



HAL
open science

Revêtements glissants sans fluor à base de siloxanes : une structuration multi-échelles de polymères dépendante de l'humidité

Marion Callau

► **To cite this version:**

Marion Callau. Revêtements glissants sans fluor à base de siloxanes : une structuration multi-échelles de polymères dépendante de l'humidité. Polymères. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPAST151 . tel-03966560

HAL Id: tel-03966560

<https://theses.hal.science/tel-03966560>

Submitted on 31 Jan 2023

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.

REVÊTEMENTS GLISSANTS SANS FLUOR À BASE DE SILOXANES : UNE STRUCTURATION MULTI-ÉCHELLES DE POLYMÈRES DÉPENDANTE DE L'HUMIDITÉ

*Fluorine-free slippery siloxane-based coatings: a humidity dependant
multi-scale patterning*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 573 : INTERFACES : matériaux, systèmes, usages (INTERFACES)

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes.

Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE** (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS), sous la direction de **Patrick GUENOUN**, Directeur de recherche et l'encadrement de **Christophe FAJOLLES**, Chercheur.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 30 Novembre 2022, par

Marion CALLAU

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Emmanuelle RIO

Professeure des universités, Université Paris Saclay, LPS (UMR 8502)

Présidente

Günter REITER

Professeur des universités, Université de Freiburg (Allemagne)

Rapporteur & Examineur

Yvette TRAN

Maître de Conférence, ESPCI, SIMM (UMR 7615)

Rapportrice & Examinatrice

Rabah BOUKHERROUB

Directeur de recherche CNRS, IEMN (UMR 8520)

Examineur

Jérémie TEISSEIRE

Ingénieur R&D, Saint-Gobain Research Paris

Examineur

Titre : Revêtements glissants sans fluor à base de siloxanes : une structuration multi-échelles de polymères dépendante de l'humidité.

Mots clés : Mouillage, glissement, omnifuge, interfaces, structuration, PDMS.

Résumé : Le mouillage d'un liquide sur une surface est une problématique récurrente au quotidien et en industrie. Pour diverses applications, les revêtements omnifuges sur lesquels un liquide quelconque glisserait sans laisser de traces sont d'un grand intérêt. Historiquement, les molécules fluorées ont largement été utilisées, car elles induisent une faible énergie de surface. Cependant, de récentes études les ont classées comme produits organiques persistants, il est donc nécessaire de trouver de nouvelles technologies plus sûres et écologiques. Ainsi, les siloxanes sont de meilleurs candidats, car ils peuvent former des surfaces de type liquide très glissantes de par la grande mobilité de la liaison Si-O-Si.

L'objectif principal de ce projet est donc d'optimiser le procédé de dépôt du revêtement à base de diméthyl-diméthoxysilane en conditions acides sur

des surfaces de verre et de proposer un modèle du mécanisme moléculaire sous-jacent. Une surprenante structuration multi-échelles de la surface, fortement dépendante de l'humidité relative, a été découverte. Cette structuration joue un rôle majeur dans l'optimisation du glissement. La présence d'une couche adsorbée de polymères, très mobiles, accroît également l'aspect glissant du revêtement. Cependant, cette couche doit être stabilisée : la mobilité des polymères est telle qu'ils peuvent être évacués par le passage des gouttes de liquide.

Ce projet de thèse ouvre ainsi la voie à la fabrication de revêtements omnifuges, plus respectueux pour l'environnement et la santé. Il est en particulier possible de transposer ces travaux à d'autres substrats, en utilisant notamment une sous-couche de SiO₂.

Title: Fluorine-free slippery siloxane-based coatings: humidity-dependant multi-scale patterning.

Keywords: Wetting, slipping, omnirepellent, interfaces, patterns, PDMS.

Abstract: The wetting of a liquid on a surface is a recurrent problem in daily life and in industry. For various applications, omnirepellent coatings allowing any liquid to slide without pinning are of great interest. Historically, fluorinated molecules have been widely used because of their low surface energy. However, recent studies have classified them as harmful to the environment and human health, so new, safer, and environmentally friendly technologies are needed. Siloxanes are perfect candidates because they can form slippery liquid-like surfaces due to the high mobility of the Si-O-Si bond.

The main objective of this project was to optimize the coating deposition process of a siloxane (dimethyl-dimethoxysilane) under acidic conditions on glass surfaces and to elucidate the corresponding

grafting mechanisms. A surprising humidity-dependent multi-scale patterning of the surface was discovered. These patterns play a major role in the optimization of sliding. An adsorbed polymer layer also increases the sliding properties due to the high mobility and flexibility of polymers. However, this layer has to be stabilized: polymers are so mobile that the sliding of droplets can wash them away.

This knowledge can then be adapted to other systems in order to propose greener and more relevant solutions for industry. These findings could be extended to any substrate material that can be coated with a layer of SiO₂. This PhD project, thus, paves the way for the manufacture of a range of omnirepellent coatings, that are less detrimental to the environment and human health.

REMERCIEMENTS

À l'issue de cette soutenance de thèse, je tenais à remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont pu accorder à l'évaluation de mes travaux. Merci à Yvette TRAN et Günter REITER pour leurs rapports sur mon manuscrit. Merci à Emmanuelle RIO pour avoir présidé ce jury, à Rabah BOUKHERROUB pour avoir fait le déplacement jusqu'à nous et à Jérémie TEISSEIRE pour les échanges par mails. Enfin, merci à tous pour la discussion que nous avons pu partager à la suite de la présentation, qui a été très intéressante et enrichissante.

Je remercie également mon directeur de thèse, Patrick. Tu as su me transmettre ton savoir et ton expertise de physicien sur les couches minces et le mouillage. Merci pour ta disponibilité tout au long de cette thèse, surtout sur la fin de la rédaction et pendant les répétitions de la soutenance. Merci à toi, Christophe pour m'avoir encadrée et apporté les leviers chimiques qui me manquaient afin d'arriver à la compréhension de nos systèmes. Merci aussi pour m'avoir formée sur la RMN.

Merci à toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu travailler sur des techniques scientifiques spécifiques et qui ont su me former et me transmettre leurs connaissances. Merci à Ludovic TORTECH pour l'AFM, merci à Jocelyne LEROY pour l'XPS, merci à Delphine NEFF pour la spectroscopie RAMAN, merci à Émilie VERNEIL et Claire SCHÜNE pour l'ellipsométrie. Merci aussi à Alexis CHENNEVIÈRE pour la RRX, j'espère que mon manuel d'utilisation servira longtemps aux futurs utilisateurs !

Je remercie bien évidemment l'ensemble des permanents du laboratoire LIONS pour les discussions scientifiques (mais pas que) que nous avons partagées. Ce labo est rempli de personnes formidables tant scientifiquement qu'humainement. Merci à Corinne pour m'avoir formée sur la microscopie et pour les échanges sur les puces OSTE+. Merci à Valérie pour tes idées d'application du DMDMOS, je sais que mon projet aura un bel avenir grâce à toi ! Merci à Sophie pour nos échanges sur l'infrarouge. Merci à Jorge pour les expériences d'irradiation et pour m'avoir permis de réparer mon robot pâtissier ! Merci à Antoine pour diriger d'une main de maître ce labo. Merci à Serge pour ta bienveillance quotidienne. Merci à Olivier pour son aide à chaque petit problème

informatique. Merci à Jean-Philippe, Luc, David, Frédéric, Mark, Florent et Fabienne pour votre bonne humeur et les discussions partagées au café ou au déjeuner.

Je remercie spécialement Élodie, la plus non-permanente des permanents, et Pierre, le plus permanent des non-permanents. Vous avez été là dès mon premier jour et vous m'avez accueillie à bras ouverts dans ce labo. Dans les bons comme dans les mauvais moments, vous avez toujours été là pour moi, par vos paroles réconfortantes et votre soutien sans faille. Donc pour cela, un immense merci ! Ma thèse n'aurait pas été la même sans vous, vous êtes des personnes merveilleuses, n'en doutez jamais ! Pierre, j'abandonne le navire, plus de double double dès le matin à 7h30, mais je suis sûre que tu me trouveras un.e remplaçant.e digne de ce nom (coucou Jade) ! Élodie, tu sais déjà tout, continue d'être toi, un petit rayon de soleil et n'oublie jamais de toujours suivre ton cœur et d'être heureuse. PPP 4EVER !

Merci également à tous les non-permanents du LIONS, qu'ils soient au 125, au 462 ou au 546, déjà tombés pour la science ou encore résistants après mon départ. Vous êtes des petites pépites que je garderai à jamais dans mon cœur. Nos petits cafés rituels du matin et toutes les discussions avec vous ont été d'une importance capitale dans la réussite de cette thèse et dans le maintien de ma santé mentale pendant la rédaction. Merci à Marion aka Maxima, Yanis, Thibaut, Estelle, Florent, Jade, Aashini, Fadwa, Laura, Vagisha, Antoine et Émeline (oui, même si tu n'es pas thésarde tu rentres dans le lot). Merci aux thésards tombés pour la science et maintenant Dr : MC, Clémentine, Lucie, Maxime et notre tout nouveau Dr Joseph ! Merci spécialement à toi Joseph qui m'a suivie dans tous mes déménagements du 125 à notre petite pièce au 462 jusqu'au grand bureau que nous avons aménagé ensemble et qui est maintenant bien rempli. Merci pour ton soutien sur la fin de la rédaction, t'es au top ! Merci aussi aux post-docs que j'ai pu rencontrer au LIONS : Dorra, Rémi, Marin, Jules, Karole (t'inquiète on se retrouvera autour des paillettes !) et Manon (bon courage pour la fin et merci de faire perdurer ce projet). Vous êtes tous des personnes en or, ne changez pas, mais n'hésitez pas à m'envoyer les dates des afterworks !

Je remercie également toutes les personnes externes au CEA que j'ai pu rencontrer au cours de ces premières années de parcours professionnel pour m'avoir soutenue et encouragée à poursuivre mes études en réalisant cette thèse. Merci en particulier aux différents professeurs que j'ai pu avoir à l'ESCOM ou à

l'UTC et bien sûr aux personnes avec lesquelles j'ai pu travailler lors de mon apprentissage chez L'Oréal et principalement merci à Anne-Laure pour m'avoir si bien préparée à débiter cette thèse.

Merci à mes amis, anciens et récents, qui ont été d'un très grand secours lorsque j'avais besoin de me vider l'esprit. Vous m'avez aidé à surmonter l'épreuve de la thèse et d'autant plus celle de la rédaction de façon plus sereine et vous avez toujours cru en moi. Pour tout ça merci. Je me souviendrai toujours de ces deux soirées de fin de thèse, vous êtes des boss !

Je remercie ma famille. Papa, maman, vous m'avez toujours soutenue, dans tous mes choix d'études, même lorsqu'après le bac, je vous ai dit que j'allais partir à 600km faire de la chimie. Aujourd'hui, je suis arrivée au bout de mon cursus en chimie et tout ça, je vous le dois à vous aussi. Merci pour tout ce que vous avez fait, pour ce que vous faites et ce que vous ferez pour Elodie et moi. Vous êtes des parents exceptionnels. Elodie, ma petite sœur, merci à toi d'être qui tu es. Malgré nos différences, nos choix scolaires/professionnels, tu es pour moi l'image de la force de caractère, de la ténacité et de l'affirmation de soi. On peut tous apprendre de tout le monde, il faut juste savoir écouter et prendre le meilleur de chacun. Merci mamie pour ta sagesse, tes conseils, ta bienveillance, pour toujours avoir cru en moi et pour toujours m'avoir poussée à donner le meilleur de moi-même. Tu es ma force au quotidien.

Et enfin, je veux te remercier toi, Steph. Tu m'as permis de voir la vie sous une autre perspective, de me découvrir moi-même et d'appréhender cette thèse avec plus de recul (même si le chemin a été long et difficile pour y arriver). Tu as toujours essayé de me faire relativiser tout en étant là pour moi, dans les moments de réussite comme dans les moments d'échec. Avec Hazou, vous avez été mes repères au quotidien, ma zone de refuge lorsque j'en avais besoin, pour parvenir à l'accomplissement de ce projet de thèse. Tu sais tout ce que je pense de toi, de nous. On ira jusqu'au bout. Merci également à tes parents qui sont les personnes les plus gentilles que je connaisse et qui m'ont été d'un grand soutien sur les derniers mois.

Ce manuscrit marque donc la fin de ce projet de thèse, mais ce n'est en réalité qu'un début, car j'ai encore des projets et des rêves pleins la tête, et comme l'a un jour dit Eleanor Roosevelt :

« Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de leurs rêves. »

TABLE DES MATIÈRES GÉNÉRALE

GLOSSAIRE	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	15
CHAPITRE 1 : MOUILLAGE ET REVÊTEMENTS OMNIFUGES.....	17
1. Mouillage et comportement statique d'un liquide sur une surface	21
1.1. Énergie de surface	21
1.2. Angle de contact	22
2. Adhésion et comportement dynamique d'un liquide sur une surface	26
2.1. Hystérèse	26
2.2. Glissement	28
3. Surfaces omnifuges : en quête de l'angle de glissement le plus faible ..	31
3.1. Définition et applications.....	31
3.2. Maximisation de l'angle de contact	32
3.3. Minimisation de l'hystérèse	36
4. Revêtements formés à partir de siloxanes	40
4.1. Siloxanes & silicones : des propriétés prometteuses	40
4.2. Polymérisation des siloxanes en volume : un mécanisme sol-gel.....	42
4.3. Surfaces omnifuges à base de PDMS et de siloxanes	45
5. Objectifs de la thèse	53
Bibliographie	55
CHAPITRE 2 : MATÉRIELS & MÉTHODES.....	65
1. Solutions de revêtement	69
1.1. Composition des solutions	69
1.2. Formulation.....	71
1.3. Caractérisation des espèces en solution : spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du Silicium 29.....	71
2. Revêtement ou enduction par immersion (<i>dip-coating</i>).....	74
2.1. Schéma général du procédé.....	74
2.2. Substrat	75

2.3.	Procédés de nettoyage	77
2.4.	Dépôt du revêtement.....	79
2.5.	Contrôle de l'humidité	79
2.6.	Rinçages.....	82
3.	Caractérisation de la surface du revêtement.....	83
3.1.	Échelle macroscopique : mouillage.....	83
3.2.	Échelles microscopiques et nanoscopiques : topographie & épaisseur de revêtement.....	89
3.3.	Échelle moléculaire : chimie de surface et organisation des polymères.....	95
	Bibliographie	106
 CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DU GLISSEMENT D'UN REVÊTEMENT À BASE DE DMDMOS.....		111
1.	Analyse des paramètres clés	114
1.1.	Humidité relative	114
1.2.	Rinçages.....	121
1.3.	Vieillessement de la solution	125
2.	Optimisation du procédé de revêtement	131
2.1.	Effet du substrat	131
2.2.	Durée de contact entre le substrat et la solution	138
2.3.	Vitesse de retrait du substrat de la solution.....	139
2.4.	Durée de condensation	141
3.	Conclusion.....	144
	Bibliographie	146
 CHAPITRE 4 : STRUCTURATION DE SURFACE INDUITE PAR UNE SÉPARATION DE PHASES DANS LES REVÊTEMENTS À BASE DE DMDMOS		149
1.	Polymérisation et adsorption des siloxanes à la surface	152
1.1.	Revêtement à temps courts.....	152
1.2.	Suivi <i>in-situ</i> de la condensation.....	155
1.3.	Structuration multi-échelles dépendante de l'humidité.....	161
1.4.	Description des structures.....	166

2. Effet du rinçage et de l’immersion sur les structures.....	169
2.1. Rinçage : solubilisation de la couche externe	169
2.2. Immersion : résistance des couches (interne et externe).....	176
3. Effet de l’eau dans la solution	183
3.1. Substitution d’une partie de l’isopropanol par de l’eau.....	183
3.2. Émulsion PDMS/H ₂ O+iPrOH.....	194
4. Conclusion.....	199
Bibliographie	201

CHAPITRE 5 : COMPOSITION CHIMIQUE ET MÉCANISMES DE FORMATION DE REVÊTEMENTS À BASE DE DMDMOS..... 205

1. Composition chimique de surface et organisation des polymères.....	208
1.1. Analyse de la surface	208
1.2. Analyse globale des revêtements	210
1.3. Revêtement auto-régénérant	223
2. Mécanisme de formation du revêtement dépendant de l’humidité	224
2.1. Dépôt de la solution sur le substrat.....	224
2.2. Mécanisme sol-gel	226
2.3. Rinçage	230
3. Conclusion.....	232
Bibliographie	233

CHAPITRE 6 : STABILITÉ ET STABILISATION DE LA COUCHE EXTERNE DE REVÊTEMENTS À BASE DE DMDMOS..... 235

1. Stabilité des couches faiblement adsorbées des revêtements réalisés à faible et haute humidités	238
1.1. Effet du vieillissement en conditions ambiantes	238
1.2. Effet du glissement des gouttes d’eau à la surface	241
2. Stabilisation par réticulation de la couche externe du revêtement réalisé à haute humidité	244
2.1. Réticulation par irradiation (radiochimie).....	244
2.2. Réticulation thermique et photochimique.....	251

3. Conclusion	252
Bibliographie	253
CHAPITRE 7 : SILOXANES CYCLIQUES ET FORMULES ALTERNATIVES	255
1. Du DMDMOS aux siloxanes cycliques	258
1.1. Intérêts et préoccupations : de nouveaux enjeux.....	258
1.2. Transposition du procédé optimisé pour une solution de DMDMOS à une solution de D4.....	259
1.3. DMDMOS, D3, D4 et D5 : des siloxanes différents, mais une polymérisation identique	261
2. Formules alternatives : utilisation du diméthyl-diéthoxysilane ou de l'éthanol	266
3. Conclusion	268
Bibliographie	269
CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES	271
ANNEXES	277
A.1. Comparaison des valeurs d'hystérèse par deux méthodes de mesure pour des revêtements formés à partir d'une solution de DMDMOS	279
A.2. Tableau de correspondance des pics RMN [²⁹Si]	286
A.3. Calcul de l'énergie de surface des revêtements formés à partir d'une solution de DMDMOS, rinçage H₂O+iPrOH	289
A.4. Apport d'eau via l'hydrophilie du substrat dans la solution formulée à partir du DMDMOS	291
A.4.1. Suivi à temps courts.....	291
A.4.2. Suivi à temps longs : apport d'eau progressif	294
A.5. Résistance thermique des îlots dans un revêtement formé à partir d'une solution de DMDMOS à RH = 25 %, rinçage H₂O+iPrOH	296
A.6. Effet du glissement de divers solvants sur des revêtements formés à partir d'une solution de DMDMOS	297
A.6.1. RH = 25 %, rinçage H ₂ O+iPrOH.....	297
A.6.2. RH = 85 %, rinçage H ₂ O+iPrOH.....	297

A.7. Réticulation de la couche externe du revêtement formé à partir d'une solution de DMDMOS à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH.....	299
A.7.1. Réticulation thermique.....	299
A.7.2. Réticulation photochimique.....	302
A.8. Suivi en RMN [²⁹Si] de la polymérisation des siloxanes cycliques en milieu acide.....	307
A.9. Optimisation des propriétés d'un revêtement formé à partir d'une solution de D4.....	308
Bibliographie	310
CONGRÈS & PUBLICATION	313

GLOSSAIRE

AFM : <i>atomic force microscopy</i> (microscopie à force atomique)	IR : infrarouge
ATR : <i>attenuated total reflectance</i> (réflectance totale atténuée)	LINAC : accélérateur linéaire d'électrons
CA : <i>contact angle</i> (angle de contact)	O₂ : dioxygène
CAH : <i>contact angle hysteresis</i> (hystérèse de l'angle de contact)	O-CH₃ : groupe méthoxyle
CH₃ : groupe méthyle	OH : groupe hydroxyle
D3 : hexaméthylcyclotrisiloxane	OWRK : Owens, Wendt, Rabel et Kaelble
D4 : octaméthylcyclotétrasiloxane	PDMS : polydiméthylsiloxane
D5 : décaméthylcyclopentasiloxane	PFOA : acide perfluorooctanoïque
DEPTQ : <i>distorsionless enhancement by polarization transfer including the detection of quaternary nuclei</i> (en RMN, renforcement du signal sans distorsion par transfert de polarisation incluant la détection de noyaux quaternaires)	PFPE : perfluoropolyéther
DMDEOS : diméthyl-diéthoxysilane	PSM : poste de sécurité microbiologique
DMDMOS : diméthyl-diméthoxysilane	PTFE : polytétrafluoroéthylène
DMSO : diméthylsulfoxyde	PVDF : polyfluorure de vinylidène
EtOH : éthanol	RH : <i>relative humidity</i> (humidité relative)
GDN : <i>Gutmann donor number</i> (nombre donneur de Gutmann)	RMN : résonance magnétique nucléaire
H₂O : eau	RRX : réflectivité spéculaire des rayons X
H₂SO₄ : acide sulfurique	SA : <i>sliding angle</i> (angle de glissement)
HF : acide fluorhydrique	SiO₂ : dioxyde de silicium (silice)
HMDS : hexaméthyl-disilazane	SLIPS : <i>slippery liquid infused porous surface</i> (surface glissante poreuse infusée par un liquide)
FTIR : <i>Fourier transform infrared</i> (infrarouge à transformée de Fourier)	SOCAL : <i>slippery omniphobic covalently attached liquids</i> (surface glissante omniphobe/omnifuge de type liquide)
iPrOH : 2-propanol/isopropanol	TEOS : tétraéthoxysilane
	TMOS : tétraméthoxysilane
	TMS : : tétraméthylsilane
	UV : ultraviolet
	XPS : spectrométrie photoélectronique X

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Que ce soit la pluie qui se dépose sur les vitres des bâtiments, l'huile qui s'étale dans une poêle à frire ou les gouttes de rosée qui scintillent sur l'herbe le matin, sans même en avoir conscience, nous sommes témoins au quotidien de manifestations de mouillage de liquides sur des surfaces. Bien que ces phénomènes puissent être plaisants à regarder, à grande échelle, le mouillage peut devenir problématique : il peut notamment engendrer de la corrosion (mouillage de l'eau sur des métaux), favoriser la prolifération de bactéries, générer des pertes importantes de matière en industrie (rétention de produits dans les tuyaux des installations) ou encore provoquer des crises d'ébullition dans le cas de films continus. À cet effet, les revêtements (ou surfaces) omnifuges sur lesquels un liquide quelconque glisserait facilement et sans laisser de traces suscitent un grand intérêt.

En 1941, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est accidentellement découvert par Plunkett. Plus connu sous le nom de Téflon, ce polymère fluoré possède des propriétés glissantes et anti-adhésives surprenantes, induites par sa faible énergie de surface. Depuis cette découverte, le PTFE a été largement utilisé dans l'industrie, principalement pour des revêtements d'ustensiles de cuisine (poêles à frire, casseroles), mais aussi pour ses propriétés isolantes (aéronautique, plomberie). Les surfaces omnifuges ont alors subi un essor fulgurant. Aujourd'hui, du canapé dans notre salon jusqu'au carton de nos pizzas, nous sommes face à des polymères fluorés partout autour de nous. Il devient même rare de trouver un foyer ne possédant pas de poêle à frire anti-adhésive avec un revêtement en Téflon. Avec l'avancée des recherches, d'autres revêtements omnifuges à base de polymères perfluorés, dérivés du PTFE, ont vu le jour. Cependant, ces revêtements étant désormais en contact direct et régulier avec l'Homme, de nombreuses études concernant la toxicité et leur impact sur l'environnement de ces molécules fluorées ont été menées. Ces études ont alors classé l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), sous-produit de l'industrie des polymères fluorés, comme produit organique persistant, bio-accumulable, toxique et potentiellement cancérigène pour l'Homme. Par conséquent, à partir du 1^{er} janvier 2023, cette molécule sera interdite d'utilisation et de commercialisation. Par ailleurs, dans le contexte réglementaire actuel, cette interdiction doit être étendue à diverses molécules perfluorées à l'horizon 2030.

Afin de pallier ces interdictions, d'autres voies de modifications physiques ou chimiques de surface ont été étudiées. Ces voies consistent à structurer une surface d'intérêt (souvent composée d'un matériau hydrophobe) à l'échelle nanométrique, micrométrique ou encore à ces deux échelles. Cette structuration permet de créer une interface gazeuse entre la surface et le liquide. Ce dernier repose alors sur une surface composite solide/air. Cependant, les surfaces structurées sont très fragiles et sensibles à la pression. Inspirées par le péristome des plantes carnivores « Nepenthes », de nouvelles surfaces omnifuges ont été fabriquées par infusion d'un liquide dans des surfaces composites : si le liquide infusé est immiscible avec le liquide des gouttes, il facilite la mobilité des gouttes tout en se soustrayant aux problématiques de pression et de fragilité. Néanmoins, ce type de revêtement n'est pas durable. Avec le temps et le glissement des gouttes, le liquide infusé s'évapore ou est évacué de la surface, dégradant les

propriétés, et notamment le glissement. Par ailleurs, la nanostructuration entraîne souvent la formation de nanoparticules. Ces sous-produits sont contraignants d'un point de vue industriel, car les nanomatériaux sont soumis à des réglementations depuis 2013.

De ce fait, ce projet de thèse s'inscrit dans l'urgence de la recherche de revêtements omnifuges alternatifs, non-toxiques, écoresponsables et durables, qui soient tout aussi performants que les solutions existantes. Depuis longtemps, les siloxanes semblent être de bons candidats, car ils possèdent une faible énergie de surface, des propriétés thermiques et mécaniques prometteuses, et ne sont pas toxiques pour l'Homme. Par ailleurs, la grande mobilité de la liaison Si-O-Si de ces molécules peut leur permettre de former des surfaces de type liquide minimisant l'hystérèse de l'angle de contact. Pourtant, leur dépôt durable sur des surfaces de nature variée reste un défi à réaliser de manière simple et de nombreux mécanismes sont incompris.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de comprendre et d'optimiser le procédé de dépôt, sur des surfaces de silice, d'un revêtement formé à partir du diméthylidiméthoxysilane (DMDMOS) en conditions acides dans l'isopropanol afin d'atteindre une valeur minimale d'angle de glissement pour des gouttes de liquides de tensions de surface variées. Nous chercherons principalement à identifier et à proposer des mécanismes de formation de ces revêtements aux échelles microscopiques et moléculaires, en fonction de la variation des paramètres du procédé de dépôt. Ces connaissances pourront permettre de trouver un lien entre l'organisation des polymères à la surface et les propriétés macroscopiques (angle de contact, glissement).

Pour répondre à ces objectifs, le premier chapitre exposera les principes théoriques nécessaires à la compréhension de l'ensemble du manuscrit. Il développera l'état actuel des recherches en termes de revêtements omnifuges en général et, plus spécifiquement, sur les revêtements à base de siloxanes et de polydiméthylsiloxanes (PDMS).

Le deuxième chapitre détaillera le procédé employé pour déposer les revêtements ainsi que les principes et méthodes des différentes techniques de caractérisation utilisées.

