénée élaborés par enduction *i)* ne semble pas changer leur composition de surface (morphologies observées en contraste de phase) et *ii)* ne modifie pas leur topographie globale (à l'échelle micrométrique et nanométrique), celle-ci étant principalement gouvernée par la présence de silice pyrogénée. Par conséquent, ces revêtements devraient présenter des propriétés de mouillabilité similaires à celles des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. Pour le vérifier, les caractérisations conventionnelles de mouillabilité ont été réalisées (angle de contact, hystérésis de mouillage et angle de glissement)

#### 2.1.3.1. Angles de contact

Une comparaison de l'évolution des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration en silice des revêtements PUA incluant ou non 1% en masse de POSS est donnée Figure V-8.

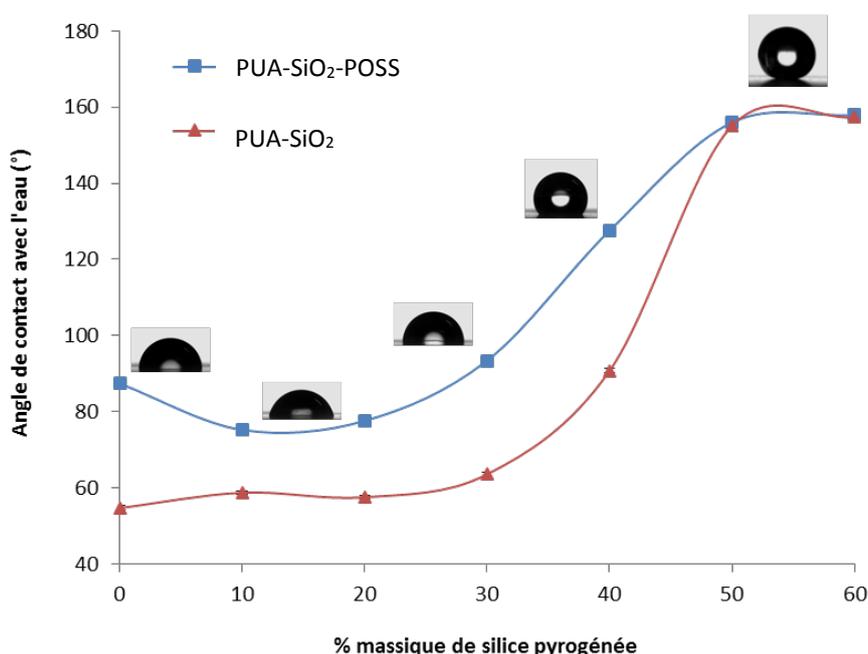


Figure V-8 : Comparaison des évolutions des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant ou non 1% en masse de POSS et élaborés par enduction. (Les barres d'erreur sont présentes ici mais ne sont pas visibles car les écart-types sont faibles)

De manière générale, l'évolution des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice des deux types de revêtements est similaire : de légères variations de 0 à 30% massique suivies d'une forte augmentation aux concentrations supérieures. Toutefois, jusqu'à 50% massique de silice pyrogénée, les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS présentent des angles de contact supérieurs d'environ 30° à ceux observés sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. Ces résultats indiquent que les POSS sont présents en surface et participent à la réduction de l'énergie de surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS.

Par ailleurs, le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E conduit à un angle de contact moyen avec l'eau de 87°, bien plus élevé que celui du PUA<sub>10</sub> (55°) et proche de celui du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré dans le chapitre 3 à partir d'une formulation peu diluée dans le THF (95°). Malgré sa morphologie hétérogène observée en contraste de phase, induite par l'augmentation de la concentration de THF dans sa formulation (diminution d'épaisseur), le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré ici présente donc un comportement hydrophobe prononcé.

Toutefois, la présence de 1%<sub>mass.</sub> de POSS dans les revêtements incluant 10 et 20% en masse de silice pyrogénée ne permet pas de retrouver des angles de contact aussi élevés (respectivement égaux à 75° et 78°) que celui mesuré sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E (87°). Pourtant, à ces concentrations de charges dans le cas des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>, les modifications physico-chimiques de surface apportées par la silice étaient faibles et ne modifiaient pas significativement la mouillabilité initiale du PUA<sub>10</sub> (Figure V-8, courbe rouge). Ces modifications étant identiques pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS et les POSS n'apportant pas de rugosité supplémentaire, seule une évolution de la chimie développée en surface (comparée au PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E) peut expliquer la diminution des angles de contact avec l'eau observée pour ces matériaux. En mettant en relation ces résultats avec les observations réalisées par contraste de phase et par MEB, l'hypothèse de l'agglomération mixte POSS/silice (mécanismes détaillés en annexe V.2) dans la matrice PUA jusqu'à 20% massique semble se confirmer. En effet, ce phénomène conduirait en surface à la fois à une diminution de la concentration de POSS et à une répartition très inhomogène de ces molécules (localisées essentiellement dans les agrégats mixtes) comparé au PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E.

À partir de 30% en masse de silice, une augmentation des angles de contact avec l'eau des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS est observée et notamment ceux-ci deviennent supérieurs à ceux du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E. Ici, l'association des additifs a donc un effet bénéfique sur la mouillabilité des revêtements. De plus, l'écart des angles de contact avec l'eau entre les deux types de matériaux (avec et sans POSS) augmente de 17° à 37° entre 10 et 40% en masse de silice. Ainsi, l'effet de l'ajout de 1% en masse de POSS sur les angles de contact s'amplifie progressivement avec l'augmentation de la concentration de silice pyrogénée. Cette remarque ne signifie pas pour autant qu'une agglomération mixte POSS/silice ne se produit pas pour l'ensemble des matériaux, mais seulement que la mouillabilité des matériaux présentant des fortes concentrations de silice pyrogénée pourrait être moins affectée par ce phénomène. L'amplification de l'effet des POSS sur les angles de contact avec l'augmentation de la concentration de silice dans les revêtements peut être expliquée de deux manières :

- La première serait la conséquence de l'augmentation de la concentration de silice en surface des matériaux. En effet, avec l'agglomération mixte POSS/silice, la concentration des POSS serait également augmentée et les molécules seraient mieux réparties en surface, ce qui conduirait à une réduction plus importante de l'énergie de surface et donc à des angles de contact avec l'eau plus élevés.
- La seconde interprétation possible serait la conséquence de l'augmentation de la rugosité. Comme le montre le modèle de mouillabilité de Wenzel, l'influence de la rugosité sur les angles de contact peut être différente selon l'énergie de surface développée par le matériau<sup>40</sup> : pour deux surfaces hydrophobes présentant une rugosité identique, l'augmentation de l'angle de contact induite uniquement par la rugosité est plus élevée pour le matériau possédant l'énergie de surface la plus faible (Figure I.10, chapitre 1).

Quelle qu'en soit la raison, la présence de POSS en surface des revêtements incluant jusqu'à 40% en masse de silice pyrogénée est indirectement confirmée et permet d'augmenter les angles de contact avec l'eau sans toutefois atteindre la superhydrophobie.

À partir de 50% en masse, les revêtements incluant les deux additifs atteignent des angles de contact supérieurs à 150°. Cependant, des angles identiques sont retrouvés pour les matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>. Par conséquent, l'addition des POSS dans les matrices PUA ne permet pas de réduire la concentration de silice nécessaire pour obtenir des angles de contact supérieurs à 150°.

Par ailleurs, l'évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en silice des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS a été comparée à celle du paramètre  $r_{w-2D}$ , mesuré précédemment par AFM. (Figure V-9)

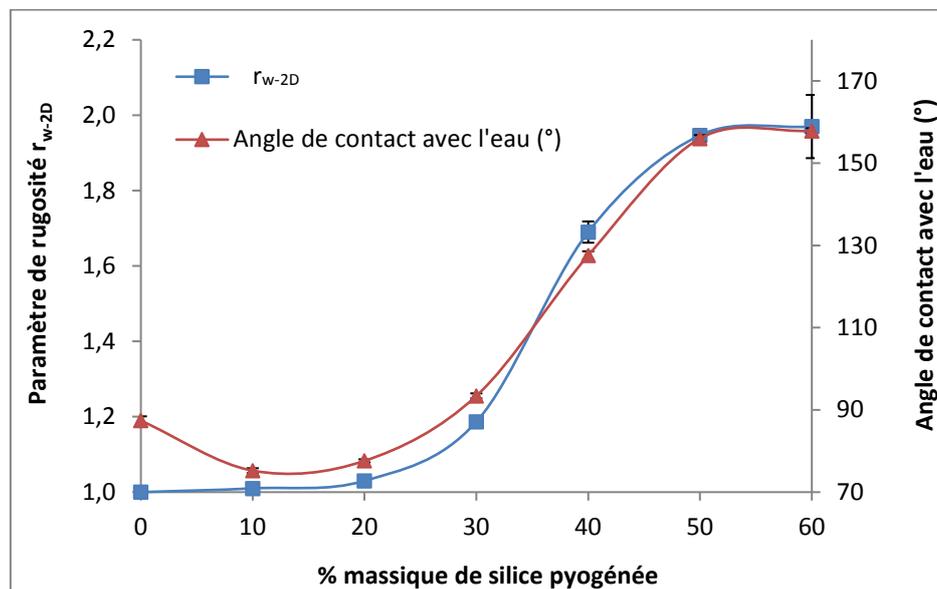


Figure V-9 : Comparaison de l'évolution du paramètre  $r_{w-2D}$ , mesuré par AFM, et celle des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction (Les barres d'erreur sont présentes ici mais ne sont pas visibles car les écart-types sont faibles)

Les évolutions de ces deux paramètres en fonction de la concentration de silice pyrogénée présentent des profils similaires. À l'instar des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> élaborés par enduction et malgré l'addition de POSS dans les matrices PUA, le paramètre  $r_{w-2D}$  reste donc un bon indicateur de l'évolution des angles de contact avec l'eau des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Ce résultat peut s'expliquer par *i*) l'absence de rugosité à l'échelle micrométrique, *ii*) les molécules de POSS qui n'apportent pas de rugosité significative à l'échelle nanométrique et *iii*) l'influence des POSS sur les angles de contact qui varie modérément (augmentation d'environ 30°) jusqu'à l'obtention des angles de contact maximaux (> 150°). Ainsi, le paramètre  $r_{w-2D}$  traduit ici uniquement les modifications apportées par la silice pyrogénée à l'échelle submicronique (effets indissociables de la rugosité et de la chimie) comme pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> du chapitre 4.

La présence des POSS en surface, qui ne peut être mise en évidence clairement par les techniques utilisées, est donc de second ordre devant l'effet de la silice et de la topographie que celle-ci induit. Cette conclusion est un peu contradictoire par rapport à la littérature qui met en avant que l'effet superhydrophobe est augmenté avec des topographies à plusieurs échelles. La dimension des POSS, même s'ils se retrouvent en surface, est trop faible ( $\approx$  1-3 nm) pour être prise en compte dans ces approches géométriques fractales.

Pour approfondir la connaissance des propriétés de mouillabilité de ces surfaces, des mesures d'angle de contact avec le diiodométhane et l'hexadécane ont été réalisées sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, le PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>P<sub>1</sub>-E et le PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>P<sub>1</sub>-E. Une comparaison des résultats obtenus avec ceux des matériaux n'incluant pas de POSS est reportée dans le Tableau V-3.

	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\theta_{CH_2I_2}$ (°)	$\theta_{hexadécane}$ (°)
<b>PUA<sub>10</sub>-E</b>	55	33	≈ 0
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E</b>	155	120	≈ 0
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E</b>	157	124	≈ 0
<b>PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	87	57	-
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	156	93	≈ 0
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	158	93	≈ 0

Tableau V-3 : Angles de contact avec différents liquides sondes des revêtements PUA incluant des POSS et/ou de la silice pyrogénée. Les mesures réalisées ont un écart-type approximatif de 1°.

Comme attendu, le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E présente un angle de contact avec le diiodométhane supérieur à celui du PUA<sub>10</sub>-E. Cependant, l'addition de POSS dans les matrices PUA incluant 50 et 60% massique de silice pyrogénée diminue les angles de contact avec le diiodométhane. Une question intervient alors : pourquoi l'addition de POSS dans les matériaux PUA incluant 50 et 60% massique de silice pyrogénée modifie leurs propriétés de mouillabilité avec le diiodométhane ?

Dans le chapitre 4, l'étude de la composition chimique de la surface par TOF-SIMS des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> a montré qu'elle était composée d'un mélange de PDMS (provenant de la silice pyrogénée hydrophobe) et de PUA. Dans le cas des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, les groupements isobutyle des POSS s'ajoutent à la composition chimique précédente. Mais selon la répartition des POSS en surface, leur influence peut être totalement différente sur l'énergie de surface du matériau et donc sur ses propriétés de mouillabilité. Pour le comprendre, deux éléments sont nécessaires : *i*) une représentation des différentes compositions chimiques des revêtements de référence et celles hypothétiques des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS qui est reportée Figure V-10 ; et *ii*) les énergies de surface respectives du PUA, des POSS et du PDMS (et leurs composantes dispersives et polaires) qui sont données dans le Tableau V-4.

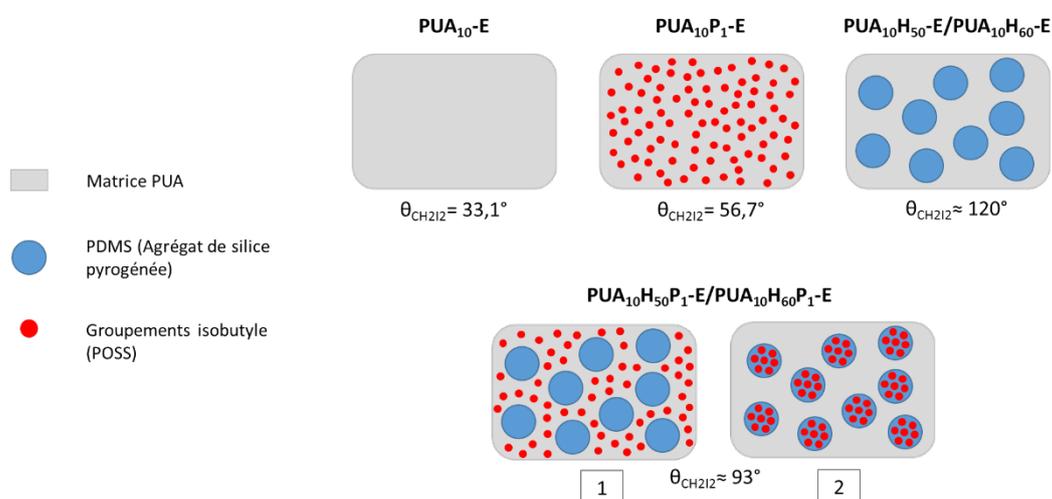


Figure V-10 : Représentation schématique de la composition chimique de la surface des revêtements de référence et celles hypothétiques des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS (vue de dessus)

	$\gamma^{\text{dispersive}}$ (mN/m)	$\gamma^{\text{polaire}}$ (mN/m)	$\gamma^{\text{totale}}$ (mN/m)	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ (°)
<b>PUA</b>	42,9	12,9	55,8	57	33
<b>POSS<sup>****</sup></b>	29,5	1,3	30,8	95	58
<b>PDMS<sup>33</sup></b>	21,7	1,1	22,8	101	70

Tableau V-4 : Énergies de surface calculées par le modèle d'Owens-Wendt du PUA, des POSS et du PDMS avec leurs angles de contact avec différents liquides sondes associés

Dans le cas 1 de la Figure V-10, les POSS remplaceraient uniquement les chaînes de PUA en surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Cette surface se composerait alors d'un mélange POSS/PUA/PDMS voire POSS/PDMS. De plus, les études précédentes (MEB, AFM en topographie et contraste de phase) semblent indiquer que les modifications de surface apportées par la silice pyrogénée sont identiques pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> et PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Pour une concentration de silice pyrogénée introduite en volume, la concentration de PDMS en surface devrait donc être équivalente pour les deux types de revêtements. Alors, l'énergie de surface des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS devrait être inférieure à celle des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> (données du Tableau V-4), ce qui devrait entraîner une augmentation à la fois des angles de contact avec l'eau et avec le diiodométhane. Mais ce n'est pas le cas ici.

Dans le cas 2, les ligands isobutyle des POSS remplaceraient totalement ou partiellement les groupements méthyle du PDMS sans modifier significativement la concentration de PUA en surface. Ceci impliquerait une augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS tout en conservant une faible composante polaire (données du Tableau V-4). Cette répartition des POSS en surface maintiendrait des angles de contact avec l'eau similaires à ceux des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> (peu dépendants de la composante dispersive) et diminuerait les angles de contact avec le diiodométhane. Cette deuxième proposition s'adapte parfaitement à la situation observée et appuie une nouvelle fois l'hypothèse de l'agglomération mixte POSS/silice dans les matrices PUA.

De plus, si l'agglomération des additifs est généralisée à l'ensemble des revêtements, l'écart des angles de contact avec l'eau des deux types de matériaux, observé jusqu'à 50% massique de silice pyrogénée, n'implique pas forcément une diminution de l'énergie de surface des matériaux. En effet, seule la composante polaire des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS pourrait être diminuée par la présence des POSS (leur composante dispersive pourrait être plus élevée).

Par ailleurs, la présence supplémentaire des POSS en surface ne modifie pas les angles de contact avec l'hexadécane des revêtements. En effet, un mouillage total avec l'hexadécane étant déjà observé sur les matériaux incluant uniquement de la silice pyrogénée, l'augmentation de la composante dispersive de l'énergie de surface des revêtements incluant les deux additifs ne peut pas être observée par ce liquide sonde.

\*\*\*\* L'énergie de surface des POSS a été calculée à partir des mesures d'angles de contact réalisées sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré à partir d'une formulation comprenant 16% massique de solvant. En effet, la surface de ce revêtement était constituée quasi-exclusivement de POSS et présentait une rugosité quasi-nulle.

### 2.1.3.2. Hystérésis de mouillage

Pour poursuivre l'étude de l'influence de l'ajout de 1% massique de POSS sur la mouillabilité des revêtements incluant de la silice pyrogénée, les hystérésis de mouillage avec l'eau ont été mesurées. Une comparaison de leur évolution ainsi que de celles des angles à l'avancée et au retrait avec l'eau en fonction de la concentration en silice pyrogénée des revêtements PUA incluant ou non 1% en masse de POSS est donnée Figure V-11.

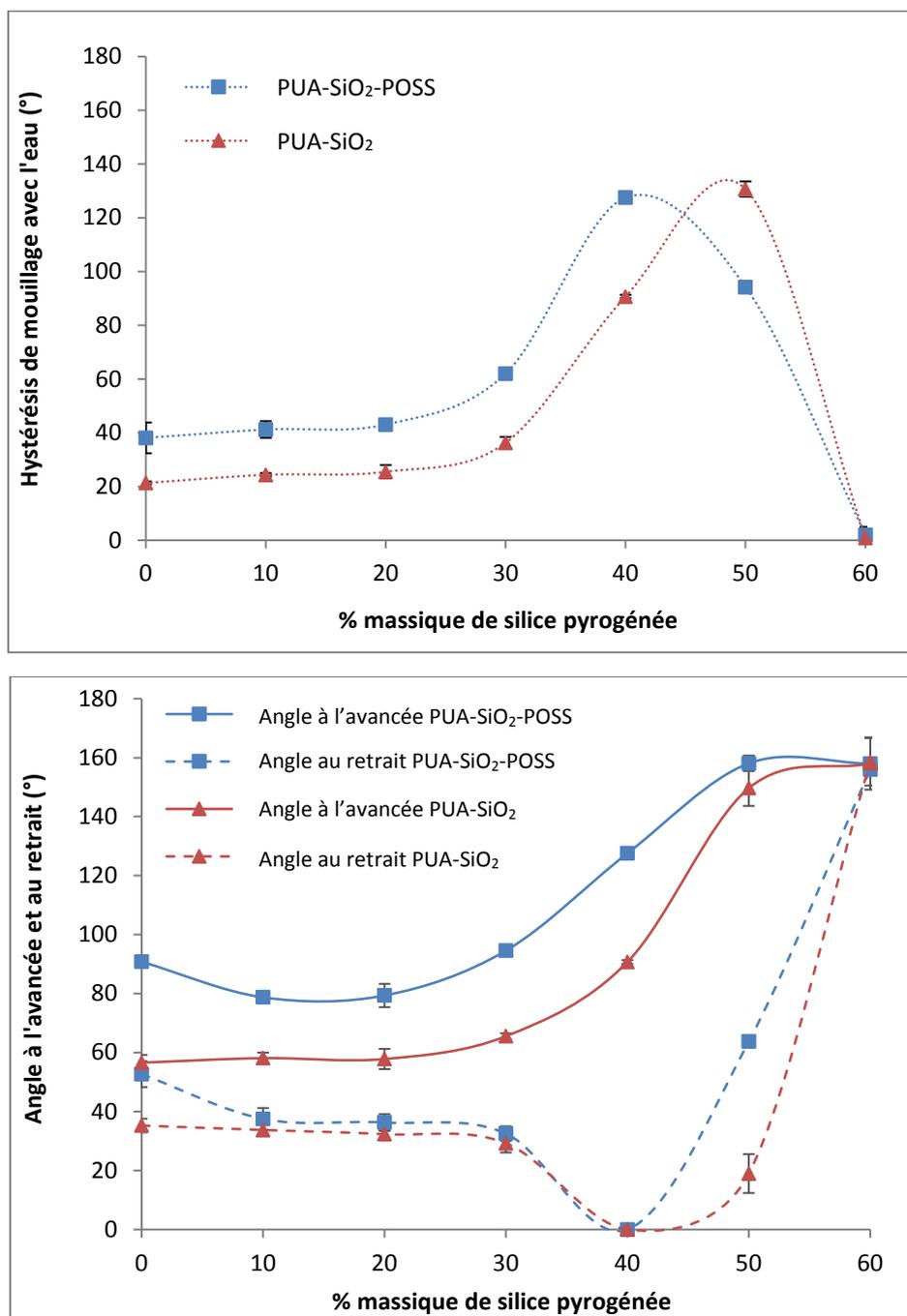


Figure V-11 : Comparaison des évolutions, en haut de l'hystérésis de mouillage avec l'eau et en bas des angles à l'avancée et au retrait avec l'eau, en fonction de la concentration en silice pyrogénée des revêtements PUA incluant ou non 1% massique de POSS

De manière générale, les hystérésis de mouillage avec l'eau des deux types de revêtements PUA présentent une évolution similaire avec l'addition de silice pyrogénée. En effet, une augmentation très importante est observée à partir de 30% en masse suivie d'une diminution brutale. Par contre, cette diminution intervient pour des concentrations de silice différentes selon le type de revêtement. Nous reviendrons sur ce point par la suite. De plus, jusqu'à l'addition de 40%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, l'introduction de 1% en masse de POSS conduit à une augmentation quasi-constante de l'hystérésis de mouillage avec l'eau (évolutions parallèles des deux courbes). La rugosité étant analogue pour les deux types de matériaux, la composition chimique de surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS semble donc être plus hétérogène.

Concernant le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, une hystérésis de mouillage avec l'eau de 38° est mesurée, largement supérieure à celle observée sur le PUA<sub>10</sub>-E (21°). L'augmentation de cette hystérésis confirme la présence des POSS en surface et montre aussi que leur répartition est hétérogène (observée précédemment par contraste de phase). En effet, si sa surface avait été quasi-exclusivement constituée de POSS, une hystérésis inférieure à 10° aurait été mesurée, à l'instar du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E d'épaisseur plus élevée, élaboré dans le chapitre 3. Ainsi, la diminution de la concentration de POSS en surface induite par l'augmentation de la concentration de solvant dans les formulations entraîne une hausse des hystérésis de mouillage avec l'eau.

Par ailleurs, jusqu'à l'addition de 20% en masse de silice pyrogénée, l'hystérésis de mouillage des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS est peu modifiée. Pourtant, les angles de retrait et d'avancée avec l'eau de ces revêtements sont différents (Figure V-11, en bas). Effectivement, une diminution à la fois des valeurs d'angles à l'avancée et au retrait est observée avec l'introduction de silice pyrogénée. La similarité des hystérésis de 0 à 20% en masse de silice est donc une coïncidence.

De plus, de 20 à 40% en masse de silice pyrogénée, une augmentation progressive de l'hystérésis des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS est observée. Dans le cas du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>P<sub>1</sub>-E, cette hausse s'explique principalement par une augmentation des angles à l'avancée. Dans le cas du PUA<sub>10</sub>H<sub>40</sub>P<sub>1</sub>-E, une nouvelle augmentation des angles à l'avancée et un mouillage total de l'eau au retrait (formation d'un film d'eau avec un angle proche de 0°) sont observés, expliquant la valeur très élevée de l'hystérésis à cette concentration. Ce mouillage total avait été également remarqué sur le matériau PUA<sub>10</sub>H<sub>40</sub>-E, induit par l'augmentation brutale de la concentration de silice en surface.

Même si la rugosité, à l'échelle micro- et nano-métrique, et la physico-chimie de surface établies par la silice pyrogénée modifient très peu la mouillabilité des revêtements jusqu'à 30% en masse de silice (confirmé par les différentes mesures de mouillabilité réalisées sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>), les angles au retrait des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS diminuent avec l'introduction de silice pyrogénée. Cette diminution, quasi-constante, indique que la répartition des POSS en surface est différente lorsque la silice pyrogénée est présente dans les matrices PUA. De plus, les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> et PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS présentent des angles au retrait avec l'eau quasi-identiques, correspondant à une surface constituée majoritairement de PUA. Par conséquent, de faibles zones en surface des matériaux sont couvertes d'additifs (POSS et silice pyrogénée hydrophobe), confirmant les observations réalisées par contraste de phase. L'hypothèse de l'agglomération mixte POSS/silice dans les matrices PUA, établie précédemment à 10 et 20% en masse de silice (angles de contact avec l'eau) ainsi qu'à 50 et 60% en masse de silice (angle de contact avec le diiodométhane), semble également se vérifier à 30% massique. Dans le cas du PUA<sub>10</sub>H<sub>40</sub>P<sub>1</sub>-E, cette hypothèse ne peut pas être étayée à cause des effets trop importants des modifications physico-chimiques apportées par les POSS et la silice sur l'hystérésis

(mouillage total au retrait). Cependant, il est raisonnable de penser que ce phénomène est également présent à cette concentration.

À 50% en masse de silice pyrogénée, l'évolution des hystérésis de mouillage avec l'eau des deux types de matériau est différente : elle continue d'augmenter dans le cas des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> alors qu'elle diminue dans le cas des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Cette différence s'explique par l'augmentation plus élevée, à 50% en masse de silice, des angles au retrait des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Ainsi, malgré le remplacement total ou d'une partie de la chimie à caractère apolaire de la silice par celle des POSS (diminution des angles de contact avec le diiodométhane), l'énergie de surface développée par le PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>P<sub>1</sub>-E présente une composante polaire plus faible que celle du PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E, exprimée par la diminution des interactions intermoléculaires au retrait de l'eau à sa surface. Ce phénomène n'avait pas été mis en évidence par les mesure d'angles de contact avec l'eau car ceux-ci étaient maximaux pour les deux types de matériaux à cette concentration de silice ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$ ).

Ainsi, la présence de POSS dans les matrices PUA incluant 50% en masse de silice pyrogénée permet à la fois de diminuer la composante polaire et d'augmenter la composante dispersive de l'énergie de surface du matériau, modifications expliquées par les propositions évoquées précédemment dans le cas de l'agglomération mixte Silice/POSS (Figure V-10). Toutefois, la réduction de la composante polaire n'est pas suffisante pour permettre d'obtenir une hystérésis inférieure à 10°. En effet, il faut attendre une concentration de 60% en masse de silice pyrogénée pour que les matériaux deviennent superhydrophobes. Par conséquent, l'addition supplémentaire de POSS dans les matériaux PUA incluant de la silice pyrogénée élaborés par enduction ne permet pas de réduire la concentration de silice nécessaire pour apporter la superhydrophobie.

Par ailleurs, des angles de glissement ont également été mesurés sur les revêtements incluant les deux additifs. Seuls les revêtements PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>P<sub>1</sub>-E ont montré de faibles angles de glissement, inférieurs à 10°, pour des volumes variant de 1 µL à 50 µL, garantissant ainsi la superhydrophobie sur cette plage de volume.

### 2.1.3.3. Discussion autour des résultats de mouillabilité

Le point qui mérite d'être discuté ici est la diminution de la concentration de POSS en surface du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré dans ce chapitre comparé au PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré dans le chapitre 3. Cette diminution, induite par l'augmentation de la concentration de solvant dans les formulations (de 16%<sub>mass.</sub> à 90%<sub>mass.</sub>), modifie les propriétés de mouillabilité du matériau: une légère diminution de l'angle de contact (de 95° à 87°) et une augmentation de l'hystérésis (de 8° à 38°). De plus, la diminution inattendue de la concentration de POSS en surface doit probablement intervenir sur l'ensemble des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Ainsi, ces matériaux ne présentent pas les propriétés de mouillabilité optimales (dans le cas où les surfaces auraient été entièrement recouvertes de POSS). Une question se pose alors : est-ce que la diminution de la concentration de POSS en surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS aurait pu être évitée ?

Pour le vérifier, une étude a été réalisée sur l'augmentation de la concentration des POSS dans les formulations sans modifier les conditions d'élaboration. Des revêtements PUA incluant uniquement 3, 5 et 10% en masse de POSS ont été élaborés et leurs propriétés de mouillabilité ont été ensuite caractérisées. Dans le cas le plus favorable, à 10%<sub>mass.</sub> de POSS, un angle de contact avec l'eau de 91° et une hystérésis de mouillage avec l'eau de 16° ont été relevés (contre 87° et 38° respectivement à 1% en masse). Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration de POSS dans les

revêtements permet d'augmenter leur concentration en surface. Toutefois, les hystérésis supérieures à  $10^\circ$  indiquent qu'aucun de ces matériaux ne présente une surface composée uniquement de POSS. Ainsi, même en multipliant la concentration de POSS par dix, les quantités importantes de solvant utilisées dans les formulations ne sont pas favorables pour obtenir une surface constituée exclusivement de POSS. Toutefois, un effet sur la texturation pourrait être introduit par l'auto-assemblage des POSS en objets de taille « influente » par augmentation de la concentration en POSS.

Pour conclure, au vu des faibles bénéfices apportés par l'augmentation des concentrations de POSS, l'utilisation de 1% en masse de POSS pour l'ensemble des matériaux incluant les deux additifs reste adaptée.

#### *2.1.4. Conclusions*

L'introduction de 1% en masse de POSS dans les revêtements PUA incluant de la silice pyrogénée élaborés par enduction a permis i) de préserver les rugosités établies par la silice pyrogénée et ii) de modifier la composition chimique de leur surface. Cependant la présence des POSS en surface des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS n'a pas pu être confirmée par imagerie AFM par contraste de phase, seules des zones correspondant à la silice pyrogénée ayant été observées par cette technique. L'hypothèse de l'agglomération mixte POSS/silice en surface et probablement en volume dans les matrices PUA, appuyée par les mesures de mouillabilité, permet d'expliquer ces résultats.

Jusqu'à 40% en masse de silice pyrogénée, les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS ont montré des angles de contact avec l'eau supérieurs d'environ  $30^\circ$  à ceux observés sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> grâce à une réduction de leur énergie de surface. De plus, la présence supplémentaire des POSS augmente également leur hystérésis de mouillage (hétérogénéités chimiques). Aux concentrations supérieures, les deux types de matériaux présentant des angles de contact avec l'eau supérieurs à  $150^\circ$ , la seule amélioration apportée par les POSS est une légère diminution de l'hystérésis de mouillage. Cependant, l'addition de 1%<sub>mass.</sub> de POSS dans les matrices PUA incluant de la silice pyrogénée élaborés par enduction n'a pas permis de réduire la concentration de silice nécessaire (60%<sub>mass.</sub>) pour obtenir la superhydrophobie.

Par ailleurs, la présence de POSS dans les matrices PUA incluant 50 et 60% en masse de silice pyrogénée diminue leurs angles de contact avec le diiodométhane. En effet, l'agglomération mixte POSS/silice entraînerait un remplacement total ou partiel des chaînes PDMS (silice pyrogénée) par des groupes isobutyle (POSS) en surface, ce qui augmenterait la composante dispersive des revêtements. De plus, sans cette agglomération mixte, la composante polaire des revêtements aurait été probablement plus faible (contributions des deux composés indépendantes).

## 2.2. Revêtements élaborés par pulvérisation

Dans le chapitre 4, l'utilisation du procédé de pulvérisation avait permis de réduire considérablement la concentration de silice nécessaire pour obtenir la superhydrophobie (30%<sub>mass.</sub>). En effet, ce procédé avait permis d'enrichir la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> en silice (et donc en PDMS) et d'apporter une rugosité supplémentaire à l'échelle micrométrique, comparé aux revêtements élaborés par enduction.

Ainsi, l'association de la silice pyrogénée et des POSS dans les matrices PUA élaborées par pulvérisation pourrait être intéressante. Des revêtements PUA comprenant de 0 à 30% en masse de silice pyrogénée et présentant systématiquement une concentration de 1%<sub>mass.</sub> de POSS ont été mis en œuvre par pulvérisation à partir de formulations contenant un mélange de solvant THF/butoxyéthanol (50/50 en masse).

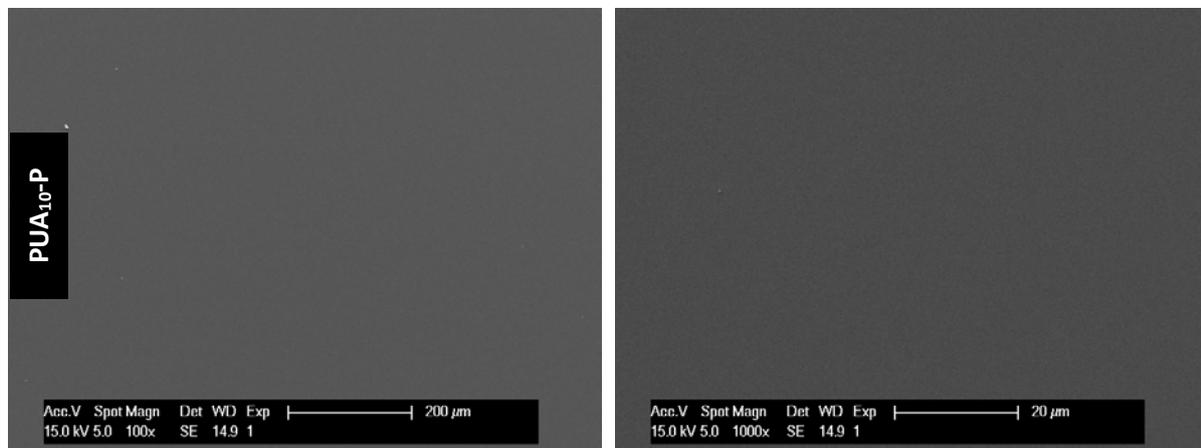
Les topographies développées par les revêtements, à l'échelle micrométrique et nanométrique, seront tout d'abord examinées en détail. Par la suite, la mouillabilité des différents matériaux sera étudiée.

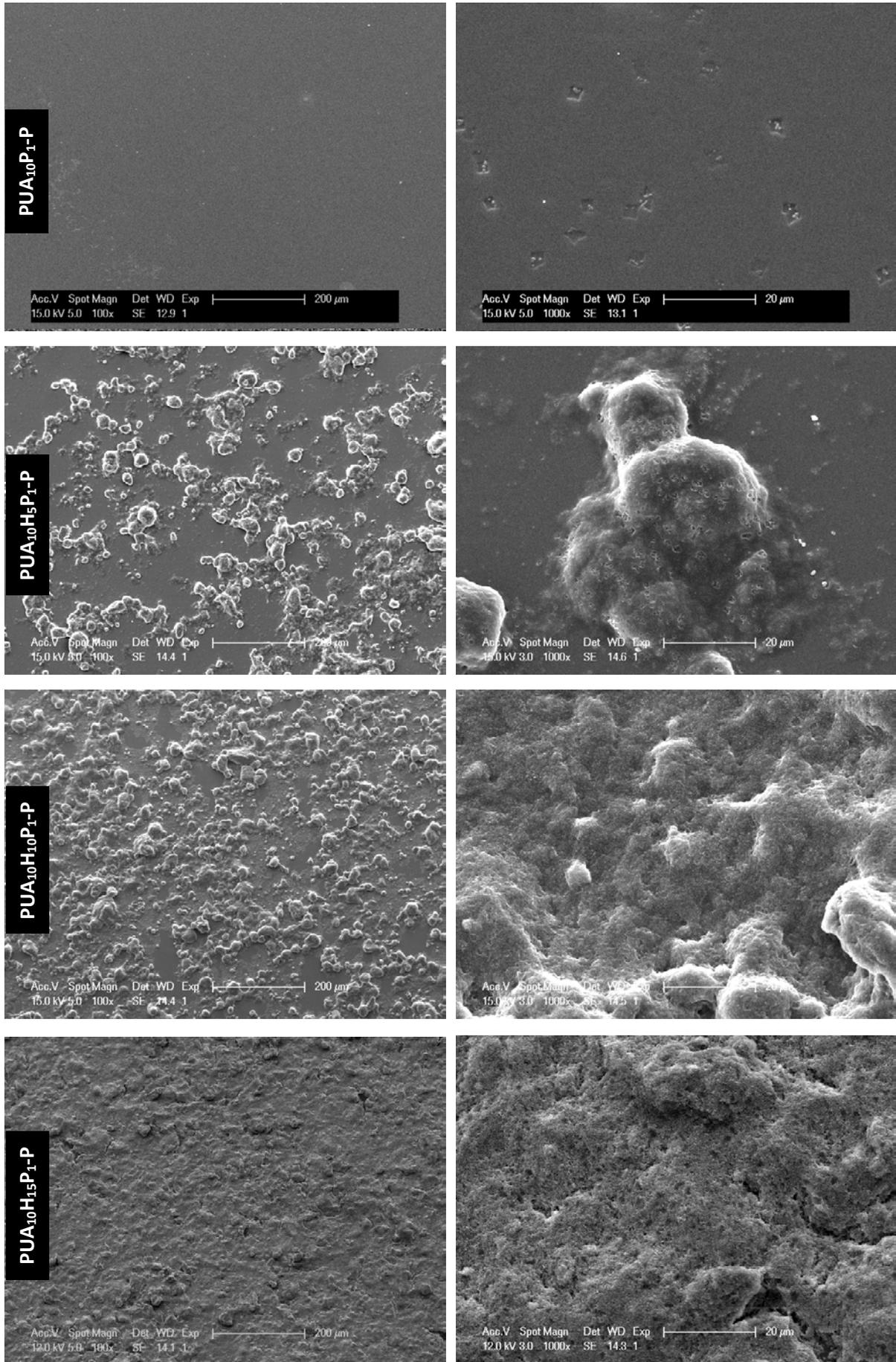
### 2.2.1. Morphologie de surface

Pour étudier la topographie des différents revêtements, une approche multi-échelle a également été adoptée pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par pulvérisation. Ainsi, une analyse MEB des matériaux à l'échelle micrométrique suivie de celle à l'échelle nanométrique seront présentées.

#### 2.2.1.1. Topographie à l'échelle micrométrique

Les morphologies de surface à l'échelle micrométrique des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par pulvérisation ont été examinées par microscopie électronique à faibles grossissements. Les résultats obtenus sont donnés Figure V-12.





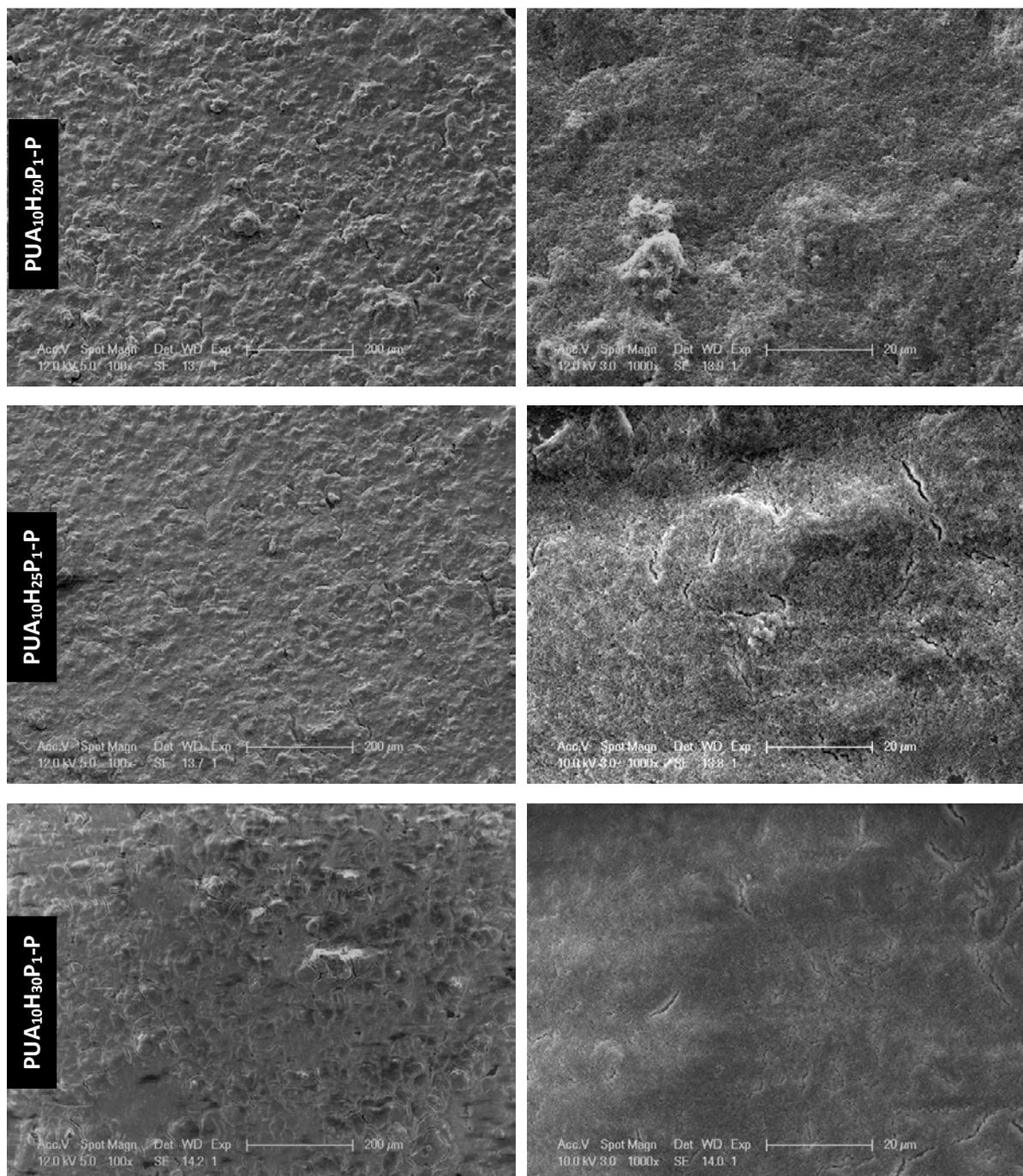


Figure V-12 : Observations par MEB à faibles grossissements ( $\times 100$  et  $\times 1000$ ) de la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par pulvérisation

La surface du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P présente de nombreux agrégats de POSS sous forme cubique d'une dimension caractéristique d'environ 5 μm, contrairement au revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E (Figure V-5). En effet, la présence d'un solvant à haut point d'ébullition (butoxyéthanol) dans les formulations ralentit la cinétique d'évaporation des solvants après dépôt. Ceci facilite la diffusion des POSS dans le PUA<sub>10</sub> et conduit à la formation d'agrégats de taille élevée (cf. Annexe III.6). Cependant, la présence de ces agrégats de POSS n'augmente pas significativement la rugosité du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P.

Dès l'addition de silice pyrogénée, les morphologies de surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS sont similaires à celles observées sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> (chapitre 4). En effet, le relief est fortement modifié avec l'apparition d'une rugosité micrométrique présentant des structures, riches en silice

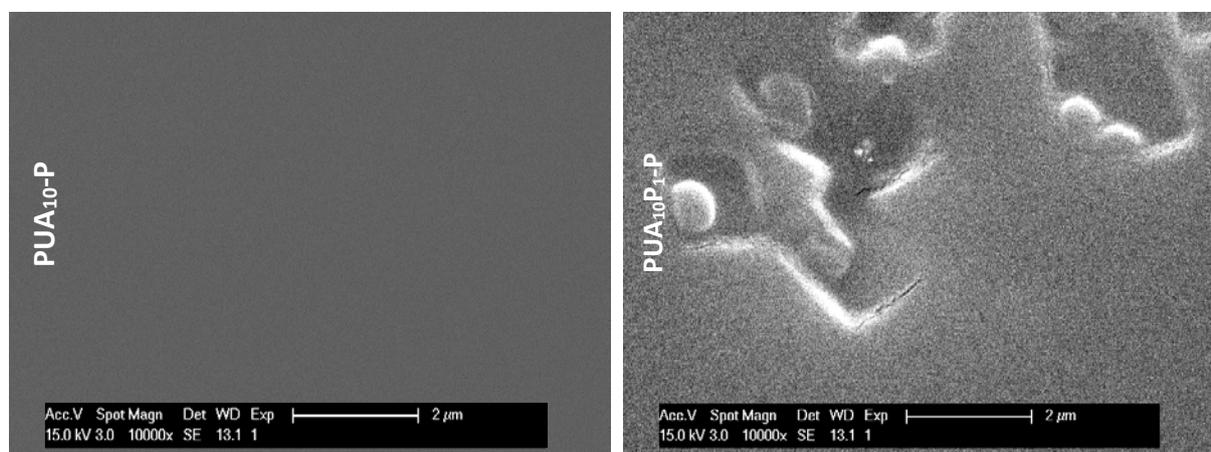
pyrogénée, de largeur variant de 50 à 200  $\mu\text{m}$ , et ne recouvrant totalement la surface qu'à partir d'une concentration de 10%<sub>mass.</sub> de silice. De plus, ces structures, générées par le procédé d'élaboration, s'effacent progressivement avec l'augmentation des concentrations de silice.

Par ailleurs, jusqu'à 20% en masse de silice pyrogénée, des agrégats de POSS, présentant une structure cubique caractéristique, sont retrouvés à la surface des revêtements. Bien que leur taille soit légèrement inférieure à celle observée sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P, le nombre et la taille des agrégats de POSS sont plus élevés dans le cas des revêtements élaborés par pulvérisation que par enduction. De plus, ils se retrouvent mélangés aux agglomérats de silice pyrogénée, clairement visibles dans le cas du PUA<sub>10</sub>H<sub>5</sub>P<sub>1</sub>-P. Cette observation laisse supposer qu'une agglomération mixte POSS/silice se produirait également pour les revêtements élaborés par pulvérisation, facilitée par la mobilité élevée des POSS dans le précurseur PUA (présence de butoxyéthanol). À partir de 20% en masse, les agrégats de POSS ne sont plus visibles, probablement à cause de l'augmentation de la concentration de silice en surface des revêtements. Leur disparition ne signifie pas forcément que les POSS ne sont plus présents en surface mais plutôt qu'ils peuvent se retrouver sous une autre forme.

Ainsi, l'addition de POSS dans les revêtements incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation ne modifie pas significativement leur morphologie de surface à l'échelle micrométrique. Par conséquent, une analyse par profilométrie mécanique de ces matériaux n'a pas semblé pertinente. Par ailleurs, les observations réalisées ici laissent supposer que les deux additifs (POSS et silice pyrogénée hydrophobe) participent à la composition de la surface.

#### 2.2.1.2. Topographie à l'échelle submicronique

La topographie à l'échelle submicronique des revêtements incluant les deux additifs a également été étudiée par microscopie électronique à balayage à plus fort grossissement (Figure V-13).



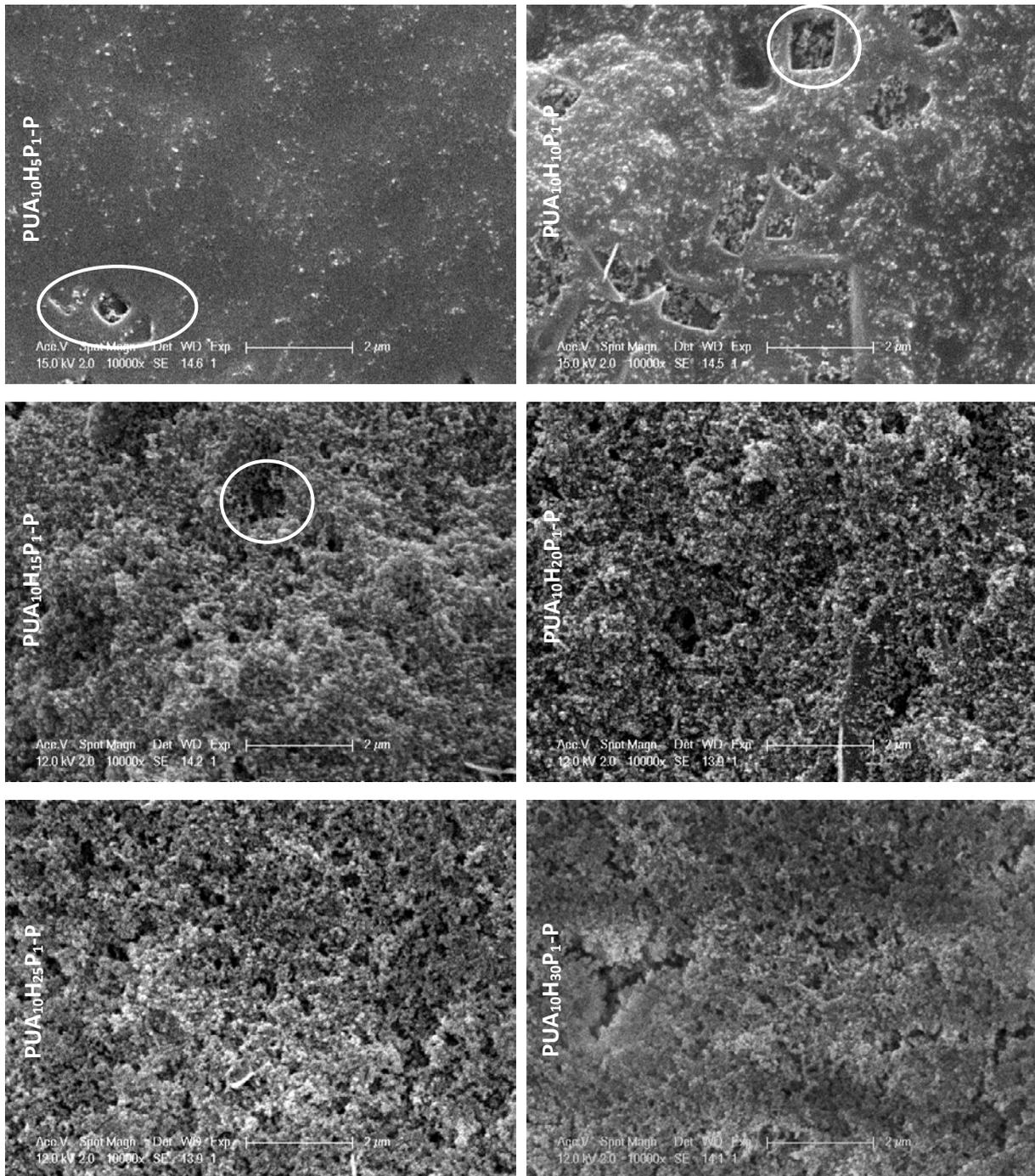


Figure V-13 : Observations par MEB à forts grossissements ( $\times 10\,000$ ) de la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par pulvérisation. Les agrégats de POSS visibles en surface sont entourés sur les clichés.

À l'instar des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> élaborés par pulvérisation, un enrichissement homogène et progressif de la surface en silice pyrogénée est observé avec l'augmentation de sa concentration dans les matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. De plus, la structure hiérarchisée de la silice est révélée à partir de 20%<sub>mass.</sub>, augmentant significativement la texturation de la surface de ces matériaux.

Par ailleurs, comme observé aux faibles grossissements, les agrégats de POSS de forme cubique sont retrouvés en surface des revêtements jusqu'à une concentration de 15%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée. Toutefois, une diminution de leur taille et une augmentation de leur nombre sont observées lorsque la silice est présente dans la matrice PUA. Deux phénomènes sont possiblement à l'origine de ces observations. Premièrement, la présence de la silice en surface pourrait gêner le développement des

agrégats de POSS (encombrement stérique). Deuxièmement, l'agglomération mixte POSS/silice, visible en surface, pourrait également se produire en volume, ce qui diminuerait la quantité de POSS disponible pour former les agrégats cubiques en surface.

À partir de 20% en masse de silice, les agrégats de POSS ne sont plus visibles sous leur forme cubique. Cependant, des structures particulières sont observées sur ces matériaux et sont mises en évidence dans la Figure V-14 (entourés sur le cliché).

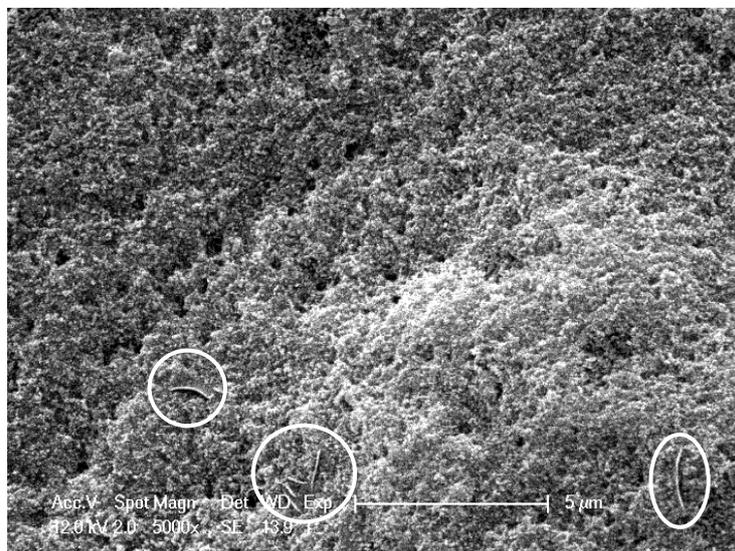


Figure V-14 : Observation par MEB de la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>20</sub>P<sub>1</sub>-P mettant en évidence la morphologie en feuillets des agrégats de POSS (entourés sur le cliché)

En effet, de nombreux feuillets sont observés à la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS à partir de 20%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée. Ces hétérogénéités, absentes de la surface des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>, peuvent raisonnablement être attribuées aux POSS. Nous avons par ailleurs mis en évidence dans le chapitre 3 que des agrégats de POSS pouvaient se retrouver sous forme lamellaire (aiguilles et feuillets), ce qui avait été également montré par Matejka *et al.*<sup>138</sup> et Amici<sup>144</sup>. Ainsi, la présence des deux additifs en surface est confirmée par microscopie électronique sur l'ensemble des revêtements PUA élaborés par pulvérisation.

Au final, les modifications apportées par les POSS sur la topographie des matériaux à l'échelle nanométrique restent minimales devant celles générées par la silice. Exceptées quelques différences (présence d'agrégats de POSS sous forme cubiques ou lamellaires), les morphologies de surface observées ici à l'échelle submicronique peuvent être raisonnablement considérées comme similaires à celles des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> élaborés par pulvérisation. De ce fait, la caractérisation par AFM des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS n'a pas semblé nécessaire.

Pour conclure, l'addition supplémentaire de POSS dans les revêtements PUA incluant de la silice pyrogénée élaborés par pulvérisation n'a pas modifié significativement leur topographie, quelle que soit l'échelle d'observation. Ces matériaux présentent donc une structuration à trois niveaux :

- une rugosité à l'échelle micrométrique (50-200 µm)
- une double rugosité à l'échelle nanométrique adaptée à la superhydrophobie (0,5-1µm / 20-50 nm).

De plus, les concentrations de silice et donc de PDMS en surface ne semblent pas modifiées également pour l'ensemble des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Toutefois, la présence d'agrégats de POSS sous

forme cubique ou lamellaire, selon la concentration de silice en surface, pourrait possiblement modifier la composition chimique de leur surface, en apportant des groupements isobutyle apolaires. Ainsi, l'association des deux additifs dans les matrices PUA pourrait permettre de réduire davantage les énergies de surface des revêtements.

### 2.2.2. Physico-chimie de surface

L'influence de l'introduction de POSS sur les propriétés de mouillabilité des revêtements incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation a également été examinée par des mesures d'angle de contact, d'hystérésis de mouillage et d'angle de glissement.

#### 2.2.2.1. Angles de contact

Une comparaison de l'évolution de l'angle de contact avec l'eau des revêtements élaborés par pulvérisation, incluant ou non 1% en masse de POSS, en fonction de la concentration de silice pyrogénée est reportée Figure V-15.

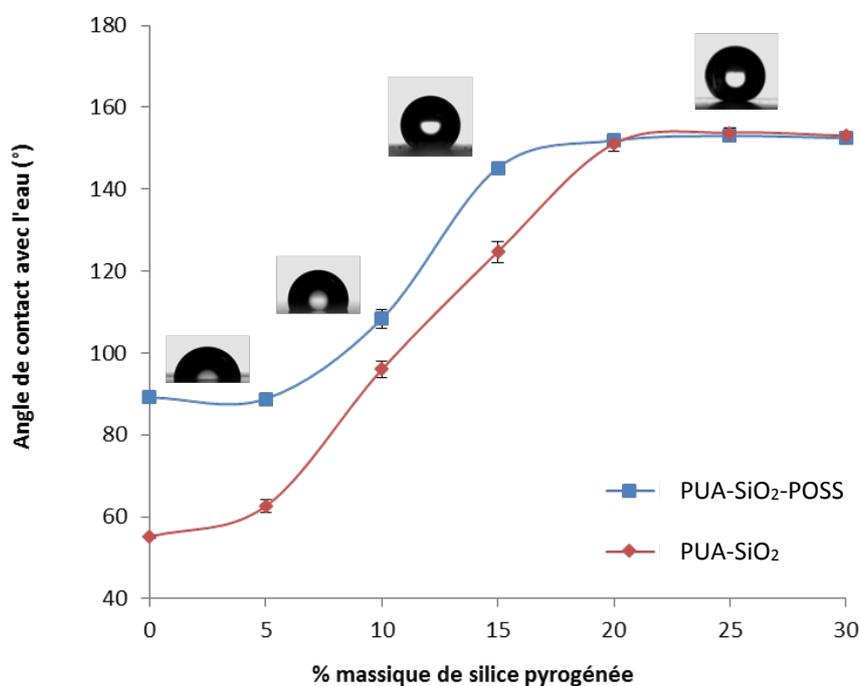


Figure V-15 : Comparaison des évolutions des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée des revêtements PUA incluant ou non 1% en masse de POSS et élaborés par pulvérisation

De manière générale, les évolutions des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration en silice pyrogénée des deux types de revêtements présentent des profils similaires. Toutefois, jusqu'à des concentrations de 20%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, les angles de contact avec l'eau des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS sont supérieurs à ceux mesurés sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. Ainsi, la présence des POSS en surface des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS est confirmée et permet de modifier leur énergie de surface.

En particulier, la présence des groupements isobutyle en surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P augmente considérablement l'angle de contact avec l'eau comparé au revêtement PUA<sub>10</sub>-P, passant de 55° à 89°. Malgré une forte agrégation d'une partie des POSS en surface (observée par MEB), le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P présente un comportement hydrophobe.

De 5 à 20% en masse de silice pyrogénée, une augmentation importante des angles de contact des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS est observée. Cependant, l'écart des angles de contact avec l'eau entre les deux types de matériaux diminue avec l'augmentation de la concentration en silice pyrogénée. Ce phénomène, observé précédemment pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction, pourrait être dû à :

- l'agglomération mixte POSS/silice dans les matrices PUA. En effet, nous avons mis en évidence que ce phénomène pouvait entraîner en surface un remplacement de la chimie développée par la silice pyrogénée par celle des POSS et/ou une mauvaise répartition des POSS et/ou une diminution de la concentration de POSS. De plus, ces effets pourraient être exacerbés par la modification de solvant dans les formulations (agglomération facilitée)
- la rugosité, générée à l'échelle micrométrique et nanométrique, qui joue un effet différent selon les énergies de surface des matériaux

À partir de 20% massique, les angles de contact avec l'eau des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS deviennent supérieurs à 150°. Cependant, ces angles étaient déjà atteints à cette concentration par les matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>.

Malgré les améliorations apportées par les POSS sur les angles de contact avec l'eau, leur présence en surface ne permet pas de réduire la concentration de silice nécessaire pour obtenir des angles de contact supérieurs à 150°, constat précédemment observé sur les matériaux élaborés par enduction.

#### 2.2.2.2. Hystérésis de mouillage

Des mesures d'hystérésis de mouillage avec l'eau ont été également effectuées sur les matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Une comparaison de leur évolution en fonction de la concentration de silice pyrogénée à celle des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>, tous deux déposés par pulvérisation, est donnée Figure V-16.

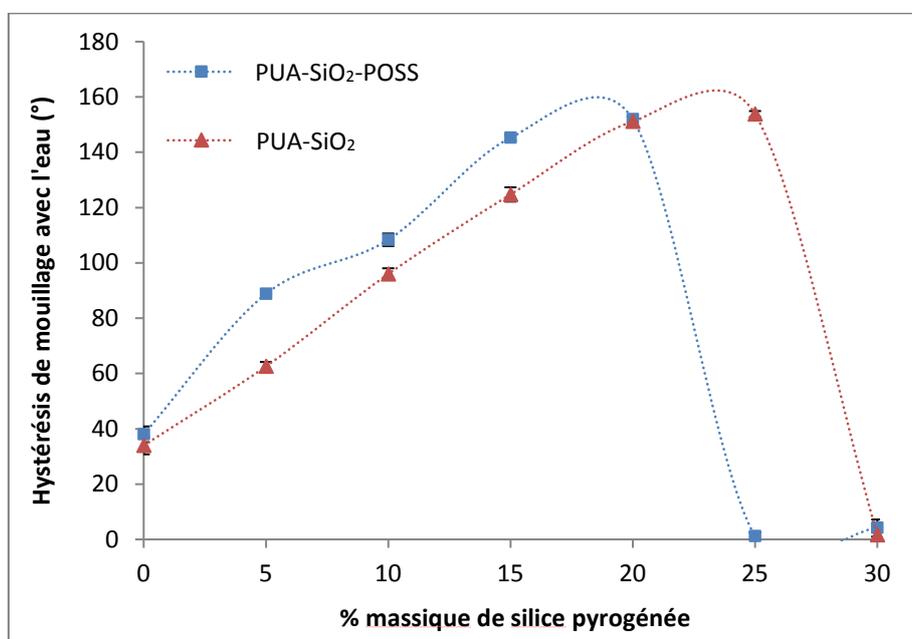


Figure V-16 : Comparaison des évolutions des hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée des revêtements PUA incluant ou non 1% massique de POSS élaborés par pulvérisation (les barres d'erreur sont présentes mais ne sont pas toujours visibles)

De manière générale, les évolutions des hystérésis de mouillage des deux types de revêtement en fonction de la concentration de silice pyrogénée sont similaires : une forte augmentation suivie d'une

diminution brutale. Cependant, concernant les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, la présence des POSS en surface entraîne une légère hausse des hystérésis dans la zone d'augmentation (de 0 à 20% en masse de silice pyrogénée). Et surtout, la diminution brutale de l'hystérésis intervient pour des concentrations de silice inférieures pour ce type de revêtement (25%<sub>mass.</sub> contre 30%<sub>mass.</sub> pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>).

En particulier, le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P présente une hystérésis de mouillage avec l'eau de 38°. Cette valeur élevée, comparée à celle du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P élaboré dans le chapitre 3 à partir d'une formulation présentant uniquement du THF (21°), s'explique par une répartition des POSS plus hétérogène en surface due à l'utilisation de butoxyéthanol (agrégation des POSS plus importante). Par ailleurs, le fait que l'hystérésis du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P et celle du PUA<sub>10</sub>-P soient proches ici est une coïncidence, leurs angles à l'avancée et au retrait étant différents.

De 5 à 20% en masse de silice pyrogénée, une augmentation progressive de l'hystérésis de mouillage avec l'eau est observée pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. Lors des mesures, un mouillage total de l'eau au retrait (formation d'un film d'eau avec des angles de retrait d'environ 0°) a été observé sur ces revêtements. Les hystérésis reportées ici sont donc égales aux angles à l'avancée, expliquant leur valeur très proches de celles des angles de contact avec l'eau (Figure V-15). Ce phénomène, déjà observé sur les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> élaborés par pulvérisation, s'explique principalement par les fortes rugosités développées à la surface de ces revêtements dès l'addition de silice dans les matrices PUA, notamment à l'échelle micrométrique et inchangées avec la présence des POSS, associées à des énergies de surface trop élevées. En effet, à ces concentrations (de 5 à 20% massique), même si les rugosités établies pourraient permettre de stabiliser le régime de Cassie-Baxter en théorie (cf. chapitre 4), la composition chimique de surface de ces revêtements est hétérogène (mélange de PUA, PDMS et de POSS) et la présence encore importante de PUA favorise les interactions intermoléculaires entre l'eau et la surface. Par ailleurs, les hystérésis de mouillage avec l'eau sont plus élevées dans le cas des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, ce qui est expliqué par l'augmentation des angles à l'avancée, induits par la présence des POSS en surface. De plus, contrairement aux matériaux élaborés par enduction, ces mesures ne donnent aucune indication sur la répartition des POSS en surface à cause du mouillage total au retrait.

À 25%<sub>mass.</sub> de silice, alors que les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub> présentent une hystérésis supérieure à 150°, une diminution brutale de l'hystérésis de mouillage avec l'eau est observée pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS, atteignant une valeur inférieure à 10°. De plus, les angles de contact avec l'eau sont supérieurs à 150° pour les deux types de matériaux à cette concentration. La superhydrophobie est donc atteinte dès 25%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée avec l'addition de 1%<sub>mass.</sub> de POSS dans les matériaux PUA, contre 30%<sub>mass.</sub> pour les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. La présence de la double-échelle de rugosité nanométrique (établie à partir de 20% en masse de silice) et la diminution de l'énergie de surface apportée par les POSS, s'ajoutant à celle générée par la silice pyrogénée, permettent de stabiliser le régime de Cassie-Baxter. De plus, la superhydrophobie est conservée à 30% en masse de silice pyrogénée.

Par ailleurs, ces résultats rappellent la difficulté d'établir une énergie de surface suffisamment faible pour apporter la superhydrophobie. En effet, cette propriété est atteinte à 25% en masse de silice alors que les rugosités maximales, à l'échelle micro- et nano-métrique, sont établies dès 20% en masse de silice pyrogénée.

### 2.2.3. Conclusions

L'introduction de 1% en masse de POSS dans les revêtements PUA incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation a modifié la composition chimique de leur surface en apportant des groupements isobutyle, tout en préservant les rugosités établies d'une part par la silice pyrogénée à l'échelle nanométrique (0,5-1 $\mu$ m / 20-50 nm) et d'autre part par le procédé d'élaboration à l'échelle micrométrique (50-200  $\mu$ m).

Jusqu'à 15%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, cela s'est traduit par une augmentation à la fois des angles de contact et des hystérésis de mouillage avec l'eau des matériaux PUA. Malgré tout, les angles de contact supérieurs à 150° n'ont été atteints qu'à partir de 20%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée, comme pour les revêtements n'incluant pas de POSS. Par ailleurs, un des résultats majeurs de cette étude est l'obtention d'une hystérésis de mouillage avec l'eau inférieure à 10° dès 25%<sub>mass.</sub> de silice, contre 30%<sub>mass.</sub> sans la présence des POSS en surface.

Ainsi, l'introduction de 1%<sub>mass.</sub> de POSS dans les revêtements incluant de la silice pyrogénée a permis de réduire de 5%<sub>mass.</sub> la concentration de silice pyrogénée nécessaire à l'obtention de la superhydrophobie, ce qui est intéressant en termes de procédé (viscosité).