Les résultats acquis au cours de ce projet de trois années de recherche seront présentés à partir du troisième chapitre. Ce chapitre portera sur une étude d'optimisation du procédé de dépôt d'un revêtement à base de DMDMOS en conditions acides dans l'isopropanol, dans le but d'optimiser le glissement final de la surface. L'étude de la topographie de certains revêtements obtenus suite à la variation de paramètres spécifiques du procédé sera présentée dans le quatrième chapitre. L'effet de l'eau sur ces revêtements sera également abordé dans ce chapitre. Le cinquième chapitre viendra finaliser cette étude sur la formation des revêtements à base de DMDMOS par diverses analyses de composition des couches déposées. Toutes ces expériences permettront de dresser le schéma réactionnel des mécanismes de formation de ces revêtements, à l'échelle microscopique et à l'échelle moléculaire, en fonction du procédé. La stabilité de ces revêtements sera étudiée dans le sixième chapitre et des voies de stabilisation seront ensuite proposées.

Finalement, le septième chapitre clôturera ce projet en présentant des possibilités de perspectives et de transposition de cette étude à d'autres systèmes, notamment à des solutions formulées à partir de siloxanes cycliques.

CHAPITRE 1

MOUILLAGE ET REVÊTEMENTS OMNIFUGES

Dans ce chapitre, nous présenterons les principes théoriques nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit. Nous développerons particulièrement les aspects de mouillage en conditions statiques (angle de contact, énergie de surface) et dynamiques (hystérèse, glissement).

Nous présenterons ensuite une revue des méthodes existantes de fabrication de revêtements glissants vis-à-vis de tous types de liquides, qui seront qualifiés de « revêtements omnifuges » ou « surfaces omnifuges » tout au long de ce travail de thèse. Ces types de revêtements s'articulent autour de deux axes de modification de surface. Le premier axe concerne la maximisation de l'angle de contact, notamment par la diminution de l'énergie de surface (utilisation de molécules fluorées) ou la structuration de la surface. Le deuxième axe concerne la minimisation de l'hystérèse par la formation de surfaces poreuses (ou structurées) infusées ou de surfaces de type liquide par le greffage de polymères.

Nous introduirons enfin les revêtements à base de siloxanes et de PDMS qui seront au cœur de ce projet. Les propriétés et avantages conférés par ces molécules seront présentés. Les mécanismes de polymérisation et de greffage ou d'adsorption possibles à partir de ces molécules seront développés. Diverses études sur les siloxanes et PDMS seront citées et détaillées afin de mener à la formulation des objectifs de ce projet de thèse.

TABLE DES MATIÈRES

1. Mouillage et comportement statique d'un liquide sur une surface	21
1.1. Énergie de surface	21
1.2. Angle de contact	22
1.2.i. Équation de Young.....	22
1.2.ii. État Wenzel.....	23
1.2.iii. État Cassie-Baxter	24
2. Adhésion et comportement dynamique d'un liquide sur une surface..	26
2.1. Hystérèse	26
2.2. Glissement	28
2.2.i. Équation de Furmidge.....	28
2.2.ii. Équations alternatives	29
3. Surfaces omnifuges : en quête de l'angle de glissement le plus faible ..	31
3.1. Définition et applications.....	31
3.2. Maximisation de l'angle de contact	32
3.2.i. Revêtements fluorés.....	32
3.2.ii. Nanostructuration.....	33
3.3. Minimisation de l'hystérèse	36
3.3.i. Surfaces poreuses infusées (SLIPS)	36
3.3.ii. Surfaces de type liquide.....	38
4. Revêtements formés à partir de siloxanes	40
4.1. Siloxanes & silicones : des propriétés prometteuses	40
4.2. Polymérisation des siloxanes en volume : un mécanisme sol-gel	42
4.2.i. Hydrolyse	42
4.2.ii. Condensation	43
4.2.iii. Séparation de phases.....	44
4.2.iv. Catalyse de la réaction.....	44

4.3. Surfaces omnifuges à base de PDMS et de siloxanes	45
4.3.i. Physisorption	45
4.3.ii. Chimisorption : greffage covalent de polymères par un mécanisme « <i>grafting-to</i> »	48
4.3.iii. Polymérisation en surface : greffage covalent de polymères par un mécanisme « <i>grafting-from</i> »	51
5. Objectifs de la thèse	53
Bibliographie	55

1. MOUILLAGE ET COMPORTEMENT STATIQUE D'UN LIQUIDE SUR UNE SURFACE

1.1. ÉNERGIE DE SURFACE

Dans une phase liquide, des forces existent entre les différents atomes ou molécules. S'exerçant dans toutes les directions, ces forces peuvent être attractives (forces de Van der Waals) ou répulsives (stériques à courte portée, électriques à longue portée pour les molécules chargées). Dans un milieu homogène, elles s'additionnent pour former une force résultante nulle sur une molécule (en moyenne), induisant un équilibre [1]. En présence d'une interface liquide/gaz, cet équilibre est rompu : les forces exercées sur les molécules positionnées entre les deux phases ne sont plus identiques de part et d'autre de l'interface. Une tension de surface γ est ainsi créée à l'interface entre les deux phases. L'énergie (ou tension) de surface, se définit alors comme l'énergie libre supplémentaire due à la surface de séparation entre deux phases. Elle est généralement exprimée en Newtons ou milliNewtons par mètre ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ou $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$).

Si le système est complexifié par l'ajout d'une phase solide, la minimisation des énergies de surface aux interfaces se caractérise par le contact de la phase liquide sur la phase solide. À l'équilibre, une interface gaz/liquide/solide se définit par une ligne de contact (ou ligne triple) où s'exercent trois forces concurrentes : les énergies de surface aux interfaces solide/vapeur γ_{SV} , liquide/solide γ_{LS} et liquide/vapeur γ_{LV} (Figure 1.1). Dans notre étude, la phase vapeur (ou gaz) correspondra à l'air. La forme d'équilibre d'une goutte sessile est ainsi due au fait que les trois interfaces souhaitent minimiser leurs énergies libres (tensions de surface), ce qui nécessite un compromis.

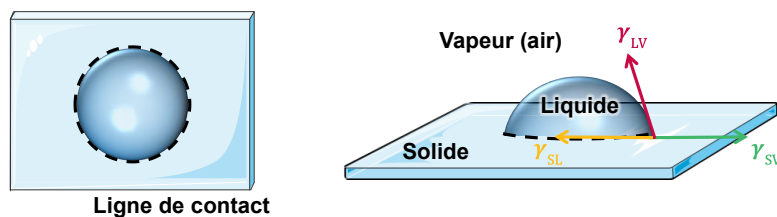


Figure 1.1. Schéma décrivant la ligne de contact d'une goutte sur un substrat (à gauche) et l'angle de Young CA formés par une goutte de liquide déposée sur un solide, équilibrée par les différentes tensions de surface (à droite).

1.2. ANGLE DE CONTACT

1.2.i. ÉQUATION DE YOUNG

La forme d'une goutte sessile de liquide à l'équilibre se définit alors par une valeur d'angle de contact statique CA . Cet angle de contact est alors lié, par l'équation de Young [2] aux différentes énergies de surface intervenant au niveau de l'interface (comme présenté en Figure 1.1).

$$\cos(CA) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Équation 1.1}$$

À la différence de la tension de surface d'un liquide γ_{LV} , aisément mesurable [3], l'énergie de surface d'un solide γ_{SV} ne peut pas être mesurée directement. Sa détermination nécessite une modélisation approchée. Les modèles les plus utilisés sont les modèles de Zisman [4] et de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK) [5,6]. Ces deux modèles ont été utilisés au cours de cette étude et seront détaillés dans le chapitre suivant. Notons que d'autres modèles de calcul d'énergie de surface ont également pu être développés par Fowkes [7], Van Oss [8] ou encore Li et Newmann [9].

L'équation de Young (Équation 1.1) est un modèle mathématique simple. Cette équation ne prend ainsi pas en compte certains paramètres extérieurs comme notamment l'effet de la gravité. Dans le cas d'une goutte de taille importante, la gravité ajoutera une force supplémentaire sur la goutte qui s'étalera davantage. Afin de négliger ces effets, les dimensions des gouttes de liquide utilisées dans nos mesures d'angle de contact seront petites devant la taille de la longueur capillaire l_{cap} définie par l'Équation 1.2 et exprimée en unités de longueur.

$$l_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad \text{Équation 1.2}$$

avec ρ la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur.

Si le rayon des gouttes est petit devant cette grandeur caractéristique, les forces capillaires prédominent et les effets de la gravité deviennent imperceptibles. Notons que pour des gouttes d'eau, cette grandeur vaut 2,7 mm.

Définissons alors le mouillage comme la capacité du liquide à s'étaler sur une surface solide. Le coefficient d'étalement S peut être exprimé tel que :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad \text{Équation 1.3}$$

Si le liquide considéré est l'eau ($\gamma_{LV,20^\circ C} = 72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [10]), quatre comportements de l'interface peuvent être identifiés à partir de l'équation de Young (Équation 1.1) et du coefficient d'étalement S (Équation 1.3). Pour $CA = 0^\circ$, le mouillage est total, le liquide s'étale complètement sur le solide ($S > 0$) et forme un film liquide à la surface. Pour $CA > 0^\circ$, le mouillage est partiel et $S < 0$. Si $0 < CA < 90^\circ$, la surface est dite « hydrophile ». Si $90 \leq CA < 150^\circ$, la surface est dite « hydrophobe ». Enfin, si $CA \geq 150^\circ$, la surface est dite « superhydrophobe » (Figure 1.2)

[11]. Pour les autres liquides, les surfaces seront identifiées comme mouillantes (pour $0 < CA < 90^\circ$) ou non-mouillantes (pour $CA \geq 90^\circ$).

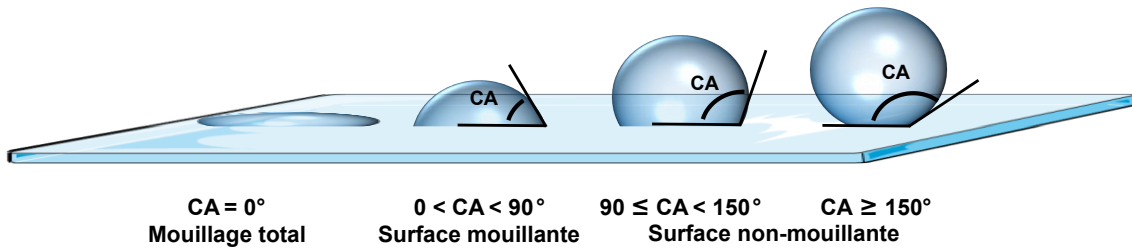


Figure 1.2. Schéma du comportement d'une goutte selon l'angle de contact CA formé sur une surface.

Cependant, l'équation de Young est applicable à un liquide sur une surface idéalement plane, isotrope et homogène, ce qui est rarement le cas lors des études expérimentales.

1.2.ii. ÉTAT WENZEL

Considérons alors une surface quelconque, homogène chimiquement, mais possédant des aspérités irrégulières (Figure 1.3). Définissons d'abord l'expression du travail des forces de tension superficielle dW lors d'un déplacement minime dx de la ligne de contact à l'interface solide/liquide sur cette surface, tel que :

$$dW = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})dx - \cos(CA^*) \gamma_{LV} dx \quad \text{Équation 1.4}$$

avec CA^* , l'angle de contact macroscopique apparent, et $r > 1$, la rugosité correspondant au ratio de la surface totale du solide sur la surface projetée.

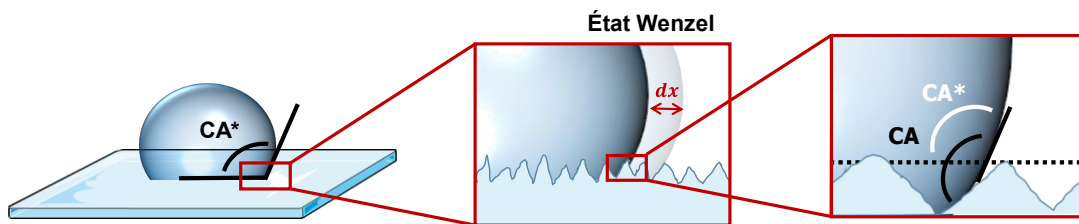


Figure 1.3. Représentation schématique de l'état de Wenzel.

À l'équilibre, le travail des forces est nul et après injections de l'équation de Young (Équation 1.1), l'Équation 1.4 devient :

$$\cos(CA^*_w) = r \cos(CA) \quad \text{Équation 1.5}$$

En présence d'aspérités sur la surface, le ratio r augmente, modifiant l'angle de contact apparent CA^*_w . Cet état est appelé état Wenzel [12]. Ainsi, pour une surface non-mouillante ($CA > 90^\circ$), plus la rugosité est importante (hétérogénéités importantes), plus CA^*_w sera élevé.

1.2.iii. ÉTAT CASSIE-BAXTER

Dans le cas d'une surface possédant des hétérogénéités régulières (chimiques ou structuration physique non-rugueuse), l'expression du travail des forces de tension superficielle dW lors d'un déplacement minime dx de la ligne de contact à l'interface solide/liquide sur cette surface devient alors :

$$dW = \phi_1(\gamma_{SV,1} - \gamma_{SL,1})dx + \phi_2(\gamma_{SV,2} - \gamma_{SL,2})dx - \cos(CA^*) \gamma_{LV} dx \quad \text{Équation 1.6}$$

avec ϕ_1 et ϕ_2 , les fractions de surface des deux espèces (1 et 2) composant le solide.

Ainsi, l'état d'équilibre, dans cette configuration, est appelé état Cassie-Baxter [13].

En annulant le travail des forces (à l'équilibre) et en injectant l'équation de Young (Équation 1.1) à l'équation précédente, l'Équation 1.7 est obtenue. Elle relie les angles de contact théoriques CA_1 et CA_2 obtenus sur une surface idéalement plane composée en totalité de l'espèce 1 ou 2, respectivement, à l'angle de contact macroscopique apparent CA^*_{CB} mesuré sur la surface composite.

$$\cos(CA^*_{CB}) = \phi_1 \cos(CA_1) + \phi_2 \cos(CA_2) \quad \text{Équation 1.7}$$

Si la surface est structurée physiquement (milieu poreux 2D, Figure 1.4), la deuxième espèce mise en jeu est l'air et une surface composite solide-air est créée. Après dépôt d'une goutte de liquide sur cette surface, des poches d'air restent enclavées sous le liquide. Il ne peut donc pas pénétrer dans cette structuration. L'Équation 1.7 peut ainsi être simplifiée en posant $\phi_2 = 1 - \phi_1$, $\phi_1 = \phi_s$, $CA_1 = CA$ et $CA_2 = 180^\circ$ (goutte d'eau dans l'air). On obtient alors l'équation de Cassie-Baxter :

$$\cos(CA^*_{CB}) = -1 + \phi_s(\cos(CA) + 1) \quad \text{Équation 1.8}$$

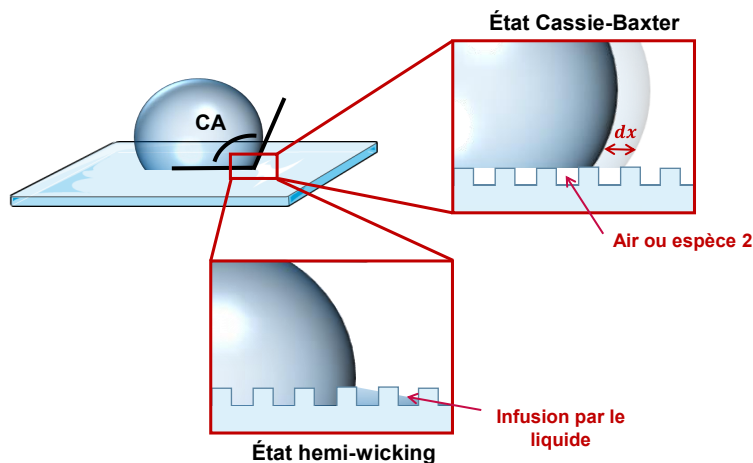


Figure 1.4. Représentation schématique de l'état de Cassie-Baxter et de l'état hemi-wicking.

Au point d'équilibre entre l'état Cassie-Baxter et l'état Wenzel ($\cos(CA^*_{CB}) = \cos(CA^*_W)$), un angle de contact critique CA_{crit} peut-être défini par l'Équation 1.9 [14]. Si $CA < CA_{crit}$, la pression exercée par l'air contenu dans les poches sur la goutte de liquide (pression de Laplace), ne sera plus suffisant pour compenser la force de pesanteur (gravité). Une transition de l'état

Cassie-Baxter vers l'état Wenzel peut alors être observée. Si le matériau du solide possède une affinité suffisante avec le liquide de la goutte, un état hemi-wicking peut être généré par diffusion capillaire du liquide de la goutte dans les pores alentours [15] (Figure 1.4).

$$\cos(CA_{\text{crit}}) < \frac{\phi_s - 1}{r - \phi_s} \quad \text{Équation 1.9}$$

Notons cependant que pour les deux états (Wenzel et Cassie-Baxter), les équations correspondantes (Équation 1.5 et Équation 1.8) considèrent que l'angle de contact apparent est seulement impacté par un changement, même minime, d'état de surface au niveau de la ligne de contact. Cela impliquerait alors que l'angle de contact ne serait pas modifié si une différence d'état de surface existait entre la surface située au niveau de la ligne de contact et celle située sous la goutte [16,17]. Les équations de Wenzel et de Cassie ne sont donc valables qu'à la condition que l'état de surface au niveau de la ligne de contact (ligne triple) soit représentatif de l'état de surface au niveau de l'interface solide/liquide.

2. ADHÉSION ET COMPORTEMENT DYNAMIQUE D'UN LIQUIDE SUR UNE SURFACE

2.1. HYSTÉRÈSE

La présence de ces hétérogénéités en surface, régulières ou irrégulières, physiques ou chimiques, remet en question l'unicité de la valeur de l'angle de contact exprimé par les équations précédentes (Young, Cassie-Baxter ou Wenzel). En effet, sur une surface hétérogène, l'angle de contact peut varier en fonction de l'endroit du dépôt de la goutte et des points d'accroche à disposition (hétérogénéités). L'angle de contact d'un liquide sur un substrat couvre donc une gamme de valeurs, plus ou moins étendue en fonction des hétérogénéités présentes en surface. Cette gamme de valeurs est appelée l'hystérèse (CAH) et se définit par la différence entre l'angle d'avancée θ_a et l'angle de reculée θ_r que forment une goutte déposée sur un substrat (Équation 1.10).

$$\text{CAH} = \theta_a - \theta_r \quad \text{Équation 1.10}$$

Ces extrema d'angles sont généralement obtenus par deux méthodes de mesure : par gonflement/aspiration du liquide de la goutte déposée sur le substrat [18–22] ou par inclinaison de ce substrat [21,23–25] (Figure 1.5). D'autres expériences ont été plus rarement utilisées comme l'immersion et le retrait d'une plaque de Wilhelmy dans la solution [26,27], la centrifugation d'un substrat sur lequel est déposé une goutte de liquide [28,29] ou l'application d'un flux d'air sur la goutte afin de la mettre en mouvement [30]. Notons cependant que des études ont été menées par Krasovitski *et al.* et, un peu plus tard, par Pierce *et al.* sur la comparaison des valeurs d'angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r obtenus par les différentes méthodes, et en particulier par les méthodes d'inclinaison et de gonflement/aspiration du liquide dans une goutte [23,31]. Ils montrent que les valeurs d'angles obtenues en amont et en aval de la goutte par la méthode d'inclinaison (qu'ils nomment respectivement angle maximum θ_{\max} et angle minimum θ_{\min}) peuvent différer des angles d'avancée et de reculée obtenus par la méthode de gonflement/aspiration du liquide dans une goutte. L'hystérèse obtenue par inclinaison de la surface est alors dépendante de la forme géométrique de la goutte et de sa déformation. Pour notre étude, une comparaison des deux méthodes a été réalisée et la méthode d'inclinaison de la surface a été choisie (détails dans l'*Annexe A.1*). Nous considérerons alors que $\theta_a = \theta_{\max}$ et $\theta_r = \theta_{\min}$.

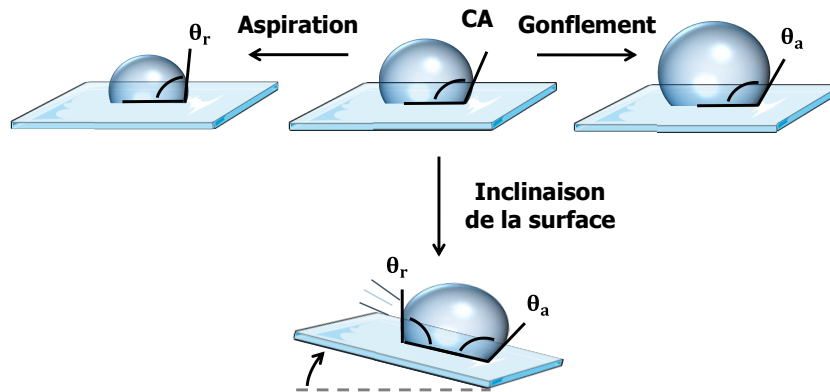


Figure 1.5. Schéma décrivant les deux méthodes de détermination de l'hystérèse CAH : en haut par gonflement/aspiration du liquide dans la goutte et en bas, par inclinaison de la surface.

Par ailleurs, il est généralement admis que la présence d'hétérogénéités en surface augmente la rugosité et l'accroche des liquides sur la surface, ce qui induirait une augmentation de l'hystérèse. Dettre et Johnson ont ainsi montré que l'augmentation de la rugosité sur une surface hydrophobe permet bien d'augmenter l'angle de contact (validant l'équation de Wenzel) et ils montrent également que l'augmentation de la rugosité induit une augmentation de l'hystérèse [32,33]. Néanmoins, cette augmentation de l'hystérèse possède une limite de rugosité au-delà de laquelle l'hystérèse diminue (Figure 1.6). Ainsi, en présence d'une structuration physique de type Cassie-Baxter, la surface doit présenter une rugosité très importante, ce qui explique qu'il soit souvent rapporté que CAH est considérablement réduit par ce type de structure [14]. Cet effet de diminution de CAH dans le cas Cassie-Baxter est aussi associé à la présence d'une fine couche d'air à l'interface entre le solide et le liquide, minimisant le contact entre ces deux phases.

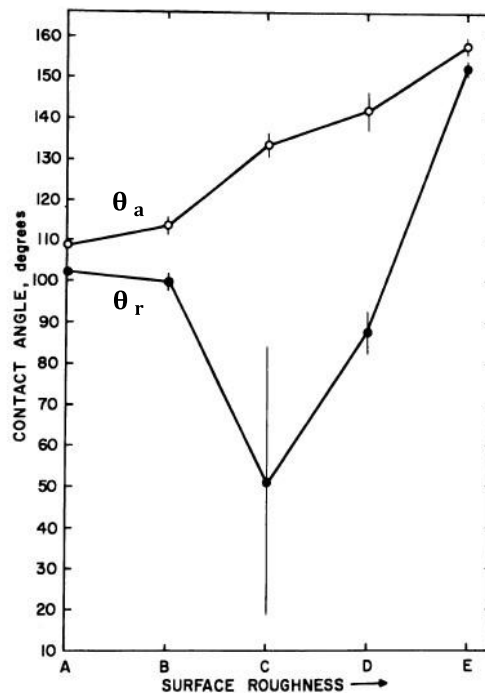


Figure 1.6. Angle de contact de gouttes d'eau sur une cire de paraffine en fonction de la rugosité de la surface. Adapté de [33].

2.2. GLISSEMENT

2.2.i. ÉQUATION DE FURMIDGE

Nous expérimentons au quotidien des démonstrations de rétention de liquide sur une surface. C'est le cas notamment des gouttes retenues sur une vitre lors d'un épisode pluvieux, de l'eau condensée sous forme de buée sur un miroir dans la salle de bain ou encore de la trace que laisse le vin sur la paroi du verre lorsque celui-ci est incliné lors d'une dégustation. Cette rétention est ainsi étroitement liée au glissement. En effet, pour observer le glissement de gouttes de liquide sur une surface, il est nécessaire que la force de gravité F_g (Équation 1.11) soit supérieure à la force d'adhésion F_{adh} (Équation 1.12) de ce liquide sur la surface (Figure 1.7). Ces deux forces sont alors définies comme :

$$F_g = mg \sin \alpha \quad \text{Équation 1.11}$$

avec m , la masse de la goutte, $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$, l'accélération gravitationnelle et α , l'angle d'inclinaison du substrat.

Et :

$$F_{adh} = \omega \gamma_{LV} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad \text{Équation 1.12}$$

avec ω , le diamètre de la surface (ou ligne) de contact entre la goutte et le substrat.

Le diamètre de la ligne de contact peut être calculé à partir du volume initial de la goutte et de l'angle de contact CA que forme cette goutte sur le substrat (en configuration statique). L'équation de calcul de ω et sa démonstration sont présentées en *Annexe A.1*.



Figure 1.7. Schéma décrivant le glissement d'une goutte sur une surface inclinée d'un angle SA , pour $F_g \geq F_{adh}$.

Ainsi, l'équation historique de Furmidge est obtenue par l'égalisation de ces deux forces [25] :

$$\sin \alpha = \frac{\omega \gamma_{LV}}{mg} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad \text{Équation 1.13}$$

Bien que Furmidge ait toujours été relié à la découverte de cette relation, elle a été publiée pour la première fois quelques années auparavant par Kawasaki *et al.* [34].

2.2.ii. ÉQUATIONS ALTERNATIVES

De nombreuses études sont apparues depuis la publication de l'équation de Furmidge, visant à préciser ce modèle.

Extrand et Gent ont montré que l'équation de Furmidge implique un état dans lequel la moitié de la goutte formerait un angle de contact égal à l'angle de reculée et l'autre moitié, à l'angle d'avancée, ce qui est physiquement impossible [35]. Ils suggèrent donc d'ajouter un facteur k à cette équation afin de modéliser la continuité de l'angle de contact.

Aussi, l'équation de Furmidge ne prend pas réellement en compte les forces de déformation verticales exercées par le substrat sur la goutte (Figure 1.8).



Figure 1.8. Schéma décrivant le glissement d'une goutte sur une surface inclinée d'un angle SA avec l'ajout de la force de déformation verticale F_{def} .

En effet, dû à la tension de surface à l'interface solide/liquide, une force de déformation est ressentie par le solide [36,37] (composante verticale des forces de l'équilibre de Young). Son amplitude d'interactions est de l'ordre de la longueur élastocapillaire, qui relie la tension de surface du solide γ_{sv} à son module de cisaillement G :

$$l_{ec} = \frac{\gamma_{sv}}{G} \quad \text{Équation 1.14}$$

Dans le cas d'un solide « dur », comme le verre, cette longueur élastocapillaire est très faible (échelle atomique), donc la déformation du solide pourra être négligée [30,38]. Dans le cas d'un solide « mou », comme des hydrogels ou des couches de polymères, la valeur de l_{ec} est bien plus élevée et se situe typiquement entre 10 nm et 1 mm [38]. Une nouvelle approche de Tadmor *et al.* s'intéresse donc à ce type de solide au sein duquel des mouvements de groupes fonctionnels peuvent être observés en fonction du milieu extérieur : si des groupes sont considérés comme hydrophiles et que le solide est exposé à l'air, ils restent dans la masse du solide, à l'inverse, si une goutte d'eau est déposée sur le solide, ces groupes hydrophiles peuvent se réorienter vers l'interface et ainsi générer des forces d'adhésion plus importantes [39].

De nombreuses études complémentaires et équations alternatives ont été publiées au fil des années, mais nous ne nous attarderons pas sur le détail de toutes ces théories. Des discussions sur les avantages et limites de ces théories peuvent être trouvées dans des revues [22,40].

Bien que l'équation de Furmidge ait été revue de nombreuses fois, les équations proposées relient toujours, l'angle d'inclinaison α (ou angle de glissement SA si le moment considéré correspond au décrochage de la goutte) avec l'angle de contact CA (par la valeur de ω en général) et l'hystérèse CAH (par la différence $\cos \theta_r - \cos \theta_a$). Ainsi, en réduisant la valeur de

ω par l'augmentation de l'angle de contact du liquide sur le substrat (Figure 1.9), la valeur de $\sin(\theta_c)$ va tendre vers 0, donc l'angle de glissement θ_c sera proche de 0. De la même façon, en réduisant l'hystérèse, la différence $\cos \theta_r - \cos \theta_a$ va tendre vers 0, donc l'angle de glissement θ_c sera aussi proche de 0. Ces deux voies de minimisation de l'angle de glissement ont été étudiées afin de créer des revêtements dits « omnifuges ».

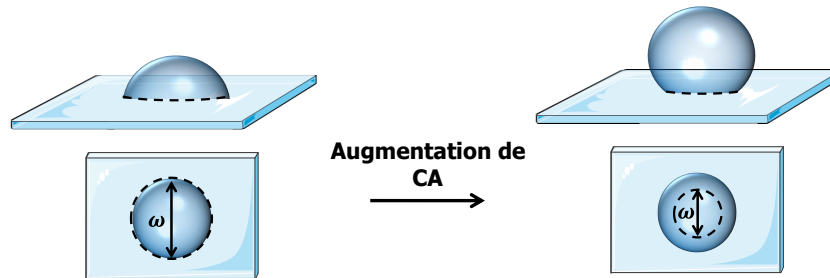


Figure 1.9. Schéma décrivant l'évolution de la ligne de contact (en pointillés) et du diamètre de la surface de contact (ω) d'une goutte sur un substrat, avant (à gauche) et après augmentation de l'angle de contact (à droite)

3. SURFACES OMNIFUGES : EN QUÊTE DE L'ANGLE DE GLISSEMENT LE PLUS FAIBLE

3.1. DÉFINITION ET APPLICATIONS

Dans la littérature, le terme « omniphobe » désigne généralement une surface non-mouillante pour des liquides couvrant une large gamme de tensions de surface (typiquement entre $18,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, pour l'hexane [41] et $72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, pour l'eau [10]). Ces surfaces permettent alors le glissement, sans adhésion, des gouttes de liquide. La surface paraît propre et aucune trace ni aucun dépôt ne sont visibles après le passage des gouttes.

Dans notre étude, nous préférons le terme « omnifuge » au terme « omniphobe ». Bien que ce dernier soit largement utilisé dans la littérature scientifique, le suffixe « -phobe » suggère un angle de contact élevé (dû à l'utilisation du terme « hydrophobe » pour une surface sur laquelle une goutte d'eau forme un angle de plus de 90°). Or, un liquide de tension de surface faible formera plus difficilement un angle de contact élevé d'après l'équation de Young (Équation 1.1) mais pourra tout de même facilement glisser si son hystérèse est faible. Afin d'éviter toute confusion, nous utiliserons donc les termes de « surface omnifuge » ou « revêtement omnifuge » tout au long de cette étude.

Ces types de surfaces présentent alors un grand intérêt dans divers domaines. Dans le bâtiment, ces revêtements permettent de conférer une propriété auto-nettoyante aux surfaces vitrées, empêchant ainsi l'eau d'adhérer (pluie, neige) et réduisant les besoins d'intervention humaine dans des conditions pouvant être dangereuses (grands immeubles) [42–44]. Ils peuvent aussi être utilisés pour protéger des murs contre le vandalisme par graffitis [45] ou encore réduire la corrosion des métaux, due à la condensation de l'eau en surface [46,47]. Dans le domaine médical, ce type de revêtement peut aussi être très utile afin d'empêcher les bactéries, ou autres agents pathogènes de rester sur les instruments ou équipements médicaux [48,49]. Dans l'industrie alimentaire, ils sont aussi nécessaires pour réduire l'adhésion des liquides ou autres substances sur les appareils ou des emballages [50]. Ces améliorations permettent de limiter les pertes de matière lors des procédés de fabrication (écoulement facilité dans les installations), et de faciliter l'expérience consommateur (glissement de l'aliment hors d'un tube ou d'une bouteille). D'autres applications peuvent être trouvées dans les domaines de la microfluidique [51], du textile [52,53] ou encore sur des membranes de distillation [54,55].

3.2. MAXIMISATION DE L'ANGLE DE CONTACT

Les premières études sur la fabrication de surfaces omnifuges se sont portées sur la maximisation de l'angle de contact d'une goutte sur un substrat. Comme expliqué précédemment, il est alors supposé qu'en diminuant la surface de contact entre le liquide (goutte) et le solide (substrat), les forces d'adhésion seront plus faibles, facilitant le glissement de la goutte.

3.2.i. REVÊTEMENTS FLUORÉS

Afin de maximiser cet angle de contact, les recherches se sont d'abord concentrées sur la possibilité de réduire l'énergie de surface du solide. En effet, d'après l'équation de Young (Équation 1.1), pour un même liquide (γ_{LV} constant), si $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ diminue alors CA augmente. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) a ainsi attiré l'attention des chercheurs (Figure 1.10). Ce polymère, obtenu par polymérisation du tétrafluoroéthylène, a été découvert accidentellement par Plunkett en 1941 [56] et a ensuite été commercialisé par la société américaine E.I. du Pont de Nemours and Company sous le nom de Téflon [57]. Son essor s'est accéléré à partir de 1951, et notamment vis-à-vis du grand public, suite à la commercialisation de poêles à frire couvertes de ce polymère et ayant des propriétés glissantes et anti-adhésives surprenantes. Ses propriétés omnifuges sont principalement dues à la faible tension de surface du PTFE : $\gamma_{SV} = 18 - 19,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [58,59]. Il est actuellement commercialisé sous forme de poudre, de pâte ou de suspension dans l'eau (contenant typiquement 60 % de PTFE) [60].



Figure 1.10. Aspect macroscopique (à gauche) et formule développée (à droite) du PolyTétraFluoroEthylène (PTFE).

Outre ses propriétés physiques (tension de surface, mouillabilité : $CA_{H_2O} = 108 - 118^\circ$ [61,62] et $CA_{\text{hexadécane}} = 70^\circ$ [63]), il possède d'excellentes propriétés chimiques (inerte, insoluble, résistant à l'acide), mécaniques, thermiques (propriétés diélectriques) et optiques [60]. La découverte de cette matière a donc ouvert la voie à la fabrication de revêtements omnifuges [64].

Des dérivés du PTFE sont aussi utilisés. Du fait de leur composition moléculaire proche de celle du PTFE (chaînes carbonées fluorées), ils possèdent des propriétés similaires et permettent donc de diminuer la tension de surface de solides. C'est le cas des chaînes courtes fluorées ($n < 7$) [53], de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) [65,66], du fluorure de polyvinylidène

(PVDF) [67,68], du perfluoropolyéther (PFPE) [69], ou encore des polymères hybrides alcanes/perfluorés [70] (Figure 1.11). Des revêtements hybrides composés de plusieurs perfluorés ont aussi été étudiés (PFPE/PVDF) [71]. Les revêtements issus de ces molécules sont généralement appliqués sur les substrats par dépôt en phase vapeur [69,72,73] ou par électrofilage (sous l'action d'un champ électrique intense) [67,68]. Tous ces revêtements confèrent aux substrats des propriétés hydrophobes avec des angles de contact pour des gouttes d'eau compris entre 110 et 140°. Le caractère lipophile des revêtements n'a pas toujours été étudié avec ces molécules, mais il a été notamment confirmé pour le PFPE par Ursino *et al.* [74].

Ces différentes molécules perfluorées ont aussi été utilisées en combinaison avec des nanoparticules de TiO₂ ou de SiO₂ [52,54,55,75–77], permettant d'apporter une rugosité supplémentaire et ainsi d'accroître les angles de contact (jusqu'à environ 170° pour des gouttes d'eau [55,76] et 110 à 150° pour les autres solvants [76]).

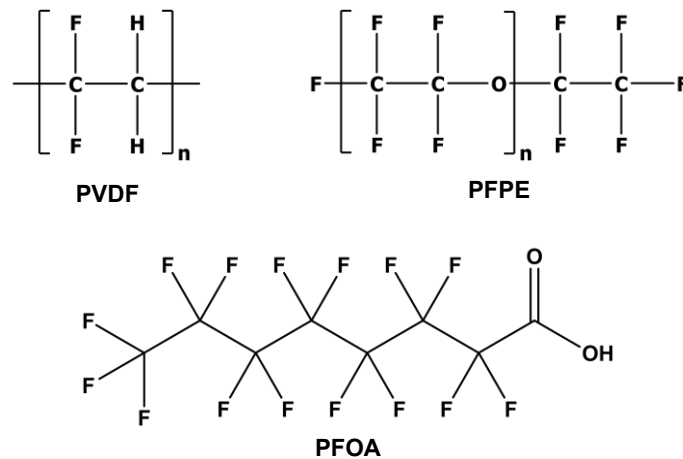


Figure 1.11. Formules développées de molécules perfluorées utilisées dans les revêtements omnifuges.

3.2.ii. NANOSTRUCTURATION

Les équations de Wenzel (Équation 1.5) et de Cassie-Baxter (Équation 1.8) nous indiquent ainsi qu'en modifiant la structure de la surface (ϕ_s) ou sa rugosité (r), il est possible de contrôler la valeur de l'angle de contact (l'augmenter ou la diminuer). Dans la nature, différentes microstructurations ou nanostructurations permettent de conférer un caractère hydrophobe ou hydrophile très prononcé à certaines espèces d'animaux, d'insectes ou de plantes afin de faciliter leur développement et leur survie dans leur milieu naturel. C'est notamment le cas de la peau du gecko [78,79], des ailes de papillons [80], des gerridés [81], des pétales de rose [82,83] ou encore des feuilles de lotus [84–86] (Figure 1.12). Ces exemples possèdent un point commun : ils sont en totalité ou en partie hydrophobes.

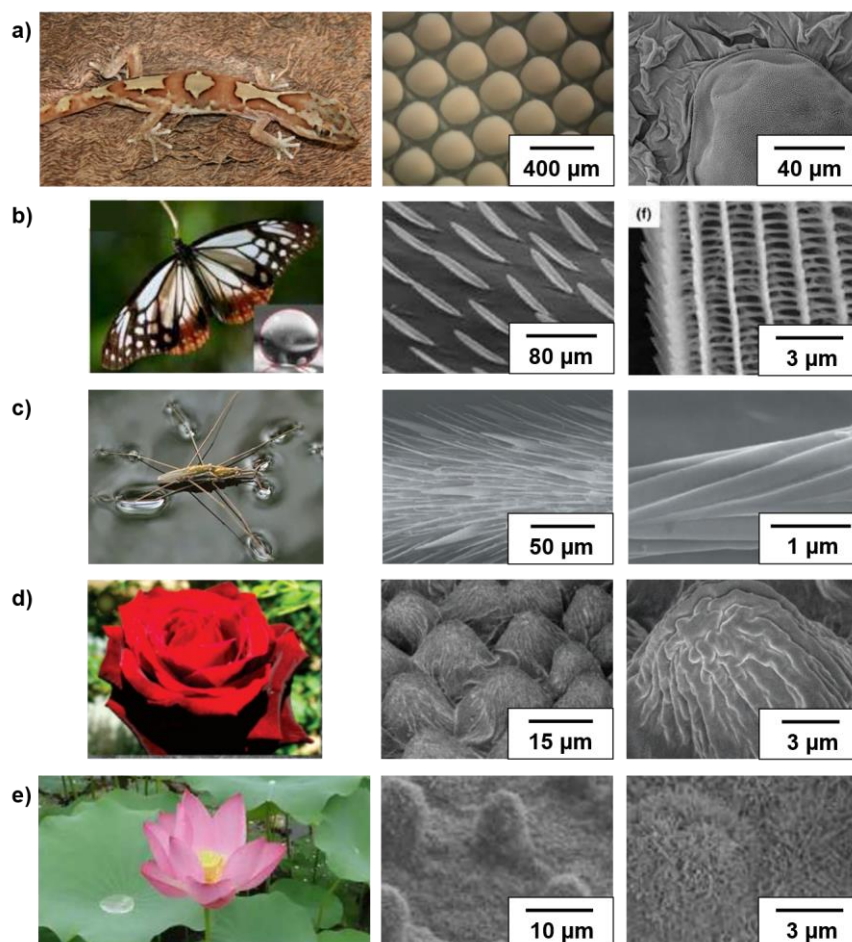


Figure 1.12. Images à différentes échelles **a)** de la peau du gecko [79], **b)** des ailes de papillons [80], **c)** des gerridés [81], **d)** des pétales de rose [82] et **e)** des feuilles de lotus [14]. Images adaptées des différentes références citées.

De nombreuses études ont ainsi été menées depuis la fin du XX^e siècle sur le biomimétisme, c'est-à-dire la possibilité de reproduire ces structurations sur des substrats afin de leur conférer les mêmes propriétés que celles observées à l'état naturel. Par certains procédés, il est possible de fabriquer des surfaces structurées inspirées de celles trouvées dans la nature [87–91]. Les principales sont l'électrofilage, la gravure physique (laser, ions) ou physico-chimique (ionique réactive). Elles permettent de fabriquer des surfaces texturées de façon plus ou moins précise (Figure 1.13) et ainsi d'atteindre des angles de contact très élevés (140 – 170° [67,92,93]) et des angles de glissement faibles (2 – 13° [93]) pour divers liquides.

L'électrofilage est utilisé pour déposer des polymères hydrophobes (fluorés [94] ou non, comme le polyéthylène [95]) sur un substrat par filage à partir d'une solution ou d'un fondu de polymère auquel une force électrique est appliquée (Figure 1.13.a). La gravure physique consiste à retirer une partie de la surface du substrat (préalablement couvert d'un revêtement hydrophobe comme le PTFE ou le polydiméthylsiloxane (PDMS) [96] à l'aide d'un laser [93,97] ou d'un bombardement d'ions (*Reactive Ion Etcher* (RIE)) [96]. L'un des principaux avantages de la RIE en comparaison avec l'ablation laser est sa précision : les structures résultantes sont bien plus nettes qu'avec l'ablation laser, permettant un meilleur contrôle des paramètres géométriques de

gravure (Figure 1.13.b-c). Cependant, certaines structurations permettent d'atteindre des angles de contact très élevés, mais ne sont pas toujours efficaces pour l'optimisation du glissement : même en inclinant le substrat de 0 à 180° (à l'envers), la goutte peut ne pas se décrocher de la surface. C'est l'effet pétale de rose [82,83]. Cet état de mouillage peut être apparenté à un état lotus imprégné (Figure 1.14). Afin d'éviter cet effet et de maximiser le caractère omnifuge, les structurations les plus intéressantes ont été montrées comme étant les structures réentrantes (*micro hoodoo*, Figure 1.13.c) qui permettent à la fois à l'eau et aux solvants de former des angles de contact élevés, en limitant l'imprégnation [92,96,98]. La RIE peut aussi être utilisée en présence d'un gaz réactif (comme le C_4F_8 [96]) afin d'accroître l'hydrophobicité : il est alors question de gravure ionique réactive.

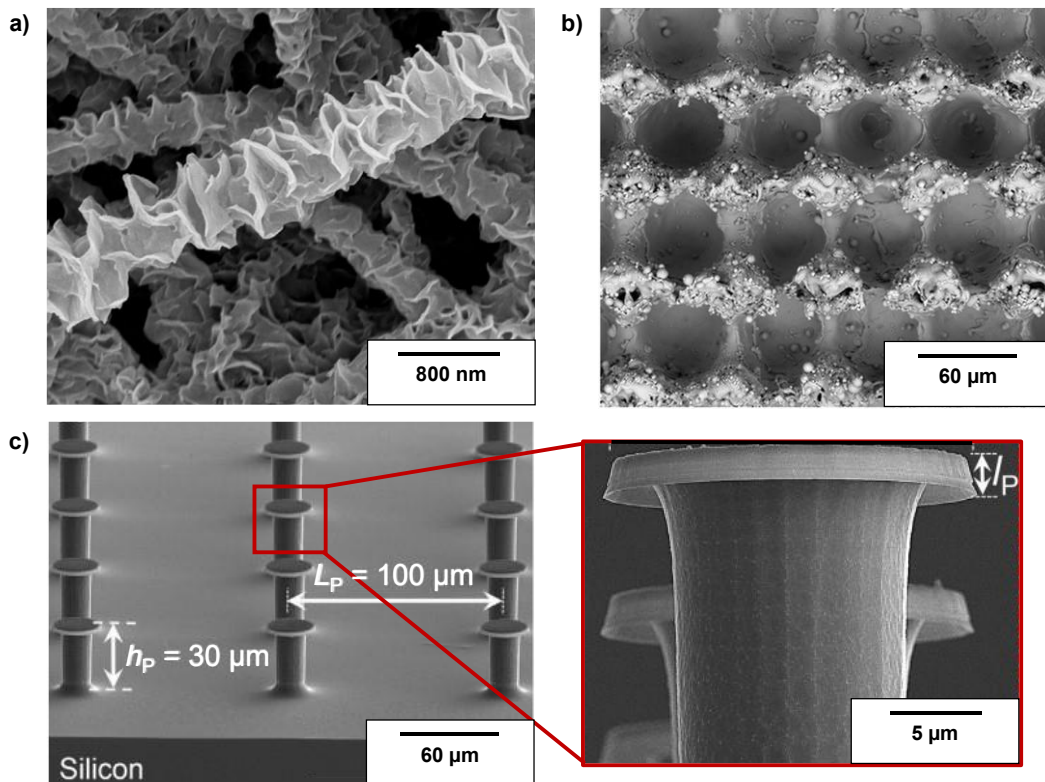


Figure 1.13. Images de microscopie électronique à balayage de surfaces omniphobes réalisées par nanostructuration : **a)** par électrofilage de PVDF suivi d'un traitement solvo-thermique [67], **b)** par ablation laser d'une membrane de PFATES (1H,1H,2H,2H-Perfluorodécyltriéthoxysilane) [93] ou **c)** par gravure du PDMS par bombardement d'ions (RIE) couplé à un flux de C_4F_8 [96]. Images adaptées des différentes références citées.

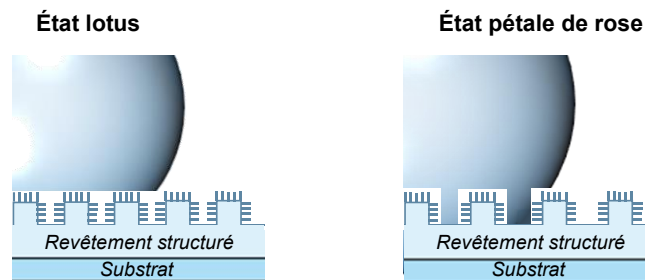


Figure 1.14. Schéma représentant une structuration de surface double échelle avec deux états de mouillage possibles : l'état « lotus » (à gauche) et un état « pétale de rose » où la goutte pénètre dans la première échelle de la structure, conservant un angle de contact élevé, mais induisant une forte rétention de la goutte sur le substrat.

La nanostructuration physique présente cependant quelques inconvénients majeurs. Les surfaces résultantes requièrent tout d'abord beaucoup d'efforts de fabrication. Elles sont généralement fragiles et leurs propriétés ne sont pas durables. Elles sont aussi sensibles à la pression du fait de l'air emprisonné sous les gouttes. En cas d'endommagement des surfaces (choc), les structures peuvent être brisées et les surfaces perdent leurs propriétés de façon irréversible. Les structures réentrantes peuvent être totalement imprégnées après immersion [96]. Enfin, la nanostructuration entraîne souvent la formation de nanoparticules. Ces sous-produits sont contraignants d'un point de vue industriel, car les nanomatériaux sont soumis à des réglementations depuis 2013. D'autres voies de fabrication de surfaces omnifuges sont donc apparues.

3.3. MINIMISATION DE L'HYSTÉRÈSE

Nous avons précédemment expliqué que la minimisation de l'hystérèse permettait d'optimiser l'angle de glissement. Il est alors supposé d'après l'équation de Furmidge (Équation 1.13), qu'en réduisant l'hystérèse, la différence $\cos \theta_r - \cos \theta_a$ tendra vers 0, donc que l'angle de glissement SA sera aussi proche de 0.

3.3.i. SURFACES POREUSES INFUSÉES (SLIPS)

L'idée d'infuser un liquide dans une surface poreuse a dans un premier temps été proposée par Quéré *et al.* en 2005 [99]. Les gouttes déposées sur les surfaces seraient alors en contact direct avec un autre liquide. Cet état de mouillage pourrait alors permettre d'annuler l'hystérèse (s'il résulte en totalité d'hétérogénéités physiques). Cette organisation de surface suppose bien évidemment que le liquide infusé soit immiscible avec les liquides déposés sur le substrat. Cette idée a été reprise quelques années plus tard par des travaux de Aizenberg *et al.* [100]. Ils se sont alors inspirés des plantes carnivores et plus spécifiquement du genre « Népenthès » (Figure 1.15) afin de créer des surfaces poreuses infusées appelées *Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces* (SLIPS). Ces plantes possèdent une structuration de surface très spécifique au niveau du péristome (zone ouverte de la plante), qui peut être infusée par de l'eau provenant de la pluie ou d'une humidité importante ou encore par le nectar de la plante [101]. Cette SLIPS naturelle leur permet de faire glisser très facilement les insectes qui se posent sur cette zone vers leurs glandes digestives. Ainsi, la fabrication d'une SLIPS se composerait d'une surface poreuse interne (nanostructurée comme nous l'avons précédemment présenté) infusée par un liquide de faible tension de surface (généralement fluoré [100] ou siliconé [102]).

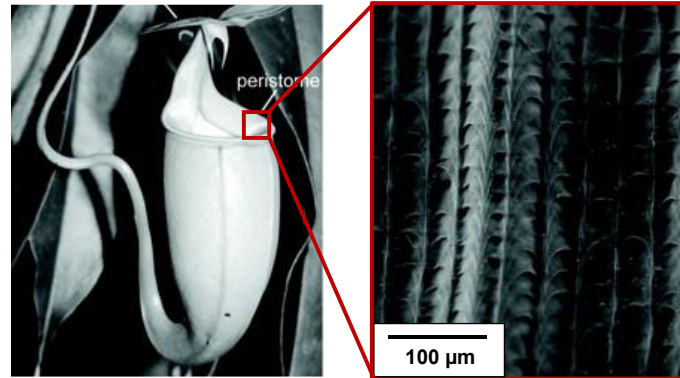


Figure 1.15. Images de microscopie électronique à balayage d'une plante carnivore *Nepenthes* (à gauche) et de la zone du péristome (à droite), montrant une structuration infusée. Images adaptées de [101].

Aizenberg *et al.* ont donc fabriqué deux types de SLIPS : une constituée d'un réseau de nanopilliers fonctionnalisés avec un composé fluoré et une composée d'un réseau de fibres de Téflon. Ces surfaces poreuses ont été infusées avec des huiles perfluorées (non-volatils, immiscible avec les solutions aqueuses ou hydrocarbures) [100]. Ils mesurent alors des angles de glissement d'environ 5° pour des gouttes d'eau, de pentane, de pétrole et de sang, confirmant le caractère omnifuge de ce type de surface. Ils énoncent alors trois principes à respecter afin de fabriquer une SLIPS efficace. Premièrement, le liquide lubrifiant doit s'infiltrer dans la surface poreuse, la mouiller et y être adhérent de façon stable. Deuxièmement, la surface poreuse doit être préférentiellement mouillée par le liquide lubrifiant plutôt que par le liquide de la goutte. Enfin, le liquide lubrifiant et le liquide de la goutte doivent être immiscibles. Notons qu'une SLIPS se différencie macroscopiquement d'une surface nanostructurée (sèche) par la présence d'un bord de mouillage le long de la ligne triple (interface air/liquide/solide) dû au fait que la tension de surface du liquide de la goutte tire le liquide lubrifiant vers le haut [30,103]. Ce bord de mouillage peut aussi remonter autour de la goutte et l'entourer si son affinité avec le liquide de la goutte est plus importante qu'avec le substrat [103] (coefficient d'étalement $S > 0$, Figure 1.16).

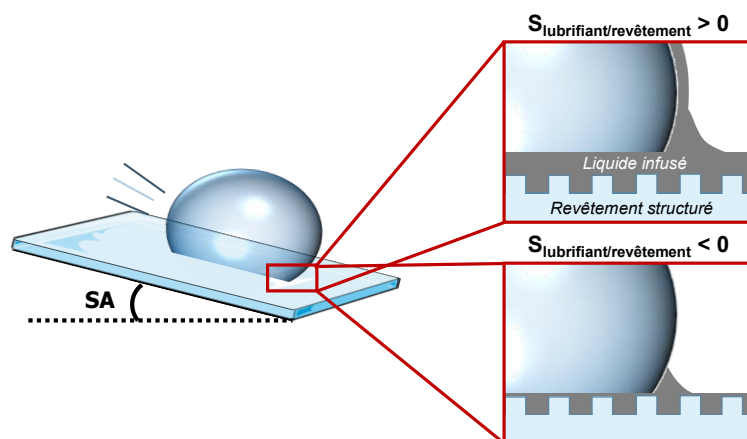


Figure 1.16. Schéma d'une surface poreuse infusée (SLIPS) selon la mouillabilité S du liquide infusé (lubrifiant) dans le revêtement structuré.

Depuis cette découverte, de nombreux autres procédés de fabrication de SLIPS ont été publiés. Elles sont réalisées à partir de la nanostructuration de surfaces métalliques ou polymères

puis infusées par des huiles fluorées ou siliconées [100,102,104–107]. Sur ces surfaces, ils obtiennent des angles de glissement inférieurs à 5° pour des gouttes d'eau, d'éthylène glycol et/ou d'hexadécane. Une surface SLIPS peut également être obtenue en infusant une base poreuse de partir de nanoparticules : une surface de SiO_2 peut ainsi être infusée par une huile silicone [108].

Cependant, tout comme la nanostructuration physique, ce type de revêtement n'est pas durable. Avec le temps et le glissement des gouttes, le liquide infusé s'évapore ou est évacué de la surface, dégradant les propriétés et notamment le glissement.

3.3.ii. SURFACES DE TYPE LIQUIDE

Dans le but de se soustraire de cette problématique de dégradation de surface, des polymères possédant une partie siloxane, très flexible, peuvent être utilisés. Ils sont greffés au substrat de façon covalente, d'un seul côté de leur chaîne. L'autre côté restant libre, les chaînes sont mobiles dû à la libre rotation des liaisons. Cette conformation des polymères confère à la surface des propriétés de type liquide. Ces polymères peuvent être déposés sur le substrat par un procédé en phase vapeur (CVD) [109] ou par immersion dans une solution (sol-gel) [110,111].