Les molécules de POSS aident donc la silice pyrogénée à établir une chimie de surface à caractère hydrophobe, qui est le paramètre limitant pour accéder à la superhydrophobie. Toutefois, à l'instar des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS élaborés par enduction, une agglomération mixte POSS/silice semble également se produire au sein de la matrice PUA, ce qui pourrait avoir un effet négatif sur l'établissement de la chimie à caractère hydrophobe.

### 2.3. Discussion

Une comparaison de l'influence de la composition des matériaux avec l'influence du procédé d'élaboration sur les propriétés de surface des revêtements nous a semblé intéressante. En effet, dans le chapitre 4, nous avons montré que le procédé d'élaboration, par le changement de processus de texturation(s) de la surface (modification des cinétiques d'évaporation de solvant), a une influence significative sur les propriétés de surface des revêtements : par pulvérisation, la superhydrophobie est obtenue pour des concentrations de silice pyrogénée largement inférieures à celles requises par enduction (30% massique contre 60% massique). Ici, il s'agit de comparer l'influence du procédé et celle de l'addition de 1% massique de POSS sur les propriétés de surface des revêtements. Pour établir cette comparaison, la concentration de 10% massique de silice pyrogénée a été choisie. Un récapitulatif des mesures de contraste de phase, de rugosité et de mouillabilité réalisées sur l'ensemble des revêtements présentant 10% massique de silice pyrogénée hydrophobe est donné Tableau V-5.

	Contraste de phase	Rugosité		Mouillabilité	
	%SiO <sub>2</sub> (AFM)	Paramètre $r_{w-2D}$ à l'échelle micro	Paramètre $r_{w-2D}$ à l'échelle nano	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\Delta\theta_{H_2O}$ (°)
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-E</b>	0,3	1,01	1,00	59	24
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E</b>	0,5	-	1,01	75	41
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P</b>	29,3	1,19	1,26	96	98
<b>PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P</b>	-	-	-	108	109

Tableau V-5 : Récapitulatif des mesures de rugosité, de contraste de phase et de mouillabilité réalisées sur l'ensemble des revêtements présentant 10% massique de silice pyrogénée

En comparant les données concernant les revêtements PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P, il apparaît clairement que les rugosités et la concentration de silice pyrogénée estimée par contraste de phase sont supérieures dans le cas de la pulvérisation. Cela se traduit par une augmentation à la fois des angles de contact avec l'eau (37°) et des hystérésis (74°). De même, la comparaison entre le PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E et le PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P montre une augmentation des angles de contacts (33°) et d'hystérésis de mouillage (68°) pour le matériau élaboré par pulvérisation. Par conséquent, l'utilisation du procédé de pulvérisation entraîne une augmentation des angles de contact avec l'eau supérieure à 30° comparé au procédé par enduction pour les deux types de matériaux (incluant ou non 1%<sub>mass.</sub> de POSS).

Ensuite, en comparant les données concernant les revêtements élaborés par enduction (PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E), peu de différences apparaissent sur les mesures de rugosité et de contraste de phase. Toutefois, la présence des POSS conduit à une augmentation des angles de contact avec l'eau (16°) et des hystérésis (17°). Pour les revêtements élaborés par pulvérisation, les POSS augmentent également les angles de contact (12°) et leur hystérésis (11°). Ainsi, l'addition de 1% massique de POSS dans les matériaux PUA conduit à une augmentation des angles de contact avec l'eau d'environ 15° quel que soit le type d'élaboration.

Pour conclure, le procédé d'élaboration et l'ajout de 1% massique de POSS améliorent tous les deux le comportement hydrophobe des matériaux PUA. Malgré tout, l'influence du procédé d'élaboration sur la mouillabilité des revêtements reste prépondérante.

## 2.4. Durabilité et superhydrophobie

Pour compléter l'ensemble des travaux réalisés, quelques tests relatifs à la durabilité des propriétés de superhydrophobie des revêtements ont été menés. En effet, pour des applications futures, il paraît essentiel que ces propriétés soient conservées dans le temps. Des mesures d'angles de contact et d'hystérésis de mouillage avec l'eau ont donc été réalisées 6 mois après l'élaboration des revêtements présentant un intérêt majeur: le revêtement de référence PUA<sub>10</sub>-E, le PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E et les revêtements superhydrophobes PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P, PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. Concernant les conditions de stockage, les échantillons ont été conservés en environnement ambiant au laboratoire (température d'environ 25°C, hygrométrie variable).

Une comparaison des angles de contact avec l'eau des différents revêtements à l'état initial et après 6 mois est donnée Figure V-17.

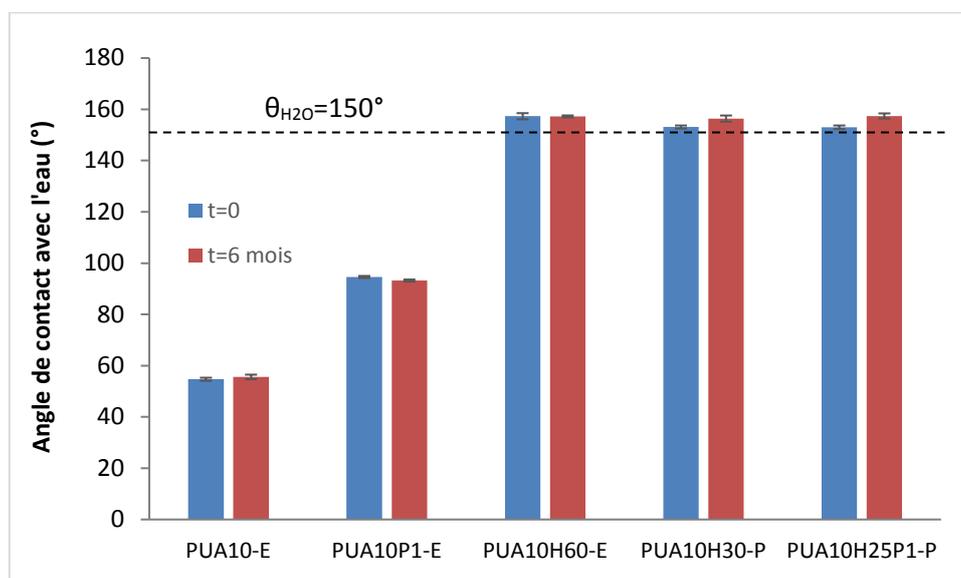


Figure V-17 : Comparaison des angles de contact avec l'eau à l'état initial et après 6 mois du PUA<sub>10</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P et du PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P

Il est remarquable de constater que tous les revêtements conservent leurs angles de contact avec l'eau après 6 mois et notamment ceux présentant des angles de contact supérieurs à 150°.

De plus, une comparaison des hystérésis de mouillage à l'état initial et après 6 mois est représentée Figure V-18.

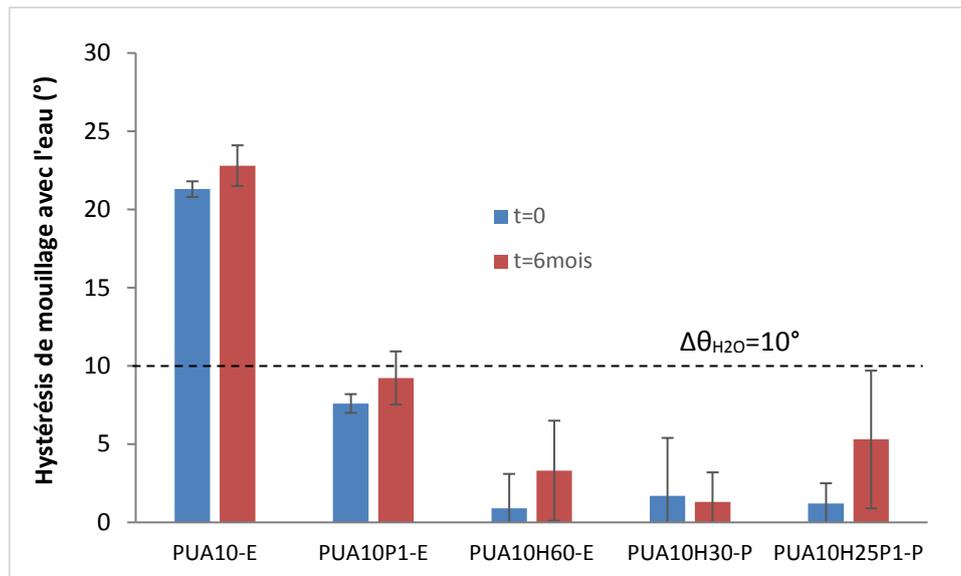


Figure V-18 : Comparaison des hystérésis de mouillage avec l'eau à l'état initial et après 6 mois du PUA<sub>10</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P et du PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P

Une légère augmentation des hystérésis semble se produire sur la plupart des matériaux. Mais au vu des incertitudes sur les mesures, il est difficile de réellement conclure sur cette évolution. Par ailleurs, les hystérésis restent inférieures à 10° lorsqu'elles l'étaient à l'état initial. La stabilité des propriétés de mouillabilité des revêtements, notamment la superhydrophobie du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P et du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P, est donc garantie sur une durée minimale de 6 mois.

De plus, un test complémentaire d'immersion dans l'eau à 20°C pendant 5 minutes a été effectué sur des revêtements superhydrophobes âgés de 6 mois (PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P et PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P). À l'issue du test, un examen visuel a montré que l'ensemble des revêtements présentait de l'eau sur certaines zones en surface. Pendant l'immersion, la pression de l'eau à la surface des revêtements a vraisemblablement déstabilisé le régime de Cassie-Baxter, laissant le liquide pénétrer dans les anfractuosités (à la place des poches d'air). Cela a conduit à un régime de mouillabilité de Wenzel avec une très forte adhésion de l'eau à la surface des matériaux. Probablement que des défauts d'élaboration (hétérogénéités physiques et/ou chimiques) seraient à l'origine de ce phénomène. Un travail sur l'optimisation du dépôt pourrait probablement régler ce problème. Cependant, après séchage (sous flux d'azote), les mesures d'angles de contact et d'hystérésis ont montré que les propriétés de superhydrophobie sont recouvrées sur l'ensemble des revêtements testés. Malgré cet inconvénient, des gouttes d'eau (masse d'environ 1 g) lâchées d'une hauteur supérieure à 30 cm rebondissent à la surface des revêtements superhydrophobes âgés de 6 mois. De plus, des volumes d'eau importants, supérieurs à 10 ml, peuvent être déposés sur ces matériaux sans perdre les propriétés de superhydrophobie. Tout ceci indique que le régime de mouillabilité de Cassie-Baxter de ces revêtements est tout de même robuste.

Par ailleurs, les différents revêtements superhydrophobes présentent de bonnes propriétés mécaniques. Bien que ces propriétés n'aient pas été mesurées de manière quantitative, les propriétés de superhydrophobie des revêtements précédents âgés de 6 mois (PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P et PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P) sont maintenues après de nombreuses pressions manuelles exercées à la surface par des mains gantées. Cependant, lorsque ces pressions étaient réalisées à mains nues, les zones testées présentaient une adhésion liquide/solide très importante.

### 3. REVETEMENTS MULTICOUCHES : ESSAIS PRELIMINAIRES

Nous venons de montrer que les travaux réalisés sur les formulations et sur les procédés d'élaboration ont permis d'obtenir des revêtements superhydrophobes d'une épaisseur de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Cependant, les matériaux développés jusqu'ici ne représentent que la couche superficielle ou « top-coat » d'un revêtement final, plus épais. En effet, dans la plupart des applications, des revêtements d'une épaisseur finale d'environ 20-50  $\mu\text{m}$  sont souhaités. L'approche multicouche nous a paru judicieuse car l'emploi de fortes concentrations de silice pyrogénée, nécessaires pour accéder à la superhydrophobie (30%<sub>mass.</sub> dans le cas de la pulvérisation et 60%<sub>mass.</sub> dans le cas de l'enduction), aurait probablement été préjudiciable aux propriétés mécaniques de revêtements épais. De plus, la silice étant utilisée uniquement pour les propriétés de surface du matériau, leur introduction dans l'intégralité du revêtement nous a semblé inutile.

La stratégie suivie pour réaliser un revêtement multicouche superhydrophobe est la suivante :

- la couche inférieure est réalisée par enduction à partir d'une formulation de PUA<sub>10</sub> (sans ajout de solvant). Les travaux précédents ont montré que ces conditions permettaient d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ . Cette couche permettrait d'apporter les propriétés volumiques et de garantir la compatibilité avec la couche supérieure
- La couche supérieure est réalisée par pulvérisation à partir d'une formulation de PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. Ce procédé a été utilisé pour réduire au maximum la quantité de silice introduite dans les revêtements pour obtenir la superhydrophobie (30%<sub>mass.</sub>)

Pour supporter le dépôt de la seconde couche, la couche inférieure doit présenter une certaine tenue mécanique, en regard des concentrations très élevées de solvant (90%<sub>mass.</sub>) nécessaires à la dispersion de la silice dans les formulations destinées à la pulvérisation. De plus, des fonctions acrylate disponibles en surface du revêtement PUA permettraient d'améliorer l'interface entre les deux couches (création d'une interphase). Pour réunir ces deux conditions, une réticulation partielle, d'environ 50%, de la couche inférieure a été recherchée avant le dépôt de la couche supérieure. Aussi, la couche inférieure doit présenter une réticulation complète à l'issue du développement du revêtement multicouche. Un travail sur les conditions d'élaboration de la couche inférieure a donc été effectué, sans modifier celles de la couche supérieure. Les objectifs ont pu être atteints en modifiant à la fois la concentration de photoamorceur des formulations PUA<sub>10</sub>-E et des paramètres de photopolymérisation UV. Les résultats obtenus sont donnés en Annexe V.3.

Les revêtements multicouches obtenus par cette approche ont ensuite été caractérisés par microscopie électronique à balayage (Figure V-19).

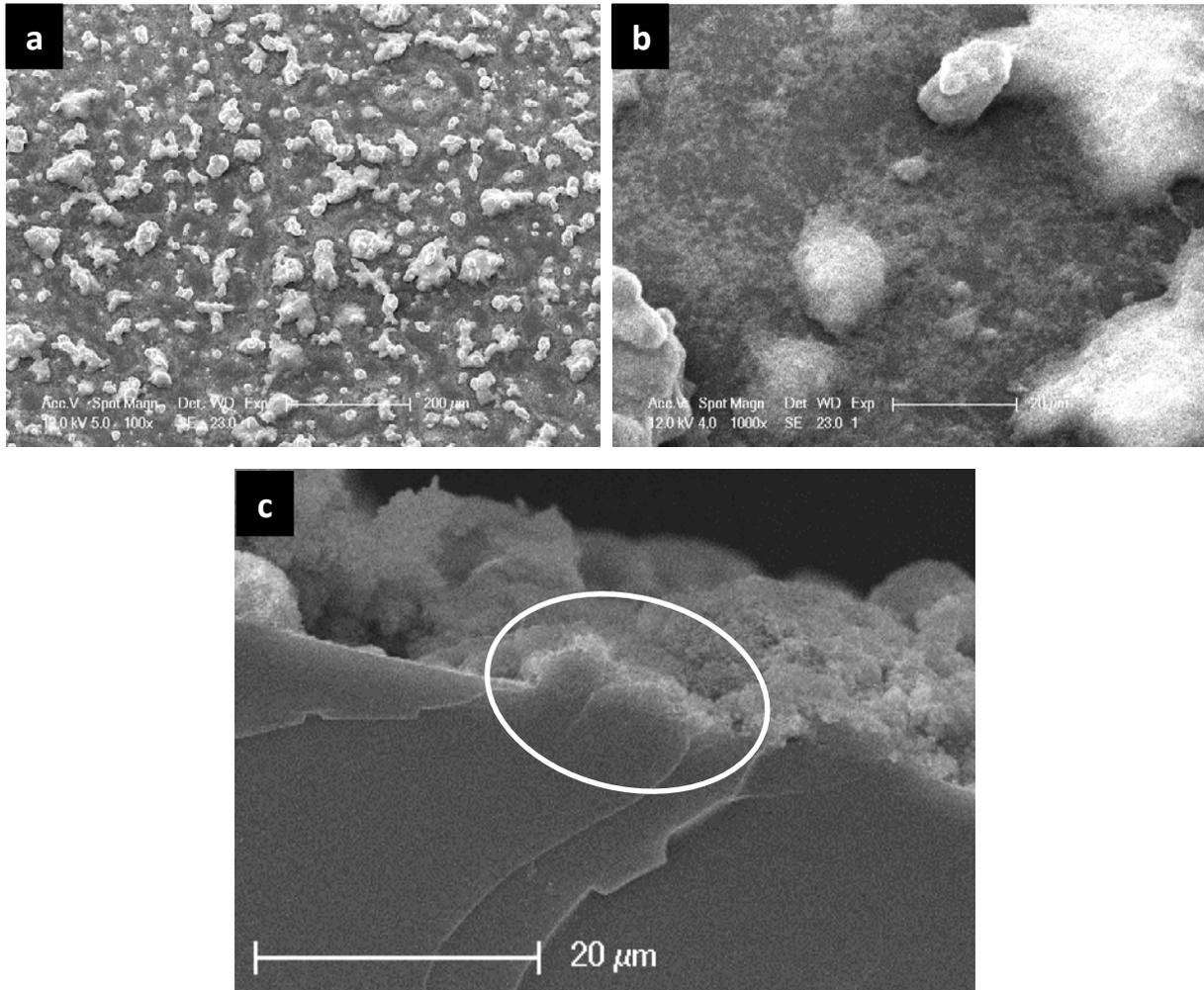


Figure V-19 : Observations par microscopie électronique du revêtement multicouche « PUA<sub>10</sub>-E + PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P ». Les clichés a et b correspondent à la surface du revêtement à différents grossissements et le cliché c à une coupe de celui-ci.

La surface du revêtement multicouche présente des reliefs de taille importante et très espacés, bien supérieurs à ceux observés sur le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P (chapitre 4). Par conséquent, le changement de substrat, du verre au PUA<sub>10</sub> présentant 50% de conversion, modifie la morphologie de surface du matériau pulvérisé. Par ailleurs, la coupe du revêtement permet de montrer qu'une bonne interface est réalisée (entourée sur le cliché c), la démarcation entre les deux couches étant difficilement distinguable. De plus, les épaisseurs moyennes, mesurées par MEB, sont proches de celles attendues : 30 μm pour le PUA<sub>10</sub>-E et environ 5-10 μm pour le PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. Enfin, des mesures de mouillabilité ont montré que ces revêtements étaient superhydrophobes ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ). Par conséquent, la stratégie d'un revêtement multicouche semble prometteuse mais un développement technologique plus approfondi sur ces systèmes reste encore à réaliser.

## 4. CONCLUSIONS

Le développement des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS montre que l'association des POSS et de la silice dans les matériaux PUA est bénéfique pour l'établissement des propriétés physico-chimiques nécessaires à l'obtention de la superhydrophobie. Quel que soit le procédé d'élaboration utilisé, les molécules de POSS ont permis de modifier la composition chimique de la surface des revêtements tout en conservant les rugosités développées à l'échelle micrométrique et nanométrique.

Concernant les revêtements élaborés par enduction, l'ajout de 1% en masse de POSS s'est traduit principalement par une augmentation des angles de contact avec l'eau pour des concentrations de silice pyrogénée hydrophobe de 0 à 40% en masse. Cependant, la présence des POSS en surface n'a pas permis de réduire la concentration de silice pour atteindre les deux conditions nécessaires à la superhydrophobie ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ). Comme dans le cas des matériaux PUA-SiO<sub>2</sub>, une concentration de 60% massique de silice est requise pour obtenir les propriétés souhaitées.

Concernant les revêtements élaborés par pulvérisation, l'ajout de 1% en masse de POSS s'est également traduit par une augmentation des angles de contact avec l'eau pour des concentrations de 0 à 15% en masse de silice pyrogénée hydrophobe. Au-delà de cette concentration, les angles des deux types de revêtements (avec et sans POSS) étaient similaires et supérieurs à 150°. Mais le résultat majeur de cette étude est l'obtention d'une hystérésis inférieure à 10° à partir de 25%<sub>mass.</sub> de silice pyrogénée contre 30%<sub>mass.</sub> dans le cas des revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>. Grâce à la présence des POSS en surface, la superhydrophobie est donc obtenue pour des concentrations de silice plus faibles.

Par ailleurs, quel que soit le procédé d'élaboration utilisé, une agglomération mixte POSS/silice semble se produire au moins en surface des revêtements, due à des interactions hydrophobes. Ce phénomène aurait pour conséquence de diminuer les contributions respectives de chacun des additifs sur le développement de la chimie à caractère hydrophobe (Figure V-10).

De plus, cette étude a mis en évidence le rôle prépondérant du procédé d'élaboration sur les propriétés de mouillabilité (devant celui de l'ajout de 1%<sub>mass.</sub> de POSS). L'élaboration par pulvérisation est donc à privilégier pour réaliser des revêtements PUA superhydrophobes à partir de silice pyrogénée (et de POSS).

Enfin, les propriétés de superhydrophobie des revêtements élaborés par enduction et par pulvérisation sont garanties sur une durée minimale de 6 mois et l'approche multicouche pour réaliser des revêtements épais semble très prometteuse.

En perspective, deux solutions peuvent être envisagées pour permettre de réduire la concentration de silice nécessaire pour atteindre la superhydrophobie en ajoutant des POSS dans les revêtements. La première serait d'augmenter la concentration des POSS. En effet, même si l'agglomération mixte POSS/silice ne peut être empêchée, cette solution devrait permettre d'améliorer la présence de POSS dans les zones en surface constituées actuellement de PUA et apporter ainsi une réduction supplémentaire de l'énergie de surface des revêtements. L'autre solution pour enrichir les surfaces en POSS serait d'utiliser leur migration vers la surface au lieu d'augmenter leur concentration dans les matériaux. Par conséquent, il faudrait élaborer des revêtements présentant des épaisseurs plus importantes afin d'augmenter le réservoir de POSS disponibles à la migration. Ceci pourrait être réalisé soit en diminuant les quantités de solvant utilisées, soit en considérant un dépôt plus épais lors de l'enduction.



## CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

---

De nombreuses stratégies de développement de revêtements polymère superhydrophobes ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ) sont reportées dans la littérature, notamment via l'introduction de composés à base de silicium. Cependant, nous avons mis en évidence qu'il existait de nombreuses limitations à ces travaux, notamment à cause de l'utilisation d'une gamme restreinte de polymère (faible énergie de surface) et de procédés d'élaboration complexes. L'objectif et l'aspect novateur de ce travail de thèse était de développer des revêtements superhydrophobes à partir de produits largement diffusés (sans additifs fluorés) et de procédés simples, transposables à grande échelle. L'aptitude des différents composés (POSS, silice colloïdale, silice pyrogénée) et de leur combinaison à modifier les propriétés de surface de revêtements polyuréthane acrylate, intrinsèquement hydrophiles ( $\theta_{H_2O} \approx 60^\circ$ ), a ainsi été évaluée. De plus, l'influence du procédé d'élaboration, à savoir l'enduction et la pulvérisation, a également été examinée dans chacun des cas.

En premier lieu, l'introduction de molécules de POSS, présentant sept ligands isobutyle et un ligand acrylate, a apporté une nanostructuration ( $R_a = 2 \text{ nm}$ ) et un comportement hydrophobe ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ) aux revêtements PUA. Grâce à une migration des molécules vers la surface, rendue possible par la différence d'énergie de surface entre les POSS et le PUA, les revêtements présentent ces modifications à des concentrations de POSS très faibles ( $\leq 1\%_{\text{mass}}$ ), et cela quel que soit le procédé d'élaboration employé. De plus, à ces faibles concentrations, la majorité des POSS copolymérise avec la matrice polymère et la transparence des revêtements n'est pas affectée. Toutefois, cette stratégie n'a pas permis d'atteindre la superhydrophobie, la structuration apportée par ces composés n'étant pas suffisante et cela même pour des concentrations de POSS très élevées (50% en masse).

Dans un second temps, l'introduction de 30% en masse de silice colloïdale a permis d'établir une rugosité à l'échelle nanométrique ( $R_a \approx 1 \text{ nm}$ ) à la surface des revêtements PUA sans altérer leur transparence, indépendamment du procédé d'élaboration employé. De plus, dans chacun des cas, ces particules ont formé une couche dense et régulière, grâce à leur migration en surface. Toutefois, les structurations développées étant très faibles, cette stratégie n'a pas été retenue.

L'introduction de silice pyrogénée hydrophobe (modifiée PDMS) a, quant à elle, permis d'établir une double-échelle de rugosité, de dimension caractéristique 20-50 nm/0,5-1  $\mu\text{m}$ , et une chimie de surface à caractère hydrophobe à la surface des revêtements PUA. Selon le procédé d'élaboration employé, ces modifications, qui ont conduit à la superhydrophobie, n'ont pas été apportées aux mêmes concentrations de silice pyrogénée : une concentration de 60% en masse (44% $_{\text{vol}}$ ) a été nécessaire par enduction, contre seulement 30% en masse par pulvérisation (18,3% $_{\text{vol}}$ ). Ces résultats ont souligné le rôle majeur du procédé d'élaboration, par le changement de processus de génération de texturation(s) en surface (modification de la cinétique d'évaporation de solvant), sur les propriétés physico-chimiques de surface des revêtements PUA. De plus, la réduction considérable de la quantité de silice introduite par pulvérisation serait bénéfique aux propriétés mécaniques des revêtements superhydrophobes (résistance à la rayure et à l'abrasion), améliorant ainsi leur durabilité. Également, quel que soit le procédé employé, la structuration multi-échelle est établie pour des concentrations de silice inférieures à celles nécessaires pour obtenir la superhydrophobie, ce qui met en évidence la difficulté d'établir une faible énergie de surface par cette stratégie. Enfin, une perte significative de la transparence des revêtements PUA a été observée avec l'introduction de silice pyrogénée.

Enfin, la combinaison des deux stratégies principales, soit l'introduction simultanée de POSS et de silice pyrogénée hydrophobe, a permis de bénéficier des avantages respectifs des deux composés. La présence supplémentaire de 1% en masse de POSS a permis d'exacerber le caractère hydrophobe des revêtements PUA tout en préservant la rugosité établie par la silice pyrogénée, quel que soit le procédé d'élaboration utilisé. Cela s'est traduit principalement par une augmentation des angles de contact avec l'eau. Toutefois, seuls les revêtements élaborés par pulvérisation présentent la superhydrophobie pour des concentrations de silice pyrogénée inférieures, à savoir 25% en masse contre 30% initialement. Par ailleurs, une agglomération mixte POSS/silice semble se produire au moins en surface des revêtements, ce qui ne permettrait pas d'obtenir les propriétés de mouillabilité avec l'eau optimales. En effet, si la silice pyrogénée et les POSS avait été dispersés individuellement au sein de la matrice polymère, l'énergie de surface des revêtements aurait été probablement réduite et aurait conduit à de meilleurs résultats. De plus, cette étude a mis en évidence le rôle prépondérant du procédé d'élaboration sur les propriétés de mouillabilité, devant celui de l'ajout de 1%<sub>mass.</sub> de POSS. L'élaboration par pulvérisation est donc à privilégier pour réaliser des revêtements PUA superhydrophobes à partir de silice pyrogénée (et de POSS).

La durabilité, en termes de propriétés de surface, des revêtements superhydrophobes a été brièvement abordée. Le résultat majeur de l'étude est la pérennité des propriétés de superhydrophobie des revêtements sur une durée minimale de 6 mois. Par ailleurs, l'approche multicouche abordée à la fin de ce manuscrit semble très prometteuse pour réaliser des revêtements épais.

En perspectives de ce travail de thèse, une vérification et une compréhension approfondie du phénomène de percolation de la silice dans les revêtements PUA, atteinte à des concentrations de silice pyrogénée différentes selon le procédé d'élaboration, seraient nécessaires. Par exemple, une analyse MET sur des coupes transversales des revêtements ou d'autres mesures (diélectrique, dureté, ...) pourraient être réalisées. De plus, l'hypothèse de l'agglomération mixte POSS/silice dans les revêtements serait à confirmer, notamment en greffant aux POSS des marqueurs spécifiques, visualisables par une technique de spectroscopie ou de microscopie. D'un point de vue plus pratique, il aurait été intéressant de réaliser une étude sur l'influence de la concentration de POSS introduite dans les revêtements PUA-SiO<sub>2</sub>-POSS. En effet, des concentrations supérieures à 1% en masse de POSS, concentration employée dans notre travail, auraient pu permettre de réduire davantage la concentration de silice pyrogénée introduite dans les revêtements. De plus, un développement technologique plus approfondi sur les systèmes utilisés reste encore à réaliser, avec par exemple des essais de dépôt à une étape intermédiaire (échelle pilote) pour ajuster les conditions expérimentales, à savoir les paramètres de dépôt, le choix et la concentration de solvant, ... Par ailleurs, la durabilité des revêtements serait également à évaluer de façon plus exhaustive. En particulier, reproduire en laboratoire les sollicitations extérieures (exposition aux UV solaires et à l'humidité, chocs, rayures, etc.) subies par un revêtement en service. Des caractérisations telles que la résistance au vieillissement UV, des mesures de mouillabilité avec de l'eau présentant différents pH (pluie acide) ou en température seraient à réaliser. De plus, des essais de résistance à l'abrasion et/ou à la rayure seraient également judicieux. Il faudrait également vérifier que la multifonctionnalité (autonettoyant, antigivre, protection contre la corrosion, ...), censée être apportée par la superhydrophobie, est obtenue. Enfin, la transition brutale entre le régime de Wenzel et Cassie-Baxter, observée sur les revêtements, pourrait également servir au développement d'un capteur.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

1. Bhushan, B. & Jung, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1–108 (2011).
2. Barthlott, W., Neinhuis, C., Verlot, H. & Schott, C. L. Purity of the sacred lotus , or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**, 1–8 (1997).
3. Koch, K. & Barthlott, W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **367**, 1487–1509 (2009).
4. Roach, P., Shirtcliffe, N. J. & Newton, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter* **4**, 224 (2008).
5. Nosonovsky, M. & Bhushan, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 270–280 (2009).
6. Yao, X., Song, Y. & Jiang, L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces. *Adv. Mater.* **23**, 719–34 (2011).
7. Zoller, U. *Handbook of Detergents, Part F-Production.* (2009).
8. Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London* **95**, 65–87 (1805).
9. Gerschel, A. *Liaisons intermoléculaires: Les forces en jeu dans la matière condensée. Savoir Actuels* (1995).
10. Quéré, D. Lois du mouillage et de l'imprégnation. *Tech. l'ingénieur* (2003).
11. Ray, B. R. & Bartell, F. E. Hysteresis of Contact Angle of Water on Paraffin. Effect of Surface Roughness and of Purity of Paraffin. *J. Colloid Sci.* **8**, 214–223 (1953).
12. De Gennes, P.-G. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827–863 (1985).
13. Extrand, C. W. Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands. *Langmuir* **19**, 3793–3796 (2003).
14. Chibowski, E. Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Adv. Colloid Interface Sci.* **103**, 149–72 (2003).
15. Kobayashi, M. *et al.* Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes. *Langmuir* **28**, 7212–22 (2012).
16. Furmidge, C. G. L. Studies At Phase Interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *J. Colloid Sci.* **17**, 309–324 (1962).
17. Callies, M. & Quéré, D. On water repellency. *Soft Matter* **1**, 55 (2005).
18. Joanny, J. F. & de Gennes, P. G. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.* **81**, 552 (1984).
19. Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. & Tsujii, K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* **12**, 2125–2127 (1996).
20. Extrand, C. W. Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces. **1**, 7991–7999 (2002).
21. Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A. & Hashimoto, K. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **16**, 5754–5760

- (2000).
22. Yoshimitsu, Z., Nakajima, A., Watanabe, T. & Hashimoto, K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir* **18**, 5818–5822 (2002).
  23. Dodiuk, H., Rios, P. F., Dotan, A., Kenig, S. & Gan, R. Hydrophobic and self-cleaning coatings. *Polym. Adv. Technol.* **18**, 746–750 (2007).
  24. Zisman, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *ACS Adv. Chem.* **43**, (1964).
  25. Siboni, S., Della Volpe, C., Maniglio, D. & Brugnara, M. The solid surface free energy calculation; II. The limits of the Zisman and of the 'equation-of-state' approaches. *J. Colloid Interface Sci.* **271**, 454–72 (2004).
  26. Dupré, A. & Dupré, P. *Théorie mécanique de la chaleur.* (1869).
  27. Berthelot, D. Sur le mélange des gaz. *Comptes Rendus des séances l'Académie des Sci.* **126**, 1703, 1857 (1898).
  28. Girifalco, L. A. & Good, R. J. A THEORY FOR THE ESTIMATION OF SURFACE AND INTERFACIAL. *J. Phys. Chem.* **61**, 904–909 (1957).
  29. Neumann, A. W., Good, R. J., Hope, C. J. & Sejpal, M. An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. *J. Colloid Interface Sci.* **49**, 291–304 (1974).
  30. Li, D. & Neumann, A. W. A Reformulation of the Equation of State for Interfacial Tensions. *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 304–307 (1990).
  31. Kwok, D. Y. & Neumann, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.* **81**, 167–249 (1999).
  32. Fowkes, F. M. Attractive Forces at Interfaces. *Ind. Eng. Chem.* **56**, 40–52 (1964).
  33. Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741–1747 (1969).
  34. Wu, S. Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems. *J. Polym. Sci. Part C* **34**, 19–30 (1971).
  35. Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. & Good, R. J. Monopolar Surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **28**, 35–64 (1987).
  36. Chibowski, E., Ontiveros-Ortega, A. & Perea-Carpio, R. On the interpretation of contact angle hysteresis. *J. Adhes. Sci. Technol.* **16**, 1367–1404 (2002).
  37. Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M. & Ueda, Y. The Lowest Surface Free Energy Based on -CF<sub>3</sub> Alignment. *Langmuir* **15**, 4321–4323 (1999).
  38. Ma, M. & Hill, R. M. Superhydrophobic surfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **11**, 193–202 (2006).
  39. Nosonovsky, M. & Bhushan, B. Biologically Inspired Surfaces: Broadening the Scope of Roughness. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 843–855 (2008).