En 2009, Hozumi et McCarthy présentent pour la première fois un revêtement de type liquide sur une surface d'aluminium, possédant un hystérèse remarquablement faible ($1 - 2^\circ$ pour des gouttes d'eau et d'hexadécane) [109]. Ce revêtement est composé d'une monocouche d'un polymère fluoré : le bis((tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)diméthylsiloxyl)méthylsilane déposée en phase vapeur (Figure 1.17). Les auteurs évoquent un glissement facile des gouttes mais ne renseignent cependant pas sur la valeur de l'angle de glissement.

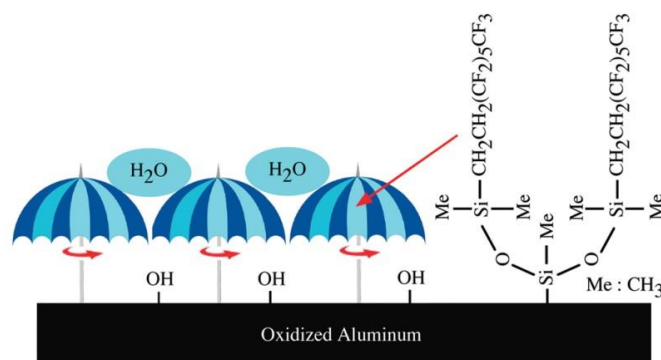


Figure 1.17. Revêtement de type liquide réalisé par dépôt en phase vapeur de bis((tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)diméthylsiloxyl)méthylsilane [109]. Les molécules de fluor agissent comme parapluie du fait de leur hydrophobicité élevée et les liaisons Si-O permettent une rotation des chaînes.

Hozumi *et al.* ont ensuite publié, quelques années plus tard, deux autres articles où ils montrent alors que divers perfluorés permettent de créer des revêtements de type liquide [110,111]. Ils déposent ainsi des monocouches de perfluoroalkylsilanes (FAS de longueur de chaîne comprise entre 3 et 17, Figure 1.18) en phase vapeur en présence de tétraméthoxysilane (TMOS) et des films fins de Téflon AF1600 ou des films de brosses de PFPE terminées

triméthoxysilyle (Optool DSX) par immersion dans une solution. Les revêtements résultants permettent de diminuer l'hystérèse et ainsi d'observer le glissement de gouttes d'eau ($SA = 18 - 24^\circ$) et d'alcanes (C_{10} à C_{16} , $SA = 7 - 17^\circ$). Ces valeurs sont améliorées par un chauffage léger de la surface ($70^\circ C$) : elles sont même divisées par deux pour l'Optool DSX.

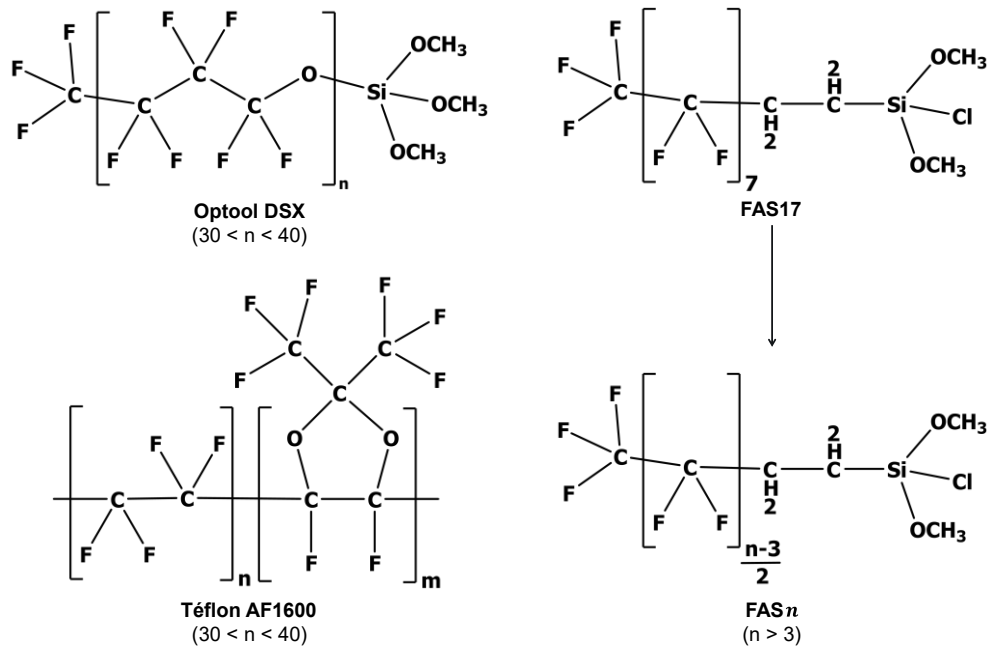


Figure 1.18. Formules développées de molécules fluorées utilisées pour réaliser des revêtements de type liquide.

Néanmoins, malgré leurs nombreuses propriétés (présentées précédemment dans la *partie 3.2.i*), les possibilités d'utilisation (nanostructurations, huiles infusées, polymères greffés) et leurs avantages industriels (faible coût, robustesse, production facile), il a été prouvé récemment que les molécules perfluorées pouvaient être dangereuses pour la santé et pour l'environnement [112–114]. Plus particulièrement, les PFOAs, (généralement sous-produits des réactions impliquant des perfluorés), ne se dégradent pas ou très peu dans l'environnement. Ils ont aussi été classés en 2011 dans la catégorie des cancérigènes de groupe 2B (potentiellement cancérigène pour l'Homme) par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer). En 2017, la Commission Européenne a de ce fait imposé des restrictions quant à l'utilisation de ces perfluorés (nouvelles réglementations REACH). En juillet 2020, les PFOAs ont été interdits d'utilisation. Ces nouvelles réglementations entreront en vigueur dans l'industrie dès le 1^{er} janvier 2023 et s'étendront progressivement à l'ensemble des domaines d'application jusqu'en 2030. L'utilisation du PTFE et de toutes les autres molécules fluorées est donc amenée à être très limitée, voire interdite dans le futur. Il est donc nécessaire de trouver d'autres solutions, permettant de conserver les mêmes propriétés.

À cet effet, un nouvel attrait pour les silicones est apparu au cours des quinze dernières années. La faible énergie de surface du polydiméthylsiloxane (PDMS) [115], ainsi que la mobilité des liaisons Si–O–Si [116] font de ces molécules d'excellentes candidates au titre de remplaçantes des molécules fluorées dans les revêtements omnifuges.

4. REVÊTEMENTS FORMÉS À PARTIR DE SILOXANES

4.1. SILOXANES & SILICONES : DES PROPRIÉTÉS PROMETTEUSES

Les molécules de siloxanes ont été découvertes par Frederick S. Kipping au début du XX^e siècle [117]. Elles sont composées à la fois de groupes inorganiques (Si–O–Si) et de groupes organiques (chaînes radicalaires : méthyles, éthyles, phényles) qui leur confèrent une faible énergie de surface ($\gamma_{SV} = 20 - 24 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [58,59,118]) et des propriétés hydrophobes (Figure 1.19). Dans ce projet de thèse, nous travaillerons uniquement avec des siloxanes dont la chaîne radicalaire est composée de groupes méthyles (CH₃) et contenant des atomes de silicium bi-fonctionnels (liés à deux atomes d'oxygène). Ces molécules peuvent se trouver sous forme d'oligomères linéaires ou cycliques ($n < 10$) ou sous forme de polymères. Le polymère siliconé le plus courant est le PDMS dans lequel les chaînes radicalaires sont composées de groupes méthyles (CH₃). Les groupes terminaux du PDMS sont souvent des groupes hydroxyles OH ou méthyles CH₃.

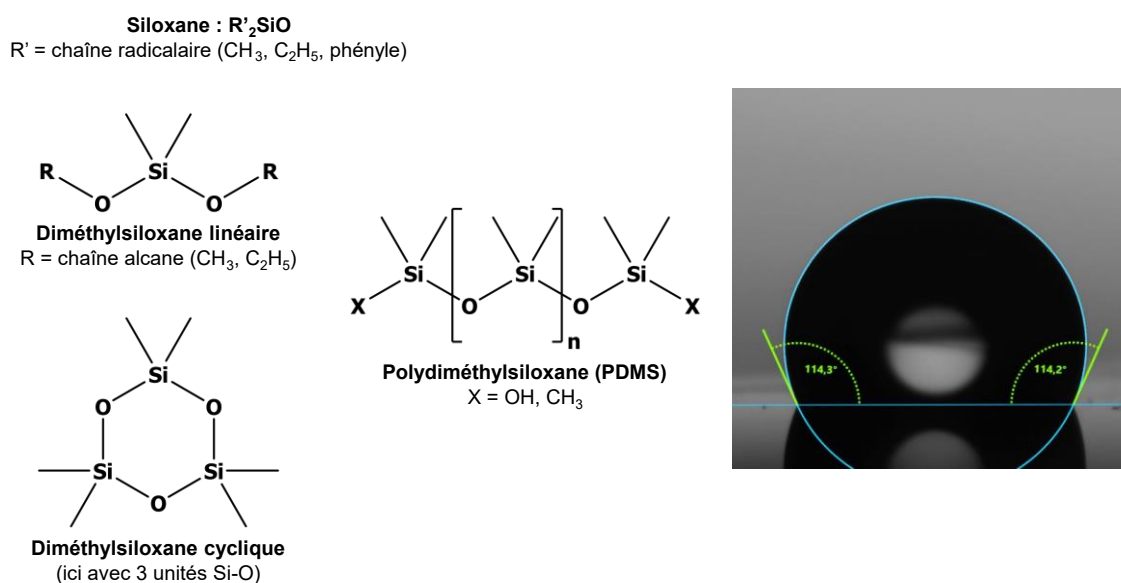


Figure 1.19. À gauche : formules développées de molécules siliconées (siloxanes et dérivé polymère) ; à droite : goutte d'eau de 2 μL déposée sur un PDMS réticulé formant un angle de contact de 114°.

Notons que, comme nous travaillerons avec des siloxanes composés uniquement d'atomes de silicium bi-fonctionnels, ces atomes seront identifiés plus tard par la lettre D [119]. Ils seront ainsi nommés pD_n^m avec : n , le nombre de liaisons Si–O–Si autour du Si considéré ($0 \leq n \leq 2$); m , le degré d'hydrolyse du Si (nombre de groupes hydroxyles OH autour de lui, $0 \leq m \leq 2$); p , le nombre de groupes identiques considérés dans la molécule de siloxane.

Par exemple, dans un trisiloxane bi-hydrolysé, les différents atomes de silicium sont identifiés comme représenté sur la Figure 1.20. Cette molécule est donc composée de $2D_1^1$ et $(1)D_2^0$.

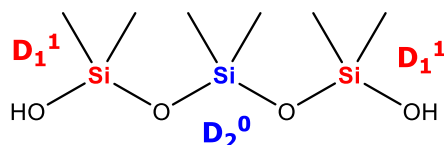


Figure 1.20. Exemple de la nomenclature RMN [^{29}Si] des atomes de silicium sur un trisiloxane bi-hydrolysé.

En comparaison avec les polymères organiques, le PDMS possède des propriétés uniques en termes de glissement et d'hystérèse. Ces propriétés sont dues à la taille plus importante des liaisons Si–O (1,63 Å) et Si–C (1,90 Å) par rapport à la liaisons C–C (1,53 Å) présente dans la plupart des polymères. L'angle formé entre les atomes Si–O–Si de la molécule de PDMS est aussi plus grand que celui formé par les atomes C–C–C dans un polymère organique (143 contre 109°). Enfin, les différences d'électronégativité de Pauling entre les atomes de Si (1,8) et de O (3,5) ainsi qu'entre les atomes de Si et de C (2,5) engendrent une ionicité des liaisons Si–O et Si–C dans la molécule de PDMS. Ces trois caractéristiques structurelles permettent à la molécule de PDMS une libre rotation et vibration des liaisons, qui ne serait pas possible dans un polymère organique classique [116,120].

Le PDMS est aussi plus stable thermiquement que les polymères organiques : l'énergie de dissociation de la liaison Si–O (444 kJ·mol⁻¹) est plus importante que celle de la liaison C–C (346 kJ·mol⁻¹) [121]. Ainsi, le PDMS terminé CH₃ est stable jusqu'à 250 °C en conditions ambiantes [122,123] ou 400 °C en absence d'oxygène [121]. Le PDMS est peu oxydable, peu toxique et économique par rapport notamment aux composés fluorés utilisés en industrie : le PDMS coûte environ 6 € par kilogramme tandis que le PTFE ou le PVDF en poudre coûtent tous deux autour des 30 € par kilogramme.

Le PDMS peut également être réticulé par des procédés physiques ou chimiques afin de créer des liaisons entre les polymères et de former un réseau [124–127]. Le gel chimique obtenu permet d'améliorer les propriétés du PDMS (résistance thermique, mécanique, à la corrosion, durabilité). Certains procédés de réticulation seront abordés et développés dans le *Chapitre 6*. Notons cependant que, sur PDMS réticulé, l'hystérèse d'une goutte d'eau est d'environ 50°. Cela est dû à la réticulation qui diminue la mobilité des liaisons du PDMS. Ainsi, les revêtements réalisés à partir de brosses de PDMS greffées sont davantage prometteurs pour nos applications puisqu'ils permettent de conserver cette libre rotation des chaînes, induisant le glissement. La mobilité des brosses de PDMS est accentuée en présence de liquides non-polaires, car la plupart de ces liquides sont miscibles avec le PDMS. Les chaînes de PDMS peuvent alors s'étendre lorsqu'elles sont en contact avec ces liquides, la libre rotation des chaînes est donc plus facile, car l'encombrement stérique autour d'elles est diminué. Du fait de l'augmentation de la mobilité des chaînes, l'hystérèse est plus faible et le glissement plus facile [128].

Le PDMS et les molécules de type siloxane possèdent donc des propriétés prometteuses pour la fabrication de revêtements omnifuges.

4.2. POLYMÉRISATION DES SILOXANES EN VOLUME : UN MÉCANISME SOL-GEL

Les oligomères siliconés (en général $n < 10$) et les plus longs polymères (PDMS) sont obtenus par polymérisation des siloxanes au travers de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le mécanisme de polymérisation des siloxanes se déroule en trois phases consécutives : l'hydrolyse des fonctions terminales en groupes hydroxyles OH ; la condensation des molécules entre elles pour former des liaisons Si–O–Si ; la séparation de phases entre une partie solide formée par les polymères et une partie liquide formée par le solvant et les monomères restants. Cette suite d'étapes constitue un mécanisme appelé « sol-gel » permettant de passer d'un système liquide (sol) à un système plus rigide du fait des interactions entre les polymères formés (gel). La cinétique de polymérisation dépend principalement du ratio H_2O/Si , de la présence de catalyseurs, de la nature du monomère initial, de la température, du pH, du solvant, du ratio Si/solvant et de la force ionique de la solution [119].

4.2.i. HYDROLYSE

La première étape de la polymérisation des siloxanes linéaires concerne l'hydrolyse des groupes terminaux (ici méthoxyles (OCH_3)) en groupes hydroxyles OH par l'attaque nucléophile de l'oxygène présent dans une molécule d'eau sur un silicium terminal du siloxane (Figure 1.21). Cette hydrolyse se déroule en conditions acide, basique ou neutre [129], en présence d'un solvant afin d'obtenir un milieu homogène. Un catalyseur peut aussi être utilisé pour accélérer la cinétique de réaction [130]. Si le siloxane initial est un siloxane cyclique, l'hydrolyse induira une ouverture du cycle [131].

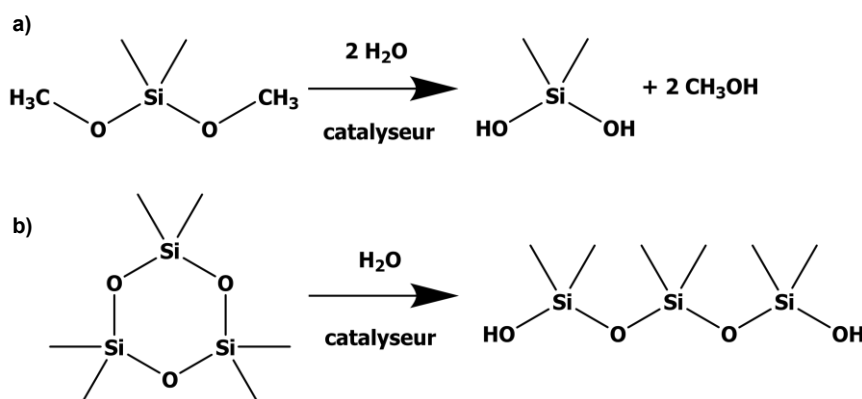
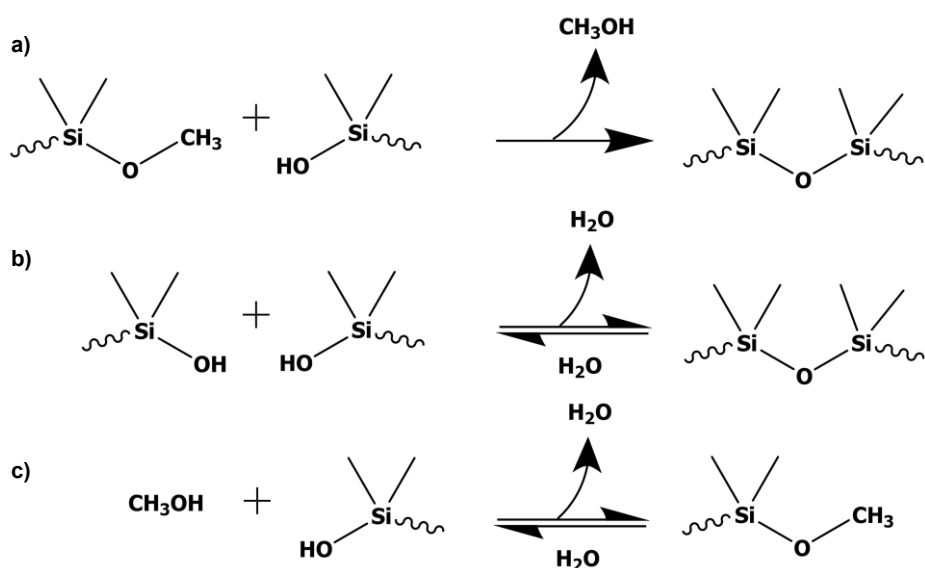


Figure 1.21. Schémas réactionnels de l'hydrolyse d'un diméthylsiloxane : **a)** linéaire ou **b)** cyclique.

4.2.ii. CONDENSATION

La deuxième étape est une étape de condensation afin de former des liaisons Si–O–Si. Cette réaction peut être réalisée de deux façons : entre deux molécules hydrolysées, ou entre une molécule hydrolysée et une non-hydrolysée si le système est pauvre en eau [119,130] (Figure 1.22). La condensation de deux molécules hydrolysées entre elles produisant de l'eau, il est alors question de condensation aqueuse. Ce type de condensation se produit si la quantité d'eau présente dans le système est assez importante pour avoir généré une grande quantité de molécules hydrolysées lors de l'étape précédente. Si ce n'est pas le cas, la condensation sera réalisée entre une molécule hydrolysée et une non-hydrolysée, produisant un alcool (typiquement du méthanol CH_3OH dans notre étude comme la chaîne alcane du siloxane est un CH_3) : il est ici question de condensation alcoolique.

L'hydrolyse et la condensation peuvent être concurrencées par des réactions de ré-estérification ou de dépolymérisation (en présence d'un excès d'eau [130,132,133]). Toutes ces réactions d'hydrolyse, de condensation, d'estérification et de dépolymérisation possèdent leur propre cinétique [119]. L'étape d'hydrolyse étant la plus lente, c'est l'étape cinétiquement limitante de la réaction de polymérisation des siloxanes [134].



avec \sim : chaîne polymère, OH ou OCH_3

Figure 1.22. Schémas réactionnels de **a)** la condensation alcoolique, **b)** la condensation aqueuse et la dépolymérisation d'un diméthylsiloxane, et **c)** de la ré-estérification. Ces réactions sont toutes concurrentielles. Un équilibre entre les espèces est atteint au terme de la réaction. Il est représenté par la double flèche.

4.2.iii. SÉPARATION DE PHASES

La troisième et dernière étape est une étape de séparation de phases (à l'échelle macroscopique) [119]. Avec la formation des polymères, le milieu perd en homogénéité : si le solvant est immiscible avec le PDMS (par exemple un alcool), les monomères initialement solubles ne le sont plus en polymérisant. Une séparation de phases se produit alors entre une phase continue liquide formée par les monomères ou petites molécules encore solubles dans le solvant et une phase plus rigide formée par les polymères. Après évaporation de la phase continue liquide, un gel du système (passage à l'état solide) est souvent observé : les polymères peuvent s'enchevêtrer les uns aux autres et former un gel physique.

4.2.iv. CATALYSE DE LA RÉACTION

Comme énoncé plus tôt, la cinétique de polymérisation peut être accélérée par divers facteurs.

L'utilisation d'un catalyseur est la solution la plus intuitive. Divers composés ont pu être essayés au cours des nombreuses études réalisées sur la polymérisation des siloxanes dans la littérature. En catalyse acide, les catalyseurs les plus récurrents sont les acides minéraux comme l'acide chlorhydrique (HCl) [135,136], l'acide sulfurique [137], ou des acides organiques comme l'acide acétique [138,139]. En milieu acide, la cinétique d'hydrolyse des siloxanes sera relativement rapide, mais, à l'inverse, la cinétique de condensation sera lente [119]. Une catalyse basique peut aussi être utilisée [130,140–142].

Le ratio molaire $R = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si})$ peut aussi être ajusté. La réaction de condensation des siloxane peut notamment être orientée en faveur de la formation d'eau si ce ratio est supérieur à 4 (condensation aqueuse) ou d'alcool si ce ratio est inférieur à 4 (condensation alcoolique) [130]. En présence d'un excès d'eau, une dépolymérisation peut cependant se produire. Nous montrerons dans la suite du manuscrit que l'excès d'eau est atteint pour un ratio R compris entre 4,4 et 8,8. L'eau peut être ajoutée sous forme liquide, sous forme de vapeur, par l'humidité relative ou être due au produit d'une condensation aqueuse des siloxanes [119].

Un autre facteur déterminant dans la cinétique de polymérisation des siloxanes concerne la nature du monomère initial et en particulier des groupes partants. Plus ces groupes sont longs et branchés, plus l'hydrolyse du siloxane est lente. Brinker *et al.* ont attribué ces phénomènes à des effets inductifs entre les atomes de la molécule (propagation d'une polarisation électronique due à une différence d'électronégativité entre les atomes) [143]. La vitesse d'hydrolyse évolue alors dans le sens : méthoxyles (CH_3O) > éthoxyles ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) > propoxyles ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$) etc. [143].

Les caractéristiques du solvant utilisé peuvent permettre de contrôler la cinétique d'hydrolyse : la polarité du solvant influe sur la solubilité des siloxanes tandis que, en milieu acide, le caractère protique d'un solvant accroît l'électrophilicité des ions H^+ [119].

Enfin, notons que l'augmentation de la température [135] ou l'usage d'ultrasons [144] permettent aussi, en général, d'accélérer les réactions de polymérisation des siloxanes.

4.3. SURFACES OMNIFUGES À BASE DE PDMS ET DE SILOXANES

Comme évoqué plus tôt dans la *partie 3.2.ii* ce chapitre, le PDMS peut être utilisé sous sa forme réticulée pour réaliser des surfaces omnifuges par nanostructuration physique. Sous cette forme, il est apparenté à un solide. Cependant, le PDMS peut aussi être utilisé sous forme liquide, lui permettant d'être déposé en couches minces sur des substrats et de bénéficier ainsi de ses propriétés à l'échelle moléculaire et notamment du caractère mobile des liaisons Si–O–Si. Le dépôt peut ainsi être réalisé par des procédés en phase liquide, par immersion (*dip-coating* [145,146]), par vaporisation (*spray-coating* [147]) ou par centrifugation (*spin-coating* [44]), ou par des procédés en phase vapeur, *Chemical Vapor Deposition* (CVD) [50,146].

Nous distinguerons trois mécanismes d'accroche des molécules : par physisorption, par chimisorption (greffage covalent) de type « *grafting-to* » ou par chimisorption de type « *grafting-from* » [148] (Figure 1.23).

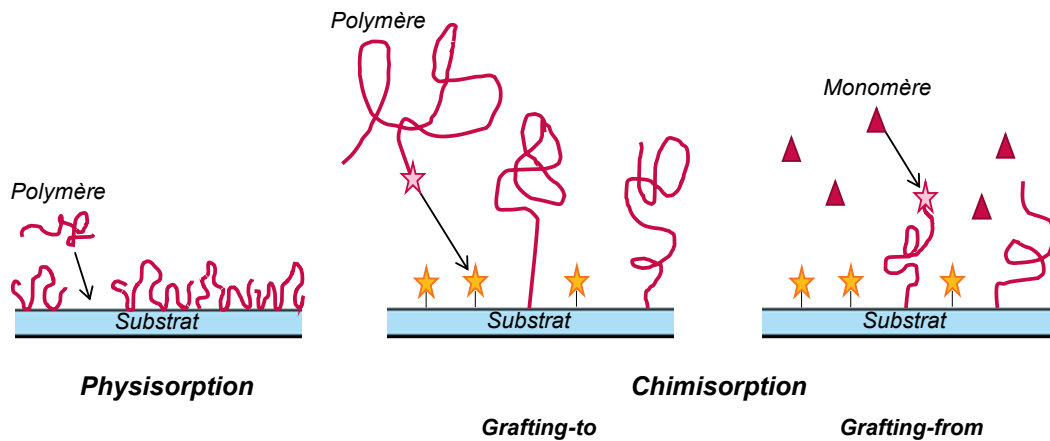


Figure 1.23. Schémas des mécanismes d'accroche de molécules sur une surface. Les étoiles symbolisent les sites actifs. Schémas inspirés de [148].

4.3.i. PHYSISORPTION

La physisorption consiste à adsorber le polymère sur la surface par le biais de deux types de liaisons : les forces de Van der Waals induites par les groupes Si–O–Si, et les liaisons hydrogène (fortes) principalement générées entre l'atome d'hydrogène d'un groupe hydroxyle OH et un atome possédant un doublet non-liant (typiquement l'oxygène).