40. Wenzel, R. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988–994 (1936).
41. Cassie, A. B. D. & Baxter, S. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546–551 (1944).
42. Quéré, D. Wetting and Roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 71–99 (2008).
43. Dettre, R. H. & Johnson, R. E. Contact Angle Hysteresis II. Contact Angle Measurements on Rough Surfaces. *Adv. Chem. Ser. ACS* **43**, 136–144 (1964).
44. Lafuma, A. & Quéré, D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater.* **2**, 457–60 (2003).
45. Bico, J., Thiele, U. & Quéré, D. Wetting of textured surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **206**, 41–46 (2002).
46. Li, W. & Amirfazli, a. Microtextured superhydrophobic surfaces: a thermodynamic analysis. *Adv. Colloid Interface Sci.* **132**, 51–68 (2007).
47. Michael, N. & Bhushan, B. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. *Microelectron. Eng.* **84**, 382–386 (2007).
48. Bhushan, B. & Jung, Y. C. Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. *Nanotechnology* **17**, 2758–2772 (2006).
49. Quéré, D., Lafuma, A. L. & Bico, J. Slippery and sticky microtextured solids. *Nanotechnology* **14**, 1109–1112 (2003).
50. Jung, Y. C. & Bhushan, B. Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. *J. Microsc.* **229**, 127–40 (2008).
51. Nosonovsky, M. & Bhushan, B. Green Tribology: Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability. *Green Energy Technol.* (2012). doi:10.1007/978-3-642-23681-5
52. Zhang, Y.-L., Xia, H., Kim, E. & Sun, H.-B. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. *Soft Matter* **8**, 11217 (2012).
53. Feng, L. *et al.* Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir* **24**, 4114–9 (2008).
54. Jin, M. *et al.* Superhydrophobic Aligned Polystyrene Nanotube Films with High Adhesive Force. *Adv. Mater.* **17**, 1977–1981 (2005).
55. Wang, S. & Jiang, L. Definition of Superhydrophobic States. *Adv. Mater.* **19**, 3423–3424 (2007).
56. Sun, M. *et al.* Artificial lotus leaf by nanocasting. *Langmuir* **21**, 8978–81 (2005).
57. Chang, K.-C. *et al.* Nanocasting Technique to Prepare Lotus-leaf-like Superhydrophobic Electroactive Polyimide as Advanced Anticorrosive Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1460–7 (2013).
58. Peng, P., Ke, Q., Zhou, G. & Tang, T. Fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces using an improved template method. *J. Colloid Interface Sci.* **395**, 326–8 (2013).
59. Khorasani, M. T., Mirzadeh, H. & Kermani, Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study. *Appl. Surf. Sci.* **242**, 339–345 (2005).

60. Morra, M., Occhiello, E. & Garbassi, F. Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene). *Langmuir* **5**, 872–876 (1989).
61. Wang, F. J., Lei, S., Ou, J. F., Xue, M. S. & Li, W. Superhydrophobic surfaces with excellent mechanical durability and easy repairability. *Appl. Surf. Sci.* 3–6 (2013).
62. Xie, Q. *et al.* Facile creation of a bionic super-hydrophobic block copolymer surface. *Adv. Mater.* **16**, 1830–1833 (2004).
63. Han, J. T., Lee, D. H., Ryu, C. Y. & Cho, K. Fabrication of Superhydrophobic Surface from a Supramolecular Organosilane with Quadruple Hydrogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4796–4797 (2004).
64. Li, X. *et al.* Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent-nonsolvent coating. *Polymer* **47**, 506–509 (2006).
65. Erbil, H. Y., Demirel, a L., Avci, Y. & Mert, O. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science* **299**, 1377–80 (2003).
66. Lu, X., Zhang, C. & Han, Y. Low-Density Polyethylene Superhydrophobic Surface by Control of Its Crystallization Behavior. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1606–1610 (2004).
67. Jiang, L., Zhao, Y. & Zhai, J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 4338–4341 (2004).
68. Ma, M., Hill, R. M., Lowery, J. L., Fridrikh, S. V & Rutledge, G. C. Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. *Langmuir* **21**, 5549–54 (2005).
69. Li, X.-M., Reinhoudt, D. & Crego-Calama, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1350–68 (2007).
70. Yan, Y. Y., Gao, N. & Barthlott, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **169**, 80–105 (2011).
71. Tiwari, M. K., Bayer, I. S., Jursich, G. M., Schutzius, T. M. & Megaridis, C. M. Highly liquid-repellent, large-area, nanostructured poly(vinylidene fluoride)/poly(ethyl 2-cyanoacrylate) composite coatings: particle filler effects. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1114–9 (2010).
72. Bormashenko, E., Stein, T., Whyman, G., Bormashenko, Y. & Pogreb, R. Wetting properties of the multiscaled nanostructured polymer and metallic superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **22**, 9982–5 (2006).
73. Zhang, J., Pu, G. & Severtson, S. J. Fabrication of Zinc Oxide/Polydimethylsiloxane Composite Surfaces Demonstrating Oil-Fouling-Resistant Superhydrophobicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2880–2883 (2010).
74. Jung, Y. C. & Bhushan, B. Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag. *ACS Nano* **3**, 4155–63 (2009).
75. Li, G., Wang, L., Ni, H. & Jr, C. U. P. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane ( POSS ) Polymers and Copolymers : A Review. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **11**, (2002).

76. Joshi, M. & Butola, B. S. Polymeric Nanocomposites—Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) as Hybrid Nanofiller. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **44**, 389–410 (2004).
77. Pielichowski, K., Njuguna, J., Janowski, B. & Pielichowski, J. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes ( POSS ) - Containing Nanohybrid Polymers. *Adv. Polym. Sci.* **201**, 225–296 (2006).
78. Koh, K. *et al.* Precision Synthesis of a Fluorinated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Terminated Polymer and Surface Characterization of Its Blend Film with Poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* **38**, 1264–1270 (2005).
79. Kannan, A. G., Choudhury, N. R. & Dutta, N. Fluoro-silsesquioxane-urethane hybrid for thin film applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 336–47 (2009).
80. Chhatre, S. S. *et al.* Thermal annealing treatment to achieve switchable and reversible oleophobicity on fabrics. *Langmuir* **25**, 13625–13632 (2009).
81. Bizet, S. Nanomatériaux hybrides organiques/inorganiques par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) avec des monomères méthacrylate. (THESE INSA LYON, 2004).
82. Turri, S. & Levi, M. Wettability of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanostructured Polymer Surfaces. *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 1233–1236 (2005).
83. Nanda, A. K. *et al.* Nanostructured Polyurethane / POSS Hybrid Aqueous Dispersions Prepared by Homogeneous Solution Polymerization. *Macromolecules* **39**, 7037–7043 (2006).
84. Zucchi, I. a., Galante, M. J. & Williams, R. J. J. Surface energies of linear and cross-linked polymers based on isobornyl methacrylate and methacryl-heptaisobutyl POSS. *Eur. Polym. J.* **45**, 325–331 (2009).
85. Misra, R., Alidedeoglu, A. H., Jarrett, W. L. & Morgan, S. E. Molecular miscibility and chain dynamics in POSS/polystyrene blends: Control of POSS preferential dispersion states. *Polymer* **50**, 2906–2918 (2009).
86. Tang, Y. & Lewin, M. Migration and surface modification in polypropylene (PP)/polyhedral oligomeric silsequioxane (POSS) nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* **20**, 1–15 (2009).
87. Monticelli, O., Fina, A., Ullah, A. & Waghmare, P. Preparation, Characterization, and Properties of Novel PSMA–POSS Systems by Reactive Blending. *Macromolecules* **42**, 6614–6623 (2009).
88. Tuteja, A. *et al.* Designing superoleophobic surfaces. *Science* **318**, 1618–22 (2007).
89. Tuteja, A., Choi, W., Mabry, J. M., McKinley, G. H. & Cohen, R. E. Robust omniphobic surfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 18200–5 (2008).
90. Srinivasan, S., Chhatre, S. S., Mabry, J. M., Cohen, R. E. & McKinley, G. H. Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces. *Polymer* **52**, 3209–3218 (2011).
91. Wang, H. *et al.* Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 11433–6 (2011).
92. Pan, S., Kota, A. K., Mabry, J. M. & Tuteja, A. Superomniphobic Surfaces for Effective Chemical Shielding. *J. Am. Chem. Soc.* **2**, (2013).

93. Stöber, W. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
94. Hsieh, C.-T., Wu, F.-L. & Chen, W.-Y. Super water- and oil-repellencies from silica-based nanocoatings. *Surf. Coatings Technol.* **203**, 3377–3384 (2009).
95. Hsieh, C.-T., Cheng, Y.-S., Hsu, S.-M. & Lin, J.-Y. Water and oil repellency of flexible silica-coated polymeric substrates. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4867–4872 (2010).
96. Jiang, C., Zhang, Y., Wang, Q. & Wang, T. Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence. *J. Appl. Polym. Sci.* **129**, 2959–2965 (2013).
97. Chen, H., Zhang, X., Zhang, P. & Zhang, Z. Facile approach in fabricating superhydrophobic SiO<sub>2</sub>/polymer nanocomposite coating. *Appl. Surf. Sci.* **261**, 628–632 (2012).
98. Zheng, Y., He, Y., Qing, Y., Zhuo, Z. & Mo, Q. Formation of SiO<sub>2</sub>/polytetrafluoroethylene hybrid superhydrophobic coating. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9859–9863 (2012).
99. Su, C., Li, J., Geng, H., Wang, Q. & Chen, Q. Fabrication of an optically transparent superhydrophobic surface via embedding nano-silica. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2633–2636 (2006).
100. Li, J.-H., Weng, R., Di, X.-Q. & Yao, Z.-W. Gradient and weather resistant hybrid superhydrophobic coating based on fluorinated epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 40955–62 (2014).
101. Bravo, J., Zhai, L., Wu, Z., Cohen, R. E. & Rubner, M. F. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. *Langmuir* **23**, 7293–8 (2007).
102. Ming, W., Wu, D., van Benthem, R. & de With, G. Superhydrophobic films from raspberry-like particles. *Nano Lett.* **5**, 2298–301 (2005).
103. Yang, H. & Jiang, P. Scalable fabrication of superhydrophobic hierarchical colloidal arrays. *J. Colloid Interface Sci.* **352**, 558–65 (2010).
104. Tsai, H.-J. & Lee, Y.-L. Facile method to fabricate raspberry-like particulate films for superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **23**, 12687–92 (2007).
105. Chang, K., Chen, H., Huang, C. & Huang, S. Preparation of Super-Hydrophobic Film with Fluorinated-Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 1646–53 (2007).
106. Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I. & Panayiotou, C. Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates. *Langmuir* **24**, 11225–11232 (2008).
107. Yang, H., Cheng, Y. & Xiao, F. Thermal stable superhydrophobic polyphenylsilsesquioxane/nanosilica composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 1572–1580 (2011).
108. Basu, B. B. J. & Paranthaman, A. K. A simple method for the preparation of superhydrophobic PVDF–HMFS hybrid composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4479–4483 (2009).
109. Harton, S. E., Templeman, C. G. & Vyletel, B. Percolation-Driven Multiscale Roughening for Superhydrophobic Polymer Nanocomposite Coatings. *Macromolecules* **43**, 3173–3176 (2010).
110. Muthiah, P., Bhushan, B., Yun, K. & Kondo, H. Dual-layered-coated mechanically-durable

- superomniphobic surfaces with anti-smudge properties. *J. Colloid Interface Sci.* **409**, 227–36 (2013).
111. Sparks, B. J., Hoff, E. F. T., Xiong, L., Goetz, J. T. & Patton, D. L. Superhydrophobic Hybrid Inorganic-Organic Thiol-ene Surfaces Fabricated via Spray-Deposition and Photopolymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1811–7 (2013).
  112. Xiong, L. *et al.* Spray-Deposition and Photopolymerization of Organic-Inorganic Thiol-ene Resins for Fabrication of Superamphiphobic Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10763–74 (2014).
  113. Yilgor, I., Bilgin, S., Isik, M. & Yilgor, E. Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces. *Polymer* **53**, 1180–1188 (2012).
  114. Yilgor, I., Bilgin, S., Isik, M. & Yilgor, E. Tunable wetting of polymer surfaces. *Langmuir* **28**, 14808–14 (2012).
  115. Söz, C. K., Yilgör, E. & Yilgör, I. Influence of the average surface roughness on the formation of superhydrophobic polymer surfaces through spin-coating with hydrophobic fumed silica. *Polymer* **62**, 118–128 (2015).
  116. Söz, C. K., Yilgör, E. & Yilgör, I. Influence of the coating method on the formation of superhydrophobic silicone–urea surfaces modified with fumed silica nanoparticles. *Prog. Org. Coatings* **84**, 143–152 (2015).
  117. Wang, C.-F. *et al.* Stable superhydrophobic polybenzoxazine surfaces over a wide pH range. *Langmuir* **22**, 8289–92 (2006).
  118. Campos, R., Guenther, A. J., Haddad, T. S. & Mabry, J. M. Fluoroalkyl-functionalized silica particles: Synthesis, characterization, and wetting characteristics. *Langmuir* **27**, 10206–10215 (2011).
  119. Wu, G.-Y., Wang, S.-S., Wu, J.-C., Hsu, M.-Y. & Chen, H. Preparation of Highly Adhesive and Superhydrophobic Epoxy-Based Thin Film by Sol–Gel Process. *J. Adhes. Sci. Technol.* **25**, 1095–1106 (2011).
  120. Nahum, T., Dodiuk, H., Dotan, A., Kenig, S. & Paul Lellouche, J. Superhydrophobic durable coating based on UV-photoreactive silica nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 41122–30 (2014).
  121. Barbeau, P., Gerard, J. F., Magny, B., Pascault, J. P. & Vigier, G. Morphological analysis of photocured polyurethane acrylate networks. Correlation with viscoelastic properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **37**, 919–937 (1999).
  122. Barbeau, P. Etude de la structure et des propriétés de réseaux polyuréthane acrylate photopolymérisés. (THESE INSA LYON, 1998).
  123. Barthel, H., Dreyer, M., Gottschalk-Gaudig, T., Litvinov, V. & Nikitina, E. Fumed Silica - Rheological Additive for Adhesives, Resins, and Paints. *Macromol. Symp.* **187**, 573–584 (2002).
  124. Kaminski, A. M. & Urban, M. W. Interfacial studies of crosslinked urethanes: Part II. The effect of humidity on waterborne polyurethanes; a spectroscopic study. *J. Coatings Technol.* **69**, 113–121 (1997).
  125. Xu, G. & Shi, W. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane acrylates used as UV curable oligomers for coatings. *Prog. Org. Coatings* **52**, 110–117 (2005).

126. Bai, C. Y., Zhang, X. Y., Dai, J. B. & Li, W. H. A new UV curable waterborne polyurethane: Effect of CC content on the film properties. *Prog. Org. Coatings* **55**, 291–295 (2006).
127. Asif, A., Hu, L. & Shi, W. Synthesis, rheological, and thermal properties of waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions for UV curable coatings. *Colloid Polym. Sci.* **287**, 1041–1049 (2009).
128. Magonov, S. N., Elings, V. & Whangbo, M.-H. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. *Surface Science* **375**, 385–391 (1997).
129. Noort, S. J. T. Van, Werf, K. Van Der, Grooth, B. G. De, Hulst, N. F. Van & Greve, J. Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion. *Ultramicroscopy* **69**, 117–127 (1997).
130. Coulon, G. Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique. *Tech. l'ingénieur* (2000).
131. Rivoal, J.-C. & Frétygny, C. Microscopie à force atomique (AFM). *Tech. l'ingénieur* (2005).
132. Strom, G., Fredriksson, M. & Stenius, P. Contact Angles , Work of Adhesion , and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. *J. Colloid Interface Sci.* **119**, 352–361 (1987).
133. Jańczuk, B. & Białopiotrowicz, T. Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles. *J. Colloid Interface Sci.* **127**, 189–204 (1989).
134. Jasper, J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compunds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 841–1009 (1972).
135. Lee Smith, A. *The Analytical Chemistry of Silicones*. Wiley (1991).
136. Fina, a. *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation. *Thermochim. Acta* **440**, 36–42 (2006).
137. Neumann, D., Fisher, M., Tran, L. & Matisons, J. G. Synthesis and characterization of an isocyanate functionalized polyhedral oligosilsesquioxane and the subsequent formation of an organic-inorganic hybrid polyurethane. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13998–13999 (2002).
138. Matejka, L. *et al.* Epoxy Networks Reinforced with Polyhedral Oligomerix Silsesquioxanes. Structure and Morphology. *Macromolecules* **37**, 9449–9456 (2004).
139. Wang, W. *et al.* Structure-property relationships in hybrid dental nanocomposite resins containing monofunctional and multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Int. J. Nanomedicine* **9**, 841–852 (2014).
140. Franchini, E., Galy, J., Gérard, J. F., Tabuani, D. & Medici, A. Influence of POSS structure on the fire retardant properties of epoxy hybrid networks. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 1728–1736 (2009).
141. Matějka, L., Murias, P. & Pleštil, J. Effect of POSS on thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **48**, 260–274 (2012).
142. Pittman, C. U. J. Hybrid Inorganic/Organic Crosslinked Resins Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Macromol. Symp.* **196**, 301–325 (2003).
143. Dodiuk, H., Kenig, S., Blinsky, I., Dotan, a. & Buchman, a. Nanotailoring of epoxy adhesives by polyhedral-oligomeric-sil-sesquioxanes (POSS). *Int. J. Adhes. Adhes.* **25**, 211–218 (2005).

144. Amici, M. Hybrid Inorganic / Organic polymers based on methacrylate – polyhedral oligomeric silsesquioxanes ( POSS<sup>®</sup> ) – Morphology and structure-properties relationships. (THESE INSA LYON, 2006).
145. Neumann, A. W. & Good, R. J. Thermodynamics of Contact Angles I. Heterogeneous Solid Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **38**, 341–358 (1972).
146. Li, H., Zhao, X., Chu, G., Zhang, S. & Yuan, X. One-step fabrication of a superhydrophobic polymer surface from an acrylic copolymer containing POSS by spraying. *RSC Adv.* **4**, 62694–62697 (2014).
147. Courtecuisse, F., Cerezo, J., Croutxé-Barghorn, C., Dietlin, C. & Allonas, X. Depth characterization by confocal raman microscopy of oxygen inhibition in free radical photopolymerization of acrylates: Contribution of the thiol chemistry. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 635–643 (2013).
148. Groenewolt, M. Highly scratch resistant coatings for automotive applications. *Prog. Org. Coatings* **61**, 106–109 (2008).
149. Prandato, E. Relations structure-propriétés et résistance à l'endommagement de vernis acrylate photo-polymérisables pour substrats thermoplastiques : évaluation de monomères bio-sourcés et de nano-charges, INSA LYON. (THESE INSA LYON, 2013).
150. Camino, C., Lomakin, S. M. & Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. *Polymer* **42**, 2395–2402 (2001).
151. Cho, J.-D., Ju, H.-T. & Hong, J.-W. Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 658–670 (2005).
152. Wang, C., Wu, A. H. F. & Lamb, R. N. Superhydrophobicity and optical transparency in thin films: Criteria for coexistence. *J. Phys. Chem. C* **118**, 5328–5335 (2014).
153. CNRS en collaboration avec ThermoFischer Scientific, [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com).
154. Wasserman, S. R., Tao, Y. T. & Whitesides, G. M. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir* **5**, 1074–1087 (1989).
155. Marmur, A. Hydro- hygro- oleo- omni-phobic? Terminology of wettability classification. *Soft Matter* **8**, 6867 (2012).

# ANNEXES

---

## ANNEXE II.1 : PRINCIPE DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE LA COMPOSITION DE SURFACE

Les résultats obtenus par les techniques de caractérisation de la composition de surface (EDX, XPS et TOF-SIMS) étant comparés lors de ce travail, un rappel sur les principes et les spécificités de ces différentes techniques nous a paru pertinent.

### Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie EDX est une technique de caractérisation quantitative et non destructive de la composition élémentaire de la surface basée sur la fluorescence X. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'électrons accéléré par une haute-tension, conduisant à l'ionisation des atomes constituant le matériau (si l'énergie de l'électron incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron arraché). Lorsqu'un électron est éjecté, la structure électronique de l'atome devient instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau énergétiquement plus élevé vient occuper la place laissée libre sur le niveau d'énergie inférieur. Cette transition libère une énergie correspondant à la différence d'énergie des niveaux impliqués et se fait selon deux processus en compétition : soit par l'émission d'un photon X (Fluorescence X), soit en transmettant l'énergie à d'autres électrons (émission Auger). Une représentation du principe de fluorescence X est donnée Figure VI-1.

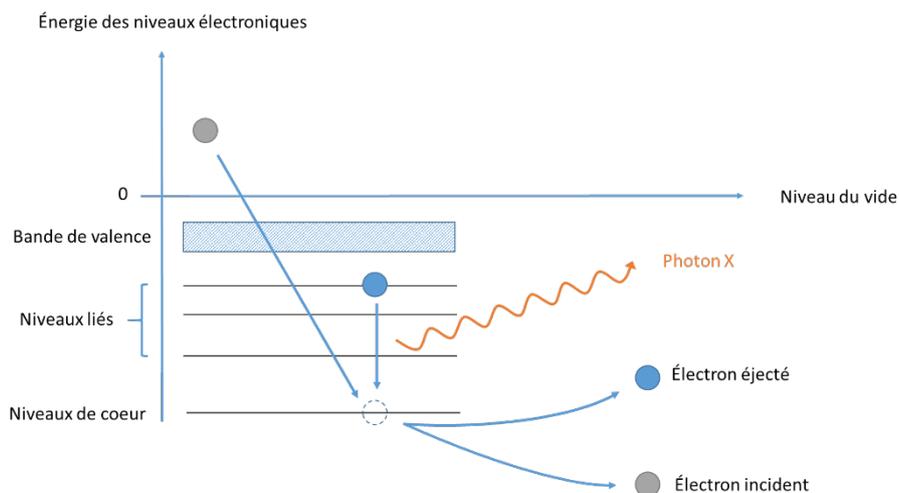


Figure VI-1: Schéma du principe de la fluorescence X

Ces photons sont ensuite analysés par un détecteur selon leur énergie. L'énergie du photon X étant caractéristique de l'atome à partir duquel il a été émis, la composition élémentaire du matériau peut être obtenue. De plus, à partir de l'aire des pics et après application de termes correctifs, une quantification des éléments est possible. Par ailleurs, l'épaisseur analysée par cette technique est dépendante de la tension d'accélération du faisceau d'électrons primaires utilisé. Des exemples de « poires » d'interaction (volume affecté par les électrons incidents) pour une matrice polymère polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en fonction de la tension d'accélération sont reportés Figure VI-2.

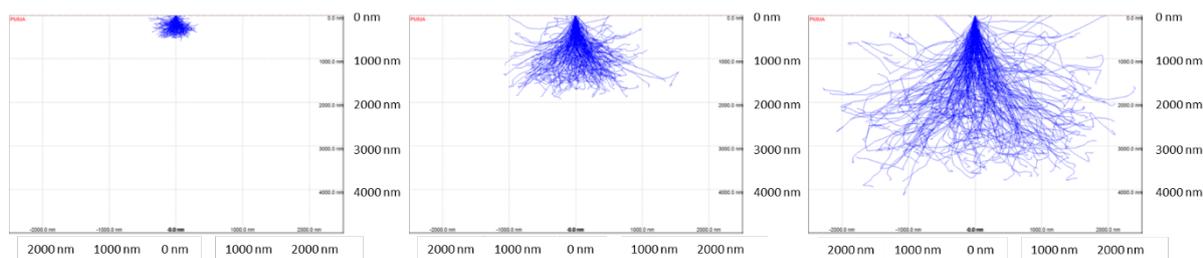


Figure VI-2: « Paires » d'interaction des électrons incidents dans du PMMA d'une épaisseur de  $30\ \mu\text{m}$  en fonction de la tension d'accélération. De gauche à droite, tension d'accélération de 5, 10 et 15 kV (simulations obtenues à partir du logiciel Casino).

Les photons X analysés proviennent généralement d'une profondeur et d'une largeur d'environ  $1\ \mu\text{m}$ . Ainsi, cette technique de caractérisation n'est pas une mesure « fine » de la composition chimique de la surface des échantillons. De plus, la détection des éléments débute généralement aux atomes de Bore ( $Z=5$ ) et le seuil de détection est d'environ 1% atomique avec une précision de 10 à 20% sur les quantifications.

### Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une analyse élémentaire quantitative et non destructive de la composition chimique de la surface d'un matériau sur une épaisseur inférieure à 10 nm. La surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau de rayons X monochromatiques d'énergie  $h\nu$  connue provoquant l'ionisation de ses atomes. En effet, lorsque l'énergie d'excitation des photons X est supérieure à l'énergie de liaison des électrons ( $E_l$ ) des éléments présents dans le matériau analysé, leur interaction permet d'éjecter ces électrons avec une énergie cinétique  $E_c$ . Ce processus appelé effet photoélectrique est représenté Figure VI-3.

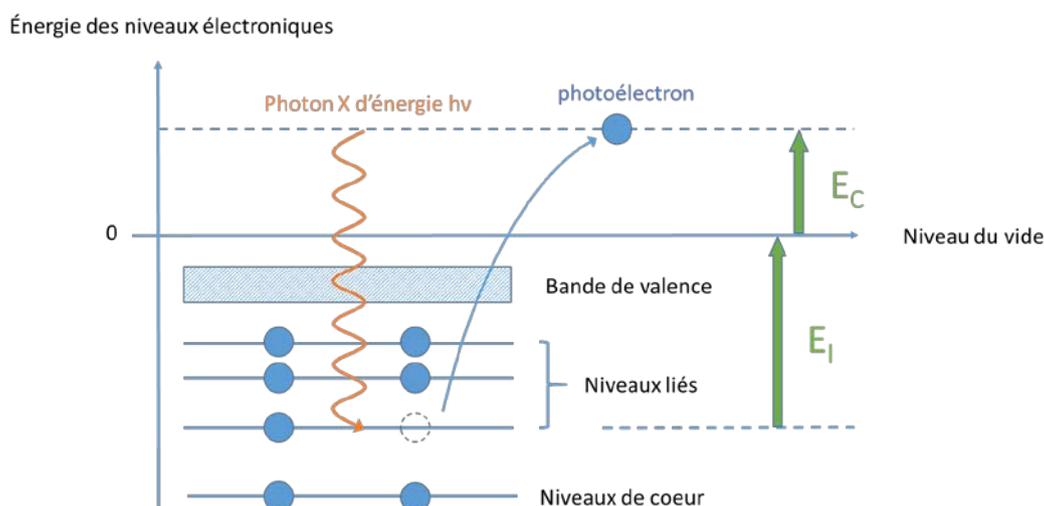


Figure VI-3: Principe de l'effet photoélectrique

Le libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière étant très faible, ils proviennent d'une épaisseur inférieure à 10 nm. Le détecteur permet de compter les électrons collectés selon leur énergie cinétique. Grâce à la relation de conservation ( $E_l = h\nu - E_c$ ), l'énergie de liaison des électrons, caractéristique d'un élément, est accessible. De plus, cette énergie étant sensible à l'environnement chimique de l'électron, l'analyse XPS permet de connaître la nature des formes chimiques des éléments. Le spectre XPS résultant représente l'intensité (nombre de photoélectrons reçus) en

fonction de leur énergie de liaison. Le seuil de détection varie entre 0,1 et 0,5% atomique selon l'élément considéré. Toutefois, l'hydrogène et l'hélium ne sont pas détectables par cette technique (absence de niveaux de cœur spécifique). Des électrons, appelés électron Auger, peuvent également apparaître sur le spectre XPS. Ces électrons proviennent du processus de désexcitation suite à une ionisation d'un niveau de cœur. Toutefois, ces signaux ne sont pas exploités dans l'analyse XPS. Des informations quantitatives (concentration des éléments) peuvent être extraites des spectres XPS en mesurant l'aire respective des signaux obtenus (aire proportionnelle au nombre d'atomes présents en surface). Une précision sur la quantification de 2 à 5% est obtenue avec une justesse d'environ 20%. Une imagerie chimique est également possible par cette technique avec une résolution latérale inférieure à 5 µm.

### Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS)

La spectrométrie TOF-SIMS est une technique de caractérisation destructive et qualitative de la composition élémentaire et moléculaire de l'extrême surface d'un matériau sur une épaisseur inférieure à 1 nm. La surface du matériau est bombardée par une source pulsée d'ions primaires (pulse de l'ordre de la ns avec une fréquence de répétition de l'ordre de 10 kHz). Sous l'effet du bombardement, diverses particules secondaires sont émises de la surface : électrons, photons, atomes et molécules. Certains atomes/molécules éjectés sont ionisés (positivement ou négativement), appelés ions secondaires, et sont ensuite focalisés et accélérés dans un analyseur de temps de vol (Figure VI-4).

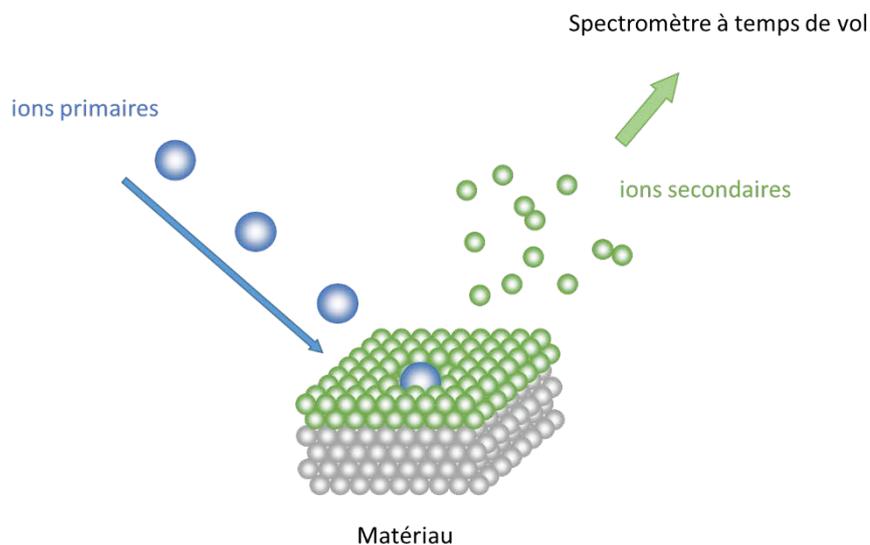


Figure VI-4: Représentation schématique du principe de l'analyse de surface TOF-SIMS

L'énergie cinétique  $E$  de ces ions étant fixée par la tension d'extraction de l'analyseur, le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée du ratio masse/charge. Pour une tension d'extraction  $V$  et une longueur de spectromètre  $L$ , le temps de vol  $T_v$  est donné par l'Équation VI-1.

$$E = qV = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{L}{T_v}\right)^2 \quad (\text{Équation VI-1})$$

$$\text{Soit : } T_v = L\sqrt{\frac{1}{2V}\frac{m}{q}}$$

Avec :  $q$  charge de l'ion,  $m$  masse de l'ion,  $v$  vitesse de l'ion

La séparation en masse se fait donc en enregistrant la succession des arrivées des ions secondaires (les plus rapides étant les plus légers). Le « temps zéro » du spectromètre est celui de l'impact du pulse de particules primaires. La distance parcourue par les ions secondaires avant leur arrivée sur le détecteur est de l'ordre de 2 m, correspondant à un temps de vol supérieur à la microseconde. Le spectre de masse obtenu représente l'intensité des ions secondaires en fonction de leurs masses (*i.e.* de leur temps de vol) et tous les ions analysés proviennent de la même pulvérisation élémentaire. De plus, l'utilisation d'un analyseur à temps de vol permet d'obtenir une très bonne résolution en masse ( $m/\Delta m > 10\,000$ ). L'utilisation d'une faible dose d'ions primaires en mode statique (inférieure au seuil de  $1.10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) permet de limiter la profondeur d'analyse aux deux, trois premières couches atomiques ( $< 10$  Å). De plus, cette faible dose limite les fragmentations des espèces chimiques en surface, ce qui permet d'obtenir des informations qualitatives sur leur structure chimique (liaisons et groupements de surface). Par ailleurs, tous les éléments et leurs isotopes sont détectables par TOF-SIMS. Le seuil de détection est de l'ordre de la ppm ou de la femtomole. Cependant, contrairement à l'analyse XPS, le TOF-SIMS est une technique de caractérisation destructive et non quantitative (la sensibilité de la technique varie fortement avec la nature de l'ion formé). Grâce au TOF-SIMS, il est également possible de suivre la composition chimique en profondeur d'un matériau en abrasant progressivement la surface grâce à un deuxième faisceau d'ion. En alternant des séquences d'acquisition et d'abrasion, des profils de composition chimique avec une résolution en profondeur nanométrique peuvent être obtenus. De plus, grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, le TOF-SIMS permet de réaliser une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface (imagerie ionique) à partir des ions secondaires émis, avec une résolution latérale de quelques  $\mu\text{m}$  à 50 nm selon la source d'ion utilisée.

### ANNEXE III.1 : CALCUL DE LA CONCENTRATION DES POSS EN SURFACE DU PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E A PARTIR DES MESURES XPS

Grâce aux données extraites des spectres haute-résolution des éléments chimiques de la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E (Tableau VI-1), une concentration volumique approximative des POSS en surface a pu être calculée.

élément	% <sub>at.</sub>	% <sub>mass.</sub>
C	62,6	50,7
O	26,4	28,5
Si	11,0	20,8

Tableau VI-1: Concentrations atomiques et massiques des éléments présents à la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E. Le passage entre %<sub>at.</sub> et %<sub>mass.</sub> fait intervenir les masses molaires du carbone (12,0107 g.mol<sup>-1</sup>), de l'oxygène (15,9994 g.mol<sup>-1</sup>) et du silicium (28,0855 g.mol<sup>-1</sup>)

D'après la composition élémentaire du POSS sélectionné (C<sub>34</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>Si<sub>8</sub>) et sans prendre en compte l'hydrogène (l'hydrogène n'est pas mesurable par XPS), la molécule est composée de 14,29 %<sub>at.</sub> de silicium (26,22%<sub>mass.</sub>). Par conséquent, le rapport entre la concentration en masse de silicium mesurée par XPS et la concentration en masse de silicium contenue dans les POSS (en enlevant la contribution de l'hydrogène) conduit à la concentration en masse de la surface en POSS :

$$\%_{mass. POSS (XPS)} = \frac{\%_{mass. Si (XPS)}}{\%_{mass. Si (POSS)}} * 100 \quad (\text{Équation VI-2})$$

À partir de cette équation, une concentration de 79,5%<sub>mass.</sub> est obtenue. De plus, à partir des masses volumiques du PUA et des POSS (respectivement 1,15 et 1,16 g.cm<sup>3</sup>), la concentration volumique des POSS en surface peut être calculée et est égale à 79,3%<sub>vol.</sub>.

## ANNEXE III.2 : CALCUL DE LA CONCENTRATION MINIMALE DE POSS A INTRODUIRE DANS LES REVÊTEMENTS POUR RECOUVRIR TOTALEMENT LEUR SURFACE

En partant de l'hypothèse que la totalité des POSS introduits dans les revêtements PUA migre en surface, un calcul de la concentration minimale de POSS pour recouvrir la surface des revêtements (monocouche de POSS) peut être réalisé. Pour faciliter la compréhension des calculs, une schématisation du problème est donnée Figure VI-5.

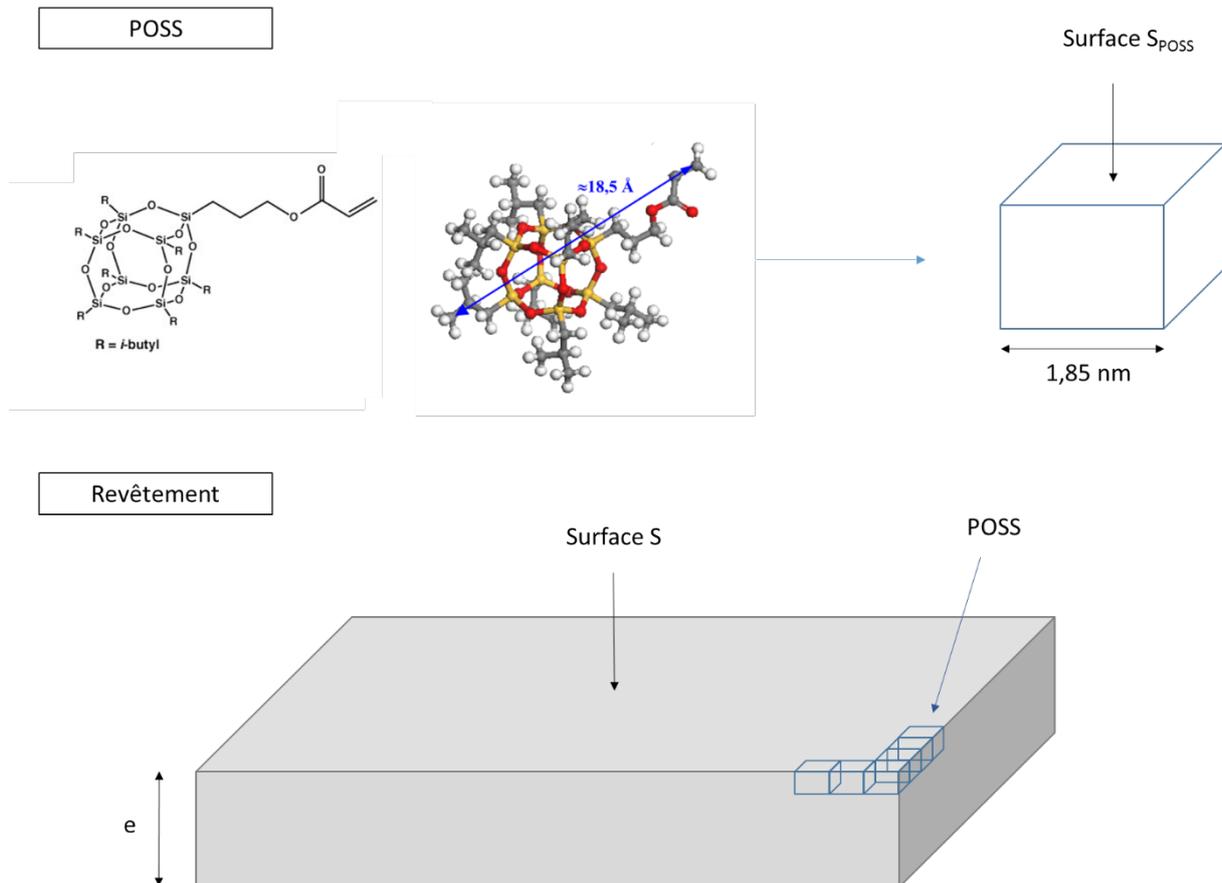


Figure VI-5 : En haut, à gauche, architecture moléculaire du POSS sélectionné avec sa dimension latérale maximale (obtenue par le logiciel de simulation moléculaire Material Studio<sup>81</sup>), à droite, approximation de la forme du POSS en cube pour réaliser les calculs. En bas, représentation d'un revêtement PUA avec quelques molécules de POSS en surface.

En premier lieu, la concentration en masse de POSS est donnée par :

$$[POSS]_{massique} = \frac{m_{POSS}}{m_{POSS} + m_{PUA}} \quad (\text{Équation VI-3})$$

Le nombre de POSS (N) nécessaire pour couvrir la surface S du revêtement doit être supérieur ou égale à :

$$N \geq \frac{S}{S_{POSS}} \quad (\text{Équation VI-4})$$

La masse équivalente en POSS est donc donnée par : ( $N_A$  : nombre d'Avogadro et  $M_{POSS}$  : masse molaire du POSS)

$$m_{POSS} \geq \frac{S}{S_{POSS}} \frac{1}{N_A} M_{POSS} \quad (\text{Équation VI-5})$$

Par ailleurs, la masse de PUA est obtenue par (en négligeant le volume occupé par les POSS):

$$m_{PUA} = \rho_{PUA} \cdot V_{PUA} = \rho_{PUA} \cdot S \cdot e \quad (\text{Équation VI-6})$$

Au final, la concentration de POSS pour recouvrir les revêtements est donnée par :

$$[POSS]_{massique} \geq \frac{M_{POSS}}{S_{POSS} \cdot N_A \cdot \rho_{PUA} \cdot e + M_{POSS}} \quad (\text{Équation VI-7})$$

En prenant l'épaisseur du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, une concentration de POSS en masse de 0,002 % aurait suffi, à condition que la totalité des POSS ait migré du volume vers la surface.

avec  $M_{POSS} = 929,61 \text{ g.mol}^{-1}$  (données hybrid Plastics)

$S_{POSS} = 3,42 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  (simulation moléculaire Material Studio)

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

$\rho_{PUA} = 1,15 \text{ g.cm}^3 = 1,15 \cdot 10^6 \text{ g.m}^3$

$e\text{-PUA}_{10}\text{P}_1\text{-E} = 25,7 \text{ }\mu\text{m}$

Ce résultat nous montre qu'une faible partie des POSS migre en surface. En effet, le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E présente une concentration de 1% en masse en volume pour seulement une concentration de 80% en masse en surface. Ainsi, pour obtenir une surface exclusivement composée de molécules de POSS, la concentration introduite dans les revêtements PUA doit être largement supérieure à celle obtenue par le calcul théorique, multipliée par un facteur 500 (1 POSS sur 500 migrerait en surface).

Pour une épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$ , épaisseur du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-P, une concentration théorique de POSS de 0,025 % en masse est calculée. Si on applique le facteur multiplicatif de 500, une concentration de 12,5% en masse de POSS doit être introduite pour qu'ils recouvrent la surface d'un revêtement présentant une épaisseur si faible.

### ANNEXE III.3 : REVETEMENTS INCLUANT DE FORT TAUX DE POSS ELABORES PAR ENDUCTION

L'addition de POSS dans les revêtements PUA (de 0 à 10%<sub>mass.</sub>) élaborés par enduction a permis d'établir une chimie de surface à caractère hydrophobe et une rugosité à l'échelle nanométrique. Toutefois cette rugosité était trop faible ( $R_a < 10$  nm) pour apporter la superhydrophobie.

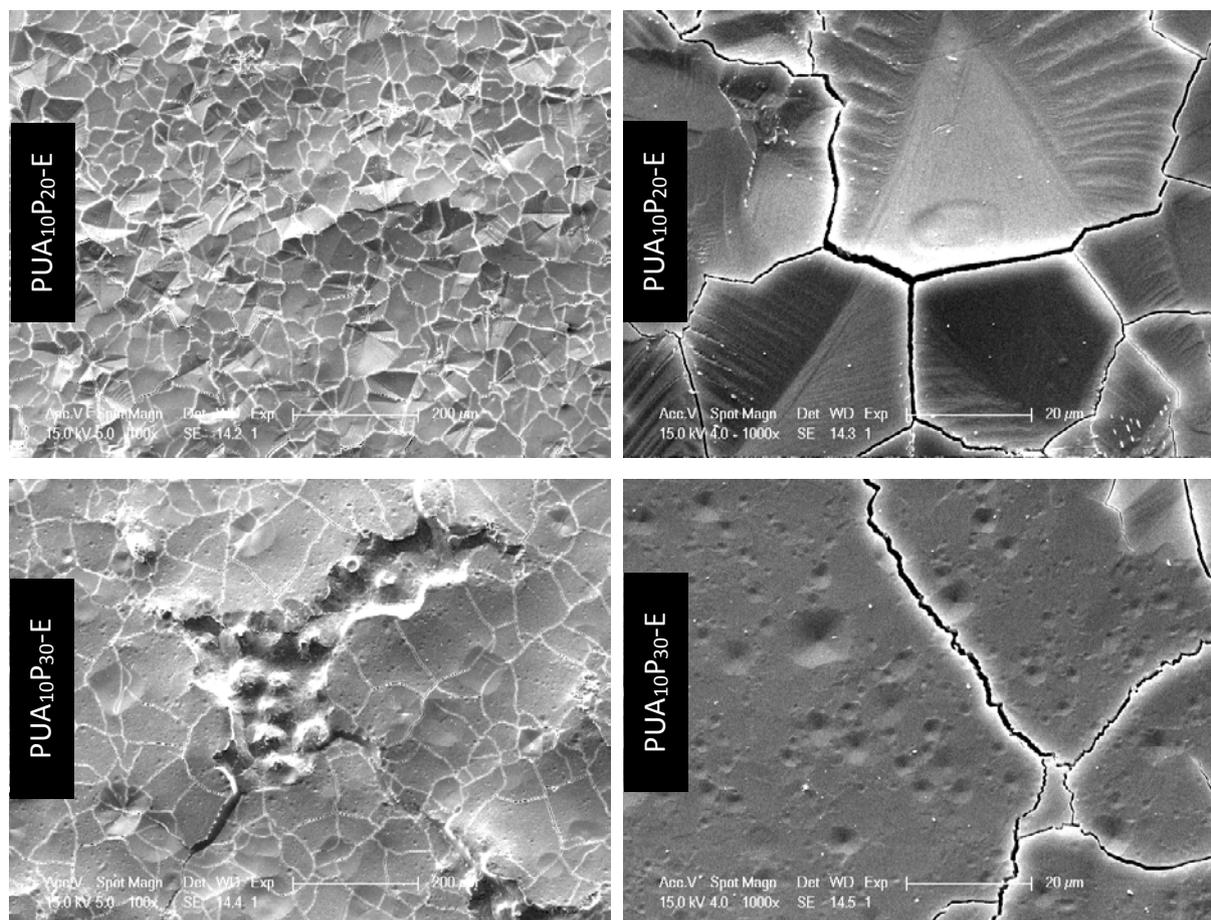
Pour essayer d'augmenter cette rugosité, l'introduction de fortes concentrations de POSS (20, 30, 40 et 50%<sub>mass.</sub>) a été étudiée. Pour permettre une bonne dispersion/solubilisation des POSS dans les formulations, une concentration de solvant de 33%<sub>mass.</sub> a été utilisée, à l'instar du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>10</sub>-E. Les conditions d'élaborations par enduction, fixées dans le chapitre 2, ont ensuite été suivies.

En premier lieu, la morphologie de surface des revêtements a été examinée par microscopie électronique suivie de leurs propriétés physico-chimiques (angle de contact et hystérésis de mouillage avec l'eau).

#### Morphologie de surface

L'influence de fortes concentrations de POSS sur la topographie des revêtements a été étudiée par microscopie électronique à l'échelle micro- et nanométrique.

Tout d'abord, l'analyse de la topographie des revêtements à l'échelle micrométrique est donnée Figure VI-6.



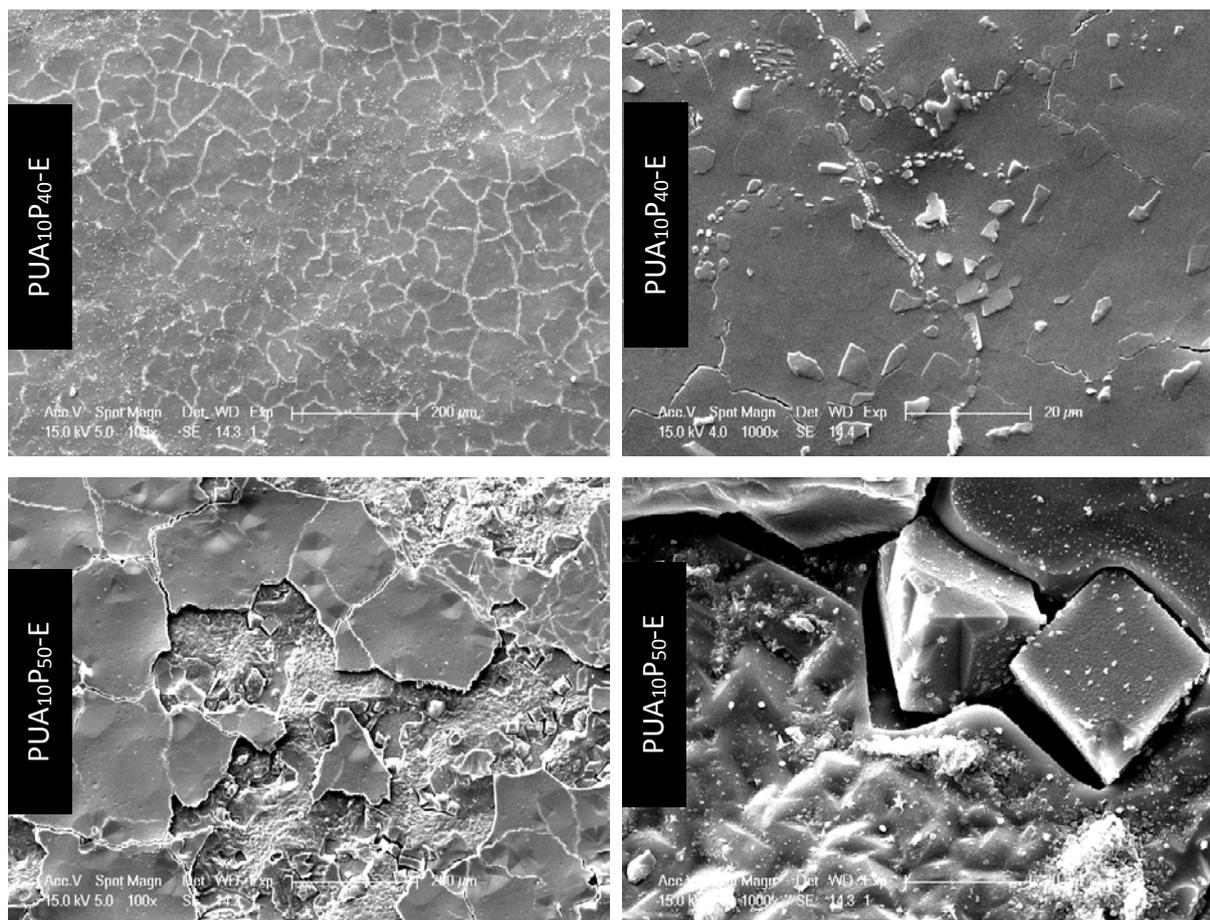


Figure VI-6: Observations par microscopie électronique à faible grossissement ( $X 100$  et  $X 1000$ ) de la surface des revêtements incluant de fortes concentrations en masse de POSS et élaborés par enduction

Les revêtements incluant de fortes concentrations en masse de POSS présentent des surfaces très tourmentées. De nombreuses fissures sont présentes, témoignant des fortes contraintes internes subies par les revêtements. Toutefois, seule une couche superficielle semble souffrir de ces fissures et apparaît peu cohésive avec le reste du revêtement ( $PUA_{10}P_{50}$ -E). De plus, sous cette couche, des agrégats cubiques de POSS d'une dimension d'environ  $20 \mu\text{m}$  sont visibles, rappelant l'incompatibilité des POSS et de la matrice PUA (séparation de phase). Compte-tenu de la forme des assemblages de POSS observés, il est raisonnable de penser que ceux-ci sont sous forme cristalline.

La surface de ces revêtements a également été observée à une échelle submicronique (Figure VI-7).

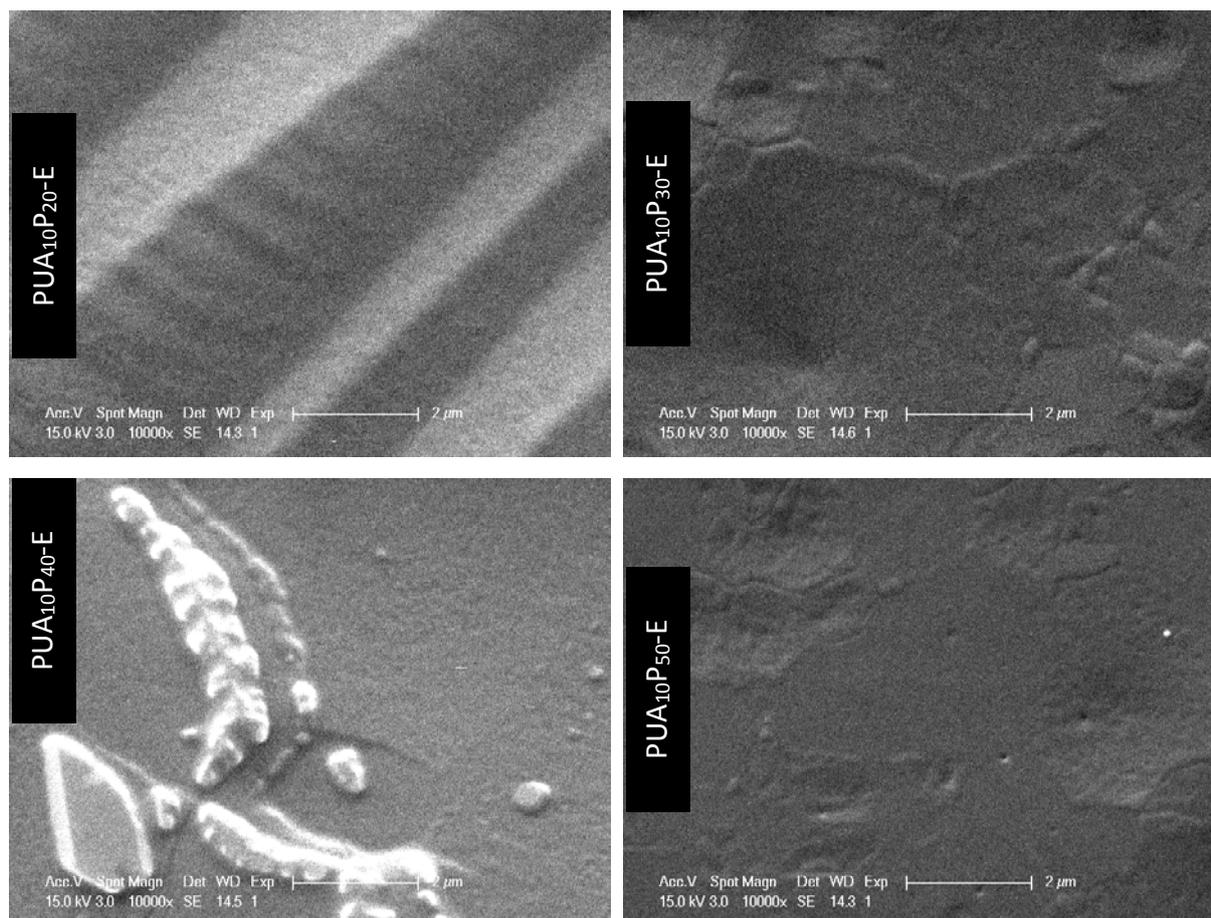


Figure VI-7: Observations par microscopie électronique à fort grossissement ( $\times 10000$ ) de la surface des revêtements incluant de fortes concentrations en masse de POSS et élaborés par enduction

À cette échelle d'observation, les surfaces des revêtements sont plus régulières. Néanmoins, des reliefs et des objets d'une taille de l'ordre du micromètre sont observés.

D'après les résultats du chapitre 3, une explication des morphologies observées est proposée :

Au-dessus d'une concentration critique de POSS pour laquelle une monocouche en surface est formée grâce à la migration des POSS, ceux-ci se retrouvent en excès en surface et commencent à former des assemblages de taille de plus en plus importante pour finalement générer une couche superficielle d'épaisseur conséquente et texturée, peu cohésive avec le reste du matériau et très fragile (interactions POSS/POSS plus favorables que les interactions POSS/PUA). Lors du retrait dû à la polymérisation, les contraintes générées par les sur-concentrations de POSS à proximité de la surface entraînent sa fissuration. De plus, la présence d'assemblages de POSS de taille importante sous cette couche superficielle laisse penser que des phénomènes similaires opéreraient dans le volume.

Par conséquent, l'introduction de fortes concentrations de POSS dans les matériaux PUA élaborés par enduction conduit essentiellement à l'augmentation de la rugosité à l'échelle micrométrique. Toutefois, cette amélioration se fait au détriment de l'intégrité de la surface du matériau.

## Physico-chimie de surface

Premièrement, l'évolution des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane en fonction de la concentration en masse de POSS est reportée Figure VI-8.

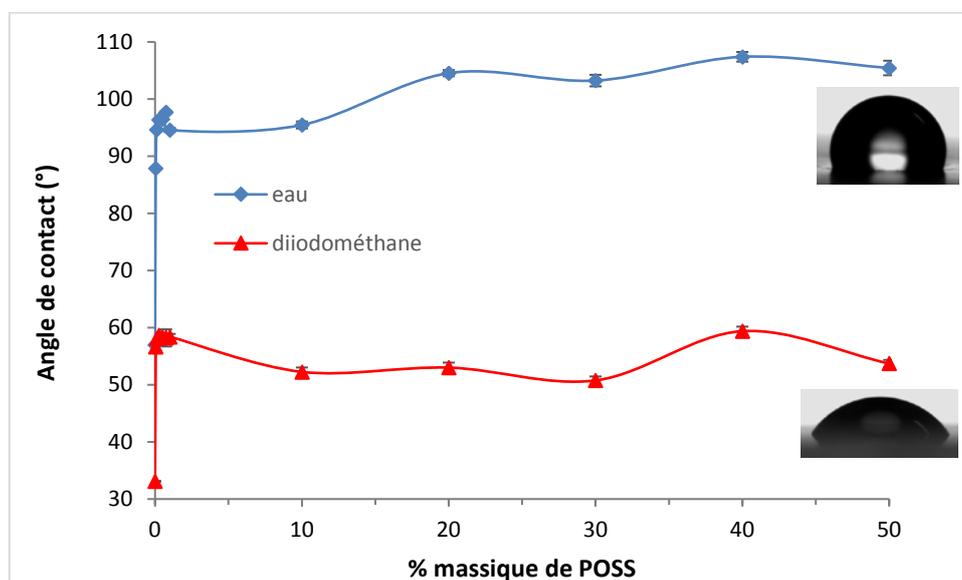


Figure VI-8: Évolution de l'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction

À partir de 20%<sub>mass.</sub>, une augmentation de l'angle de contact avec l'eau est observée, pour atteindre une valeur d'environ 105°, valeur qui évolue très peu jusqu'à 50%<sub>mass.</sub>. Pourtant, nous avons montré précédemment qu'une surface composée de groupements alkyles montrait des angles de contact avec l'eau d'environ 95°, valeur atteinte à partir de 0,1%<sub>mass.</sub> de POSS et ce jusqu'à une concentration de 10%<sub>mass.</sub>. Ainsi, la rugosité apportée aux fortes concentrations en masse de silice permet d'augmenter les angles de contact avec l'eau. Ce résultat est en adéquation avec le modèle de Wenzel, où l'augmentation de la rugosité sur une surface présentant un caractère hydrophobe ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ) permet d'augmenter l'angle de contact apparent.

Des mesures d'angles de contact ont également été réalisées avec le diiodométhane sur ces revêtements. En revanche, aucune évolution particulière n'est observée à partir de 10%<sub>mass.</sub> de POSS.

Ensuite, l'évolution des hystérésis de mouillage en fonction de la concentration de POSS a été examinée (Figure VI-9).

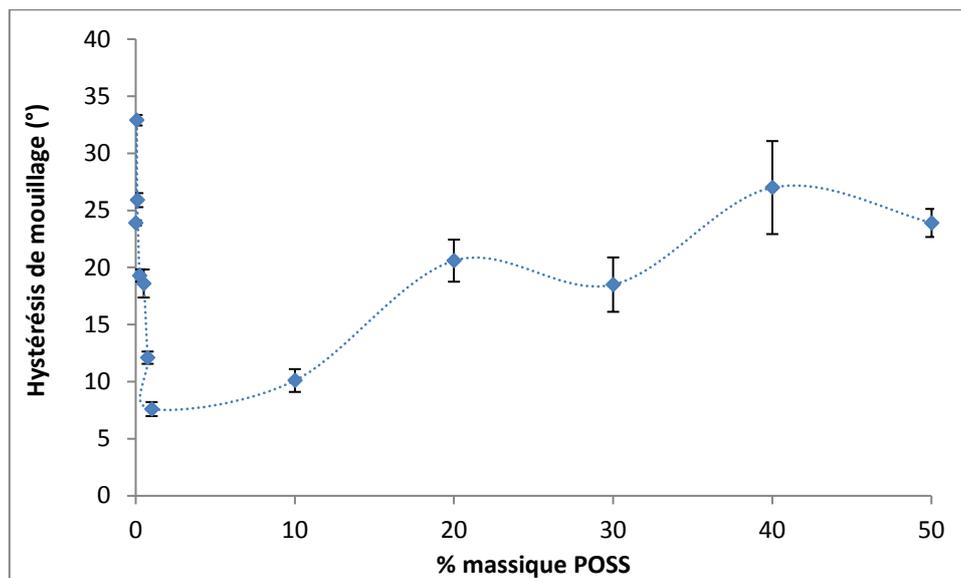


Figure VI-9: Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction

Précédemment, nous avons montré qu'à partir d'une concentration de 1%<sub>mass.</sub> et jusqu'à 10%<sub>mass.</sub>, une hystérésis inférieure à 10° était relevée (témoignant d'une surface saturée en POSS). À partir de 20%<sub>mass.</sub> de POSS, l'hystérésis augmente et atteint des valeurs supérieures à 10° (elle varie de 19° à 27°), à cause des topographies observées précédemment par MEB.

Pour conclure, l'introduction de POSS dans de fortes proportions (jusqu'à 50%<sub>mass.</sub>) a conduit à une augmentation de la rugosité, principalement à l'échelle micrométrique, des revêtements PUA élaborés par enduction. Ces modifications ont entraîné une augmentation à la fois des angles de contact et des hystérésis de mouillage avec l'eau. Toutefois, même pour des concentrations très élevées de POSS, la rugosité apportée par ces molécules n'est pas suffisante pour conférer les propriétés de superhydrophobie.

## ANNEXE III.4 : REVÊTEMENTS INCLUANT DE FORT TAUX DE POSS ELABORES PAR PULVERISATION

L'introduction de POSS dans les revêtements PUA (de 0 à 10%<sub>mass.</sub>) élaborés par pulvérisation a permis d'établir une chimie de surface à caractère hydrophobe et une rugosité à l'échelle nanométrique. Toutefois cette rugosité était trop faible ( $R_a < 10$  nm) pour apporter la superhydrophobie.

Pour essayer d'augmenter cette rugosité, l'introduction de fortes concentrations de POSS (30 et 50%<sub>mass.</sub>) a été étudiée à l'instar des revêtements élaborés par enduction (Annexe III.3). Pour développer ces revêtements, les conditions d'élaboration fixées dans le chapitre 2 ont été respectées.

Dans le cadre de cette étude, la morphologie de surface des revêtements a tout d'abord été examinée par microscopie électronique suivie de leurs propriétés physico-chimiques (angle de contact et hystérésis de mouillage avec l'eau).

### Morphologie de surface

L'influence de fortes concentrations de POSS sur la topographie des revêtements a été étudiée par microscopie électronique à l'échelle micrométrique (Figure VI-10).

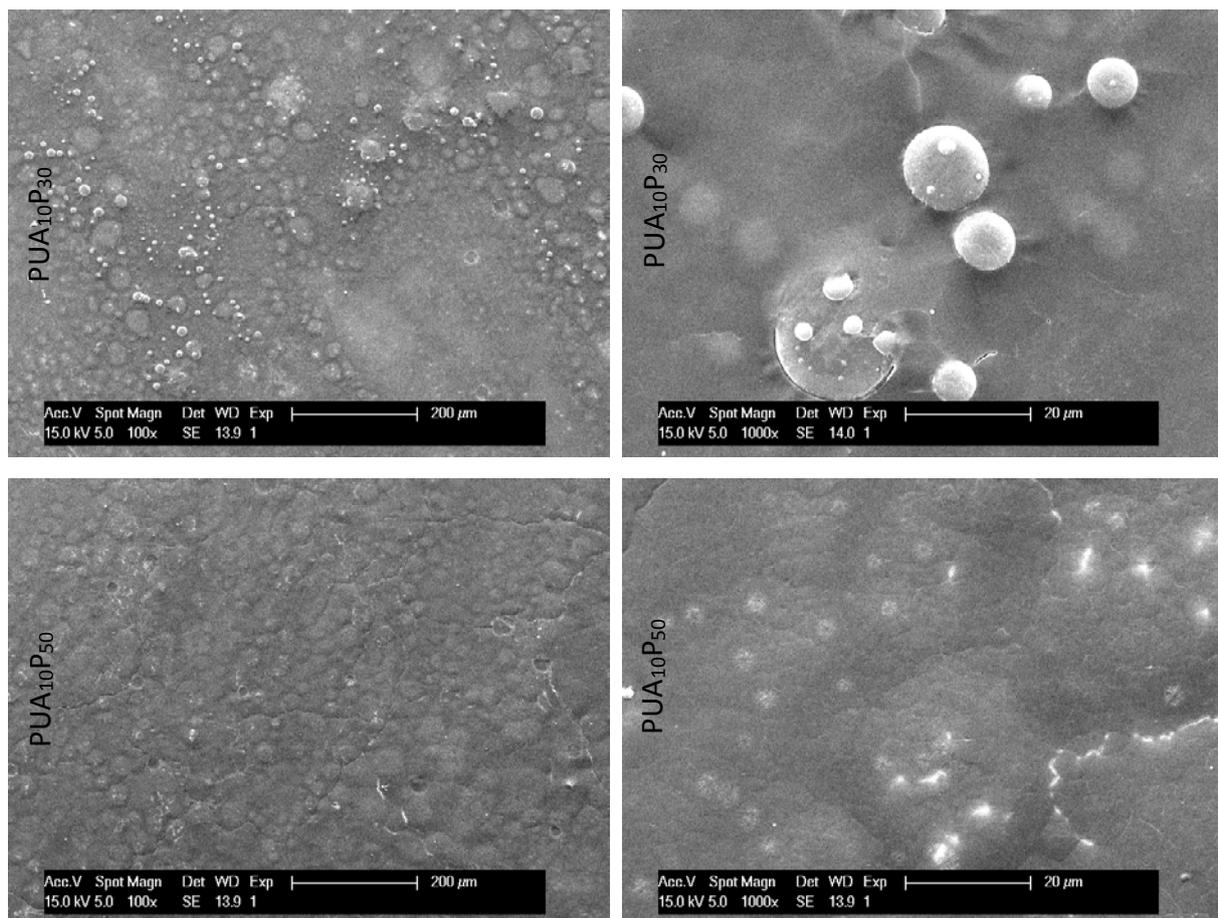


Figure VI-10: Observations par microscopie électronique à faible grossissement (X100 et X1000) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

De nouvelles structurations apparaissent à l'échelle micrométrique avec l'addition de fortes concentrations de POSS. En particulier, il est étonnant de constater la formation d'objets sphériques,

probablement constitués de POSS et dont le diamètre varie de 1 à 15  $\mu\text{m}$ . Ceci est particulièrement visible sur la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P. Cette forme particulière pourrait être générée par le procédé de pulvérisation qui atomise les formulations en micro-gouttelettes<sup>146</sup>. Par ailleurs, seules quelques fissures sont présentes sur ces revêtements, beaucoup moins nombreuses que pour les revêtements élaborés par enduction à ces concentrations (Annexe III.3). L'épaisseur des revêtements élaborés par pulvérisation est plus faible que celle obtenue par enduction (respectivement 1,5  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ ), ce qui implique que le réservoir de POSS est moins important pour les revêtements élaborés par pulvérisation. Ainsi, la couche superficielle composée exclusivement de POSS serait plus fine, ce qui réduirait les contraintes internes lors de la polymérisation et les fissures associées à ce phénomène. Par conséquent, l'introduction de POSS dans de fortes proportions (20 à 50%<sub>mass.</sub>) conduit à l'augmentation de la rugosité à l'échelle micrométrique.

### Physico-chimie de surface

L'évolution de l'angle de contact avec l'eau des revêtements obtenus par pulvérisation et incluant des POSS est donné dans la Figure VI-11.