Depuis la fin du XX^e siècle, les recherches sur l'adsorption des chaînes de PDMS sur des surfaces de silice ont subi un essor [149–154]. De nombreux chercheurs comme De Gennes [152], Cohen-Addad [149,155] ou encore Auvray et Auroy [154,156] se sont intéressés à ces interactions silice/PDMS et ont à plusieurs reprises identifié des cas d'adsorption irréversible du PDMS sur la silice. Il apparaît en effet que, lorsque le PDMS est en contact avec une surface ou des particules de silice SiO₂, il est physisorbé sur ces surfaces de telle façon que l'utilisation d'un solvant, normalement efficace pour solubiliser ce polymère, ne permet pas de le désorber de la

surface [154]. Cette absorption irréversible est désormais connue sous le nom de brosses de Guiselin [151,157]. Plus précisément, les polymères sont adsorbés sur la surface par liaisons hydrogène entre les hydroxyles OH de la surface et les atomes d'oxygène des groupes siloxanes Si–O–Si des polymères. Des liaisons covalentes peuvent aussi se former entre les fonctions terminales des polymères et la silice. Les polymères s'organisent alors en une succession de boucles polydisperses et d'extrémités de polymères comme schématisé dans la Figure 1.24. La taille des boucles est directement liée à la taille des polymères adsorbés : plus le polymère sera long, plus les boucles seront étendues [151,155]. L'épaisseur de la couche formée est donc liée à la taille des polymères : elle est proportionnelle au nombre de monomères N à la puissance $5/6$ [151] donc plus les polymères sont longs, plus la couche est épaisse.

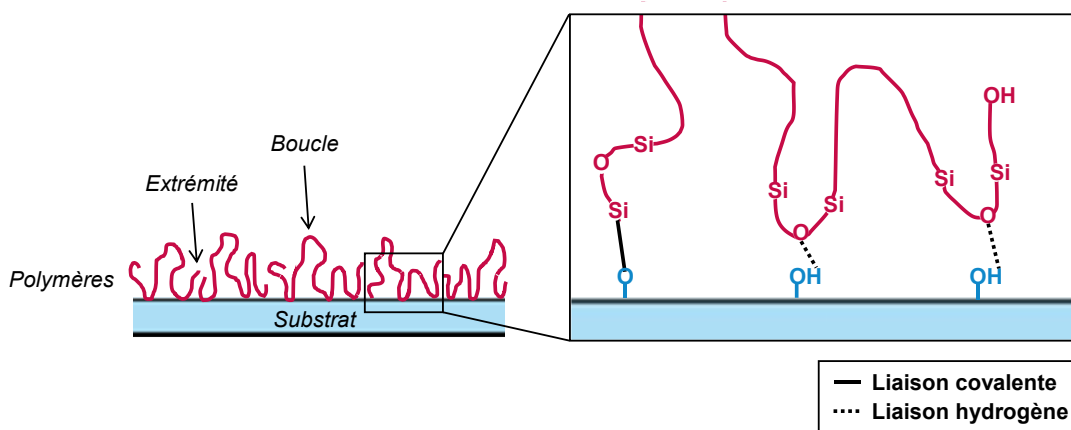


Figure 1.24. Schéma de PDMS physisorbés en brosses de Guiselin (boucles).

Le lien entre l'épaisseur et la taille initiale du polymère a aussi été retrouvé plus récemment dans des travaux de Casoli *et al.* [158]. Ils ont réalisé des dépôts de PDMS terminés OH ($M_w = 26000$ ou 58000 g·mol⁻¹, à 5 % dans du 2,4,4-triméthylpentane) via centrifugation (*spin-coating*) puis recuit sur des wafers de silicium. Ils supposent que les polymères s'organisent par adsorption en « pseudo-brosses » du même type que les brosses de Guiselin, mais ils n'excluent pas la présence additionnelle de chaînes greffées. Par ellipsométrie, ils estiment des épaisseurs de couche de $6 \pm 0,2$ nm et de $9 \pm 0,2$ nm pour $M_w = 26000$ et 58000 g·mol⁻¹, respectivement.

Plus tard, Marinova *et al.* ont montré que la formation de brosses de Guiselin pouvait aussi se produire lors de l'immersion d'un substrat (ici des billes de verre dont la surface a été préalablement activée) dans une huile de silicone en conditions ambiantes. Dans ce cas, la physisorption en brosses de Guiselin se produit en deux étapes [159]. La première, très rapide (quelques minutes), consiste en la formation d'une monocouche dense de PDMS physisorbés dont l'épaisseur correspond typiquement au diamètre des molécules de PDMS (environ 3 Å). Cette organisation des polymères permettrait d'atteindre des angles de contact avec l'eau d'environ 90°. Avec une durée plus importante de réaction en conditions ambiantes (quelques heures à plusieurs jours), des liaisons covalentes (chimisorption) peuvent se réaliser entre les hydroxyles en bout de chaîne des PDMS et les hydroxyles de la surface (chimisorption) (Figure 1.24). La vitesse de cette réaction dépend de la température et de la densité de groupes hydroxyles (sur

les polymères et sur la surface). En contact avec l'air ou l'eau (considérés comme des mauvais « solvants » du PDMS), les chaînes de PDMS sont comprimées sur la surface, augmentant la densité de la couche formée, mais diminuant le degré de liberté de rotation des liaisons. La valeur de l'angle de contact peut alors croître jusqu'à 150 – 160° lorsque la réaction de chimisorption a atteint son équilibre.

Enfin, de nombreuses études sur la dynamique moléculaire des chaînes de PDMS après leur adsorption sur des surfaces de silice ont été menées par de Klonos *et al.* depuis 2010. Ils s'intéressent en particulier à l'adsorption du PDMS sur des nanoparticules de SiO₂ [160]. Leurs principaux axes de travail s'articulent autour de la relation entre la taille des polymères et la conformation des chaînes en surface. Pour des polymères de poids moléculaire compris entre $M_w = 1700$ et $7960 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ils montrent donc que plus le polymère sera long, plus le ratio extrémité/boucle sera faible, favorisant la formation de boucles [161]. Ils suggèrent aussi la présence d'une zone d'environ 1 nm à partir de la surface (soit 4 monomères) où le polymère est considéré comme rigide (non-mobile, Figure 1.25). La présence d'une telle zone de faible mobilité avait déjà été démontrée par le passé par Tsagaropoulos *et al.* par l'étude des transitions vitreuses mesurées sur des particules de silice après l'adsorption de PDMS [162].

Publiée en 2017, une autre étude de Klonos *et al.* se concentre sur l'effet de l'hydratation/déshydratation sur l'adsorption des PDMS à la surface des nanoparticules [163]. En présence d'eau, ils suggèrent que les molécules d'eau peuvent induire des liaisons hydrogène entre la surface des nanoparticules de silice et les PDMS, entraînant la formation d'une quantité plus importante de boucles et augmentant la densité de la couche de PDMS. Nous pouvons aussi très bien imaginer que ces molécules d'eau peuvent générer des liaisons hydrogène entre les différentes molécules de PDMS (Figure 1.25). Plus récemment, ils montrent qu'il est possible de greffer des brosses de PDMS de façon covalente à la surface par rupture des chaînes de polymère en phase vapeur à 200 °C [164]. Ils montrent que les polymères de faible poids moléculaire ($M_w = 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) mènent à une densité de greffage plus importante que ceux à poids plus élevé en phase vapeur, dû à la facilité de rupture des chaînes plus courtes (moins enchevêtrées). Des chaînes de PDMS adsorbées peuvent être ajoutées à cette organisation de chaînes greffées par un procédé en phase liquide (1 % de PDMS dans l'hexane en conditions ambiantes). Des brosses de Guiselin peuvent alors être formées à la condition que des hydroxyles soient encore disponibles à la surface de la silice. Si ce n'est pas le cas, les chaînes de PDMS restent adsorbées en surface, liées aux chaînes greffées par des liaisons dipolaires de type Van der Waals. Ces chaînes faiblement adsorbées ont alors un comportement similaire à celui du PDMS liquide [164].

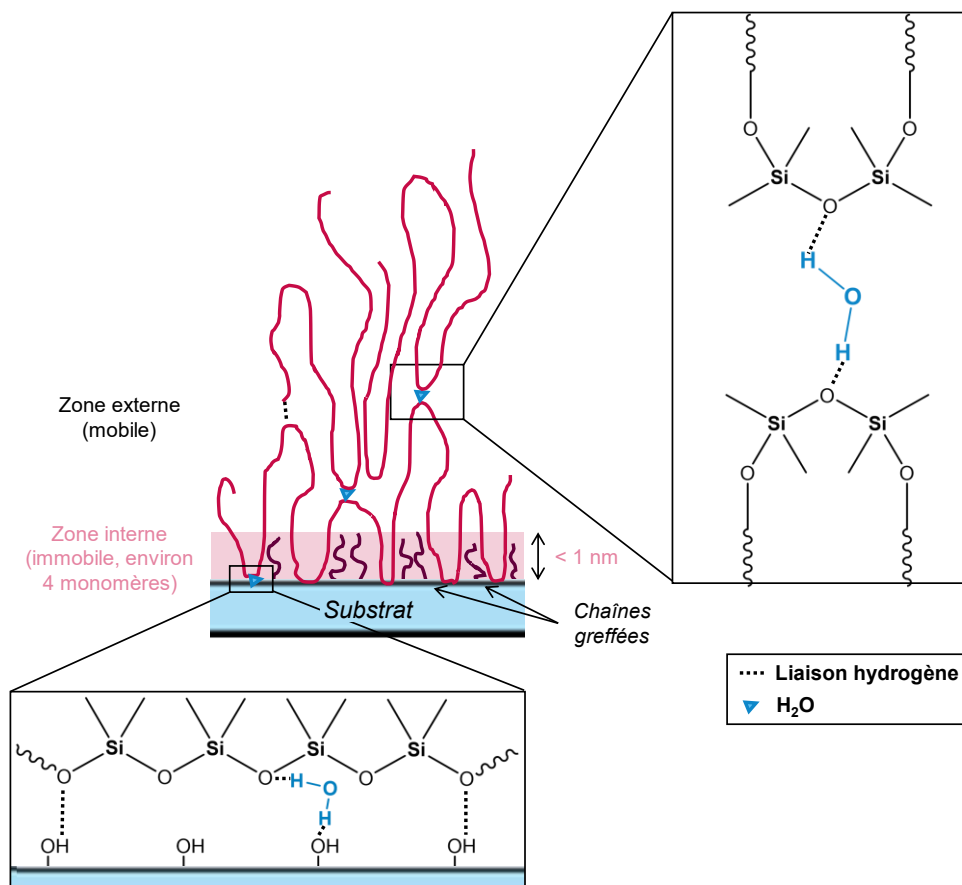


Figure 1.25. Schéma récapitulatif d'organisation des PDMS comme suggéré par les différentes études réalisées par Klonos *et al.* [160,161,163,164], avec une zone interne composée de chaînes greffées et fortement adsorbées par liaisons hydrogène sur la longueur (trains) et une zone externe d'extrémités de polymères et de boucles liées entre elles par liaisons hydrogènes simples ou via des molécules d'eau.

4.3.ii. CHIMISORPTION : GREFFAGE COVALENT DE POLYMÈRES PAR UN MÉCANISME « GRAFTING-TO »

La chimisorption permet de réaliser des liaisons covalentes entre le substrat et le polymère. Le mécanisme « *grafting-to* » consiste alors à greffer un polymère déjà formé directement à la surface. Les deux principaux avantages de cette méthode sont sa facilité de mise en œuvre et le fait qu'elle permette une connaissance précise des polymères greffés (la taille des polymères greffés sera la même que celle des polymères initiaux) [148].

Le greffage des PDMS peut alors être réalisé par le biais de groupes fonctionnels. Cheng *et al.* ont notamment utilisé des PDMS terminés par des groupes vinyloxy qu'ils ont greffés sur une surface possédant des groupes Si-H (suite à un prétraitement D_4^{H}) [165] (Figure 1.26). Après 3 jours de réaction à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, ils obtiennent une surface omnifuge avec une hystérèse inférieure à 5° pour des gouttes d'eau et inférieure à 2° pour des alcanes ($n = 10, 12$ et 16). Notons que le procédé inverse a été réalisé par Casoli *et al.* [158] : les polymères utilisés possédaient des terminaisons Si-H et la surface a été fonctionnalisée par du chlorodiméthylvinylsilane afin d'y

généraliser des fonctions vinyliques. Les polymères sont ainsi greffés à la surface après 20 h de recuit à 120 °C.

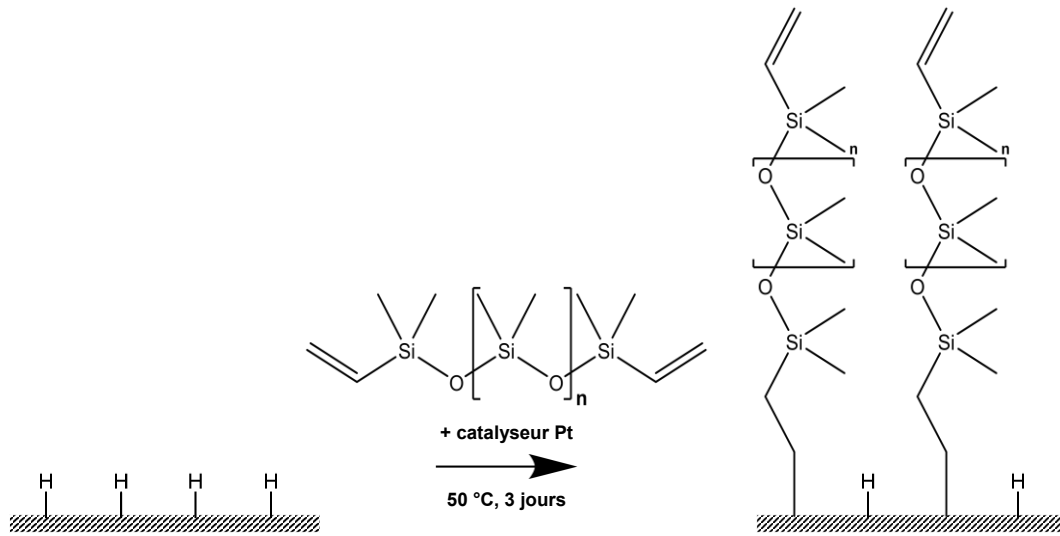


Figure 1.26. Schéma réactionnel de la chimisorption du PDMS selon un mécanisme « *grafting-to* » comme proposé par Cheng *et al.* [165].

Des variations de ce mécanisme « *grafting-to* » ont ensuite été mises en place à partir de PDMS non-fonctionnalisés. Ces polymères sont alors scindés par hydrolyse à la surface du substrat (en présence d'eau) afin de former des groupes hydroxyles OH, réactifs vis-à-vis de la silice.

Un procédé thermique a alors été utilisé par Krumpfer *et al.* : des huiles siliconées ont été directement déposées sur des oxydes métalliques (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , NiO) et le greffage des PDMS composants ces huiles a été réalisé par chauffage à des températures supérieures à 100 °C sur une durée de 24 h [116,166]. Le mécanisme de greffage proposé par Krumpfer *et al.*, dans ces conditions, suggère que de l'eau soit adsorbée en surface du substrat avant dépôt de l'huile siliconée (Figure 1.27). La présence de l'eau induit donc l'hydrolyse des PDMS, permettant de nouvelles liaisons covalentes entre les hydroxyles OH des substrats et ceux des polymères [116]. Ils obtiennent alors des couches de brosses de PDMS de 1,5 nm d'épaisseur et des valeurs d'hystérèses de 2 – 3° pour des gouttes d'eau, de diiodométhane et d'hexadécane.

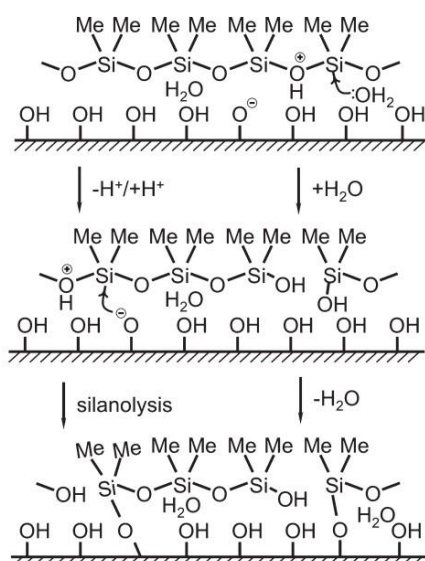


Figure 1.27. Schéma réactionnel du greffage de PDMS sur une surface possédant des groupes hydroxyles [116].

Récemment, Teisala *et al.* ont montré qu'il n'était pas nécessaire ni de chauffer, ni de posséder des groupes fonctionnels pour greffer des PDMS sur des surfaces de silice [167]. Ils ont donc déposé 30 – 50 μL de PDMS ($M_w = 6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre deux lames de verre, préalablement activées par plasma O_2 , puis laissé réagir à température et à humidité ambiantes ($T = 22 - 23 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{RH} = 30 - 60 \%$). Après une durée déterminée, l'excès de PDMS a ensuite été rincé par sonication dans du toluène, de l'éthanol et de l'eau. Ils obtiennent un optimum des propriétés pour 5 jours de réaction : un angle de contact de 107° , une hystérèse de 10° et un angle de glissement de 7° pour des gouttes d'eau. Ils montrent donc que ces propriétés sont impactées par la taille du polymère utilisé, la durée du rinçage, la durée de réaction, la température (si inférieure à la température ambiante ou supérieure à $200 \text{ }^\circ\text{C}$) et l'humidité (si supérieure à 97%). Cependant, nous pouvons nous questionner ici sur la véracité de la présence uniquement de brosses de PDMS. Ces brosses seraient générées par l'hydrolyse des PDMS due à la présence d'eau, or dans un milieu confiné (entre deux lames de verre), la possibilité que l'eau puisse pénétrer la couche semble discutable. Dans ces conditions, il est donc possible que le revêtement soit aussi constitué de brosses de Guiselin, comme vu précédemment.

Notons cependant qu'avec la scission des polymères à la surface, il est très difficile d'estimer la taille effective des polymères qui se greffent. Il sera alors difficile de connaître précisément certaines caractéristiques de la surface comme notamment la densité de greffage, calculée à partir du nombre de monomères composant les polymères utilisés.

Même si ces auteurs ne le mentionnent pas, si des sites actifs sont disponibles sur la surface, il n'est pas exclu que le polymère greffé puisse s'adsorber et former alors des boucles de Guiselin.

4.3.iii. POLYMÉRISATION EN SURFACE : GREFFAGE COVALENT DE POLYMÈRES PAR UN MÉCANISME « *GRAFTING-FROM* »

Afin d'éviter une adsorption et de s'assurer du greffage covalent des molécules, un mécanisme de greffage de type « *grafting-from* » peut être utilisé : un monomère est polymérisé directement sur une surface activée afin de former des brosses de polymères. Si les chaînes ainsi formées sont de petits poids moléculaires, elles peuvent se comporter comme un liquide dû à la flexibilité de la liaison Si–O–Si, cependant, si leur taille devient trop importante, un enchevêtrement des chaînes peut se produire, inhibant le caractère liquide de la couche [168]. La densité de greffage de ce type de revêtement est aussi très rarement indiquée du fait de la difficulté à déterminer la taille finale des polymères composant les brosses : comme la polymérisation se produit directement à la surface, il est très difficile de contrôler précisément le degré de polymérisation.

Pour les revêtements siliconés, ce procédé de fabrication a été principalement mis en avant par l'équipe de McCarthy en créant le terme de « surface liquide omniphobe glissante attachée de façon covalente » (*Slippery Omniphobic Covalently Attached Liquids* ou SOCAL) [145]. Pour réaliser ce type de surface, ils utilisent une solution composée de 10 g de diméthylméthoxysilane (DMDMOS) et de 1 g d'acide sulfurique (H_2SO_4) dans 100 g d'isopropanol (iPrOH). Après 30 min de repos, ils immergent le substrat (verre ou wafer de silicium préalablement activé au plasma O_2) pendant 10 s dans cette solution et le retirent ensuite lentement. Une phase de condensation des polymères à la surface est alors réalisée pendant 30 min à température ambiante et humidité contrôlée (60 – 70 %), puis l'échantillon est rincé de façon abondante à l'eau, à l'iPrOH et au toluène (Figure 1.28.a). Un film mince de 3 – 4 nm de PDMS est ainsi obtenu par polycondensation des monomères de DMDMOS directement sur les hydroxyles du substrat (Figure 1.28.b). Ce revêtement mène à des valeurs d'hystérèse inférieures à 1° et à des angles de glissement inférieurs à 4° pour des gouttes d'eau, de diiodométhane, de toluène et d'alcane ($n = 6$ à 16). Une bonne stabilité vis-à-vis de la température est aussi montrée (1000 h à $100^\circ C$). Notons qu'ils ont réalisé divers essais au niveau de la composition initiale de la solution (variation du siloxane, du solvant, de la concentration en acide) et du procédé (variation de la durée, de la température et de l'humidité de condensation), mais que les propriétés optimales ont été obtenues pour les paramètres cités ci-dessus.

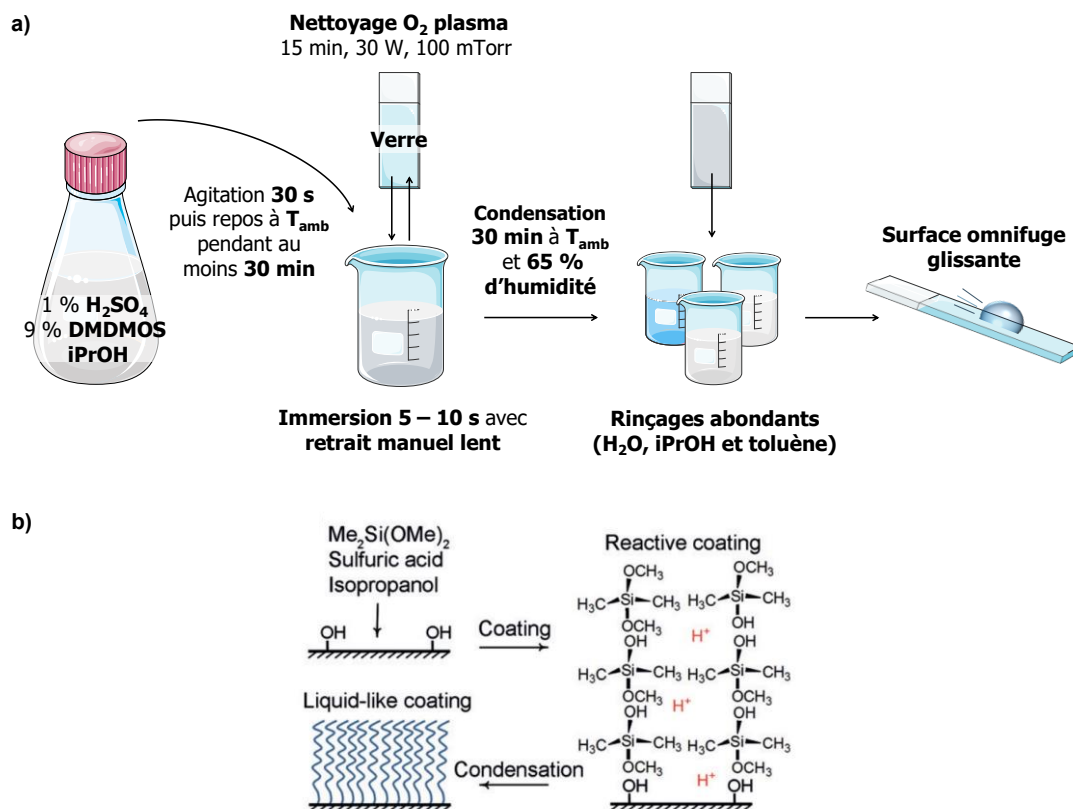


Figure 1.28. a) Schéma du procédé de revêtement et **b)** schéma de greffage du DMDMOS en catalyse acide sur une surface de silice, proposés par Wang & McCarthy [145]. Certaines parties de la figure (a) ont été dessinées en utilisant des images de Servier Medical Art. Elles ont pu être modifiées pour les besoins des schémas. Servier Medical Art par Servier est sous licence Creative Commons Attribution 3.0 Unported License (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

Ce même revêtement a été utilisé par Armstrong *et al.* afin de suivre l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface plane lors de son évaporation [169]. Ils ont préalablement optimisé certains paramètres du procédé pour l'adapter à leur système et améliorer la reproductibilité. Ils ont déterminé qu'une valeur minimale d'hystérèse est obtenue après activation des substrats (lames de verre) au plasma O₂ pendant 20 min à 30 W. Ces substrats sont ensuite plongés pendant 5 s dans la solution d'iPrOH, de DMDMOS et d'H₂SO₄. Les échantillons ont enfin été placés dans une chambre thermocontrôlée et hygrocontrôlée (T = 25 °C et RH = 60 %) pendant 20 min avant d'être rincés à l'eau, à l'iPrOH et au toluène.

D'autres chercheurs ont par la suite repris le procédé de Wang & McCarthy afin de bénéficier du glissement important de ce revêtement, cependant certains paramètres semblent varier d'un auteur à l'autre et les propriétés finales de mouillage ne sont pas toujours communiquées [170–172]. Pour une durée de condensation de 20 min en conditions ambiantes (température et humidité), Monder *et al.* ont mesuré un angle de contact de 103° et un hystérèse de 15° pour des gouttes d'eau [170]. Pour une solution deux fois plus concentrée en DMDMOS avec une condensation de 20 min en conditions ambiantes suivi d'un recuit à 150 °C pendant 8 h, Zhao *et al.* ont mesuré des angles de contact entre 106 et 109° et des hystérèses entre 3 et 5° en fonction du substrat initial (aluminium, cuivre, acier inoxydable couvert d'une couche de sol-gel de SiO₂) [171].

5. OBJECTIFS DE LA THÈSE

Au quotidien, et même au sein de notre laboratoire, il existe une forte demande visant à créer des revêtements simples à mettre en œuvre, respectueux de l'environnement et non-toxiques qui permettent d'empêcher l'accroche de nombreux liquides sur une surface. Les travaux de Wang & McCarthy nous ont alors semblé être prometteurs. Les essais préliminaires déjà réalisés dans leur étude, concernant l'effet de divers solvants et siloxanes, de la concentration en acide ou des conditions expérimentales (durée de réaction, chauffage, humidité) sur les propriétés finales du revêtement constituaient une base pour ce projet.

Cependant, de nombreuses interrogations sont alors apparues. Nous nous sommes d'abord questionnés sur la reproductibilité de ce procédé. En effet, les autres études dérivées de celle de Wang & McCarthy présentent toutes des variations de procédé qui ont mené à des résultats différents de ceux initialement présentés (angle de contact, hystérèse). Nous nous demandons notamment pourquoi l'humidité relative imposée pendant l'étape de condensation a un effet aussi important sur les valeurs de l'angle de contact, de l'hystérèse et de l'épaisseur du revêtement. Comme développé précédemment, dans la *partie 4.2*, la présence d'eau catalyse la polymérisation en volume des siloxanes. Nous nous attendons donc à obtenir des revêtements plus épais lorsque la condensation est réalisée à haute humidité (65 %), plutôt qu'à faible humidité (12 %), or l'effet inverse a été observé par Wang & McCarthy. Une étude rigoureuse de chacune des étapes du procédé doit alors être réalisée afin d'optimiser les propriétés macroscopiques de mouillage (angle de contact, hystérèse, glissement) et de définir un procédé précis et reproductible.

Notons que très peu de données sont disponibles quant à l'état de surface et la composition chimique des revêtements. En particulier, aucune information n'est donnée quant à la structuration de la surface à l'échelle de la goutte (échelle critique), afin de corrélérer l'état de surface aux propriétés macroscopiques du revêtement. Aussi, nous ne savons pas si les propriétés macroscopiques de mouillage pourraient être liées à l'organisation chimique ou topographique des polymères en surface, ni si ces paramètres dépendent du procédé.

L'organisation des PDMS, supposément greffés sous forme de brosses terminées par des groupes méthoxyles ($\text{O}-\text{CH}_3$) doit également être évaluée. En effet, si de tels groupes se trouvent en surface, ils seront indéniablement hydrolysés très rapidement à l'air dû à l'humidité ambiante ou suite au dépôt des gouttes d'eau sur la surface. Or ici, aucune étude de vieillissement de ce revêtement en conditions ambiantes n'est présentée. Si des hydroxyles sont alors présents en surface, il pourrait être possible de les fonctionnaliser afin d'améliorer le glissement.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du Silicium 29 (RMN [^{29}Si]) qu'ils ont obtenus à partir de la solution de revêtement nous ont aussi interrogés (Figure 1.29) : dans ces conditions d'acidité, il est peu probable qu'une grande quantité du monomère initial (DMDMOS) subsiste en solution après 80 h de réaction, comme leur spectre semble le montrer. De plus, ils n'évoquent pas la présence des autres molécules en solution (dimères, trimères et/ou tétramères) et ne considèrent pas leur implication dans le greffage. Ils ne discutent pas non plus de la polymérisation en volume du DMDMOS et des effets de cette polymérisation sur le revêtement et

les propriétés finales. La présence de l'acidité dans la solution conjuguée à l'apport d'eau dû à l'humidité relative au cours de la condensation pourrait induire une polymérisation en surface et complexifier le mécanisme de greffage (possibilité de brosses de Guiselin, chimisorption de type « *grafting-to* »).

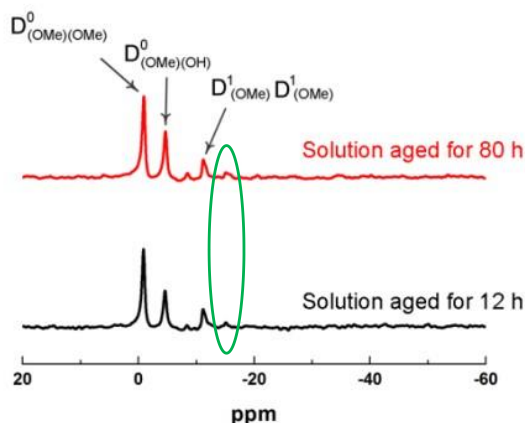


Figure 1.29. Spectres RMN [^{29}Si] de la solution de DMDMOS (9 %) dans l'iPrOH avec 1 % d'acide sulfurique (H_2SO_4) après 12 h (en bas) ou 80 h (en haut) de préparation. La zone entourée en vert correspond à la zone de détection des trimères et tétramères. Adapté de [145].

Ce projet de thèse aura donc comme objectif principal de lever toutes les interrogations exposées précédemment afin de construire le schéma réactionnel de la formation d'un revêtement réalisé à partir d'une solution de DMDMOS en conditions acides dans l'iPrOH et déposé par immersion d'une surface à base de silice dans cette solution (dépôt en phase liquide). En supplément, des études de stabilité et de stabilisation seront réalisées sur le revêtement démontrant les meilleures propriétés omnifuges. Enfin, des pistes d'amélioration de la solution de revêtement seront étudiées, en considérant un point de vue industriel de minimisation des coûts et de respect de l'environnement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L.S. Tee, S. Gotoh, W.E. Stewart, Molecular parameters for normal fluids. Lennard-Jones 12-6 Potential, *Ind. \& Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 356–363.
- [2] T. Young, III. An essay on the cohesion of fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London.* (1805) 65–87.
- [3] C.E. Stauffer, The measurement of surface tension by the pendant drop technique, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1933–1938.
- [4] W.A. ZISMAN, Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, in: ACS Publications, 1964: pp. 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>.
- [5] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [6] W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren, *Farbe Und Lack.* 77 (1971) 997–1005.
- [7] F.M. Fowkes, Additivity of intermolecular forces at interfaces. i. determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids¹, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2538–2541.
- [8] C.J. Van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir.* 4 (1988) 884–891.
- [9] D. Li, A.W. Neumann, A reformulation of the equation of state for interfacial tensions, *J. Colloid Interface Sci.* 137 (1990) 304–307.
- [10] Z. Zhang, W. Wang, A.N. Korpacz, C.R. Dufour, Z.J. Weiland, C.R. Lambert, M.T. Timko, Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy, *Langmuir.* 35 (2019) 12317–12325. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01252>.
- [11] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Recent studies on super-hydrophobic films, *Mol. Mater. Funct. Polym.* (2001) 31–41.
- [12] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- [13] B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, (1944) 546–551.
- [14] D. Quéré, A. Lafuma, J. Bico, Slippery and sticky microtextured solids, *Nanotechnology.* 14 (2003) 1109.
- [15] J. Kim, M.-W. Moon, H.-Y. Kim, Dynamics of hemiwicking, *J. Fluid Mech.* 800 (2016) 57–71.
- [16] L. Gao, T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie were wrong, *Langmuir.* 23 (2007) 3762–3765.
- [17] D. Quéré, Wetting and roughness, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 71–99. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>.
- [18] W.D. Harkins, F.E. Brown, The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method., *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919) 499–524.
- [19] E. Schäffer, P. Wong, Contact line dynamics near the pinning threshold: A capillary rise and fall experiment, *Phys. Rev. E.* 61 (2000) 5257.
- [20] F.E. Bartell, A.D. Wooley, Solid—Liquid—Air Contact Angles and their Dependence upon the Surface Condition of the Solid, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 3518–3527.
- [21] K.-Y. Law, H. Zhao, Surface Wetting, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25214-8>.
- [22] W.S.Y. Wong, L. Hauer, A. Naga, A. Kaltbeitzel, P. Baumli, R. Berger, M. D’Acunzi, D. Vollmer, H.J. Butt, Adaptive Wetting of Polydimethylsiloxane, *Langmuir.* 36 (2020) 7236–7245. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00538>.
- [23] B. Krasovitski, A. Marmur, Drops down the hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate, *Langmuir.* 21 (2005) 3881–3885. <https://doi.org/10.1021/la0474565>.

- [24] C.W. Extrand, Y. Kumagai, Liquid drops on an inclined plane: the relation between contact angles, drop shape, and retentive force, *J. Colloid Interface Sci.* 170 (1995) 515–521.
- [25] C.G.L. Furnidge, Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention, *J. Colloid Sci.* 17 (1962) 309–324.
- [26] O.N. Tretinnikov, Y. Ikada, Dynamic wetting and contact angle hysteresis of polymer surfaces studied with the modified Wilhelmy balance method, *Langmuir.* 10 (1994) 1606–1614.
- [27] E. Rolley, C. Guthmann, Dynamics and hysteresis of the contact line between liquid hydrogen and cesium substrates, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 166105.
- [28] R. Goodwin, D. Rice, S. Middleman, A model for the onset of motion of a sessile liquid drop on a rotating disk, *J. Colloid Interface Sci.* 125 (1988) 162–169.
- [29] R. Tadmor, P. Bahadur, A. Leh, H.E. N'guessan, R. Jaini, L. Dang, Measurement of lateral adhesion forces at the interface between a liquid drop and a substrate, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 266101.
- [30] H.J. Butt, J. Liu, K. Koynov, B. Straub, C. Hinduja, I. Roismann, R. Berger, X. Li, D. Vollmer, W. Steffen, M. Kappl, Contact angle hysteresis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 59 (2022) 101574. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101574>.
- [31] E. Pierce, F.J. Carmona, A. Amirfazli, Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 323 (2008) 73–82.
- [32] R.E. Johnson Jr, R.H. Dettre, Contact angle hysteresis: I. Study of an idealized rough surface, in: ACS Publications, 1964.
- [33] R.H. Dettre, R.E. Johnson Jr, Contact angle hysteresis: II. Contact angle measurements on rough surfaces, in: ACS Publications, 1964.
- [34] K. Kawasaki, Study of wettability of polymers by sliding of water drop, *J. Colloid Sci.* 15 (1960) 402–407.
- [35] C.W. Extrand, A.N. Gent, Retention of liquid drops by solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 138 (1990) 431–442.
- [36] A. Steyer, P. Guenoun, D. Beysens, Spontaneous jumps of a droplet, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 64.
- [37] A. Lafuma, D. Quéré, Superhydrophobic states, *Nat. Mater.* 2 (2003) 457–460.
- [38] J. Bico, É. Reyssat, B. Roman, Elastocapillarity: When surface tension deforms elastic solids, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 50 (2018) 629–659.
- [39] R. Tadmor, Approaches in wetting phenomena, *Soft Matter.* 7 (2011) 1577–1580.
- [40] R. Tadmor, Open Problems in Wetting Phenomena: Pinning Retention Forces, *Langmuir.* 37 (2021) 6357–6372. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02768>.
- [41] H.W. Fox, W.A. Zisman, The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene, *J. Colloid Sci.* 5 (1950) 514–531.
- [42] C. Wei, Y. Tang, G. Zhang, Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, Facile fabrication of highly omniphobic and self-cleaning surfaces based on water mediated fluorinated nanosilica aggregation, *RSC Adv.* 6 (2016) 74340–74348.
- [43] C. Nakamura, K. Manabe, M. Tenjimbayashi, Y. Tokura, K.-H. Kyung, S. Shiratori, Heat-shielding and self-cleaning smart windows: near-infrared reflective photonic crystals with self-healing omniphobicity via layer-by-layer self-assembly, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 22731–22738.
- [44] Y. Huang, X. Ding, C. Lu, L. Bai, H. Guan, Y. Tong, A facile approach to fabricate dynamically omniphobic coating on diverse substrates for self-cleaning, *Prog. Org. Coatings.* 132 (2019) 475–480. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.019>.
- [45] S. Amrutkar, A. More, S. Mestry, S.T. Mhaske, Recent developments in the anti-graffiti coatings: an attentive review, *J. Coatings Technol. Res.* (2022) 1–23.

- [46] N. Singh, H. Kakiuchida, T. Sato, R. Hönes, M. Yagihashi, C. Urata, A. Hozumi, N. Singh, H. Kakiuchida, T. Sato, R. Hönes, M. Yagihashi, C. Urata, A. Hozumi, Omniphobic Metal Surfaces with Low Contact Angle Hysteresis and Tilt Angles, *Langmuir*. 34 (2018) 11405–11413. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02430>.
- [47] Y. Liang, D. Zhang, M. Zhou, Y. Xia, X. Chen, S. Oliver, S. Shi, L. Lei, Bio-based omniphobic polyurethane coating providing anti-smudge and anti-corrosion protection, *Prog. Org. Coatings*. 148 (2020) 105844.
- [48] D.C. Leslie, A. Waterhouse, J.B. Berthet, T.M. Valentin, A.L. Watters, A. Jain, P. Kim, B.D. Hatton, A. Nedder, K. Donovan, others, A bioinspired omniphobic surface coating on medical devices prevents thrombosis and biofouling, *Nat. Biotechnol.* 32 (2014) 1134–1140.
- [49] M. Badv, I.H. Jaffer, J.I. Weitz, T.F. Didar, An omniphobic lubricant-infused coating produced by chemical vapor deposition of hydrophobic organosilanes attenuates clotting on catheter surfaces, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10.
- [50] C. Yang, Q. Wu, L. Zhong, C. Lyu, G. He, C. Yang, X. Li, X. Huang, N. Hu, M. Chen, T. Hang, X. Xie, Liquid-like polymer-based self-cleaning coating for effective prevention of liquid foods contaminations, *J. Colloid Interface Sci.* 589 (2021) 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.014>.
- [51] M. Soltani, K. Golovin, Lossless, Passive Transportation of Low Surface Tension Liquids Induced by Patterned Omniphobic Liquidlike Polymer Brushes, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107465>.
- [52] R. Cai, D. De Smet, M. Vanneste, B. Nysten, K. Glinel, A.M. Jonas, One-Step Aqueous Spraying Process for the Fabrication of Omniphobic Fabrics Free of Long Perfluoroalkyl Chains, *ACS Omega*. 4 (2019) 16660–16666. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02583>.
- [53] S.H. Li, J.Y. Huang, M.Z. Ge, S.W. Li, T.L. Xing, G.Q. Chen, Y.Q. Liu, K.Q. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y.K. Lai, Controlled grafting superhydrophobic cellulose surface with environmentally-friendly short fluoroalkyl chains by ATRP, *Mater. Des.* 85 (2015) 815–822. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.083>.
- [54] S. Lin, S. Nejati, C. Boo, Y. Hu, C.O. Osuji, M. Elimelech, Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1 (2014) 443–447. <https://doi.org/10.1021/ez500267p>.
- [55] J. Lin, F. Lin, R. Liu, P. Li, S. Fang, W. Ye, S. Zhao, Scalable fabrication of robust superhydrophobic membranes by one-step spray-coating for gravitational water-in-oil emulsion separation, *Sep. Purif. Technol.* 231 (2020) 115898. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115898>.
- [56] Roy J Plunkett, Tetrafluoroethylene polymers, 2230654, 1941.
- [57] A.B. Garrett, Teflon: Roy J. Plunkett, *J. Chem. Educ.* 39 (1962) 288.
- [58] J. Perumal, T.H. Yoon, H.S. Jang, J.J. Lee, D.P. Kim, Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography--an investigative approach., *Nanotechnology*. 20 (2009) 55704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055704>.
- [59] M.J. Owen, Silicone Surface Fundamentals, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1002/marc.202000360>.
- [60] E. Dhanumalayan, G.M. Joshi, Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE)—a review, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 1 (2018) 247–268.
- [61] M.K. Bennett, W.A. Zisman, Relation of wettability by aqueous solutions to the surface constitution of low-energy solids, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1241–1246.
- [62] J. Zhang, J. Li, Y. Han, Superhydrophobic PTFE surfaces by extension, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 1105–1108.
- [63] D. Gan, W. Cao, Z. Wang, Synthesis and surface properties of a fluorinated polyether, *J. Fluor. Chem.* 116 (2002) 59–63.
- [64] B.D. Washo, Highly nonwetable surfaces via plasma polymer vapor-deposition, in: *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 1982: pp. 18--ORPL.

- [65] J. Song, S. Huang, K. Hu, Y. Lu, X. Liu, W. Xu, Fabrication of superoleophobic surfaces on Al substrates, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 14783–14789.
- [66] M.K. Bennett, W.A. Zisman, Wetting of low-energy solids by aqueous solutions of highly fluorinated acids and salts, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1911–1916.
- [67] W. Qing, X. Shi, W. Zhang, J. Wang, Y. Wu, P. Wang, C.Y. Tang, Solvent-thermal induced roughening: A novel and versatile method to prepare superhydrophobic membranes, *J. Memb. Sci.* 564 (2018) 465–472. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.035>.
- [68] Y. Huang, D. Liang, C. Luo, Y. Zhang, F. Meng, Liquid-like surface modification for effective anti-scaling membrane distillation with uncompromised flux, 637 (2021).
- [69] S. Huang, J. Li, L. Liu, L. Zhou, X. Tian, Lossless Fast Drop Self-Transport on Anisotropic Omniphobic Surfaces: Origin and Elimination of Microscopic Liquid Residue, *Adv. Mater.* 1901417 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201901417>.
- [70] J. Jiang, G. Zhang, Q. Wang, Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, Novel fluorinated polymers containing short perfluorobutyl side chains and their super wetting performance on diverse substrates, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 8 (2016) 10513–10523.
- [71] J. Pan, X. Xu, Z. Wang, S.-P. Sun, Z. Cui, L. Gzara, I. Ahmed, O. Bamaga, M. Albeirutty, E. Drioli, Innovative hydrophobic/hydrophilic perfluoropolyether (PFPE)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membrane for vacuum membrane distillation, *Chinese J. Chem. Eng.* 45 (2022) 248–257.
- [72] Z. Zheng, Z. Gu, R. Huo, Y. Ye, Superhydrophobicity of polyvinylidene fluoride membrane fabricated by chemical vapor deposition from solution, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7263–7267.
- [73] B. Kobrin, T. Zhang, M.T. Grimes, K. Chong, M. Wanebo, J. Chinn, R. Nowak, An improved chemical resistance and mechanical durability of hydrophobic FDTs coatings, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, 2006: p. 74.
- [74] C. Ursino, E. Di Nicolò, B. Gabriele, A. Criscuoli, A. Figoli, Development of a novel perfluoropolyether (PFPE) hydrophobic/hydrophilic coated membranes for water treatment, *J. Memb. Sci.* 581 (2019) 58–71.
- [75] J. Guo, B.J. Deka, K.J. Kim, A.K. An, Regeneration of superhydrophobic TiO₂ electrospun membranes in seawater desalination by water flushing in membrane distillation, *Desalination*. 468 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.06.020>.
- [76] B.K. Tudu, A. Kumar, B. Bhushan, Fabrication of superoleophobic cotton fabric for multi-purpose applications, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 377 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0129>.
- [77] Y. Wang, G. He, Y. Shao, D. Zhang, X. Ruan, W. Xiao, X. Li, X. Wu, X. Jiang, Enhanced performance of superhydrophobic polypropylene membrane with modified antifouling surface for high salinity water treatment, *Sep. Purif. Technol.* 214 (2019) 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.011>.
- [78] K. Liu, J. Du, J. Wu, L. Jiang, Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials, *Nanoscale*. 4 (2012) 768–772.
- [79] G.S. Watson, D.W. Green, L. Schwarzkopf, X. Li, B.W. Cribb, S. Myhra, J.A. Watson, A gecko skin micro/nano structure--A low adhesion, superhydrophobic, anti-wetting, self-cleaning, biocompatible, antibacterial surface, *Acta Biomater.* 21 (2015) 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.007>.
- [80] T. Darmanin, F. Guittard, Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature, *Mater. Today*. 18 (2015) 273–285. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.001>.
- [81] X. Gao, L. Jiang, Water-repellent legs of water striders, *Nature*. 432 (2004) 36.
- [82] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force, *Langmuir*. 24 (2008) 4114–4119. <https://doi.org/10.1021/la703821h>.
- [83] B. Bhushan, M. Nosonovsky, The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 4713–4728. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0203>.

- [84] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*. 202 (1997) 1–8.
- [85] D. Quéré, M. Reyssat, Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 366 (2008) 1539–1556. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2171>.
- [86] M.A. Samaha, M. Gad-el-Hak, Slippery surfaces: A decade of progress, *Phys. Fluids*. 33 (2021) 1–35. <https://doi.org/10.1063/5.0056967>.
- [87] M. Liu, S. Wang, Z. Wei, Y. Song, L. Jiang, Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface, *Adv. Mater.* 21 (2009) 665–669. <https://doi.org/10.1002/adma.200801782>.
- [88] H. Li, S. Lv, Y. Fang, Bio-inspired micro/nanostructures for flexible and stretchable electronics, *Nano Res.* 13 (2020) 1244–1252.
- [89] S. Shi, C. Zhi, S. Zhang, J. Yang, Y. Si, Y. Jiang, Y. Ming, K. Lau, B. Fei, J. Hu, Lotus Leaf-Inspired Breathable Membrane with Structured Microbeads and Nanofibers, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. (2022).
- [90] Z. Sun, T. Liao, K. Liu, L. Jiang, J.H. Kim, S.X. Dou, Fly-eye inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures, *Small*. 10 (2014) 3001–3006.
- [91] Z. Sun, T. Liao, W. Li, Y. Dou, K. Liu, L. Jiang, S.-W. Kim, J. Ho Kim, S. Xue Dou, Fish-scale bio-inspired multifunctional ZnO nanostructures, *NPG Asia Mater.* 7 (2015) e232–e232.
- [92] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Designing superoleophobic surfaces, *Science* (80-.). 318 (2007) 1618–1622.
- [93] L. Lan, H. Wang, L. Zhu, Y. Di, J. Kang, J. Qiu, Preparation and Wetting Mechanism of Laser-Etched Composite Self-Assembled 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane Superhydrophobic Surface Coating, *Phys. Status Solidi*. 219 (2022) 2100568.
- [94] D. Hou, C. Ding, C. Fu, D. Wang, C. Zhao, J. Wang, Electrospun nanofibrous omniphobic membrane for anti-surfactant-wetting membrane distillation desalination, *Desalination*. 468 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.07.008>.
- [95] D.H. Reneker, A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 2387–2425.
- [96] S. Arunachalam, R. Das, J. Nauruzbayeva, E.M. Domingues, H. Mishra, Assessing omniphobicity by immersion, *J. Colloid Interface Sci.* 534 (2019) 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.059>.
- [97] M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, L. Jiang, Super-hydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 1805–1809. <https://doi.org/10.1002/marc.200500458>.
- [98] W. Choi, A. Tuteja, J.M. Mabry, R.E. Cohen, G.H. McKinley, A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.027>.
- [99] D. Quéré, Non-sticking drops, *Reports Prog. Phys.* 68 (2005) 2495.
- [100] T.-S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*. 477 (2011) 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>.
- [101] H.F. Bohn, W. Federle, Insect aquaplaning: *Nepenthes* pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101 (2004) 14138–14143.
- [102] S. Chiera, C. Bittner, N. Vogel, Substrate-Independent Design of Liquid-Infused Slippery Surfaces via Mussel-Inspired Chemistry, *Adv. Mater. Interfaces*. 2100156 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1002/admi.202100156>.
- [103] J.D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R.E. Cohen, G.H. McKinley, K.K. Varanasi, Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces, *Soft Matter*. 9 (2013) 1772–1780.
- [104] J. Lee, Y. Jiang, F. Hizal, G.H. Ban, S. Jun, C.H. Choi, Durable omniphobicity of oil-impregnated anodic aluminum oxide nanostructured surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 553 (2019) 734–745. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.068>.

- [105] Q. Ma, W. Wang, G. Dong, Facile fabrication of biomimetic liquid-infused slippery surface on carbon steel and its self-cleaning, anti-corrosion, anti-frosting and tribological properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 577 (2019) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.008>.
- [106] S. Barthwal, S.-H. Lim, Rapid fabrication of a dual-scale micro-nanostructured superhydrophobic aluminum surface with delayed condensation and ice formation properties, *Soft Matter*. 15 (2019) 7945–7955.
- [107] R. Togasawa, M. Tenjimbayashi, T. Matsubayashi, T. Moriya, K. Manabe, S. Shiratori, A Fluorine-free Slippery Surface with Hot Water Repellency and Improved Stability against Boiling, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 4198–4205. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15689>.
- [108] B. V. Orme, G. McHale, R. Ledesma-Aguilar, G.G. Wells, Droplet Retention and Shedding on Slippery Substrates, *Langmuir*. 35 (2019) 9146–9151. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00931>.
- [109] A. Hozumi, T.J. McCarthy, Ultralyophobic oxidized aluminum surfaces exhibiting negligible contact angle hysteresis, *Langmuir*. 26 (2010) 2567–2573.
- [110] D.F. Cheng, B. Masheder, C. Urata, A. Hozumi, Smooth perfluorinated surfaces with different chemical and physical natures: their unusual dynamic dewetting behavior toward polar and nonpolar liquids, *Langmuir*. 29 (2013) 11322–11329.
- [111] C. Urata, B. Masheder, D.F. Cheng, A. Hozumi, Unusual dynamic dewetting behavior of smooth perfluorinated hybrid films: potential advantages over conventional textured and liquid-infused perfluorinated surfaces, *Langmuir*. 29 (2013) 12472–12482.
- [112] S. Tsuda, Differential toxicity between perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA), *J. Toxicol. Sci.* 41 (2016) SP27--SP36.
- [113] C. Lassen, A.A. Jensen, M. Warming, Alternatives to perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in textiles, *Danish Environ. Prot. Agency*. (2015).
- [114] I.T. Cousins, J.H. Johansson, M.E. Salter, B. Sha, M. Scheringer, Outside the safe operating space of a new planetary boundary for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS), *Environ. Sci. & Technol.* 56 (2022) 11172–11179.
- [115] E.A. Grulke, E.H. Immergut, J. Brandrup, *Polymer handbook*, John Wiley & Sons, 1999.
- [116] J.W. Krumpfer, T.J. McCarthy, Rediscovering silicones: “unreactive” silicones react with inorganic surfaces, *Langmuir*. 27 (2011) 11514–11519. <https://doi.org/10.1021/la202583w>.
- [117] P.R. Dvornic, M.J. Owen, *Silicon-containing dendritic polymers*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [118] Q.S. Bhatia, J.-K. Chen, J.T. Koberstein, J.E. Sohn, J.A. Emerson, The measurement of polymer surface tension by drop image processing: application to PDMS and comparison with theory, *J. Colloid Interface Sci.* 106 (1985) 353–359.
- [119] A.A. Issa, A.S. Luyt, Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: A review, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1–41. <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
- [120] P. Zheng, T.J. McCarthy, Rediscovering Silicones : Molecularly Smooth , Low Surface Energy , Unfilled , UV / Vis-Transparent , Extremely Cross-Linked , Thermally Stable , Hard , Elastic PDMS, 26 (2010) 18585–18590. <https://doi.org/10.1021/la104065e>.
- [121] P.R. Dvornic, R.W. Lenz, *High temperature siloxane elastomers*, Wepf, 1990.
- [122] W. Fang, X. Zeng, X. Lai, H. Li, W. Chen, Y. Zhang, Thermal degradation mechanism of addition-cure liquid silicone rubber with urea-containing silane, *Thermochim. Acta.* 605 (2015) 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.02.011>.
- [123] M.Y. Wong, A.F. Schneider, G. Lu, Y. Chen, M.A. Brook, Autoxidation: Catalyst-free route to silicone rubbers by crosslinking Si-H functional groups, *Green Chem.* 21 (2019) 6483–6490. <https://doi.org/10.1039/c9gc03026c>.
- [124] K. Berean, J.Z. Ou, M. Nour, K. Latham, C. McSweeney, D. Paull, A. Halim, S. Kentish, C.M. Doherty, A.J. Hill, K. Kalantar-Zadeh, The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.006>.