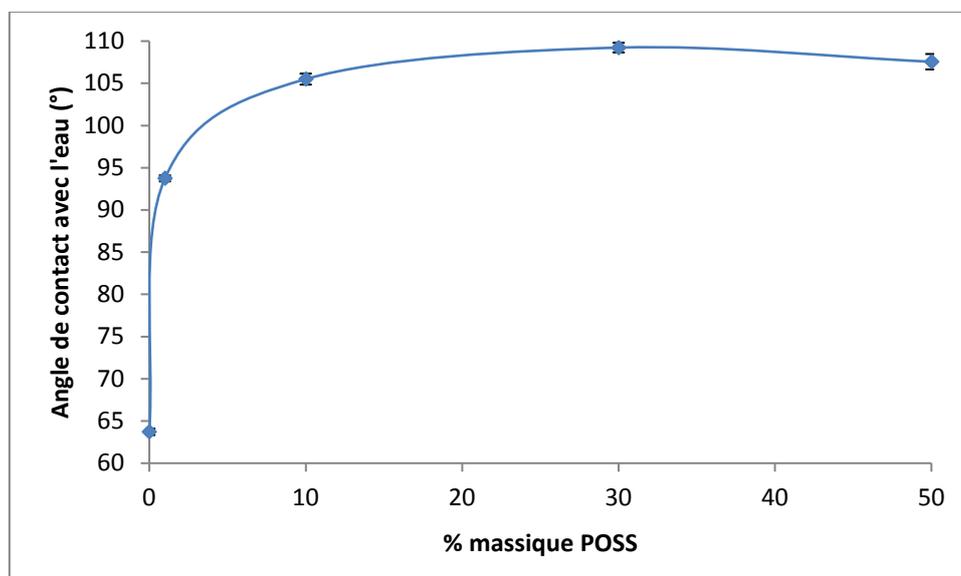


Figure VI-11: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

Aucune évolution significative des angles de contact avec l'eau n'est observée à partir de 10%<sub>mass.</sub> de POSS, une valeur limite d'environ 105° semblant atteinte à ces concentrations de POSS. Les rugosités développées à l'échelle micrométrique aux fortes concentrations de POSS n'ont donc aucune influence sur ce paramètre.

Des mesures d'hystérésis de mouillage ont également été réalisées et sont données Figure VI-12.

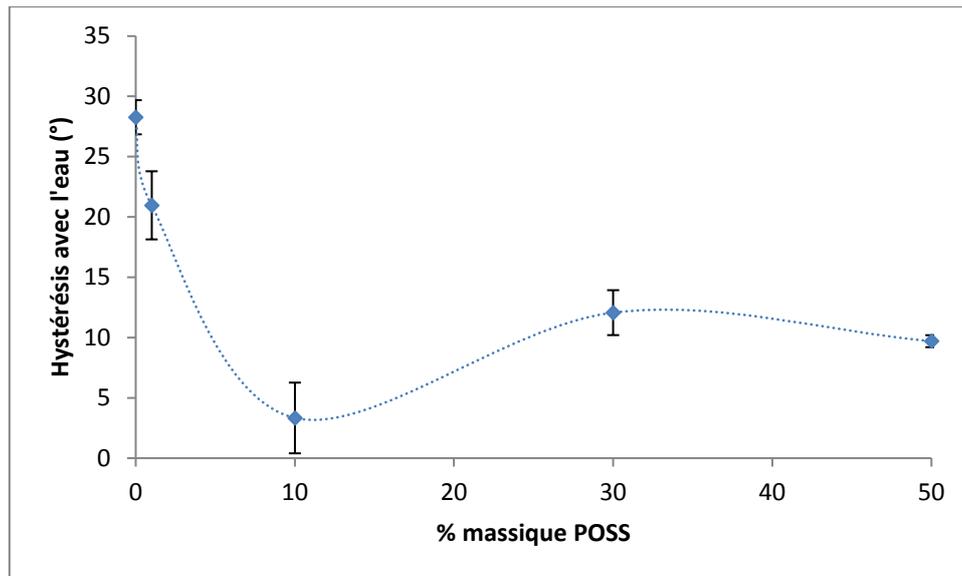


Figure VI-12: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation

Une légère augmentation des hystérésis de mouillage est observée à 30 et 50% en masse de POSS, en comparaison avec le PUA<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-P. Néanmoins, les valeurs restent proches de 10°, indiquant que la rugosité développée aux fortes concentrations n'a que peu d'influence sur l'hystérésis.

Pour conclure, l'introduction de POSS dans de fortes proportions (jusqu'à 50%<sub>mass.</sub>) a conduit à une augmentation de la rugosité, à l'échelle micrométrique, des revêtements PUA élaborés par pulvérisation. Toutefois, aucune évolution significative des angles de contacts et d'hystérésis de mouillage n'a été observée, la rugosité apportée étant probablement trop faible. Ainsi, cette approche n'a pas permis d'accéder à la superhydrophobie.

### ANNEXE III.5 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SOLVANT DANS LES FORMULATIONS SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS PUA-POSS ELABORES PAR PULVERISATION

L'introduction de POSS dans les revêtements PUA (de 0 à 10%<sub>mass.</sub>) élaborés par pulvérisation a permis d'établir une chimie de surface à caractère hydrophobe et une rugosité à l'échelle nanométrique. Toutefois cette rugosité était trop faible ( $R_a < 10$  nm) pour apporter la superhydrophobie.

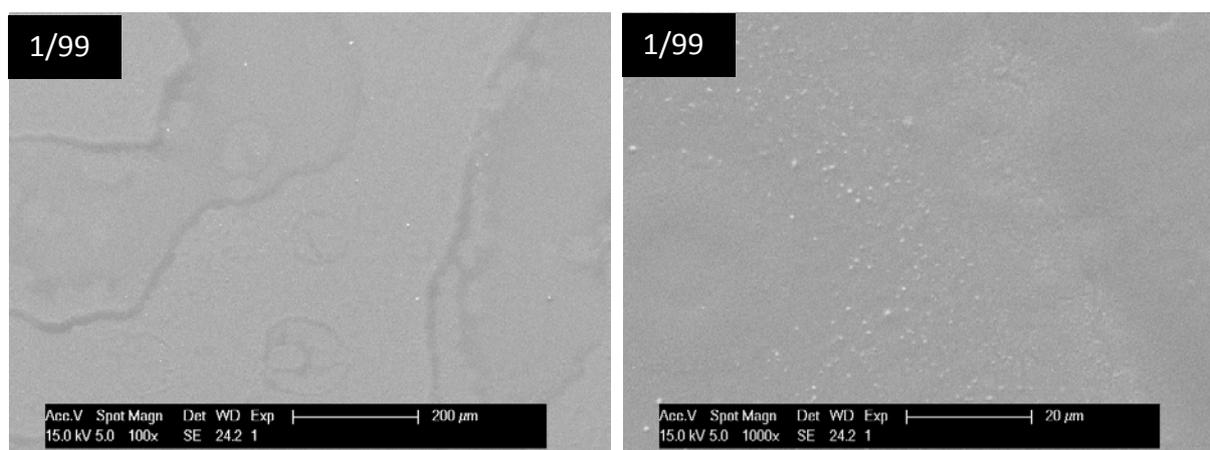
Pour essayer d'augmenter cette rugosité, l'introduction de fortes concentrations de POSS a été étudiée (Annexe III.4). Cependant, cette approche n'a pas été concluante. Une autre voie a donc été explorée en modifiant la concentration de solvant dans les formulations (pour jouer sur la viscosité de la formulation et la mobilité des POSS). En effet, l'effet de ce paramètre sur la morphologie de surface de revêtements PMMA incluant des POSS présentant 8 ligands fluorés élaborés par pulvérisation a été mis en évidence par Srinivasan et al.<sup>90</sup>

Pour étudier l'influence de la concentration de solvant sur les propriétés de surface, des formulations composées de différents rapports système réactif/solvant (1/99, 2,5/97,5, 5/95, 7,5/92,5, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 et 50/50 en masse) ont été réalisées (les formulations utilisées dans l'ensemble du chapitre 3 étant composées d'un rapport 10/90 en masse). De plus, la formulation PUA<sub>10</sub>P<sub>30</sub>-P (30% en masse de POSS dans les revêtements après évaporation du solvant) a été sélectionnée pour cette étude, en raison de sa capacité à structurer la surface (Annexe III.4). Par ailleurs, les conditions d'élaboration par pulvérisation des revêtements, fixées dans le chapitre 2, ont été suivies.

En premier lieu, la morphologie de surface des revêtements a été examinée par microscopie électronique suivie de leurs propriétés physico-chimiques (angle de contact et hystérésis de mouillage avec l'eau).

#### Morphologie de surface

L'influence de la concentration de solvant des formulations sur la topographie des revêtements a été étudiée par microscopie électronique à l'échelle micrométrique (Figure VI-13).



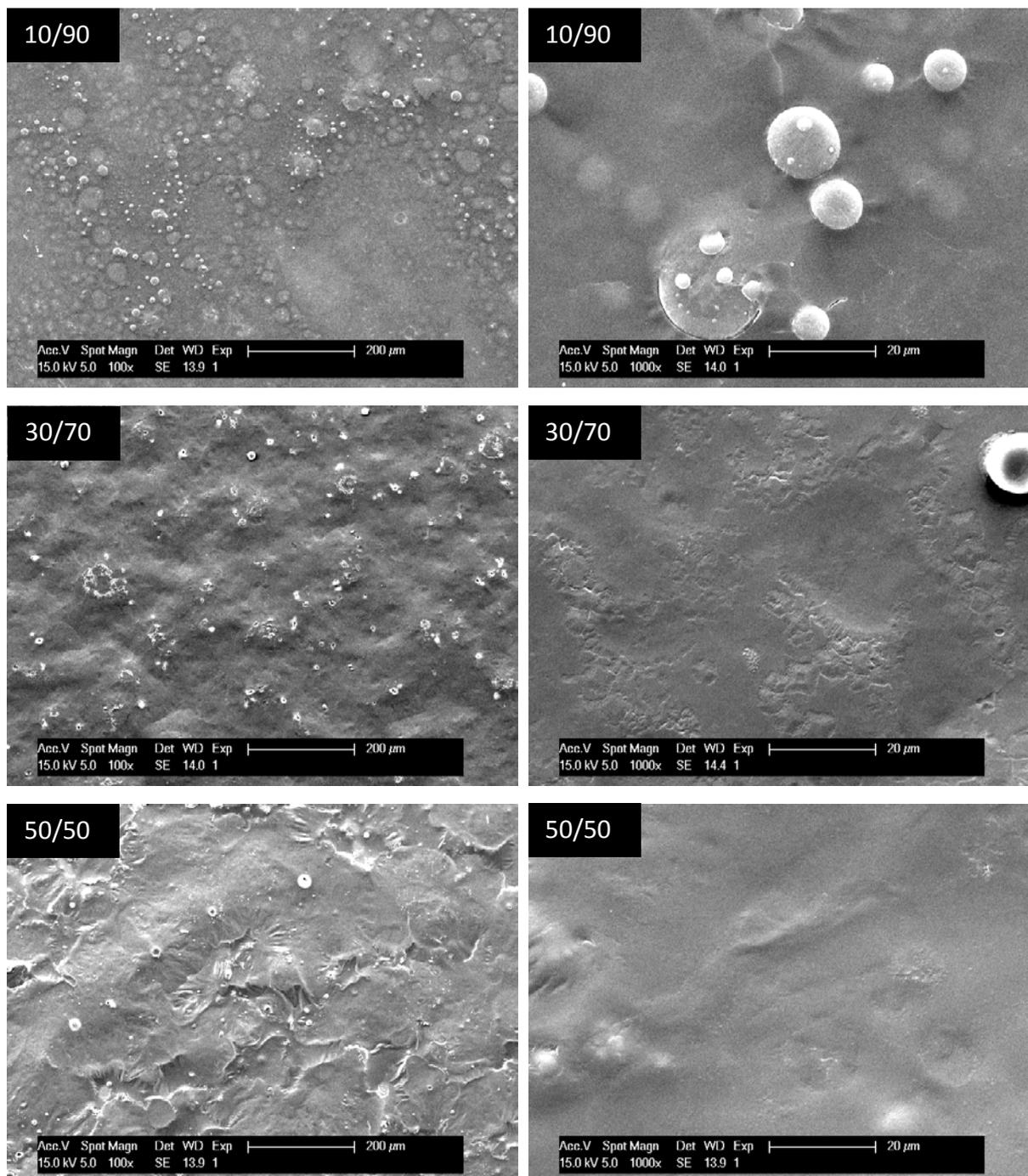


Figure VI-13: Observations par microscopie électronique de la surface des revêtements  $PUA_{10}P_{30}-P$  à différents grossissements ( $X 100$  et  $X 1000$ ), élaborés à partir de formulations présentant des ratios système réactif/solvant différents (en masse)

Une évolution de la morphologie de surface des revêtements  $PUA_{10}H_{30}-P$  est observée en fonction du rapport système réactif/solvant. En effet, la rugosité à l'échelle micrométrique semble augmenter avec l'augmentation de système réactif dans les formulations : d'une surface peu marquée par la présence des POSS pour les systèmes réactifs très dilués (ratio 1/99), à l'apparition d'assemblages de POSS et de texturations importantes pour des systèmes réactifs plus concentrés.

### Physico-chimie des surface

L'évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de système réactif dans les formulations est représentée Figure VI-14.

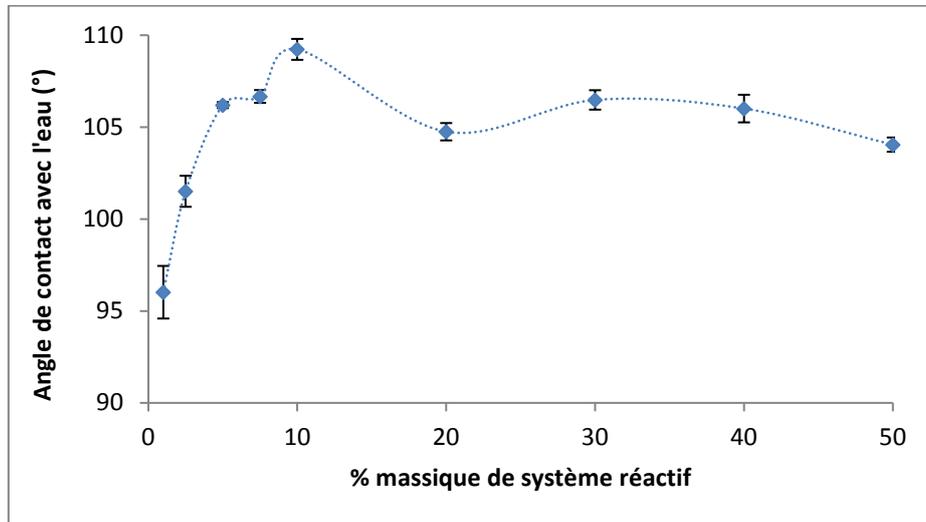


Figure VI-14: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de système réactif dans les formulations du PUA<sub>10</sub>P<sub>30</sub>-P

Entre 1 et 10%<sub>mass.</sub> de système réactif, une augmentation de l'angle de contact avec l'eau est observée. Pour des concentrations supérieures, peu d'évolution est constatée.

Des angles de contact supérieurs à 90° sont obtenus pour l'ensemble des revêtements, témoignant de la présence (et donc de la migration) des POSS en surface quelle que soit la concentration de système réactif utilisée. De plus, la valeur maximale de l'angle de contact est atteinte pour une concentration de 10% massique de système réactif. Ce résultat conforte l'utilisation de cette concentration pour l'ensemble des revêtements élaborés par pulvérisation.

L'évolution des hystérésis de mouillage du PUA<sub>10</sub>P<sub>30</sub>-P en fonction de la concentration en masse de système réactif a été également examinée (Figure VI-15).

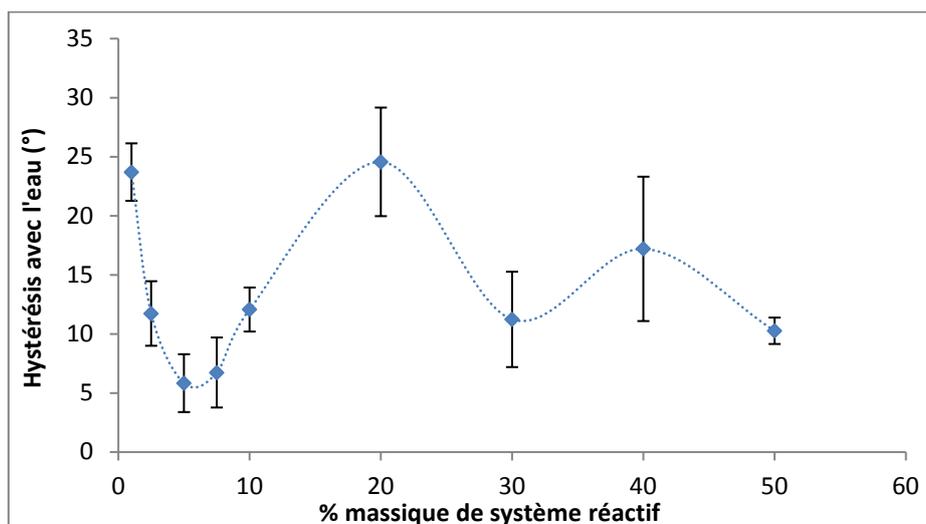


Figure VI-15: Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de système réactif dans les formulations du PUA<sub>10</sub>P<sub>30</sub>-P

Dans la plage de concentration de système réactif étudiée, l'hystérésis de mouillage des revêtements oscille entre 6° et 25°. Cette évolution reflète les observations obtenues par MEB : à une concentration de système réactif correspond une topographie (et peut-être une composition de surface) particulière et donc un mouillage particulier.

Pour conclure sur cette étude, des structurations différentes peuvent être générées en surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation en intervenant sur la quantité de solvant dans les formulations. Cependant, les topographies générées restent toujours inadaptées pour obtenir les propriétés de mouillabilité recherchées.

### ANNEXE III.6 : INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT UTILISEE DANS LES FORMULATIONS SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES REVETEMENTS PUA-POSS ELABORES PAR PULVERISATION

L'introduction de POSS dans les revêtements PUA (de 0 à 10%<sub>mass.</sub>) élaborés par pulvérisation a permis d'établir une chimie de surface à caractère hydrophobe et une rugosité à l'échelle nanométrique. Toutefois cette rugosité était trop faible ( $R_a < 10$  nm) pour apporter la superhydrophobie.

Pour essayer d'augmenter cette rugosité, l'introduction de fortes concentrations de POSS (Annexe III.4) et la modification de la concentration de solvant dans les formulations (Annexe III.5) ont été étudiées. Ces deux approches n'ayant pas été concluantes, une autre voie a donc été explorée en jouant sur la nature du solvant utilisé.

Au vu des résultats obtenus dans le chapitre 3, l'utilisation d'un solvant présentant un haut point d'ébullition a paru judicieux. En effet, une cinétique d'évaporation lente pourrait augmenter la mobilité des POSS dans le prépolymère uréthane acrylate après le dépôt, afin de faciliter leur auto-assemblage en surface et ainsi générer une topographie adaptée à la superhydrophobie. Pour cela, le butoxyéthanol, présentant un point d'ébullition de 171°C (contre 66°C pour le THF) a été sélectionné. Toutefois, l'utilisation seule de butoxyéthanol ne permet pas de solubiliser correctement les POSS (Figure VI-16).



Figure VI-16: Solubilisation des POSS dans différents solvants. De gauche à droite, solubilisation dans du THF, solubilisation dans du butoxyéthanol et dans un mélange THF/Butoxyéthanol (50/50 en masse)

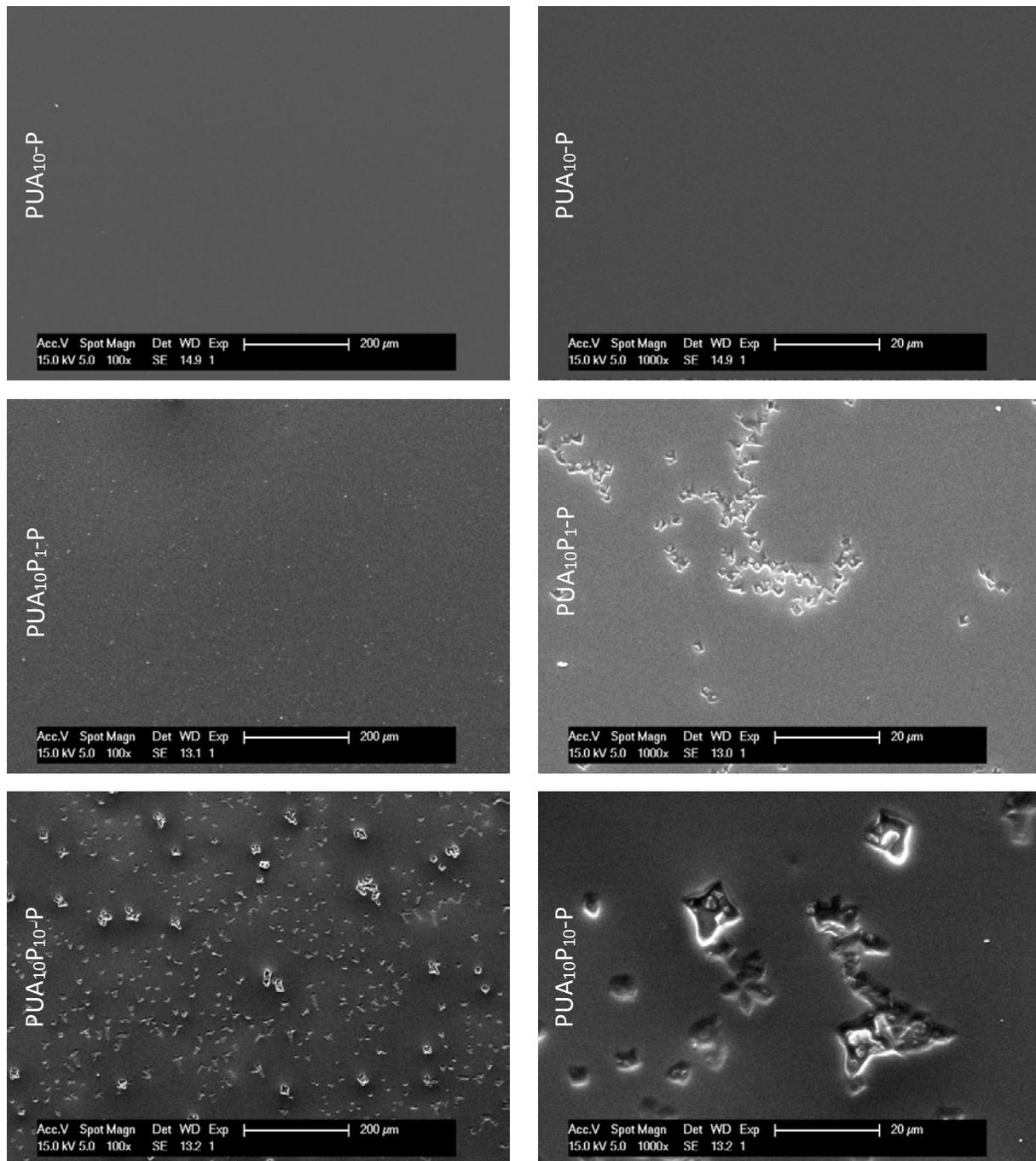
Pour pallier ce problème, un mélange de solvant THF/butoxyéthanol (50/50 en masse) s'est révélé nécessaire. De plus, l'usage d'un mélange de solvants, dont un présente un haut point d'ébullition, est courant dans les formulations destinées à la pulvérisation afin d'obtenir des cinétiques d'évaporation progressives (étapes d'évaporation successives des solvants).

Pour étudier l'influence de la nature de solvant sur les propriétés de surface des revêtements PUA-POSS, des systèmes réactifs présentant des concentrations de 0 à 50% en masse de POSS (0%, 1%, 10%, 30% et 50%) ont été réalisés. Chaque système présente également une concentration de photoamorceur de 2%<sub>mass.</sub>. Par ailleurs, chaque formulation est composée de 90%<sub>mass.</sub> d'un mélange THF/butoxyéthanol (50/50 en masse) et de 10%<sub>mass.</sub> de système réactif (proportions identiques à celles des formulations présentant uniquement du THF). Enfin, les conditions d'élaboration par pulvérisation des revêtements, fixées dans le chapitre 2, ont été respectées.

En premier lieu, la morphologie de surface des revêtements a été examinée par microscopie électronique suivie de leurs propriétés physico-chimiques (angle de contact et hystérésis de mouillage avec l'eau).

## Morphologie de surface

L'influence de la nature du solvant des formulations sur la topographie des revêtements PUA-POSS a été étudiée par microscopie électronique à l'échelle micrométrique (Figure VI-17).



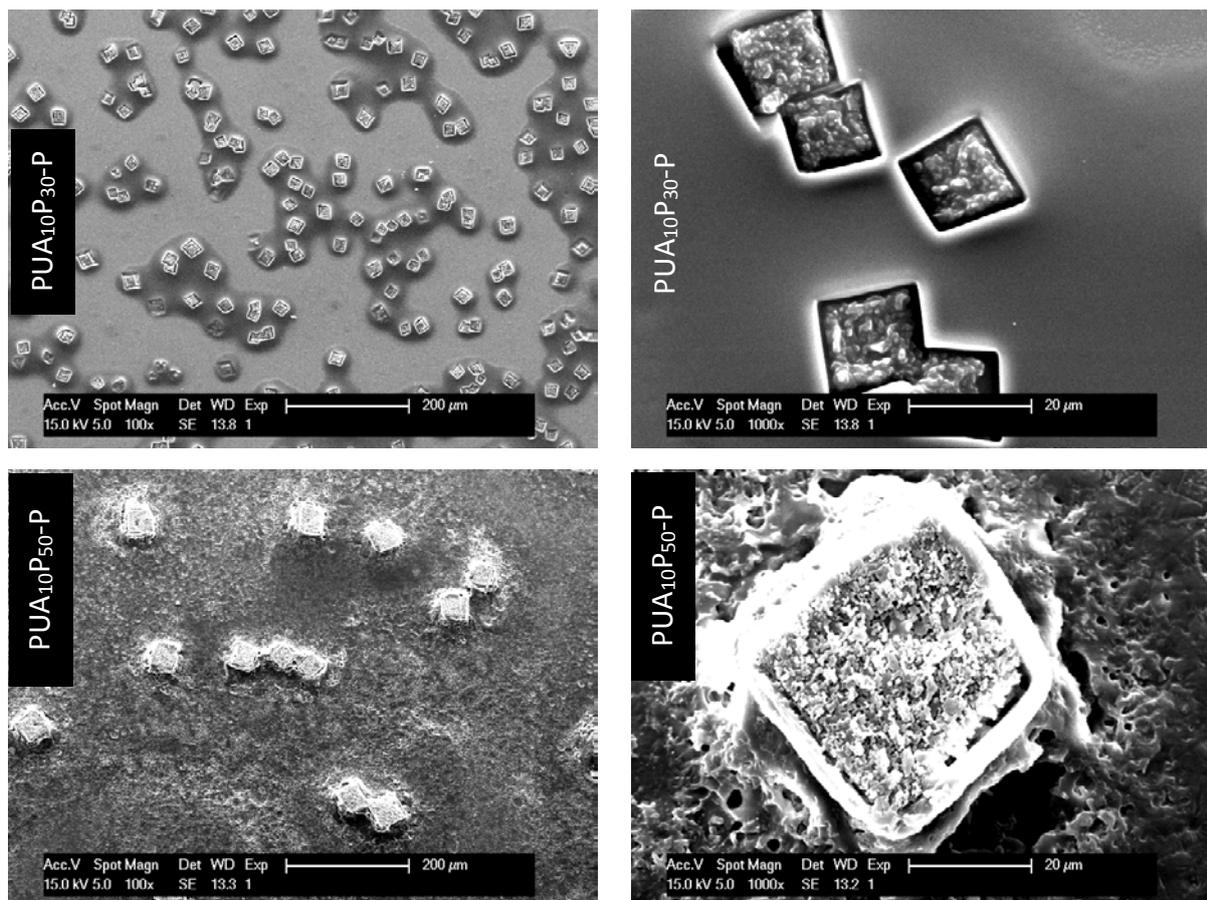


Figure VI-17: Observations par microscopie électronique à faibles grossissements (x100 et X 1000) des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation à partir d'un mélange de solvant THF/butoxyéthanol

La surface du PUA<sub>10</sub> ne montre aucun signe de rugosité à cette échelle. Cependant, dès l'introduction des POSS dans la matrice PUA<sub>10</sub>, des structures originales de forme cubique sont formées, dont la taille augmente avec la quantité de POSS ajoutée. Compte-tenu de leur géométrie, on peut raisonnablement penser que ces assemblages sont composés de POSS sous forme cristalline. De plus, la séparation de phase entre le PUA et les POSS semble de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la concentration de POSS :

- À 1%<sub>mass.</sub>, quelques objets d'une dimension d'environ 5 μm sont observés.
- À 10%<sub>mass.</sub>, La surface du revêtement révèle une répartition homogène de ces objets en surface. Deux populations de taille différente sont observées : la première d'une taille d'environ 5 μm et l'autre d'environ 10 μm.
- À 30%<sub>mass.</sub>, deux zones distinctes apparaissent : une zone sans inclusion visible et une autre présentant des assemblages de POSS très bien définis d'une taille d'environ 20 μm. De plus, ces objets ne semblent pas cohésifs avec le reste du revêtement (interfaces faibles).
- A 50%<sub>mass.</sub>, le nombre d'assemblages de POSS diminue mais leur taille est plus élevée (de 40 à 50 μm) et sont surélevés par rapport à la surface (piliers).

Des agrandissements des arrangements observés sur la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-P sont donnés Figure VI-18.

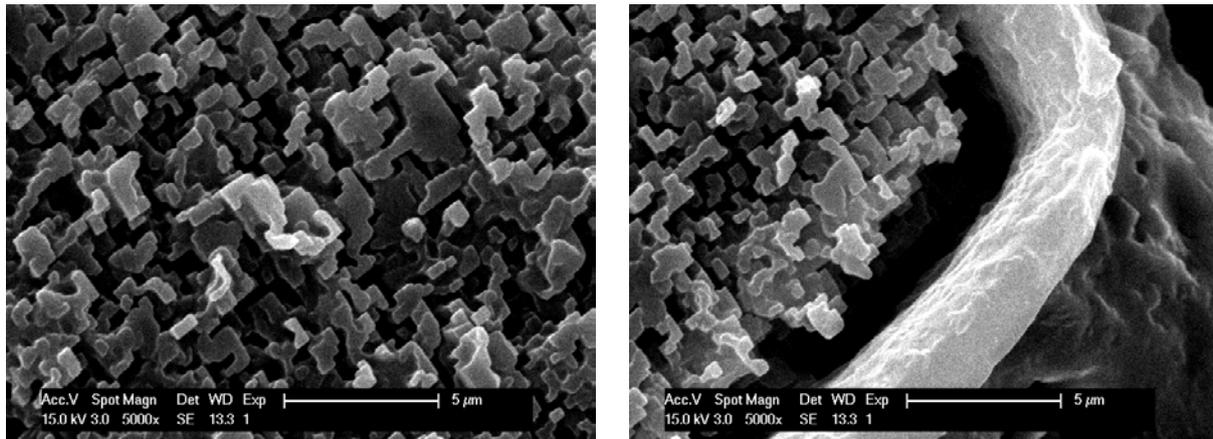


Figure VI-18: Observations par microscopie électronique d'un assemblage de POSS présent sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>50</sub>-P à partir d'un mélange de THF/butoxyéthanol. À gauche structure interne de l'assemblage, à droite mise en évidence de la gangue

Ces assemblages originaux présentent une structure poreuse formée de petites unités cubiques entourées par une gangue non cohésive. Les géométries observées à cette échelle semblent confirmer que ces objets sont composés uniquement de POSS et seraient cristallins.

Ainsi, la nature du solvant utilisé dans les formulations a une influence importante sur la topographie des revêtements PUA-POSS. En effet, les morphologies obtenues à partir du mélange THF/butoxyéthanol sont clairement différentes de celles obtenues à partir uniquement du THF. En s'évaporant très lentement, le butoxyéthanol facilite la diffusion des POSS au sein de la matrice PUA et conduit à des auto-arrangements de POSS étonnants en surface, notamment aux fortes concentrations.

### Propriétés de mouillabilité

Une comparaison de l'évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS des revêtements PUA élaborés par pulvérisation à partir de THF et d'un mélange THF/butoxyéthanol est reportée Figure VI-19.

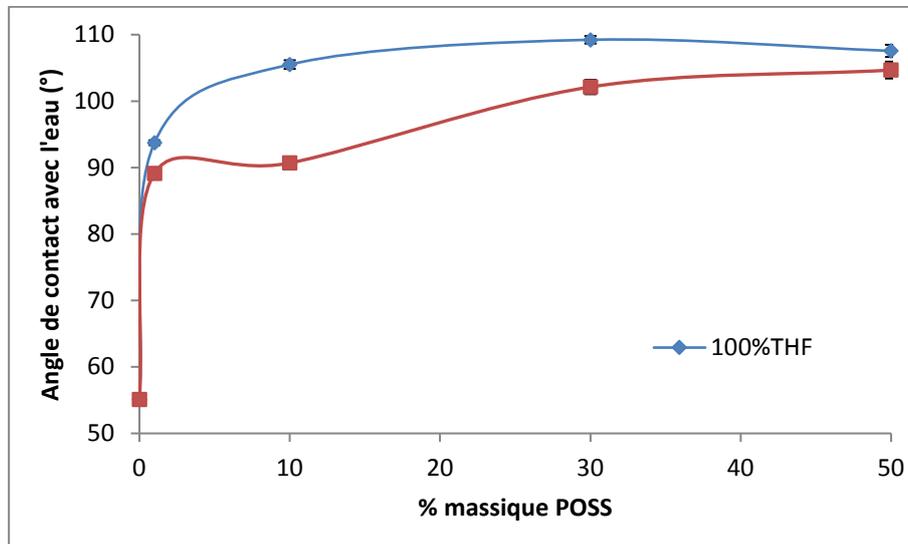


Figure VI-19: Influence de la nature du solvant sur l'évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS des revêtements PUA<sub>10</sub>-POSS, élaborés par pulvérisation à partir d'un mélange de solvant THF/butoxyéthanol

Les évolutions des angles de contact avec l'eau sont similaires pour les deux types de revêtements : une augmentation brutale de l'angle de contact observée de 0 à 1% en masse de POSS, pour atteindre des angles supérieurs ou égaux à 90°, suivie d'une augmentation progressive pour atteindre 105° à 50%<sub>mass.</sub>. Ces résultats confirment la présence (et donc la migration) des POSS en surface pour l'ensemble des revêtements. Toutefois, les valeurs obtenues sur les revêtements élaborés à partir du mélange de solvant sont systématiquement plus faibles que celles obtenues avec le THF.

Une comparaison des hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de POSS des deux types de revêtements est également rapportée Figure VI-20.

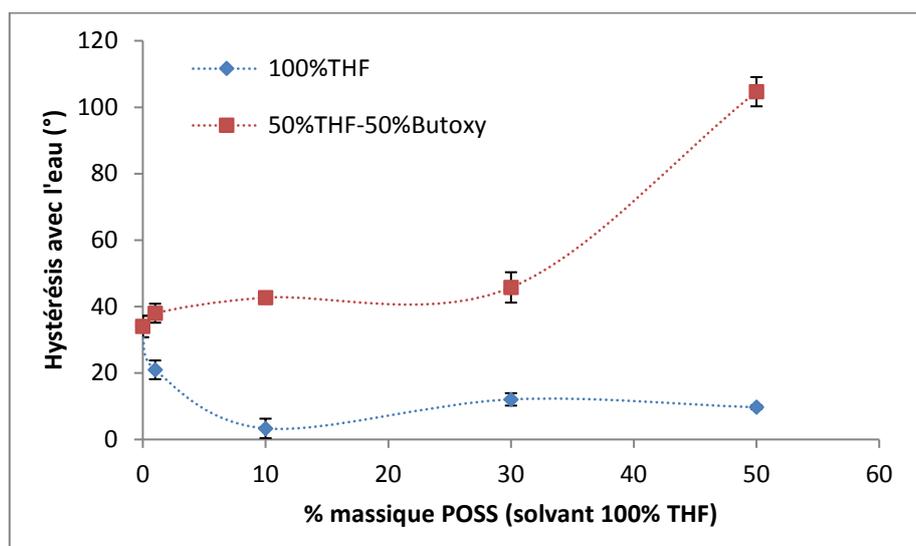


Figure VI-20: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS des revêtements PUA<sub>10</sub>-POSS, élaborés par pulvérisation à partir d'un mélange de solvant THF/butoxyéthanol

Les évolutions des hystérésis de mouillage avec l'eau des deux types de revêtements en fonction de la concentration de POSS sont complètement différentes : une diminution est observée pour les revêtements élaborés à partir du THF alors qu'une augmentation importante est constatée pour les revêtements élaborés à partir du mélange de solvant. En particulier, le PUA<sub>10</sub>P<sub>50</sub>-P élaboré à partir du mélange de solvant a montré un mouillage total au retrait (formation d'un film d'eau avec un angle proche de 0°), conduisant à la forte valeur de l'hystérésis relevée (égale à l'angle d'avancée). Malgré le comportement hydrophobe apporté par les POSS ( $\theta_{H_2O} > 90^\circ$ ), les rugosités générées sur les revêtements PUA-POSS élaborés à partir d'un mélange de solvants, notamment à 50%<sub>mass.</sub>, ne sont pas suffisantes pour apporter la superhydrophobie. En effet, à l'inverse, une adhésion liquide/solide plus importante est observée.

Pour conclure, l'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition dans les formulations destinées à la pulvérisation a permis de générer des structures particulières en surface mais encore une fois inadaptées aux propriétés de mouillabilité recherchées (superhydrophobie). Toutefois, cette étude sert de point de départ à d'autres travaux. En effet, ce mélange de solvants (THF/butoxyéthanol 50/50 en masse) sera utilisé pour la préparation d'autres revêtements dans les chapitres 4 et 5.

## ANNEXE IV.1 : STRUCTURE DES CHAINES PDMS GREFFEES EN SURFACE DE LA SILICE PYROGENEE HYDROPHOBE

D'après Wacker, la teneur en carbone de la silice pyrogénée hydrophobe est de 4,5% en masse (tableau II.5). Ce carbone étant présent uniquement dans les segments PDMS greffés à la surface de la silice, il est possible de calculer un pourcentage massique de PDMS. Pour faciliter la compréhension, une représentation d'un segment PDMS greffé à la surface d'une particule primaire de silice pyrogénée est reportée Figure VI-21.

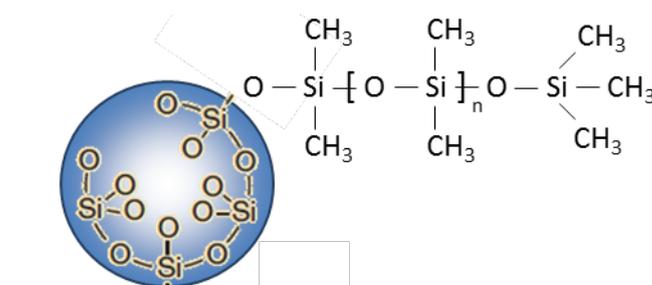


Figure VI-21 : Représentation d'un segment PDMS greffé à la surface d'une particule primaire de silice pyrogénée

Si nous considérons le motif répétitif du PDMS ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ) pour réaliser le calcul, à partir de la teneur en carbone donnée précédemment et de la masse molaire de chacun des éléments, une concentration théorique de PDMS peut être obtenue. Ainsi, la silice pyrogénée serait composée de 13,9%<sub>mass.</sub> de PDMS. La répartition de chacun des éléments, selon leur forme chimique, est donnée dans le Tableau VI-2

	% <sub>mass.</sub> H	% <sub>mass.</sub> C	% <sub>mass.</sub> O	% <sub>mass.</sub> Si	% <sub>mass.</sub> Total
PDMS	1,13	4,5	3,00	5,26	13,89
SiO <sub>2</sub>	-	-	45,86	40,25	86,11

Tableau VI-2 : Pourcentage en masse de chacun des éléments constituant la silice pyrogénée hydrophobe selon leur forme chimique (PDMS ou SiO<sub>2</sub>) à partir d'un calcul basé sur le motif répétitif du PDMS ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ )

La concentration de PDMS calculée est largement supérieure à celle mesurée par ATG, égale à 8,2%<sub>mass.</sub> (Figure IV-14). L'hypothèse de départ, selon laquelle des chaînes PDMS de plusieurs motifs siloxane seraient greffées à la surface des particules de silice, est erronée.

Si nous considérons maintenant que les greffons sont constitués d'un seul motif, le triméthylsilyle (TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )<sup>§§§§§</sup>, une concentration théorique de PDMS de 9,1%<sub>mass.</sub> est calculée. Comme précédemment, la répartition de chacun des éléments, selon leur forme chimique, est donnée dans le Tableau VI-3.

	% <sub>mass.</sub> H	% <sub>mass.</sub> C	% <sub>mass.</sub> O	% <sub>mass.</sub> Si	% <sub>mass.</sub> Total
PDMS	1,13	4,5	-	3,51	9,14
SiO <sub>2</sub>	-	-	48,39	42,47	90,86

Tableau VI-3 : Pourcentage en masse de chacun des éléments constituant la silice pyrogénée hydrophobe selon leur forme chimique (PDMS ou SiO<sub>2</sub>) à partir d'un calcul basé sur le motif de répétition du PDMS

§§§§§ Nous considérons ici que l'oxygène en surface appartient à la silice

La concentration de PDMS théorique ici est très proche de celle mesurée en ATG (8,2%<sub>mass.</sub>). Ceci indiquerait que ce sont des groupements triméthylsilyle qui modifient la surface des particules de silice et non des chaînes PDMS, contrairement à ce qui est indiqué dans la littérature<sup>123</sup>. Par ailleurs, la légère différence observée entre les deux concentrations de PDMS (théorique et mesurée par ATG) pourrait provenir soit de la mesure par ATG (masse de silice analysée très faible, environ 10 mg) soit de la teneur en carbone donnée par le fournisseur (valeur approximative).

## ANNEXE IV.2 : CALCUL DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE EN SURFACE A PARTIR DES ANALYSES XPS

Pour obtenir les pourcentages volumiques de silice en surface des revêtements, le calcul réalisé est basé sur la structure chimique, simple, de la silice  $\text{SiO}_2$  : un atome de silicium pour deux atomes d'oxygène. Les différentes étapes pour obtenir ce pourcentage sont données ci-dessous :

En premier lieu, les pourcentages massiques de chaque élément sont calculés (à partir des masses atomiques des différents éléments).

La connaissance du  $\%_{\text{at.}}$  de silicium permet d'obtenir le  $\%_{\text{at.}}$  d'oxygène constituant la silice.

$$\%_{\text{at.}} O_{(\text{SiO}_2)} = 2 \times \%_{\text{at.}} \text{Si}_{\text{total}} \quad (\text{Équation VI-8})$$

Afin d'obtenir le pourcentage massique d'oxygène constituant la silice, la proportion atomique d'oxygène correspondant à la silice est multipliée par le pourcentage massique d'oxygène total :

$$\%_{\text{mass.}} O_{(\text{SiO}_2)} = \frac{\%_{\text{at.}} O_{(\text{SiO}_2)}}{\%_{\text{at.}} O_{\text{total}}} \times \%_{\text{mass.}} O_{\text{total}} \quad (\text{Équation VI-9})$$

En ajoutant le pourcentage massique de silicium mesuré à celui du pourcentage d'oxygène calculé, le pourcentage massique de silice est obtenu.

$$\%_{\text{mass.}} \text{SiO}_2 = \%_{\text{mass.}} O_{(\text{SiO}_2)} + \%_{\text{mass.}} \text{Si}_{\text{total}} \quad (\text{Équation VI-10})$$

Enfin ce pourcentage massique peut être converti en pourcentage volumique selon la formule suivante ( $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2$  et  $\rho_{\text{PUA}} = 1,15$ ) :

$$\%_{\text{vol.}} \text{SiO}_2 = \frac{V_{(\text{SiO}_2)}}{V_{(\text{SiO}_2)} + V_{(\text{PUA})}} = \frac{\frac{m_{(\text{SiO}_2)}}{\rho_{(\text{SiO}_2)}}}{\frac{m_{(\text{SiO}_2)}}{\rho_{(\text{SiO}_2)}} + \frac{m_{(\text{PUA})}}{\rho_{(\text{PUA})}}} \quad (\text{Équation VI-11})$$

Un exemple de calcul est donné pour la composition de surface du  $\text{PUA}_{10}\text{H}_{60}\text{-E}$  :

- Les concentrations massiques de chaque élément sont tout d'abord calculées (Tableau VI-4).

élément	$\%_{\text{at.}}$	$\%_{\text{mass.}}$
<b>C</b>	22,3	15,0
<b>O</b>	55,7	50,1
<b>N</b>	0,2	0,1
<b>Si</b>	22,0	34,7

Tableau VI-4 : Concentrations atomiques et massiques des éléments présents à la surface du  $\text{PUA}_{10}\text{H}_{60}\text{-E}$ . Le passage entre  $\%_{\text{at.}}$  et  $\%_{\text{mass.}}$  fait intervenir les masses molaires du carbone ( $12,0107 \text{ g.mol}^{-1}$ ), de l'oxygène ( $15,9994 \text{ g.mol}^{-1}$ ) de l'azote ( $14,0067 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et du silicium ( $28,0855 \text{ g.mol}^{-1}$ )

- Le  $\%_{\text{at.}}$  de silicium est de 22,0% donc le  $\%_{\text{at.}}$  d'oxygène est de 44,0% dans la silice pyrogénée. Le pourcentage massique d'oxygène dans la silice est de :  $(44/55,7) \times 50,1 = 39,6\%$ .

- Le pourcentage massique de silice pyrogénée mesuré en surface est de  $34,7 + 39,6 = 74,3\%$ , ce qui donne un pourcentage volumique de silice pyrogénée en surface de 60,1%.

Des calculs plus précis de la concentration de silice en surface, prenant en compte la fonctionnalisation PDMS avec des chaînes courtes (nombre de motifs siloxane inférieur à 5), ont montré que l'approximation faite sur la structure chimique de la silice était valide (variation inférieure à 3%). De plus, une erreur est forcément commise, l'hydrogène n'étant pas détecté par spectroscopie XPS.

## ANNEXE V.1 : CALCUL DE LA CONCENTRATION MINIMALE DE POSS DANS LES REVETEMENTS PUA POUR OBTENIR UN RECOUVREMENT COMPLET DE LEUR SURFACE

D'après l'annexe III.1, la concentration en masse de POSS pour recouvrir les revêtements est donnée par :

$$[POSS]_{massique} \geq \frac{M_{POSS}}{S_{POSS} \cdot N_A \cdot \rho_{PUA} \cdot e + M_{POSS}} \quad (\text{Équation VI-12})$$

Ainsi, la concentration minimale de POSS pour recouvrir la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E est de 0,1% en masse.

Avec  $M_{POSS} = 929,61 \text{ g.mol}^{-1}$  (données hybrid Plastics)

$S_{POSS} = 3,42 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  (simulation moléculaire Material Studio)

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

$\rho_{PUA} = 1,15 \text{ g.cm}^3 = 1,15 \cdot 10^6 \text{ g.m}^3$

$e\text{-PUA}_{10}\text{P}_1\text{-E} \approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$

Nous avons montré dans l'annexe III.1 qu'un facteur multiplicatif d'environ 500 entre la concentration théorique minimale de POSS et la concentration à introduire devait être appliqué pour recouvrir entièrement la surface des revêtements par les molécules de POSS. Ici, cette condition n'est pas respectée (épaisseur du revêtement trop faible), ce qui expliquerait les modifications de composition de surface observées sur le revêtement PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E élaboré dans le chapitre 5.

## ANNEXE V.2 : MECANISMES D'AGGLOMERATION DE LA SILICE ET DES POSS DANS LES MATRICES PUA

L'introduction de silice pyrogénée et des POSS, composés hydrophobes, dans la matrice PUA<sub>10</sub> hydrophile semble conduire à une agglomération mixte POSS/silice au sein du polymère. Une schématisation des mécanismes possibles menant à celle-ci est donnée Figure VI-22.

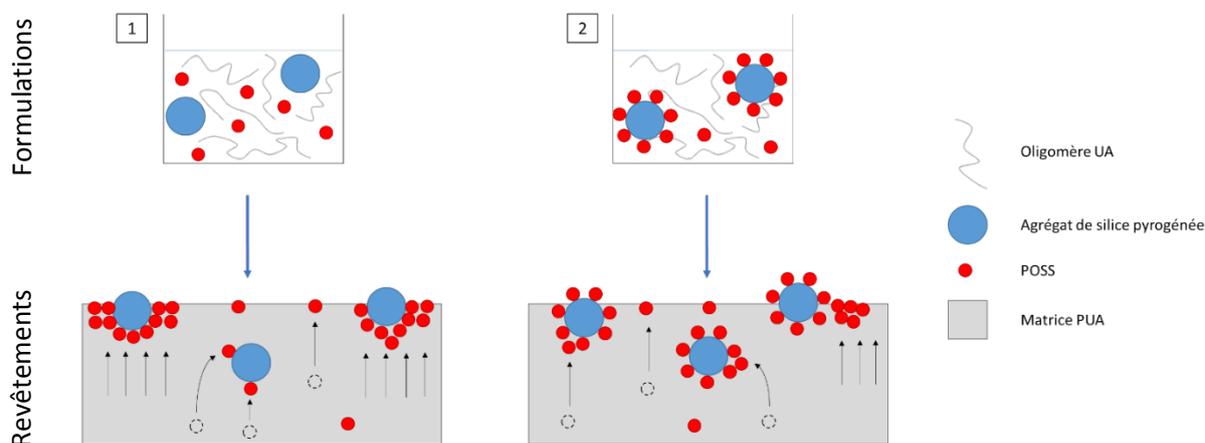


Figure VI-22 : Représentation des mécanismes pouvant conduire à l'agglomération de la silice pyrogénée et des POSS dans les matrices PUA

Dans le mécanisme 1, l'agglomération mixte POSS/silice se produirait après le dépôt des formulations, lors de l'évaporation du solvant. Dans les formulations, le THF permet de solubiliser les POSS et de les disperser individuellement. Pendant l'étape d'évaporation, le milieu organique devient moins « compatible » avec les POSS (différence d'énergie de surface avec le PUA/POSS), conduisant à leur migration vers la surface et/ou à leur réorganisation sous forme d'aggrégats. Cependant, la présence de silice pyrogénée modifierait le comportement adopté par les molécules de POSS. En effet, les interactions défavorables de ces deux additifs avec la matrice PUA conduirait à une agglomération mixte POSS/silice afin de minimiser leur surface de contact avec le milieu organique. Cette agglomération, gouvernée par les interactions hydrophobes, se produirait essentiellement pendant la migration des POSS en surface. De plus, une partie des POSS pourrait se retrouver dispersée individuellement ou sous forme d'aggrégats, en surface et en volume du matériau. Toutefois, la réduction de la quantité de POSS « libres » conduirait à une diminution du nombre ou de la taille de ces structures comparés à celles développées sans la présence de silice, expliquant éventuellement pourquoi elles n'ont pas été détectées en surface par contraste de phase.

Dans le mécanisme 2, l'agglomération des additifs se produirait dans les formulations. Même si les POSS sont solubilisés par le THF, les interactions entre les deux additifs pourraient être plus importantes que celles développées par le solvant (interactions de solvatation). De plus, la taille des molécules de POSS étant très faible, l'agglomération des additifs dans les formulations aurait été difficilement observable visuellement. Par ailleurs, si une partie des POSS reste « libre », elle pourrait également réaliser, pendant l'évaporation du solvant, les différentes actions décrites dans le premier mécanisme.

Quel que soit le mécanisme impliqué, l'agglomération des additifs engendrerait en surface à la fois une diminution de la concentration de POSS et une répartition inhomogène de ces molécules (les POSS se concentreraient préférentiellement autour de la silice).

### **ANNEXE V.3 : OPTIMISATION DE LA CONVERSION DE LA COUCHE INFÉRIEURE DE REVÊTEMENTS MULTICOUCHES**

Afin de préserver la couche inférieure constituée de PUA<sub>10</sub> lors du dépôt de la seconde couche et de promouvoir l'adhésion entre elles, une conversion partielle des fonctions acrylates ( $\approx 50\%$ ) du revêtement PUA<sub>10</sub>-E est recherchée. Une première photopolymérisation entre les deux couches sera donc réalisée. De plus, le revêtement doit présenter une conversion totale à l'issue des étapes d'élaboration du revêtement multicouche. La deuxième photopolymérisation, réalisée après le dépôt de la dernière couche, devra à la fois permettre la réticulation complète du revêtement superhydrophobe et achever celle de la couche inférieure.

Pour atteindre ces objectifs (50% de conversion après la première photopolymérisation et 100% à l'issue de la seconde), un travail sur la formulation du PUA<sub>10</sub> et sur les paramètres de la première photopolymérisation a été effectué. Trois paramètres peuvent agir sur la conversion des fonctions acrylate:

- La concentration de photoamorceur, faisant évoluer la création de radicaux pour amorcer la polymérisation radicalaire sous le rayonnement UV
- La vitesse du banc UV correspondant au temps de séjour sous le rayonnement, modifiant la dose UV reçue (À faible vitesse, une forte énergie UV est reçue et inversement)
- La hauteur du bulbe, faisant également varier la dose UV. (À faible hauteur, une forte énergie UV est reçue et inversement)
- Le nombre de passages sous le banc UV

Au regard des travaux précédents, un seul passage sous le banc UV devrait permettre d'atteindre une conversion moyenne de 50% des fonctions acrylate. Par conséquent, un travail d'optimisation sur les trois autres paramètres a été réalisé. Par la suite, les revêtements élaborés ont subi une deuxième photopolymérisation dans les conditions fixées précédemment pour l'ensemble des revêtements (2 passages, hauteur du bulbe minimale, vitesse de  $1,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Un récapitulatif des résultats obtenus est donné dans le Tableau VI-5.

N° échantillon	Paramètres 1 <sup>ère</sup> photopolymérisation			Conversion recto/verso	
	% massique photoamorceur	Hauteur bulbe (mm)	Vitesse banc UV (m.min-1)	1 <sup>ère</sup> photopolym.	2 <sup>ème</sup> photopolym.
1	0,5	0	1,5	0,59/0,82	0,98/0,82
2	0,5	0	7,2	0,60/0,52	0,95/0,78
3	0,5	75	7,2	0,54/0,47	0,95/0,80
4	1	0	1,5	0,77/0,90	0,98/0,91
5	1	0	7,2	0,69/0,71	0,97/0,90
6	1	75	7,2	0,54/0,58	0,97/0,90
7	1,5	0	1,5	0,88/0,90	0,98/0,91
8	1,5	0	7,2	0,77/0,80	0,97/0,91
9	1,5	75	7,2	0,63/0,69	0,97/0,91
10	2	0	1,5	0,94/0,90	0,96/0,92
11	2	0	7,2	0,80/0,83	0,96/0,92
12	2	75	7,2	0,73/0,78	0,97/0,91

Tableau VI-5 : Taux de conversion des revêtements PUA<sub>10</sub> en fonction de la concentration de photoamorceur et des conditions expérimentales de photopolymérisation

Plusieurs revêtements présentent une conversion d'environ 50% après la première photopolymérisation en surface mais un seul présente une conversion quasi-complète à l'issue de la deuxième (n°6). Par conséquent, les conditions expérimentales retenues pour la première photopolymérisation sont l'utilisation d'une hauteur de bulbe de 75 mm, une vitesse de 7,2 m.min<sup>-1</sup> avec un seul passage sous le banc UV, associées à une concentration de 1% en masse de photoamorceur dans les formulations.

# INDEX DES FIGURES

Figure 1: a) Goutte d'eau déposée sur une feuille de lotus <sup>1</sup> et b) observations par microscopie électronique de la surface d'une feuille de lotus <sup>3</sup> .....	2
Figure 2: Évolution du nombre d'articles incluant les termes « superhydrophobic » ou « superhydrophobicity » au cours des années (de 2000 à 2015) indexés par le moteur de recherche Web of Knowledge.....	3
Figure I-1: Représentation schématique des trois énergies interfaciales en équilibre lors du dépôt d'un liquide sur un solide avec l'angle de contact associé.....	8
Figure I-2: Schéma de représentation de la mesure de l'hystérésis de mouillage.....	9
Figure I-3: Représentation d'une goutte d'eau sur une surface solide inclinée d'un angle $\alpha$ avant son glissement .....	10
Figure I-4: Influence du volume d'une goutte d'eau sur l'angle de glissement d'une surface de silicone fluoré <sup>21</sup> .....	11
Figure I-5: Approche de Zisman testée avec différents liquides sondes sur une surface de polytétrafluoroéthylène <sup>24</sup> .....	12
Figure I-6: Déplacement de la ligne triple sur une surface texturée selon le modèle de Wenzel .....	13
Figure I-7: Évolution de l'angle de contact apparent de Wenzel en fonction de la valeur du paramètre de rugosité $r_w$ pour différents angles de contact à l'équilibre .....	14
Figure I-8: Déplacement de la ligne triple sur une surface texturée selon le modèle de Cassie-Baxter .....	14
Figure I-9: Évolution de l'angle de contact apparent de Cassie-Baxter en fonction de la valeur de la fraction surfacique de l'interface liquide/air pour différents angles de contact à l'équilibre .....	15
Figure I-10: Évolution des angles à l'avancée ( $\vartheta^*$ ) et au retrait ( $\vartheta^*$ ) avec l'eau en fonction de la rugosité (ou du nombre de recuits successifs) sur des surfaces de cire fluorocarbonée <sup>43</sup> .....	16
Figure I-11: Angle de contact apparent $\vartheta^*$ en fonction de l'angle de contact à l'équilibre $\vartheta_e$ ( $\vartheta$ sur la figure) selon le modèle de Wenzel et de Cassie-Baxter <sup>44</sup> .....	17
Figure I-12: Deux gouttes d'eau de même volume sur un substrat hydrophobe microtexturé ( $\varphi_s = 0,01$ ). La goutte de gauche a été déposée délicatement alors que celle de droite est tombée d'une hauteur de quelques centimètres <sup>17</sup> .....	18
Figure I-13: Observation par microscopie électronique de la formation de goutte d'eau par condensation sur une surface superhydrophobe <sup>50</sup> .....	18
Figure I-14: Évaporation d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe <sup>50</sup> .....	19
Figure I-15: Représentation simplifiée de l'état de mouillabilité de l'effet lotus.....	19
Figure I-16: Illustration de la propriété autonettoyante : à gauche, surface d'une feuille de lotus et à droite, surface quelconque .....	20
Figure I-17: Représentation simplifiée de l'effet pétale .....	20
Figure I-18: Matériaux et techniques d'élaboration employés pour développer des surfaces superhydrophobes <sup>1</sup> .....	22
Figure I-19: À gauche, stratégie de répllication de la structuration de la feuille de lotus, à droite, observation microscopique de la surface de la feuille de lotus (a) et de la surface PDMS artificielle répliquée (b) .....	23
Figure I-20: Observations par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PDMS non traité (a) et d'un revêtement après traitement laser pulsé au CO <sub>2</sub> (b) <sup>59</sup> .....	24
Figure I-21: Observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PTFE/PVDF (30/70 en volume) après abrasion avec du papier de verre <sup>61</sup> .....	24
Figure I-22: Observation par microscopie électronique à différents grossissements de la surface d'un revêtement de copolymère PP/PMMA élaboré à partir d'une solution de DMF (50 mg.mL <sup>-1</sup> ) .....	25
Figure I-23: Observations par microscopie électronique de la surface de revêtements PEbd élaborés à partir d'une solution de xylène (10 mg.mL <sup>-1</sup> ) ayant subi une température d'évaporation de 70°C (a) et de 30°C (b) sous vide.....	26

Figure I-24: Observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PEbd élaboré après ajout de cyclohexanone dans une solution de xylène et subi une température d'évaporation de 25°C sous vide.....	26
Figure I-25: Observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PS élaboré par électro-spinning.....	27
Figure I-26: Observations par microscopie électronique à différents grossissements de la surface de revêtements PVDF/ECA incluant 35% en masse de particules: (a-c) de PTFE, (d-f) de ZnO .....	28
Figure I-27: structure d'un POSS de type cage, composé de 8 atomes de silicium <sup>75</sup> .....	29
Figure I-28: Mise en évidence de la migration de POSS fluorés dans des revêtements de PMMA. À gauche, évolution de la concentration de chaînes de P(MMA/POSS) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, calculée à partir des données obtenues par diffraction de neutrons avant (ligne en pointillée) ou après traitement thermique de 5 jours à 180°C sous vide (ligne pleine). À droite, évolution de la concentration en masse de POSS en fonction de l'épaisseur du revêtement après traitement thermique, calculée à partir des données obtenues par spectroscopie XPS à différents angles de détection.....	30
Figure I-29: Topographie AFM de la surface d'un revêtement PU (a) et d'un revêtement PU incluant 10% de POSS élaborés par enduction <sup>82</sup> .....	32
Figure I-30: Topographie, obtenue par AFM, de la surface d'un revêtement PS (a) et d'un revêtement PS incluant 10% en masse de POSS présentant 8 ligands isobutyle <sup>85</sup> .....	33
Figure I-31: Comparaison par microscopie électronique de la surface de revêtements PS modifiés avec de l'anhydride maléique incluant 20% en masse de POSS: à gauche, avec un POSS monofonctionnel (1 ligand amine et 7 ligands isobutyle) et à droite, avec un POSS présentant 8 ligands isobutyle <sup>87</sup> .....	33
Figure I-32: Influence de la concentration de POSS sur les angles à l'avancée (points rouges) et au retrait (points bleus) des revêtements PMMA élaborés par électro-spinning. L'image MEB insérée correspond à la surface du revêtement PMMA incluant 9% en masse de POSS fluoré et élaboré par électro-spinning <sup>88</sup> .....	34
Figure I-33: Influence de la concentration de POSS sur les angles à l'avancée, au retrait et de la topographie (AFM) des revêtements PMMA élaborés par spin-coating <sup>88</sup> .....	34
Figure I-34: Observations par microscopie électronique de la surface de revêtements PMMA ( $M_w = 593\ 000$ g/mol) incluant 50% en masse de POSS fluorés, élaborés par pulvérisation à partir d'une solution de solvant fluorocarboné de différentes concentrations de solutés : (a) 15 mg/mL, (b) 25 mg/mL et (c) 50 mg/mL <sup>90</sup> .....	35
Figure I-35: Observations par microscopie électronique de la surface de revêtements polyperfluoroalkyle de méthacrylate élaborés par spin-coating à partir de formulations présentant différents rapports volumiques de solution de polymère et de solution de silice colloïdale: (a) 2:1 et (b) 1:2 <sup>94</sup> .....	38
Figure I-36: Illustration de la stratégie suivie par Jiang et al. pour développer des revêtements polymère superhydrophobes multicouches incluant une taille de silice colloïdale <sup>96</sup> .....	39
Figure I-37: (a) Évolution de l'angle de contact (CA) et de l'angle de glissement (SA) avec l'eau en fonction de la concentration de silice dans la solution de toluène et (b) observation par microscopie électronique de la surface d'un revêtement PU avec une concentration de 3% en masse de silice dans la solution de toluène <sup>96</sup> .....	39
Figure I-38: Illustration de la stratégie suivie par Li et al. pour développer des revêtements polymère superhydrophobes incluant deux tailles de silice colloïdale. <sup>100</sup> .....	40
Figure I-39: Observations par microscopie électronique de la surface des revêtements PFBPSE incluant différentes concentrations en masse d'une combinaison de deux tailles de silice colloïdale (100 et 500 nm): (a) 0% et (b) 40% en masse <sup>100</sup> .....	40
Figure I-40: Topographie AFM de la surface des revêtements PFBPSE incluant (a) 20% en masse de silice et (b) 40% en masse de silice <sup>100</sup> .....	41
Figure I-41: Procédé d'élaboration des revêtements époxy-amine incluant des particules de silice colloïdale de type « framboise » (à gauche) et observation par TEM des particules de silices colloïdale de type « framboise » (à droite) <sup>102</sup> .....	42
Figure I-42: Topographie AFM de la surface des revêtements époxy-amine incluant (a) une population de silice colloïdale de 700 nm et (b) incluant des particules de silice colloïdale de type « framboise » <sup>102</sup> .....	42
Figure I-43: Observation par microscopie électronique d'un agrégat de silice pyrogénée (Wacker).....	44

Figure I-44: Procédé d'élaboration multi-étape par spin-coating suivi par Yilgor et al. pour développer des revêtements polymère superhydrophobes incluant de la silice pyrogénée : a) substrat en verre, b) dépôt de la solution de polymère, c) dépôt de la dispersion de silice répété de 1 à 10 fois et d) dépôt final de la solution polymère/silice .....	46
Figure I-45: Observations de la surface des revêtements PDMS élaborés par spin-coating après le dépôt de (a) 0 couche de silice, (b) 2 couches de silice, (c) 6 couches de silice et (d) 10 couches de silice <sup>115</sup> à partir d'une dispersion de silice pyrogénée hydrophobe présentant une concentration de 0,5% en masse. ....	47
Figure I-46: Observations par microscopie électronique à différents grossissements de la surface du revêtement PDMS composé de 6 couches de silice pyrogénée <sup>115</sup> .....	47
Figure I-47: Évolution du paramètre de rugosité $R_a$ (obtenu par interférométrie en lumière blanche) et des propriétés de mouillabilité avec l'eau en fonction du nombre de couches de silice déposées à la surface du revêtement PDMS <sup>115</sup> .....	48
Figure I-48: Observations par microscopie électronique de la surface des revêtements PDMS incluant 90% en masse de silice pyrogénée hydrophobe déposés par différents types de procédé : (a) par spin-coating, (b) par enduction et (c) par pulvérisation <sup>116</sup> .....	50
Figure I-49: Procédé d'élaboration suivi par Sparks et al. pour développer des revêtements thiol-ène incluant de la silice pyrogénée <sup>111</sup> .....	51
Figure I-50: Spectres XPS de la surface du revêtement thiol-ène avec un rapport molaire TMTVSi/TTT de 0/100 et incluant 30% en masse de silice pyrogénée hydrophobe <sup>111</sup> .....	51
Figure I-51: Observations par microscopie électronique à différents grossissements de la surface des revêtements thiol-ène avec un rapport molaire TMTVSi/TTT de 0/100 incluant différentes concentrations de silice pyrogénée hydrophobe : (a) et (b) 10% en masse, (c) et (d) 20% en masse, (e) et (f) 30% en masse <sup>111</sup> .....	52
Figure I-52: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice et du rapport molaire TMTVSi/TTT des revêtements thiol-ène élaborés par pulvérisation (à gauche) et tableau indiquant les angles de contact avec l'eau de différents revêtements n'incluant pas de silice (à droite) <sup>111</sup> .....	53
Figure II-1 : Étapes réactionnelles de la synthèse des prépolymères uréthane acrylate .....	60
Figure II-2: Schématisation d'un réseau PUA .....	61
Figure II-3: Clivage homolytique du photoamorceur Irgacure 184 (données Ciba).....	62
Figure II-4: Spectre d'absorption UV du photoamorceur Irgacure 184 à différentes concentrations en solution dans l'acétonitrile (données Ciba).....	62
Figure II-5: Structure chimique du POSS sélectionné.....	63
Figure II-6 : Représentation de la silice pyrogénée HDK H18 de Wacker .....	64
Figure II-7: Schématisation d'un substrat dédié à l'enduction .....	67
Figure II-8: Spectre d'émission du bulbe H (Fusion systems).....	68
Figure II-9: Spectre FTIR en mode ATR (cristal diamant) du PUA <sub>10</sub> avant et après réticulation .....	69
Figure II-10: Caractéristiques des cantilevers SCANASYST-AIR (données Bruker) .....	71
Figure II-11: Représentation de la mesure du paramètre $R_a$ sur un profil (1D).....	72
Figure II-12: Exemple de seuillage sur une image en contraste de phase. À gauche, l'image brute présentant deux phases distinctes (l'une en bleu foncé et l'autre en verte) et à droite, l'image après un seuillage en degré. La surface projetée de la phase en rouge a été calculée par le logiciel Gwyddion, rendant accessible la surface de l'autre phase (en bleu). La surface totale correspond à la surface d'analyse. ....	73
Figure II-13: Détermination de l'angle de contact avec le logiciel SCA 20 .....	74
Figure II-14: Séquence de détermination de l'hystérésis. 1) dépôt de la goutte, 2) gonflement de la goutte, 3) dégonflement de la goutte.....	75
Figure II-15: Détermination des angles à l'avancée et au retrait lors des mesures d'angle de glissement.....	76
Figure II-16: Représentation de la mesure d'épaisseur par profilométrie mécanique .....	78
Figure III-1: Spectres FTIR en mode ATR des prépolymères PUA <sub>10</sub> et PUA <sub>75</sub> .....	82
Figure III-2: Chromatogrammes SEC des prépolymères uréthane acrylate et leur diluant dans le THF.....	84
Figure III-3: Thermogrammes ATG des réseaux PUA <sub>10</sub> -E et PUA <sub>75</sub> -E (sous atmosphère N <sub>2</sub> avec une rampe de température de 20 K.min <sup>-1</sup> ).....	85