- [125] T. Dollase, H.W. Spiess, M. Gottlieb, R. Yerushalmi-Rozen, Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks, *EPL (Europhysics Lett.* 60 (2002) 390.
- [126] H. Hillborg, J.F. Ankner, U.W. Gedde, G.D. Smith, H.K. Yasuda, K. Wikström, Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques, *Polymer (Guildf.)* 41 (2000) 6851–6863. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00039-2).
- [127] M. Meléndez-Zamudio, A. Villegas, J.A. González-Calderón, R. Meléndrez, M. Meléndez-Lira, J. Cervantes, Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by γ Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value), *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27 (2017) 622–632. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0503-2>.
- [128] S. Wooh, D. Vollmer, Silicone Brushes: Omniphobic Surfaces with Low Sliding Angles, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 6822–6824. <https://doi.org/10.1002/anie.201511895>.
- [129] X. Cheng, D. Chen, Y. Liu, Mechanisms of silicon alkoxide hydrolysis–oligomerization reactions: A DFT investigation, *ChemPhysChem.* 13 (2012) 2392–2404.
- [130] C.J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *J. Non. Cryst. Solids.* 100 (1988) 31–50.
- [131] A. Kochanke, C. Üffing, A. Hartwig, Interaction of Poly(dimethylsiloxane) and octamethylcyclotetrasiloxane with aluminum oxides comprising different acid-base properties, *Polym. Degrad. Stab.* 161 (2019) 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.010>.
- [132] A. Colas, Silicones: preparation, properties and performance, *Dow Corning, Life Sci.* (2005).
- [133] G. Ducom, B. Laubie, A. Ohannessian, C. Chottier, P. Germain, V. Chatain, Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions, *Water Sci. Technol.* 68 (2013) 813–820.
- [134] E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, Kinetics and mechanism of aqueous hydrolysis and condensation of alkyltrialkoxysilanes, in: *Mol. Charact. Compos. Interfaces*, Springer, 1985: pp. 157–170.
- [135] Q. Zhai, C. Zhou, S. Zhao, C. Peng, Y. Han, Kinetic study of alkoxy silane hydrolysis under acidic conditions by Fourier transform near infrared spectroscopy combined with partial least-squares model, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 13598–13609. <https://doi.org/10.1021/ie5012195>.
- [136] I.P. Kim, A. V. Chernyak, V.A. Benderskii, Polycondensation Kinetics: 2. Time-Dependent ^{29}Si NMR Spectra of Poly-Dimethyldimethoxysilane, *High Energy Chem.* 54 (2020) 155–163. <https://doi.org/10.1134/S001814392003008X>.
- [137] D.J. Oostendorp, G.L. Bertrand, J.O. Stoffer, Kinetics and mechanism of the hydrolysis and alcoholysis of alkoxy silanes, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 171–191.
- [138] M.-C. Brochier Salon, M. Bardet, M.N. Belgacem, Solvolysis–hydrolysis of N-bearing alkoxy silanes: Reactions studied with ^{29}Si NMR, *Silicon Chem.* 3 (2008) 335–350.
- [139] S.A. Torry, A. Campbell, A. V Cunliffe, D.A. Tod, Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation, *Int. J. Adhes. Adhes.* 26 (2006) 40–49.
- [140] P.C. Hupfield, R.G. Taylor, Ring-opening polymerization of siloxanes using phosphazene base catalysts, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 9 (1999) 17–34.
- [141] A.R. Gilbert, S.W. Kantor, Transient catalysts for the polymerization of organosiloxanes, *J. Polym. Sci.* 40 (1959) 35–58.
- [142] S.E. Rankin, A. V McCormick, ^{29}Si NMR study of base-catalyzed polymerization of dimethyldiethoxysilane, *Magn. Reson. Chem.* 37 (1999) S27–S37.
- [143] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, 1990.
- [144] G.J. Price, M.P. Hearn, E.N.K. Wallace, A.M. Patel, Ultrasonically assisted synthesis and degradation of poly (dimethyl siloxane), *Polymer (Guildf.)* 37 (1996) 2303–2308.
- [145] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.

- [146] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon, *Langmuir*. 16 (2000) 7268–7274. <https://doi.org/10.1021/la000471z>.
- [147] Y. Shen, K. Li, H. Chen, Z. Wu, Z. Wang, Superhydrophobic F-SiO₂@ PDMS composite coatings prepared by a two-step spraying method for the interface erosion mechanism and anti-corrosive applications, *Chem. Eng. J.* 413 (2021) 127455.
- [148] W.J. Brittain, S. Minko, W. Brittain, A Structural Definition of Polymer Brushes, 45 (2007) 3505–3512. <https://doi.org/10.1002/pola.22180>.
- [149] J.P. Cohen-Addad, C. Roby, M. Sauviat, Characterization of chain binding to filler in silicone-silica systems, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 1231–1233.
- [150] P. Levresse, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower, Analysis of the formation of bound poly (dimethylsiloxane) on silica, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 3919–3924.
- [151] O. Guiselin, Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution, *EPL (Europhysics Lett.* 17 (1992) 225.
- [152] P.-G. de Gennes, Tension superficielle des polymères fondus, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci. Série 2, Mécanique, Phys. Chim. Sci. l'univers, Sci. La Terre*. 307 (1988) 1841–1844.
- [153] G. Berrod, A. Vidal, E. Papirer, J.B. Donnet, Reinforcement of siloxane elastomers by silica. Interactions between an oligomer of poly (dimethylsiloxane) and a fumed silica, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 2579–2590.
- [154] L. Auvray, M. Cruz, P. Auroy, Irreversible adsorption from concentrated polymer solutions, *J. Phys. II*. 2 (1992) 1133–1140.
- [155] J.P. Cohen-Addad, Silica-siloxane mixtures. Structure of the adsorbed layer: Chain length dependence, *Polymer (Guildf)*. 30 (1989) 1820–1823.
- [156] P. Auroy, L. Auvray, L. Leger, Building of a grafted layer. 1. Role of the concentration of free polymers in the reaction bath, *Macromolecules*. 24 (1991) 5158–5166.
- [157] M. Aubouy, O. Guiselin, E. Raphael, Scaling description of polymer interfaces: flat layers, *Macromolecules*. 29 (1996) 7261–7268.
- [158] A. Casoli, M. Brendlé, J. Schultz, P. Auroy, G. Reiter, Friction induced by grafted polymeric chains, *Langmuir*. 17 (2001) 388–398. <https://doi.org/10.1021/la0007067>.
- [159] K.G. Marinova, D. Christova, S. Tcholakova, E. Efremov, N.D. Denkov, Hydrophobization of glass surface by adsorption of poly (dimethylsiloxane), *Langmuir*. 21 (2005) 11729–11737.
- [160] P. Klonos, A. Panagopoulou, L. Bokobza, A. Kyritsis, V. Peoglos, P. Pissis, Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly (dimethylsiloxane), *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 5490–5499.
- [161] P. Klonos, K. Kulyk, M. V Borysenko, V.M. Gun'ko, A. Kyritsis, P. Pissis, Effects of molecular weight below the entanglement threshold on interfacial nanoparticles/polymer dynamics, *Macromolecules*. 49 (2016) 9457–9473.
- [162] G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg, Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers, *Macromolecules*. 28 (1995) 6067–6077.
- [163] P. Klonos, P. Pissis, A. Kyritsis, Effects of Hydration/Dehydration on Interfacial Polymer Fraction and Dynamics in Nanocomposites Based on Metal--Oxides and Physically Adsorbed Polymer, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 19428–19441.
- [164] P.A. Klonos, O. V Goncharuk, E.M. Pakhlov, D. Sternik, A. Dery, A. Kyritsis, V.M. Gun, P. Pissis, Morphology , Molecular Dynamics , and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00155>.
- [165] D.F. Cheng, C. Urata, B. Masheder, A. Hozumi, A physical approach to specifically improve the mobility of alkane liquid drops, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10191–10199. <https://doi.org/10.1021/ja302903e>.

-
- [166] J.W. Krumpfer, T.J. McCarthy, Contact angle hysteresis: a different view and a trivial recipe for low hysteresis hydrophobic surfaces, *Faraday Discuss.* 146 (2010) 103–111.
- [167] H. Teisala, P. Baumli, S.A.L. Weber, D. Vollmer, H.J. Butt, Grafting Silicone at Room Temperature-a Transparent, Scratch-resistant Nonstick Molecular Coating, *Langmuir.* 36 (2020) 4416–4431. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03223>.
- [168] B.J. Melde, A.P. Malanoski, M.H. Moore, B.J. Johnson, Covalently attached liquids as protective coatings, *Polym. Int.* 70 (2021) 701–709.
- [169] S. Armstrong, G. McHale, R. Ledesma-Aguilar, G.G. Wells, Pinning-Free Evaporation of Sessile Droplets of Water from Solid Surfaces, *Langmuir.* 35 (2019) 2989–2996. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03849>.
- [170] H. Monder, L. Bielenki, H. Dodiuk, A. Dotan, S. Kenig, Poly (Dimethylsiloxane) Coating for Repellency of Polar and Non-Polar Liquids, (2020) 12–15.
- [171] H. Zhao, S. Khodakarami, C.A. Deshpande, J. Ma, Q. Wu, S. Sett, N. Miljkovic, Scalable Slippery Omniphobic Covalently Attached Liquid Coatings for Flow Fouling Reduction, (2021).
- [172] J. Wang, S.J. Valentine, P. Li, Integrated sample desalting, enrichment, and ionization on an omniphobic glass slide for direct mass spectrometry analysis, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 35 (2021) e9179.



CHAPITRE 2

MATÉRIELS & MÉTHODES

Dans ce chapitre, nous détaillerons les techniques expérimentales et procédés utilisés au cours de ce projet de thèse. Nous débuterons par la présentation du procédé de formulation de la solution de revêtement et de la résonance magnétique nucléaire du Silicium 29 (RMN [^{29}Si]) qui a permis de caractériser les espèces présentes en volume.

Nous expliquerons ensuite les différentes étapes que nous avons utilisées afin de déposer le revêtement sur un substrat. Le procédé mis en place est un procédé de revêtement (ou d'enduction) par immersion du substrat dans une solution (*dip-coating* en anglais). Les types de substrats utilisés et la méthode de contrôle de l'humidité seront principalement détaillés.

Enfin, nous présenterons brièvement les principes des différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées afin de mener une étude multi-échelles des revêtements obtenus. Les méthodes employées seront aussi détaillées. À l'échelle macroscopique, les propriétés de mouillage ont pu être étudiées par des mesures d'angles (angles de contact, hystérèses, angles de glissement) et des calculs d'énergie de surface. Aux échelles microscopiques et nanoscopiques, la topographie des revêtements a été observée par cartographie ellipsométrique, microscopie à contraste de phase et microscopie à force atomique (AFM). Enfin, à l'échelle moléculaire, la chimie de surface et l'organisation des polymères ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en transmission et en réflectance totale atténuée (ATR), par spectroscopie Raman, par spectroscopie photoélectronique X (XPS) et par réflectivité spéculaire des rayons X (RRX).

La Figure 2.1 récapitule schématiquement les techniques de caractérisation utilisées en fonction de l'échelle analysée.

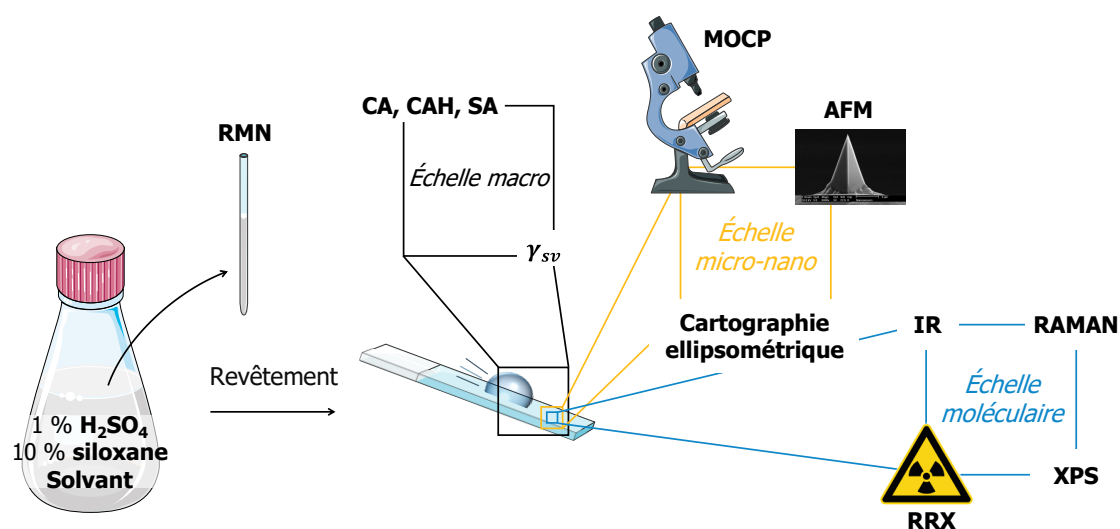


Figure 2.1. Schéma récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées au cours de ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

1. Solutions de revêtement	69
1.1. Composition des solutions	69
1.1.i. Solvants	69
1.1.ii. Siloxanes.....	69
1.1.iii. Acide et eau	70
1.2. Formulation.....	71
1.3. Caractérisation des espèces en solution : spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du Silicium 29	71
2. Revêtement ou enduction par immersion (<i>dip-coating</i>).....	74
2.1. Schéma général du procédé.....	74
2.2. Substrat.....	75
2.2.i. Verre sodocalcique.....	75
2.2.ii. Wafer de silicium	76
2.3. Procédés de nettoyage.....	77
2.4. Dépôt du revêtement.....	79
2.5. Contrôle de l'humidité.....	79
2.5.i. Sels.....	79
2.5.ii. Arduino.....	81
2.6. Rinçages.....	82
3. Caractérisation de la surface du revêtement.....	83
3.1. Échelle macroscopique : mouillage.....	83
3.1.i. Goniomètre	83
3.1.ii. Angle de contact	84
3.1.iii. Énergie de surface	85
3.1.iv. Hystérèse et glissement.....	87
3.2. Échelles microscopiques et nanoscopiques : topographie & épaisseur de revêtement	89
3.2.i. Cartographie ellipsométrique	89
3.2.ii. Microscopie optique à contraste de phase	91
3.2.iii. Microscopie à force atomique.....	93

3.3. Échelle moléculaire : chimie de surface et organisation des polymères	95
3.3.i. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	95
3.3.ii. Spectroscopie Raman	98
3.3.iii. Spectroscopie photoélectronique X	99
3.3.iv. Réflectivité spéculaire des rayons X	102
Bibliographie	106

1. SOLUTIONS DE REVÊTEMENT

1.1. COMPOSITION DES SOLUTIONS

Afin de formuler les solutions de revêtement que nous avons utilisées au cours de ce projet de thèse, trois éléments principaux sont nécessaires : un solvant, un siloxane et un acide. Ces composés chimiques ont été utilisés tels que reçus, sans purification supplémentaire.

1.1.i. SOLVANTS

Pour le solvant, nous avons majoritairement utilisé de l'isopropanol (2-propanol, iPrOH, Figure 2.2) provenant de VWR ou de Honeywell (pureté $\geq 99,8$ %). Nous avons aussi utilisé de l'éthanol (EtOH, Figure 2.2) provenant de Carlo Erba (pureté $\geq 99,9$ %). Ces solvants s'évaporent pour former le revêtement et, s'ils sont utilisés pour le rinçage, ils solubilisent les siloxanes de faible poids moléculaire. La quantité d'eau contenue dans ces solvants a été estimée par la méthode Karl Fisher [1]. Elle est de 0,06 % dans l'iPrOH contre 0,08 % dans l'EtOH.

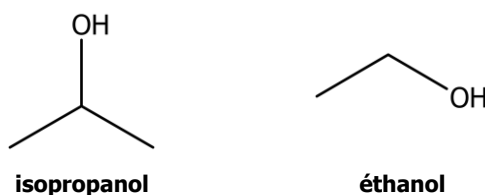


Figure 2.2. Formules chimiques des solvants utilisés.

1.1.ii. SILOXANES

Concernant les siloxanes, celui principalement utilisé est linéaire et bi-fonctionnel : le diméthyl diméthoxysilane (DMDMOS, Thermo Fisher Scientific, pureté ≥ 95 %). Pour la dernière partie de ce projet, son homologue composé de groupes éthoxyles a aussi été étudié : le diméthyl diéthoxysilane (DMDEOS, Thermo Fisher Scientific, pureté ≥ 97 %). Des siloxanes cycliques ont aussi pu être utilisés comme l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3, Thermo Fisher Scientific, pureté ≥ 97 %), l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4, Honeywell, pureté ≥ 99 %) ou le décaméthylcyclopentasiloxane (D5, Thermo Fisher Scientific, pureté ≥ 97 %).

Les formules chimiques de ces siloxanes peuvent se trouver en Figure 2.3 et leurs propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 2.1.

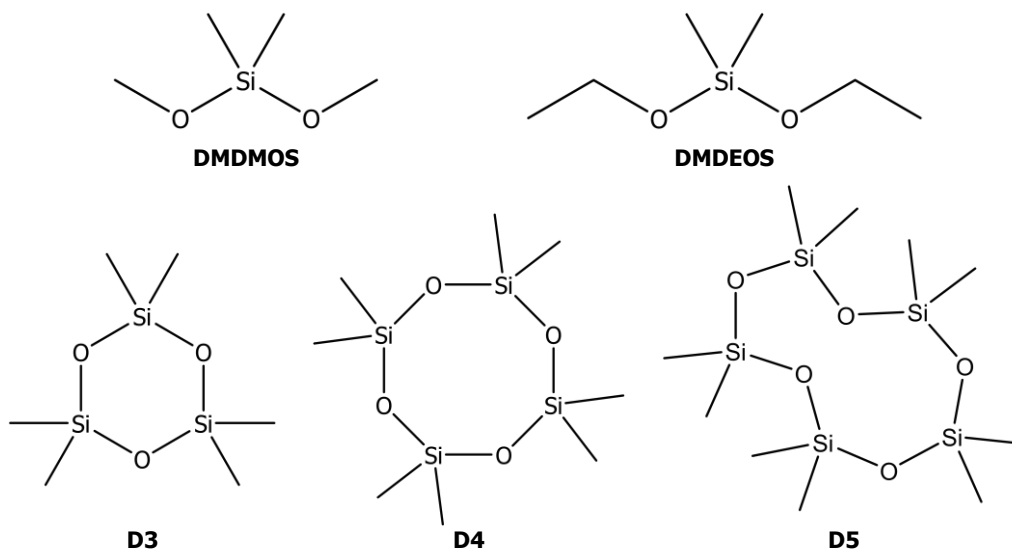


Figure 2.3. Formules chimiques des siloxanes utilisés.

Tableau 2.1. Siloxanes et propriétés physico-chimiques associées.

Siloxane	Masse molaire M (g·mol ⁻¹)	Densité d à 25 °C	Indice de réfraction n à 25 °C
DMDMOS	120,22	0,880	1,37
DMDEOS	148,28	0,865	1,38
D3 (solide à 20 °C)	222,46	1,02	1,40
D4	296,62	0,95	1,40
D5	370,77	0,96	1,40
PDMS (avec n monomères)	$n \times 74,15$	0,97	1,41

1.1.iii. ACIDE ET EAU

Enfin, un acide sulfurique (H₂SO₄) provenant de Thermo Fisher Scientific a été utilisé (pureté ≥ 96 %, 4 % d'eau). Pour certaines expériences, de l'eau MilliQ provenant d'un appareil de traitement d'eau Purelab Chorus 1 (Véolia) a aussi pu être ajoutée à la solution (Figure 2.4). Cette eau possède un pH de 6,5 et une résistivité de 18.2 MΩ.cm (à 25 °C).



Figure 2.4. Photographie de l'appareil de traitement d'eau MilliQ Purelab Chorus 1 (Véolia).

1.2. FORMULATION

Nous avons utilisé la même composition de la solution de revêtement que celle mise au point par Wang & McCarthy [2]. Cette formulation est réalisée par ajout successif du solvant, du siloxane et de l'acide dans un flacon en verre en proportions massiques 100 : 10 : 1, respectivement. Si de l'eau est utilisée, elle est ajoutée en dernier dans la solution et sa proportion sera indiquée au moment de l'étude de ces solutions (*Chapitre 4, partie 3*). Le flacon est ensuite fermé hermétiquement avec un bouchon en polypropylène puis la solution est mélangée manuellement pendant 30 s. Elle est ensuite laissée au repos avant utilisation, en conditions ambiantes ($T = 20 - 25$ °C). La durée de ce repos, appelée « vieillissement de la solution avant utilisation », sera discutée dans le *Chapitre 3 (partie 1.3)*.

Le Tableau 2.2 récapitule les différentes compositions de solution étudiées au cours de ce projet et les quantités volumiques associées pour chacune des matières premières.

Tableau 2.2. Composition des solutions étudiées et quantités volumiques associées.

Solvant	Quantité (mL)	Siloxane	Quantité (mL ou g)	Acide	Quantité (µL)	Eau	Quantité (mL)
iPrOH	100	DMDMOS	8,90 mL	H ₂ SO ₄	427	-	-
iPrOH	100	DMDEOS	8,90 mL	H ₂ SO ₄	427	-	-
iPrOH	100	D3 (solide)	7,90 g	H ₂ SO ₄	427	-	-
iPrOH	100	D4	8,21 mL	H ₂ SO ₄	427	-	-
iPrOH	100	D5	8,19 mL	H ₂ SO ₄	427	-	-
iPrOH	28,5	DMDMOS	2,68 mL	H ₂ SO ₄	128	oui	1,5
iPrOH	27,0	DMDMOS	2,68 mL	H ₂ SO ₄	128	oui	3
iPrOH	24,0	DMDMOS	2,68 mL	H ₂ SO ₄	128	oui	6
iPrOH	21,0	DMDMOS	2,68 mL	H ₂ SO ₄	128	oui	9
EtOH	30	DMDMOS	2,68 mL	H ₂ SO ₄	128	-	-

1.3. CARACTÉRISATION DES ESPÈCES EN SOLUTION : SPECTROSCOPIE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU SILICIUM 29

La spectroscopie en phase liquide par résonance magnétique nucléaire du Silicium 29 (RMN [²⁹Si]) permet d'identifier les molécules siliconées présentes en solution.

Le principe général de la RMN est de caractériser des molécules composées d'atomes dont le ou les noyau(x) possède(nt) des propriétés magnétiques (spin nucléaire non-nul). Dans le cas du silicium, seul l'isotope [²⁹Si] (4,70 %) présente un moment magnétique (spin = 1/2), c'est donc ce noyau qui est considéré lors des expériences de RMN du silicium. Expérimentalement, les échantillons sont soumis à un champ électromagnétique permanent B₀, appliqué entre deux aimants (Figure 2.5). Ce champ électromagnétique induit une levée de dégénérescence entre les niveaux d'énergie des états quantiques de spin : les noyaux des atomes

peuvent alors absorber une énergie puis la restituer (relaxation) à une fréquence spécifique qui dépend de leur environnement électronique, modifiant localement le champ B_0 ressenti.

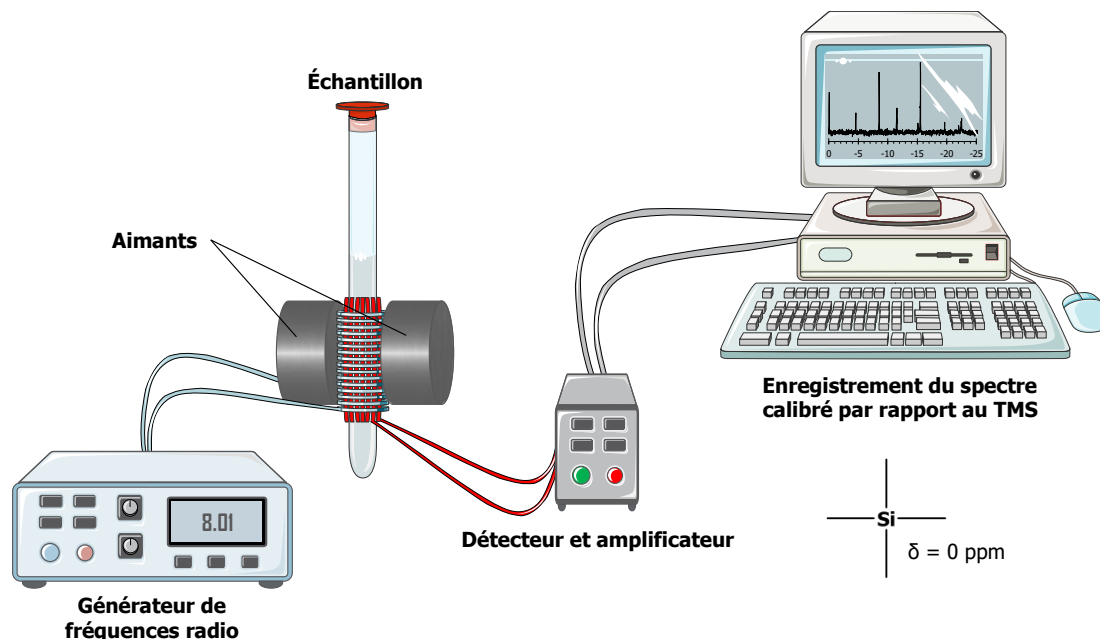


Figure 2.5. Principe schématisé de la RMN [^{29}Si] (en phase liquide). La formule chimique du TMS ainsi que son déplacement chimique en RMN [^{29}Si] sont indiqués en bas à droite.

Les atomes présents dans une molécule sont donc identifiés par une valeur spécifique de déplacement chimique δ qui est défini comme la différence entre la fréquence de résonance propre du noyau ν et la fréquence de référence ν_0 , normalisée par la fréquence de référence ν_0 (Équation 1.9). Les déplacements chimiques sont indiqués par rapport à la valeur standard du tétraméthylsilane (TMS, $\delta = 0$ ppm). La théorie et les principes classiques de la RMN ont été explicités en détails dans divers ouvrages ou articles [3–5].

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \quad \text{Équation 2.1}$$

Pour ce projet, nous avons utilisé une séquence d'impulsions DEPTQ (*Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer Including the Detection of Quaternary Nuclei* [6,7]) permettant d'améliorer la sensibilité du signal RMN du [^{29}Si] et de réduire les durées d'expérience. En effet, la séquence DEPTQ est basée sur un transfert de polarisation entre les atomes de [^1H] et de [^{29}Si], conduisant à une augmentation significative de l'intensité du signal RMN. Aussi, avec le transfert de polarisation, les temps de relaxation courts des protons [^1H] régissent la fréquence de répétition des impulsions, les données peuvent donc être acquises beaucoup plus rapidement. Cette séquence d'impulsions DEPTQ conduit ainsi à un gain de temps par rapport à une expérience classique de RMN [^{29}Si] (entre 30 et 300 fois plus rapide). Cette méthode permet d'améliorer la sensibilité de détection des pics. En contrepartie, cette séquence ne permet pas de réaliser une intégration directe des pics. Il n'est donc pas possible de quantifier précisément la quantité de molécules au sein d'un échantillon composé de plusieurs espèces ou des différents noyaux dans une même molécule, comme cela peut être le cas avec les expériences de type DEPT en RMN [^{13}C]. Seule une analyse qualitative de l'intensité des pics et de leur évolution

peut être réalisée. Cette analyse est rendue possible uniquement après calibration (avec une quantité connue de TMS par exemple).

Les expériences de RMN [^{29}Si] ont été réalisées sur le spectromètre commun du Service NIMBE, hébergé au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie (LCMCE, CEA/NIMBE). Les spectres RMN [^{29}Si] ont été obtenus avec un spectromètre AVANCE Neo 400 MHz (Bruker), possédant un passeur d'échantillons automatique ainsi qu'une sonde *Broad Band*. La séquence d'impulsions DEPTQ a été utilisée à la fréquence de 79,5 MHz, pour le [^{29}Si]. Les solutions analysées (590 μL) ont été placées dans des tubes RMN en verre Wilmad-Lab de 5 mm, fermés par un bouchon en PVC. 10 μL de TMS ont été ajoutés dans la plupart des solutions afin de calibrer les spectres. Les expériences ont été réalisées à $T = 298\text{ K}$ et sans utilisation de solvant deutéré. L'acquisition des spectres présentés est réalisée dans les conditions par défaut de l'expérience DEPTQ implémentée dans l'appareil. Ces conditions se nomment « deptqgsp » dans la nomenclature Brüker et concernent essentiellement un couplage hétéronucléaire de 4 Hz (CNST2), une constante de sélection du noyau quaternaire de 0,5 (CNST12), des pulses à 90° respectivement de 9, 25 et 10 μs pour le silicium et le proton, des gradients en z à 31 %, sur un total de 128 scans par expérience. Les signaux RMN (FID pour *free induction decay*) des échantillons ont été enregistrés et convertis par traitement informatique puis transformation de Fourier en spectres RMN par le logiciel TopSpinTM. Les déplacements chimiques δ détectés sont exprimés en parties par millions (ppm).