Figure III-4: Propriétés thermomécaniques des réseaux PUA <sub>10</sub> -E et PUA <sub>75</sub> -E (déterminées à une fréquence de 1 Hz avec une rampe de température de 3 K.min <sup>-1</sup> ).....	86
Figure III-5: Spectre FTIR en mode ATR du POSS .....	88
Figure III-6: Chromatogramme SEC du POSS dans le THF .....	89
Figure III-7: Thermogramme DSC du POSS (sous atmosphère N <sub>2</sub> avec une rampe de montée et descente en température de 10°C/min) .....	89
Figure III-8: Thermogramme du POSS (sous atmosphère N <sub>2</sub> avec une rampe de température de 20 K.min <sup>-1</sup> ) .....	90
Figure III-9: Observations par microscopie électronique de l'épaisseur du revêtement PUA <sub>75</sub> P <sub>4</sub> -E par voie directe .....	91
Figure III-10: Observation par microscopie électronique de l'épaisseur du PUA <sub>75</sub> P <sub>4</sub> -E élaboré après une étape de pré-dispersion des POSS dans un monomère acrylate .....	92
Figure III-11: Observation par microscopie électronique de l'épaisseur du revêtement PUA <sub>75</sub> P <sub>4</sub> -E élaboré par voie solvant.....	92
Figure III-12: Observation par TEM de l'épaisseur du PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E élaborés par voie solvant .....	93
Figure III-13: Étapes d'élaboration des revêtements PUA incluant des POSS .....	94
Figure III-14: Chromatogrammes SEC des filtrats obtenus à partir du PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E et PUA <sub>10</sub> P <sub>10</sub> -E (après broyage et extraction des composés solubles dans le THF).....	96
Figure III-15 : Transparences des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant des POSS: en haut, les revêtements élaborés par enduction ; en bas par pulvérisation .....	97
Figure III-16: Thermogramme ATG des revêtements PUA <sub>75</sub> -POSS élaborés par enduction (sous atmosphère N <sub>2</sub> avec une rampe de température de 20 K.min <sup>-1</sup> ).....	97
Figure III-17: Propriétés thermomécaniques des revêtements PUA <sub>10</sub> -POSS élaborés par enduction (déterminées à une fréquence de 1 Hz et avec une rampe de température de 3K.min <sup>-1</sup> ) .....	98
Figure III-18: Analyses MET réalisées sur l'épaisseur du PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E .....	100
Figure III-19: À gauche, observation MEB de la tranche du PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E rapportant les différentes zones d'analyse EDX et à droite, spectre EDX obtenu pour l'analyse de l'extrême surface du PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E .....	101
Figure III-20: Évolution de la concentration massique en silicium en fonction de la profondeur sondée pour le PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E, obtenue par EDX (les incertitudes horizontales correspondent à la résolution spatiale de la spectroscopie EDX dans les conditions fixées).....	101
Figure III-21: Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA- POSS élaborés par enduction.....	103
Figure III-22: Évolution de la concentration de POSS mesurée par contraste de phase en fonction de la concentration de POSS introduite dans les revêtements PUA-POSS .....	104
Figure III-23: Spectres de survol XPS des revêtements PUA <sub>10</sub> -E et PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E.....	104
Figure III-24: Observations par microscopie électronique à faible grossissement (x 1000) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction .....	106
Figure III-25: Observations par microscopie électronique à fort grossissement (x 10 000) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction .....	107
Figure III-26: Images AFM en topographie des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction .....	109
Figure III-27: Évolution de l'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane en fonction de la concentration de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction (Les barres d'erreur ne sont pas visible ici car les écart-types sont faibles) .....	111
Figure III-28: Évolution de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction .....	112
Figure III-29: Influence de la nature du PUA sur l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements élaborés par enduction (les barres d'erreurs ne sont pas visibles ici car les écart-types sont faibles) .....	113
Figure III-30: Influence de la nature du PUA sur l'angle de contact avec le diiodométhane en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements élaborés par enduction (les barres d'erreurs ne sont pas visibles ici car les écart-types sont faibles).....	113

Figure III-31: Influence de la nature du PUA sur l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration en masse des POSS des revêtements élaborés par enduction .....	114
Figure III-32: Organisation des POSS dans le précurseur uréthane acrylate avant photopolymérisation.....	115
Figure III-33: Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation.....	117
Figure III-34: Images AFM en contraste de phase du revêtement PUA <sub>10</sub> P <sub>0,1</sub> -E et PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -P, présentant une concentration d'environ 50% de POSS en surface (mesurée par seuillage sur ces images) .....	117
Figure III-35: Observations par microscopie électronique à faible grossissement (X 1000) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....	118
Figure III-36: Observations par microscopie électronique à fort grossissement (x 10 000) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....	119
Figure III-37: Images AFM en topographie des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....	120
Figure III-38: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....	121
Figure III-39: Évolution de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration en masse de POSS des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....	122
Figure IV-1 : Spectres FTIR en mode ATR des suspensions Nanocryl C140 et C145.....	130
Figure IV-2 : Thermogrammes ATG des suspensions Nanocryl C140 et C145 (sous atmosphère N <sub>2</sub> avec une rampe de température de 20 K.min <sup>-1</sup> ).....	131
Figure IV-3 : Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale.....	132
Figure IV-4 : Transparence des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant les suspensions Nanocryl C140 et C145. En haut, les revêtements élaborés par enduction et en bas, les revêtements élaborés par pulvérisation .....	133
Figure IV-5 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction .....	135
Figure IV-6 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement (X 10 000) de la surface des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction.....	136
Figure IV-7 : Images AFM en hauteur des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction .....	137
Figure IV-8 : Mise en évidence par AFM (en hauteur) de la saturation de la surface en silice colloïdale du revêtement PUA <sub>10</sub> C <sub>30</sub> -E.....	138
Figure IV-9 : Mise en évidence par TEM de la formation d'une monocouche de silice colloïdale en extrême surface d'un revêtement polyuréthane <sup>152</sup> .....	138
Figure IV-10 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par pulvérisation.....	140
Figure IV-11 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement (x 10 000) de la surface des revêtements PUA incluant de la silice colloïdale, élaborés par pulvérisation .....	141
Figure IV-12 : Images AFM en hauteur des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par pulvérisation.....	142
Figure IV-13 : Spectre FTIR en mode ATR de la silice pyrogénée hydrophobe HDK H18.....	145
Figure IV-14 : Analyse thermogravimétrique de la silice pyrogénée hydrophobe (sous atmosphère N <sub>2</sub> avec une rampe de température de 20 K.min <sup>-1</sup> ).....	146
Figure IV-15 : Comportement rhéologique en écoulement des formulations PUA <sub>10</sub> et PUA <sub>10</sub> H <sub>5</sub> à 20°C.....	147
Figure IV-16 : Observations par microscopie électronique de la surface de revêtement PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -P. À gauche, élaboré à partir d'une formulation contenant uniquement du THF et à droite, élaboré à partir d'un mélange 50/50 en masse de THF/butoxyéthanol. ....	149
Figure IV-17 : Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe .....	150
Figure IV-18 : Transparence des différents revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe : les deux premières lignes correspondent aux revêtements élaborés par enduction et la dernière ligne aux revêtements élaborés par pulvérisation.....	152

<i>Figure IV-19 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction .....</i>	<i>156</i>
<i>Figure IV-20 : Évolution de la concentration de silice mesurée par contraste de phase en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée introduite dans les revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction...</i>	<i>157</i>
<i>Figure IV-21 : Spectre de survol XPS de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>-E, PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-E et PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E .....</i>	<i>158</i>
<i>Figure IV-22 : Déconvolution du pic Si2p du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure IV-23 : Observation par microscopie électronique à faible grossissement (X 100) de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par enduction.....</i>	<i>162</i>
<i>Figure IV-24 : Observations par profilométrie mécanique de la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction.....</i>	<i>164</i>
<i>Figure IV-25 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle micrométrique en surface des revêtements incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction .....</i>	<i>165</i>
<i>Figure IV-26 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement (X 10 000) de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par enduction.....</i>	<i>167</i>
<i>Figure IV-27 : Images AFM en topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction .....</i>	<i>169</i>
<i>Figure IV-28 : Mise en évidence de la structuration multi-échelle submicronique observée sur la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E .....</i>	<i>170</i>
<i>Figure IV-29 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle nanométrique en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction.....</i>	<i>171</i>
<i>Figure IV-30 : À gauche, évolution de la concentration de surface en silice pyrogénée hydrophobe (approximée par XPS) et à droite, évolution des paramètres R<sub>rms</sub> et r<sub>w-2D</sub> (désignés respectivement par <math>\sigma</math> et <math>\kappa</math>), mesurés par AFM, en fonction de la concentration en volume introduite dans les revêtements PS<sup>109</sup> .....</i>	<i>172</i>
<i>Figure IV-31 : Évolution de l'angle de contact avec l'eau et du paramètre r<sub>w-2D</sub> mesuré par AFM en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction (les barres d'erreurs sont présentes mais ne sont pas visibles car les écart-types sont très faibles, environ 1°) .....</i>	<i>173</i>
<i>Figure IV-32 : Évolution des angles de contact avec différents liquides-sonde en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction.....</i>	<i>174</i>
<i>Figure IV-33 : Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration en silice pyrogénée des revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par enduction.....</i>	<i>175</i>
<i>Figure IV-34 : Séquence de dépôt d'une goutte d'eau (a, b et c) et mise évidence de la coexistence d'angle de contact très différents (d) sur la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>50</sub>-E.....</i>	<i>176</i>
<i>Figure IV-35 : Représentation schématique des régimes de mouillabilité présentés par les revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par enduction : a) de 0 à 40% en masse (régime de Wenzel), b) à 50% en masse (régime de Cassie-Baxter imprégné) et c) à 60% en masse (régime de Cassie-Baxter).....</i>	<i>177</i>
<i>Figure IV-36 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation .....</i>	<i>180</i>
<i>Figure IV-37 : Évolution de la concentration de silice en surface, mesurée par contraste de phase, en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée introduite dans les revêtements PUA<sub>10</sub> élaborés par pulvérisation .....</i>	<i>181</i>
<i>Figure IV-38 : Spectre de survol XPS de la surface du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P .....</i>	<i>182</i>
<i>Figure IV-39 : Déconvolution du pic Si2p du revêtement PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P.....</i>	<i>183</i>
<i>Figure IV-40 : Images TOF-SIMS en ions positifs et négatifs de la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P .....</i>	<i>185</i>
<i>Figure IV-41 : Observation par microscopie à faibles grossissement (X 100) de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation .....</i>	<i>187</i>
<i>Figure IV-42 : Observations par profilométrie mécanique de la topographie des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation.....</i>	<i>189</i>
<i>Figure IV-43 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle micrométrique en surface des revêtements PUA<sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée et élaborés par pulvérisation .....</i>	<i>190</i>

Figure IV-44 : À gauche, observations par MEB de la surface d'une feuille de lotus <sup>48</sup> et à droite, représentation 3D de la surface du revêtement PUA <sub>10</sub> H <sub>20</sub> -P .....	191
Figure IV-45 : Observations par microscopie électronique à fort grossissement (X 10 000) de la surface des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation .....	192
Figure IV-46 : Images AFM en hauteur des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation.....	193
Figure IV-47 : Mise en évidence de la structuration multi-échelle submicronique observée à la surface du PUA <sub>10</sub> H <sub>20</sub> -P.....	194
Figure IV-48 : Représentation simplifiée de la rugosité développée à l'échelle nanométrique en surface des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation.....	195
Figure IV-49 : Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA <sub>10</sub> élaborés par pulvérisation .....	196
Figure IV-50 : Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée hydrophobe des revêtements PUA <sub>10</sub> élaborés par pulvérisation.....	197
Figure IV-51 : Comparaison de l'évolution de la concentration de silice pyrogénée en surface et du paramètre de rugosité $r_{w-2D}$ en fonction de la concentration de silice introduite dans les revêtements PUA élaborés par enduction et pulvérisation.....	200
Figure V-1 : Récapitulatif des étapes d'élaboration des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS.....	207
Figure V-2 : Transparences des différents revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS : les deux premières lignes correspondent aux revêtements élaborés par enduction et la dernière ligne aux revêtements élaborés par pulvérisation .....	209
Figure V-3 : Images AFM en contraste de phase des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par enduction (le revêtement PUA <sub>10</sub> -E est donné ici à titre de comparaison).....	212
Figure V-4 : Évolution de la concentration de silice mesurée par AFM en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée introduite dans les revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par enduction .....	213
Figure V-5 : Observations par MEB à faible grossissement (x 100) de la surface des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par enduction (le PUA <sub>10</sub> -E est donné ici à titre de comparaison).....	215
Figure V-6 : Observations par MEB à fort grossissement (X 10 000) de la surface des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par enduction (le PUA <sub>10</sub> -E est donné ici à titre de comparaison).....	217
Figure V-7 : Images AFM en topographie des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par enduction .....	219
Figure V-8 : Comparaison des évolutions des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration en masse de silice pyrogénée des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant ou non 1% en masse de POSS et élaborés par enduction. (Les barres d'erreur sont présentes ici mais ne sont pas visibles car les écart-types sont faibles)....	221
Figure V-9 : Comparaison de l'évolution du paramètre $r_{w-2D}$ , mesuré par AFM, et celle des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par enduction (Les barres d'erreur sont présentes ici mais ne sont pas visibles car les écart-types sont faibles).....	223
Figure V-10 : Représentation schématique de la composition chimique de la surface des revêtements de référence et celles hypothétiques des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS (vue de dessus).....	224
Figure V-11 : Comparaison des évolutions, en haut de l'hystérésis de mouillage avec l'eau et en bas des angles à l'avancée et au retrait avec l'eau, en fonction de la concentration en silice pyrogénée des revêtements PUA incluant ou non 1% massique de POSS.....	226
Figure V-12 : Observations par MEB à faibles grossissements (x 100 et x 1000) de la surface des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par pulvérisation.....	232
Figure V-13 : Clichés MEB à forts grossissements de la surface des revêtements PUA incluant les deux additifs élaborés par pulvérisation. Les agrégats de POSS visibles en surface sont entourés sur les clichés. ....	234
Figure V-14 : Clichés MEB de la surface du revêtement PUA <sub>10</sub> H <sub>20</sub> P <sub>1</sub> -P mettant en évidence la morphologie en feuillet des agrégats de POSS (entourés sur le cliché).....	235
Figure V-15 : Comparaison des évolutions des angles de contact avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée des revêtements PUA incluant ou non 1% en masse de POSS et élaborés par pulvérisation ...	236

<i>Figure V-16 : Comparaison des évolutions des hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de silice pyrogénée des revêtements PUA incluant ou non 1% massique de POSS élaborés par pulvérisation (les barres d'erreur sont présentes mais ne sont pas toujours visibles) .....</i>	<i>237</i>
<i>Figure V-17 : Comparaison des angles de contact avec l'eau à l'état initial et après 6 mois du PUA<sub>10</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P et du PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P.....</i>	<i>241</i>
<i>Figure V-18 : Comparaison des hystérésis de mouillage avec l'eau à l'état initial et après 6 mois du PUA<sub>10</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E, du PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P et du PUA<sub>10</sub>H<sub>25</sub>P<sub>1</sub>-P.....</i>	<i>242</i>
<i>Figure V-19 : Observations par microscopie électronique du revêtement multicouche « PUA<sub>10</sub>-E + PUA<sub>10</sub>H<sub>30</sub>-P ». Les clichés a et b correspondent à la surface du revêtement à différents grossissements et le cliché c à une coupe de celui-ci. ....</i>	<i>244</i>
<i>Figure VI-1: Schéma du principe de la fluorescence X.....</i>	<i>262</i>
<i>Figure VI-2: « Poires » d'interaction des électrons incidents dans du PMMA d'une épaisseur de 30 µm en fonction de la tension d'accélération. De gauche à droite, tension d'accélération de 5, 10 et 15 kV (simulations obtenues à partir du logiciel Casino).....</i>	<i>263</i>
<i>Figure VI-3: Principe de l'effet photoélectrique.....</i>	<i>263</i>
<i>Figure VI-4: Représentation schématique du principe de l'analyse de surface TOF-SIMS.....</i>	<i>264</i>
<i>Figure VI-5 : En haut, à gauche, architecture moléculaire du POSS sélectionné avec sa dimension latérale maximale (obtenue par le logiciel de simulation moléculaire Material Studio<sup>81</sup>), à droite, approximation de la forme du POSS en cube pour réaliser les calculs. En bas, représentation d'un revêtement PUA avec quelques molécules de POSS en surface. ....</i>	<i>267</i>
<i>Figure VI-6: Observations par microscopie électronique à faible grossissement (X 100 et X 1000) de la surface des revêtements incluant de fortes concentrations en masse de POSS et élaborés par enduction .....</i>	<i>270</i>
<i>Figure VI-7: Observations par microscopie électronique à fort grossissement (X 10000) de la surface des revêtements incluant de fortes concentrations en masse de POSS et élaborés par enduction.....</i>	<i>271</i>
<i>Figure VI-8: Évolution de l'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction.....</i>	<i>272</i>
<i>Figure VI-9: Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par enduction.....</i>	<i>273</i>
<i>Figure VI-10: Observations par microscopie électronique à faible grossissement (X100 et X1000) de la surface des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....</i>	<i>274</i>
<i>Figure VI-11: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....</i>	<i>275</i>
<i>Figure VI-12: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS (de 0 à 50%<sub>mass.</sub>) des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation .....</i>	<i>276</i>
<i>Figure VI-13: Observations par microscopie électronique de la surface des revêtements PUA<sub>10</sub>P<sub>30</sub>-P à différents grossissements (X 100 et X 1000), élaborés à partir de formulations présentant des ratios système réactif/solvant différents (en masse) .....</i>	<i>278</i>
<i>Figure VI-14: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de système réactif dans les formulations du PUA<sub>10</sub>P<sub>30</sub>-P .....</i>	<i>279</i>
<i>Figure VI-15: Évolution de l'hystérésis de mouillage avec l'eau en fonction de la concentration de système réactif dans les formulations du PUA<sub>10</sub>P<sub>30</sub>-P.....</i>	<i>279</i>
<i>Figure VI-16: Solubilisation des POSS dans différents solvants. De gauche à droite, solubilisation dans du THF, solubilisation dans du butoxyéthanol et dans un mélange THF/Butoxyéthanol (50/50 en masse) .....</i>	<i>281</i>
<i>Figure VI-17: Observations par microscopie électronique à faibles grossissements (x100 et X 1000) des revêtements PUA-POSS élaborés par pulvérisation à partir d'un mélange de solvant THF/butoxyéthanol .....</i>	<i>283</i>
<i>Figure VI-18: Observations par microscopie électronique d'un assemblage de POSS présent sur le PUA<sub>10</sub>P<sub>50</sub>-P à partir d'un mélange de THF/butoxyéthanol. À gauche structure interne de l'assemblage, à droite mise en évidence de la gantage.....</i>	<i>284</i>

<i>Figure VI-19: Influence de la nature du solvant sur l'évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS des revêtements PUA<sub>10</sub>-POSS, élaborés par pulvérisation à partir d'un mélange de solvant THF/butoxyéthanol.....</i>	<i>285</i>
<i>Figure VI-20: Évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la concentration de POSS des revêtements PUA<sub>10</sub>-POSS, élaboré par pulvérisation à partir d'un mélange de solvant THF/butoxyéthanol .....</i>	<i>285</i>
<i>Figure VI-21 : Représentation d'un segment PDMS greffé à la surface d'une particule primaire de silice pyrogénée .....</i>	<i>287</i>
<i>Figure VI-22 : Représentation des mécanismes pouvant conduire à l'agglomération de la silice pyrogénée et des POSS dans les matrices PUA.....</i>	<i>292</i>



# INDEX DES TABLEAUX

Tableau I-1: Énergie des différentes forces intermoléculaires <sup>9</sup> .....	8
Tableau I-2: Composition des formulations des revêtements PVDF/PECA incluant des particules de PTFE ou de ZnO <sup>71</sup> .....	27
Tableau I-3: Composition des revêtements PU incluant des POSS avec leurs angles de contact avec l'eau et le diiodométhane associés <sup>82</sup> .....	31
Tableau I-4: Exemples de matériaux polymère superhydrophobes incluant de la silice colloïdale et leurs stratégies de développement associées <sup>94-103</sup> .....	37
Tableau I-5: Rapport atomique entre le fluor et le silicium (XPS), angle de contact et hystérésis de mouillage avec l'eau et paramètre de rugosité R <sub>q</sub> (AFM) en fonction du rapport volumique entre la solution PFM et la solution de silice colloïdale <sup>94</sup> .....	38
Tableau I-6: Évolution de l'angle de contact avec l'eau ( $\vartheta_{H_2O}$ ), de l'angle de glissement ( $\alpha_{H_2O}$ ) avec l'eau et des paramètres de rugosité R <sub>q</sub> et r (AFM) en fonction de la concentration de silice colloïdale dans les revêtements PFBPSE <sup>100</sup> .....	41
Tableau I-7: Angles de contact avec l'eau ( $\vartheta_{H_2O}$ ), hystérésis de mouillage avec l'eau ( $\Delta\vartheta_{H_2O}$ ) et paramètres de rugosité R <sub>q</sub> et r des revêtements époxy-amine fonctionnalisés hydrophobe incluant différents types de silice colloïdale <sup>102</sup> .....	43
Tableau I-8: Exemples de revêtements polymère superhydrophobes incluant de la silice pyrogénée et leurs stratégies de développement associées <sup>105-115</sup> .....	45
Tableau I-9: Propriétés de mouillabilité avec l'eau des revêtements élaborés par spin-coating à différents stades de l'élaboration <sup>113</sup> .....	49
Tableau I-10: Influence du procédé d'élaboration sur l'épaisseur, la rugosité (obtenue par interférométrie en lumière blanche) et les propriétés de mouillabilité avec l'eau des revêtements PDMS incluant 90% en masse de silice pyrogénée <sup>116</sup> .....	50
Tableau II-1: Caractéristiques des prépolymères uréthane acrylate Desmolux U500 et Desmolux U680H .....	61
Tableau II-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'AcryloisobutylPOSS fournies par Hybrid Plastics .....	63
Tableau II-3 : Caractéristiques des suspensions Nanocryl C140 et C145 .....	64
Tableau II-4 : Propriétés physico-chimique de la silice pyrogénée H18 .....	65
Tableau II-5: Caractéristiques moyennes de l'irradiation UV pour 2 passages sous le bulbe H à une vitesse de 25 mm.s <sup>-1</sup> . UVA : 320-390 nm, UVB : 280-320 nm, UVC : 250-260 nm et UVV : 395-445 nm .....	68
Tableau II-6: Tensions superficielles des différents liquides sondes utilisés avec leurs composantes dispersives et polaires respectives .....	74
Tableau III-1: Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption IR du PUA <sub>10</sub> et du PUA <sub>75</sub> <sup>124-127</sup> .....	83
Tableau III-2: Masses molaires et indices de polydispersité obtenus par SEC .....	84
Tableau III-3: Conversion des fonctions acrylates des réseaux PUA <sub>10</sub> -E et PUA <sub>75</sub> -E (précision de 0,05), obtenues par spectroscopie IR en mode ATR .....	85
Tableau III-4: Récapitulatif des propriétés thermomécaniques des différents revêtements PUA (déterminées à une fréquence de 1 Hz avec une rampe de température de 3 K.min <sup>-1</sup> ) .....	86
Tableau III-5: Angles de contact avec l'eau ( $\vartheta_{H_2O}$ ) et le diiodométhane ( $\vartheta_{CH_2I_2}$ ) et hystérésis de mouillage avec l'eau ( $\Delta\vartheta_{H_2O}$ ) du PUA <sub>10</sub> -E et du PUA <sub>75</sub> -E .....	87
Tableau III-6: Énergies de surface et leur composante dispersive des revêtements PUA <sub>10</sub> -E et PUA <sub>75</sub> -E calculées à partir des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane selon le modèle d'Owens-Wendt .....	87
Tableau III-7: Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption IR du POSS <sup>124-127,135</sup> .....	88
Tableau III-8: Caractéristiques du POSS .....	90
Tableau III-9: Épaisseurs et conversion moyenne (précision de 0,05) des revêtements incluant des POSS, obtenus respectivement par profilométrie mécanique et par spectroscopie IR en mode ATR .....	95

Tableau III-10: Concentrations atomiques élémentaires de la surface du PUA <sub>10</sub> -E et du PUA <sub>10</sub> P <sub>1</sub> -E obtenues par XPS.....	105
Tableau III-11: Rugosités des différents revêtements PUA-POSS élaborés par enduction mesurées sur les images AFM en topographie .....	109
Tableau IV-1 : Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption IR des suspensions Nanocryl C140 et C145 <sup>124-127,135</sup> .....	130
Tableau IV-2 : Épaisseurs et conversion moyenne (précision de 0,05) des revêtements PUA incluant des suspensions de Nanocryl C140 et C145, obtenues respectivement par profilométrie mécanique et par spectroscopie IR en mode ATR .....	133
Tableau IV-3 : Propriétés de mouillabilité des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale élaborés par enduction .....	139
Tableau IV-4 : Propriétés de mouillabilité des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice colloïdale et élaborés par enduction .....	143
Tableau IV-5 : Attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption de la silice pyrogénée hydrophobe H18 <sup>135</sup> .....	145
Tableau IV-6: Mouillabilité des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe élaborés par voie directe en enduction.....	147
Tableau IV-7 : Épaisseurs (mesurées par profilométrie mécanique) et conversion des fonctions acrylate (obtenue par spectroscopie IR, précision de 0,05) de l'ensemble des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe .....	151
Tableau IV-8 : Pourcentages atomiques mesurés par XPS des éléments présents à la surface des revêtements PUA <sub>10</sub> -E, PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -E et PUA <sub>10</sub> H <sub>60</sub> -E, accompagnés de différents rapports atomiques.....	158
Tableau IV-9 : Comparaison des concentrations en volume de silice introduites dans les revêtements PUA <sub>10</sub> (a) avec les concentrations mesurées en surface par spectroscopie XPS (b) et par AFM en contraste de phase (c)	160
Tableau IV-10 : Rugosités mesurées par profilométrie mécanique des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par enduction .....	165
Tableau IV-11 : Rugosités des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée mesurées sur les images AFM en topographie.....	170
Tableau IV-12 : Angles de glissement d'une goutte d'eau de 20 µL sur les revêtements PUA <sub>10</sub> -E, PUA <sub>10</sub> H <sub>50</sub> -E et PUA <sub>10</sub> H <sub>60</sub> -E.....	178
Tableau IV-13 : Pourcentages atomiques mesurés par XPS des éléments présents à la surface des revêtements PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -P, accompagnés de différents rapports atomiques.....	182
Tableau IV-14 : Rugosités, mesurées par profilométrie mécanique, des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation .....	190
Tableau IV-15 : Rugosités, mesurées par AFM, des revêtements PUA <sub>10</sub> incluant de la silice pyrogénée hydrophobe et élaborés par pulvérisation .....	194
Tableau IV-16 : Récapitulatif des mesures de composition de surface (XPS), de rugosité (profilométrie mécanique et AFM) et de mouillabilité réalisées sur les revêtements PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -E, PUA <sub>10</sub> H <sub>60</sub> -E et PUA <sub>10</sub> H <sub>30</sub> -P.....	201
Tableau V-1 : Épaisseurs et taux de conversion (précision de 0,05) des fonctions acrylate de l'ensemble des revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS, obtenus respectivement par profilométrie mécanique et spectroscopie IR en mode ATR.....	208
Tableau V-2 : Rugosités des différents revêtements PUA-SiO <sub>2</sub> -POSS élaborés par enduction mesurées sur les images AFM en topographie .....	220
Tableau V-3 : Angles de contact avec différents liquides-sonde des revêtements PUA incluant des POSS et/ou de la silice pyrogénée. Les mesures réalisées ont un écart-type approximatif de 1° .....	224
Tableau V-4 : Énergies de surface calculées par le modèle d'Owens-Wendt du PUA, des POSS et du PDMS avec leurs angles de contact avec différents liquides-sondes associés .....	225
Tableau V-5 : Récapitulatif des mesures de rugosité, de contraste de phase et de mouillabilité réalisées sur l'ensemble des revêtements présentant 10% massique de silice pyrogénée .....	240

<i>Tableau VI-1: Concentrations atomiques et massiques des éléments présents à la surface du PUA<sub>10</sub>P<sub>1</sub>-E. Le passage entre %<sub>at.</sub> et %<sub>mass.</sub> fait intervenir les masses molaires du carbone (12,0107 g.mol<sup>-1</sup>), de l'oxygène (15,9994 g.mol<sup>-1</sup>) et du silicium (28,0855 g.mol<sup>-1</sup>) .....</i>	<i>266</i>
<i>Tableau VI-2 : Pourcentage en masse de chacun des éléments constituant la silice pyrogénée hydrophobe selon leur forme chimique (PDMS ou SiO<sub>2</sub>) à partir d'un calcul basé sur le motif répétitif du PDMS (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).....</i>	<i>287</i>
<i>Tableau VI-3 : Pourcentage en masse de chacun des éléments constituant la silice pyrogénée hydrophobe selon leur forme chimique (PDMS ou SiO<sub>2</sub>) à partir d'un calcul basé sur le motif de répétition du PDMS .....</i>	<i>287</i>
<i>Tableau VI-4 : Concentrations atomiques et massiques des éléments présents à la surface du PUA<sub>10</sub>H<sub>60</sub>-E. Le passage entre %<sub>at.</sub> et %<sub>mass.</sub> fait intervenir les masses molaires du carbone (12,0107 g.mol<sup>-1</sup>), de l'oxygène (15,9994 g.mol<sup>-1</sup>) de l'azote (14,0067 g.mol<sup>-1</sup>) et du silicium (28,0855 g.mol<sup>-1</sup>) .....</i>	<i>289</i>
<i>Tableau VI-5 : Taux de conversion des revêtements PUA<sub>10</sub> en fonction de la concentration de photoamorceur et des conditions expérimentales de photopolymérisation.....</i>	<i>294</i>







## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : Fourmentin

DATE de SOUTENANCE : 11/10/2016

Prénoms : Aymeric

TITRE : Revêtements polyuréthane-acrylate organiques/inorganiques superhydrophobes

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2016LYSEI096

Ecole doctorale : Matériaux

Spécialité : Science des Matériaux

RESUME :

Ce travail de thèse a porté sur le développement de revêtements organiques/inorganiques photopolymérisables superhydrophobes à partir de procédés d'élaboration simples associés à des produits commerciaux largement diffusés. Pour cela, des revêtements à matrice polyuréthane acrylate (PUA), intrinsèquement hydrophiles, incluant différents composés à base de silicium ont été élaborés par enduction ou pulvérisation. L'objectif a été d'apporter en surface des revêtements une structuration multi-échelle et une chimie à caractère hydrophobe nécessaires pour atteindre la superhydrophobie, c'est-à-dire un angle de contact avec l'eau supérieur à  $150^\circ$  et une hystérésis de mouillage inférieure à  $10^\circ$ . L'introduction de molécules de polysilsesquioxane polyédrique (POSS), présentant un ligand acrylate et sept ligands isobutyle, a apporté une nanostructuration et un comportement hydrophobe aux revêtements PUA à des concentrations très faibles ( $\leq 1\%$  en masse.). Cependant, la rugosité apportée se révèle trop faible et cette stratégie ne peut aboutir à la superhydrophobie des revêtements. L'introduction de particules de silice pyrogénée, modifiées en surface par des chaînes polydiméthylsiloxane, a permis d'établir une structuration multi-échelle et une chimie à caractère hydrophobe à la surface des revêtements PUA, leur conférant ainsi la superhydrophobie. De plus, le procédé d'élaboration a joué un rôle majeur sur les modifications physico-chimiques de surface des revêtements : la superhydrophobie est obtenue à une concentration relativement élevée de 30 et 60% en masse de silice pyrogénée respectivement par pulvérisation et enduction. Afin de diminuer ces concentrations, la combinaison des deux stratégies précédentes, c'est-à-dire l'introduction simultanée de POSS et de silice pyrogénée, a été considérée. Ceci a permis d'exacerber le caractère hydrophobe des revêtements tout en préservant la rugosité établie par la silice pyrogénée. Cette approche a conduit à la diminution de la concentration de silice nécessaire pour obtenir la superhydrophobie dans le cas des revêtements élaborés par pulvérisation.

MOTS-CLÉS : superhydrophobie, silice, POSS, polyuréthane acrylate, revêtement, mouillabilité

Laboratoire (s) de recherche : IMP - Ingénierie des Matériaux Polymères

Directeur de thèse: GALY Jocelyne, GERARD Jean-François, Charlot Aurélia

Président de jury : ROUCOULES Vincent

Composition du jury : BARTHEL Étienne, GROHENS Yves, ROUCOULES Vincent, CAMPAZZI Elisa, GALY Jocelyne, GERARD Jean-François, Charlot Aurélia