Les spectres de référence correspondant aux siloxanes à 9 % en solution dans l'iPrOH sont présentés en Figure 2.6. Le DMDMOS est donc détecté à $\delta = -0,6\text{ ppm}$ [2,8], le DMDEOS à $-4,4\text{ ppm}$ [12–15], le D3 à $-8,9\text{ ppm}$ [9–11], le D4 à $-19,4\text{ ppm}$ [13,14,16,17] et le D5 à $-21,7\text{ ppm}$ [11]. Le tableau complet des déplacements chimiques en RMN [^{29}Si] pour nos systèmes avec les formules développées de toutes les molécules est disponible en *Annexe A.2*. Ces déplacements chimiques seront régulièrement rappelés par des tableaux simplifiés lors de la présentation des résultats de RMN [^{29}Si]. Notons que les déplacements en RMN [^{29}Si] sont très fluctuants en fonction des conditions expérimentales (solvant, température).

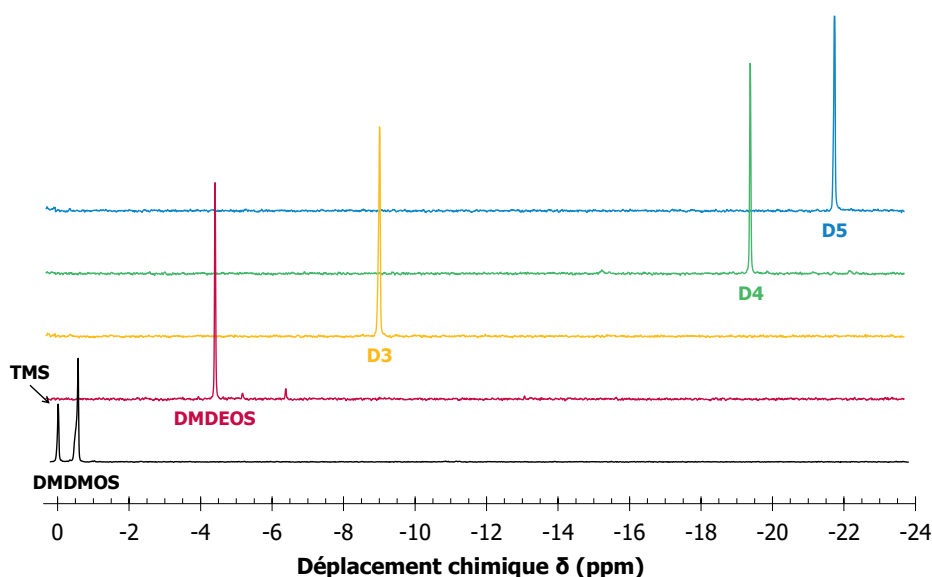


Figure 2.6. Spectres RMN [^{29}Si] des siloxanes de cette étude à 9 % dans l'iPrOH. Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0\text{ ppm}$).

2. REVÊTEMENT OU ENDUCTION PAR IMMERSION (*DIP-COATING*)

2.1. SCHÉMA GÉNÉRAL DU PROCÉDÉ

Après formulation et repos de la solution, la première étape du revêtement consiste à immerger les substrats (après nettoyage) dans la solution et à les extraire à une certaine vitesse (Figure 2.7). Dans le procédé initial proposé par Wang *et al.*, ce retrait est réalisé lentement et manuellement, mais aucune indication de vitesse n'est donnée [2]. Les substrats couverts d'une couche de solution sont ensuite placés dans une enceinte à humidité contrôlée et à température ambiante ($T_{amb} = 20 - 25\text{ °C}$) pendant une certaine durée qui sera définie plus tard. Les substrats sont finalement rincés avec de l'eau, de l'iPrOH et/ou du toluène de façon plus ou moins abondante.

Les étapes encadrées en rouge sur la Figure 2.7 seront étudiées en détails et les paramètres correspondants seront optimisés dans le *Chapitre 3*.

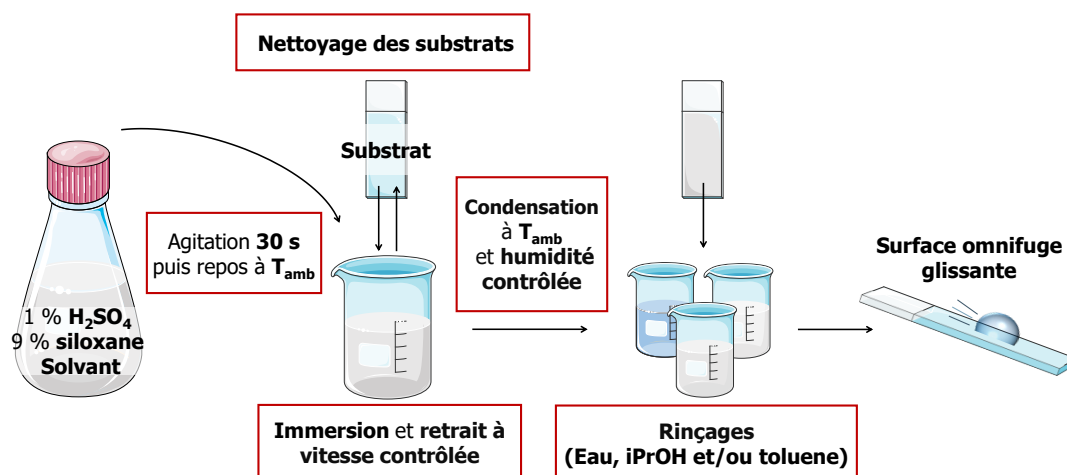


Figure 2.7. Schéma général du procédé de revêtement par immersion.

Les nettoyages et revêtement ont été réalisés à l'intérieur d'un poste de sécurité microbologique (PSM), en conditions ambiantes (Figure 2.8). L'utilisation du PSM permet d'éviter les contaminations aériennes (poussières, autres contaminants).



Figure 2.8. Photographie du poste de sécurité microbologique (PSM) utilisé pour ce projet.

2.2. SUBSTRAT

Pour ce projet, nous avons utilisé des substrats à base de silice (SiO_2), notamment du verre et des wafers de silicium.

2.2.i. VERRE SODOCALCIQUE

Les substrats en verre sont des lames de verre habituellement utilisées en microscopie, avec une extrémité dépolie. Ce sont des lames de verre de type sodocalcique, c'est-à-dire qu'elles sont principalement composées de silice (SiO_2), de sodium (Na) et de calcium (Ca). Ces lames sont en verre flotté. Elles ont été fabriquées par versement d'un ruban de verre fondu (à 1550 °C) sur un bain d'étain qui a ensuite été refroidi, recuit et découpé en plaques. L'utilisation d'un bain d'étain fondu permet d'obtenir des surfaces très lisses et planes sans besoin de polissage. Cependant, si les conditions de production ne sont pas bien contrôlées, l'étain peut subir une oxydation et produire des particules d'oxyde d'étain (SnO_2) qui adhèrent au verre, modifiant légèrement sa composition [12,13]. Le côté en contact avec le bain d'étain peut ainsi être identifié sous lampe UV à $\lambda = 254 \text{ nm}$. Si une fluorescence est observée sur un côté de la lame, ce côté comporte du SnO_2 (Figure 2.9).

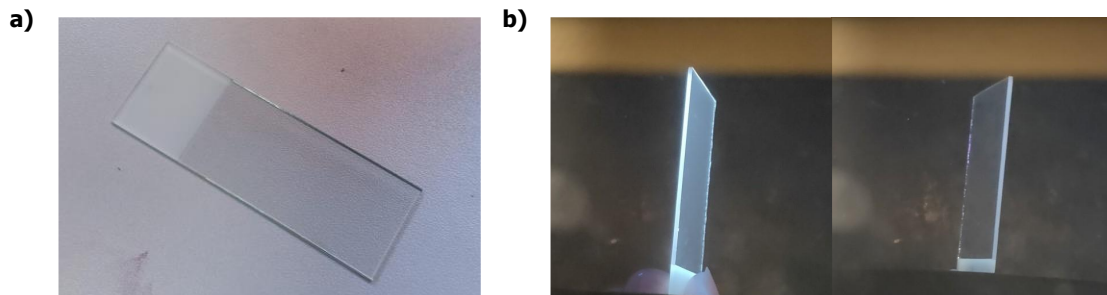


Figure 2.9. **a)** Photographie d'une lame de verre en conditions ambiantes, **b)** photographies des deux faces d'une lame de verre orientées latéralement sous lampe UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Trois références de verre ont été choisies pour cette étude : une du fournisseur Waldemar Knittel Glasbearbeitungs GmbH (Knittel) et deux du fournisseur VWR provenant de deux lots différents (produits en 2017 et 2021). La taille des lames de verres de ces trois références est identique : 26 x 76 x 1 mm (longueur x largeur x profondeur). La composition de ces lames (telle qu'indiquée par le fournisseur) est répertoriée dans le Tableau 2.3. Notons que pour le lot 2021 du verre VWR, aucune fluorescence n'est observée sur les deux faces de la lame, montrant une absence d'oxyde d'étain. Nous pouvons donc supposer que les conditions de production ont probablement évolué, qu'elles sont mieux contrôlées et que le bain d'étain fondu ne subit plus d'oxydation.

Si la référence du verre n'est pas précisée dans le manuscrit, cela signifie que le revêtement a été réalisé sur une lame VWR, lot 2021.

Tableau 2.3. Composition des lames de verre utilisées, indiquées par les fournisseurs.

Fournisseur	Composition (%) ^(a)						Fluorescence à 254 nm
	SiO ₂	Na ₂ O + K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Knittel glass	72,3	13,4	8,8	4,3	0,5	< 0,02	Une face
VWR - lot 2017	70 – 73	13 – 15	7 – 12	1 – 4,5	1 – 2	0,08 – 0,14	Une face
VWR - lot 2021							Aucune face

2.2.ii. WAFER DE SILICIUM

Les tranches de silicium ou *wafers* (en anglais) sont produites par découpe d'un lingot de silicium. Ces wafers de silicium subissent ensuite divers traitements chimiques et polissage avant d'arriver à leur état final.

Pour ce projet, nous avons utilisé des wafers de silicium unilatéralement polis de 4" (pouces) de diamètre, soit environ 10 cm. Les caractéristiques initiales de ces wafers sont répertoriées dans le Tableau 2.4. Ils ont été découpés en bandes de 2 x 1 cm à l'aide d'une pointe en diamant et d'une pince (Figure 2.10).

Tableau 2.4. Caractéristiques des wafers utilisés, indiquées par le fournisseur.

Fournisseur	Matériau	Diamètre (cm)	Épaisseur (µm)	Orientations cristalline	Dopage
Sil'tronix technologies	Silicon Silicium (Si)	10	475 – 527	(111)	N-Phosphore



Figure 2.10. Photographies de la pince et de la pointe en diamant (à gauche) utilisées pour découper les wafers de silicium (au milieu) et de la bande finale obtenue après découpe (à droite).

Les propriétés physico-chimiques (mouillage, topographie, rugosité, analyses spectroscopiques) des divers substrats utilisés au cours de ce projet seront présentées par la suite, au fil de l'introduction des techniques de caractérisation de surface.

Les trois références de verre et le wafer de silicium seront comparés dans le *Chapitre 3 (partie 2.1)*, après application du revêtement. Nous évaluerons notamment si des différences sont observées au niveau du glissement final des revêtements, en fonction du substrat utilisé.

2.3. PROCÉDÉS DE NETTOYAGE

Avant d'être recouverts par le revêtement, les substrats ont été préalablement nettoyés afin d'obtenir une surface hydrophile, lisse et dépourvue de contamination (Figure 2.11).

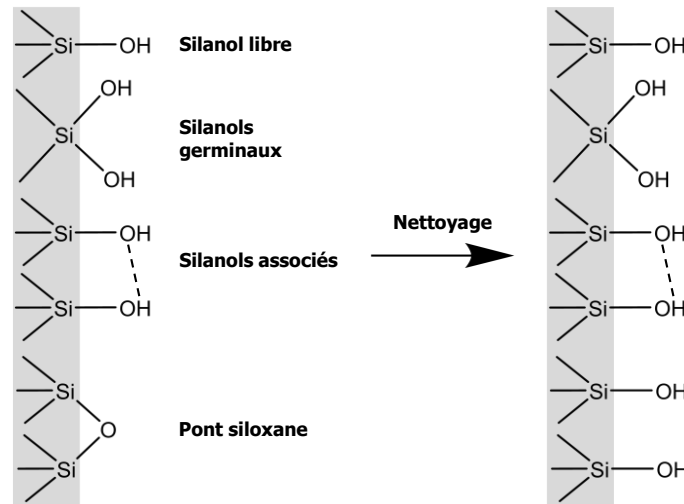


Figure 2.11. Fonctions présentes en surface des substrats (verre ou wafer de silicium) à l'état initial et après nettoyage permettant de former des groupes hydroxyles (dans le cas d'un nettoyage optimal). Inspiré de [14].

Pour cela, nous avons réalisé des essais avec plusieurs procédés de nettoyage.

Un plasma à oxygène CUTE (Femto Science Inc) a été utilisé. Le plasma O_2 permet de retirer la majorité des contaminants organiques, mais aussi d'oxyder les liaisons Si-O-Si de la silice en Si-OH pour rendre le substrat hydrophile. Pour ce nettoyage, nous avons appliqué le procédé optimisé par Armstrong *et al.* pour le même type de revêtement que le nôtre : les substrats sont rincés à l'acétone puis nettoyés au plasma O_2 pendant 15 – 20 min à une puissance de 30 W [15]. Le traitement plasma O_2 a été réalisé dans une salle blanche. Le revêtement étant réalisé dans un autre laboratoire, les substrats ont été enfermés dans une boîte de Pétri dès la sortie du plasma puis transportés et utilisés rapidement sous un PSM afin de limiter les contaminations.

Les procédés suivants de nettoyage mettent en œuvre des solvants.

Le premier procédé consiste simplement à rincer le substrat avec de l'acétone puis avec de l'iPrOH. Ces deux solvants sont versés séparément dans des béciers ou dans des pots en polypropylène. Les substrats sont ensuite immergés et agités pendant 15 secondes dans l'acétone puis dans l'iPrOH. Le séchage est réalisé en plaçant les substrats à la verticale dans le PSM. Ce nettoyage à base de solvants est un procédé classique de nettoyage de surface permettant de dégraisser et d'enlever les principaux contaminants organiques. Cependant, il n'est pas très

efficace pour retirer les contaminants liés au substrat ou des molécules plus importantes qui ne seraient pas solubles dans ces solvants. Il ne permet pas non plus de rompre des ponts siloxanes afin de former de nouvelles fonctions hydroxyles. Les substrats en sortie de ce procédé ne sont pas totalement hydrophiles.

Le deuxième procédé est un nettoyage à l'acide fluorhydrique (HF). Le nettoyage HF est un nettoyage très puissant et bien référencé pour les substrats à base de silice, car il permet d'éroder la surface en générant des groupes Si-H (hydrophobes) qui vont ensuite s'oxyder en Si-OH (hydrophiles) de façon contrôlée [16,17]. L'oxydation peut être réalisée par action thermique, cependant dans notre cas, elle se produit à l'air ambiant sur une durée de 15 min. Pour des questions de sécurité, je n'étais pas habilitée à utiliser le HF par moi-même. J'ai donc travaillé en collaboration avec Élodie Collard (LIONS, CEA). Une solution de HF est préparée dans un bécher en téflon en mélangeant précautionneusement 1 à 5 % de HF dans l'eau. Les substrats sont plongés dans cette solution pendant 1 minute puis rincés abondamment dans trois bains d'eau différents, renouvelés entre chaque substrat. Le retrait du HF de la surface est finalisé par un rinçage sous un flux continu d'eau. Les substrats nettoyés sont ensuite laissés 15 min à l'air à la verticale dans le PSM afin de sécher et de laisser le temps aux Si-H de s'oxyder. L'hydrophilie totale du substrat est confirmée après oxydation : une goutte d'eau déposée sur ces substrats forme un film à la surface. Notons que le nettoyage HF peut réagir avec certains composants du verre (notamment les oxydes de calcium et de magnésium). Cette réaction produit des composés insolubles qui restent accrochés à la surface, augmentant la rugosité du substrat [18].

Le troisième procédé est un nettoyage acide, inspiré de procédés connus comme le RCA2 (6 H₂O : 1 H₂O₂ : 1 HCl à chaud [19]) ou encore le nettoyage piranha (2 H₂SO₄ : 1 H₂O₂ [20]). Toutes ces méthodes utilisent un acide fort afin de nettoyer la surface et de la rendre hydrophile. Cependant, l'utilisation de ces procédés est très agressive pour la surface. La silice peut alors subir une corrosion et gagner en rugosité [21]. Notre objectif, ici, étant seulement d'obtenir une surface lisse, sans contamination et la plus hydrophile possible, notre choix s'est donc porté sur l'utilisation de l'acide sulfurique H₂SO₄ dilué à 10 % en volume dans l'iPrOH (même solvant que celui utilisé dans la solution de revêtement). Cela permet donc d'obtenir une solution d'acidité contrôlée afin de nettoyer de manière efficace sans abîmer la surface. Ainsi, les substrats sont immergés dans cette solution (10 % H₂SO₄+iPrOH) pendant 1 minute et rincés abondamment dans l'eau puis dans l'iPrOH. Le séchage est réalisé à la verticale dans le PSM. Ce procédé permet également, comme le précédent, d'obtenir des substrats totalement hydrophiles.

Le revêtement des substrats nettoyés a été réalisé à minima directement après nettoyage et séchage ou au maximum 30 minutes après. Dans ce cas, ils ont été maintenus dans le PSM afin de limiter les contaminations.

2.4. DÉPÔT DU REVÊTEMENT

Le dépôt de la solution de revêtement sur les substrats a été réalisé par un procédé de revêtement ou d'enduction par immersion (*dip-coating* en anglais) avec une électronique de Langmuir-Blodgett Riegler&Kirstein (Figure 2.12). Le substrat est fixé au bras automatisé par une pince double clip. Il est alors immergé dans la solution à une vitesse de $2,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, laissé en immersion entre 10 secondes et 1 minute puis retiré à une vitesse fixe allant de $0,1$ à $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces deux paramètres (durée de contact avec la solution et vitesse de retrait) seront évalués et optimisés dans le chapitre suivant.



Figure 2.12. Photographies de l'appareil utilisé pour le dépôt du revêtement par immersion avec le contrôleur de vitesse (à gauche) et le bras automatisé tenant une lame de verre en immersion dans une solution (à droite).

2.5. CONTRÔLE DE L'HUMIDITÉ

2.5.i. SELS

Les substrats couverts d'une couche de solution sont ensuite placés dans une enceinte à humidité relative contrôlée et température ambiante ($T_{\text{amb}} = 20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant une certaine durée. L'humidité relative correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air sur la pression de vapeur saturante de l'air.

Nous savons que la température peut impacter fortement la polymérisation des siloxanes, cependant, nous n'avons pas la possibilité de contrôler simultanément la température et l'humidité. Nous avons donc dû faire un choix et nous avons alors décidé de contrôler précisément l'humidité. En effet, dans les conditions du laboratoire, la température est relativement stable ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$) alors que l'humidité peut varier d'un jour à l'autre, en fonction de la saison (chauffage ou non qui assèche l'air) ou de la météo extérieure (pluie, soleil). L'humidité ambiante a ainsi été mesurée avant le dépôt de la plupart des revêtements de ce projet et elle peut varier entre 30 et 60 %.

Afin de contrôler cette humidité, nous avons mis en place une enceinte hermétique dans laquelle une solution saturée en sels est introduite (Figure 2.13.a). Un capteur d'humidité est placé à l'intérieur de l'enceinte (Figure 2.13.b). Il est relié à une carte Arduino afin de suivre

l'évolution de l'humidité à l'intérieur de l'enceinte et de s'assurer de la stabilité de cette valeur. Les sels sont choisis en fonction de l'humidité souhaitée selon le Tableau 2.5. Pour les cristaux de silice, étant stockés à l'étuve à 90 °C pour les garder actifs, ils doivent être refroidis avant d'être placés dans l'enceinte afin de ne pas ajouter un paramètre supplémentaire de température aux expériences. Ils sont donc laissés environ 30 minutes en conditions ambiantes avant d'être introduits dans l'enceinte hygrocontrôlée. Après introduction de la solution saturée ou des cristaux de silice, l'enceinte est fermée pendant une durée de 1 heure (silice) à quelques jours (typiquement 3 jours pour les autres sels) afin de laisser l'environnement se stabiliser avec la solution saturée.

Ainsi, l'introduction des échantillons dans l'enceinte (étape de condensation) doit être réalisée rapidement et délicatement : un compromis doit être trouvé entre une ouverture/fermeture lente de la porte afin de ne pas ventiler l'enceinte et la rapidité d'exécution afin de ne pas générer un trop grand différentiel d'humidité. Comme les échantillons sont ensuite laissés pendant 30 min dans l'enceinte, si l'introduction de l'échantillon a généré une différence d'humidité trop importante, l'équilibrage de l'humidité sera réalisé pendant toute la durée de réaction. L'humidité de condensation ne sera donc pas celle souhaitée et l'expérience sera faussée.

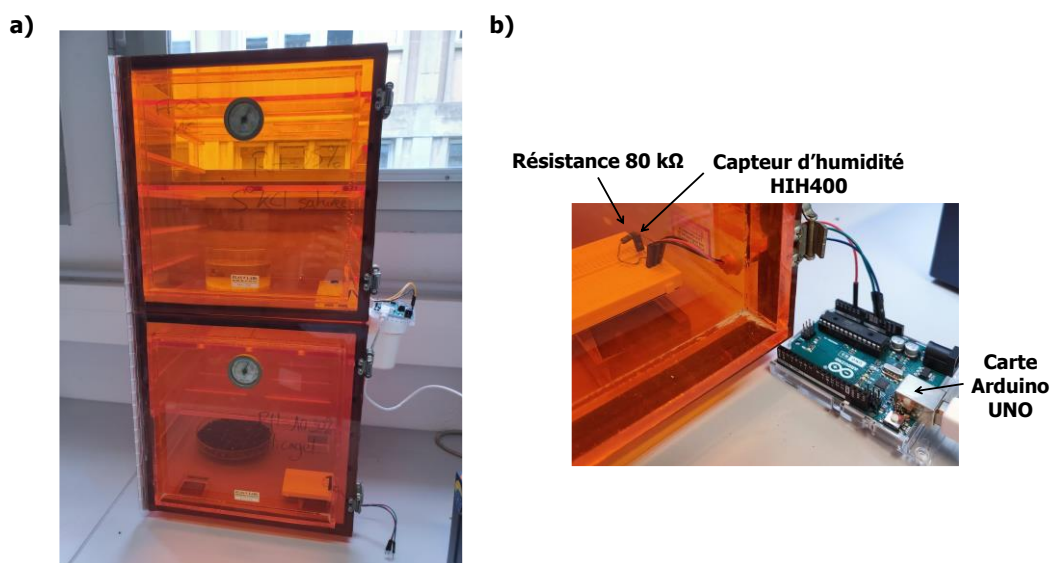


Figure 2.13. **a)** Enceinte hygrocontrôlée à deux compartiments avec une solution de KCl en haut (RH = 85 %) et du silicagel en bas (RH = 20 – 25 %), et **b)** circuit Arduino pour la mesure de l'humidité à l'intérieur de l'enceinte

Tableau 2.5. Liste des sels et de l'humidité relative RH induite par la solution saturée correspondante à 25 °C.

Sel	RH théorique [22] (%)	RH expérimentale (%)
Cristaux de silice	-	15 – 30
NaNO ₂	64,4	55 – 67
KCl	84,2	75 – 89
RH ambiante	-	30 – 60

2.5.ii. ARDUINO

Une carte Arduino UNO a été utilisée en combinaison avec un capteur d'humidité HIH400 (Honeywell) afin de suivre l'évolution de l'humidité à l'intérieur de l'enceinte. Une image de ce capteur ainsi que le schéma électrique correspondant sont présentés en Figure 2.14.

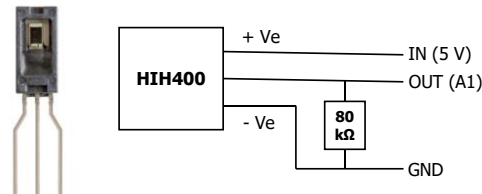


Figure 2.14. Photographie (à gauche) et schéma électrique (à droite) du capteur d'humidité HIH400, montrant la nécessité de l'utilisation d'une résistance de minimum 80 kΩ.

Ainsi, la carte Arduino envoie un certain potentiel électrique au capteur (5 V) qui le transforme en une autre valeur de potentiel, dépendante de l'humidité. Le code Arduino utilisé afin de mesurer l'humidité relative dans l'enceinte hygrocontrôlée a été inspiré d'un code conçu par Clémentine Colas pour son projet de thèse (Figure 2.15). Après initialisation des paramètres, une boucle est lancée afin d'afficher la valeur de l'humidité relative mesurée toutes les minutes. Pour cela, le code permet d'enregistrer la valeur analogue reçue à la sortie du capteur (port A1) et de la convertir en potentiel électrique. Cette transformation est réalisée à partir de la formule « $\text{voltage} = (\text{analogRead}(A1) * 5) / 1023$ ». Le facteur « $*5/1023$ » correspond ici à un simple produit en croix permettant de convertir la valeur analogue reçue par la carte Arduino en potentiel électrique avec pour valeur de base 5 V = 1023 unités analogues. Ce potentiel électrique est alors converti en valeur d'humidité relative par une formule fournie par le constructeur du capteur : « $\text{RH} = ((\text{voltage} - 0.16) / 0.0062)$ ».

```
int minute = 0;
int RH = 0;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {

  float voltage = (analogRead(A1)*5)/1023;
  float RH = ((voltage-0.16)/0.0062);

  minute = minute + 1;

  Serial.print("A t = ");
  Serial.print(minute);
  Serial.print("min");
  Serial.println();
  Serial.print("RH = ");
  Serial.print(RH);
  Serial.print("%");
  Serial.println();
  Serial.println();

  delay(60000);
}
```

Figure 2.15. Code Arduino permettant de mesurer l'humidité relative à l'aide d'un capteur HIH400.

2.6. RINÇAGES

Les substrats sont finalement rincés avec de l'eau, de l'iPrOH et/ou du toluène de façon plus ou moins abondante. Pour cela, les solvants utilisés sont versés séparément dans des béchers ou dans des pots en polypropylène (pour l'eau et l'iPrOH). Les substrats sont ensuite immergés pendant 2 secondes dans l'eau afin de retirer l'acidité résiduelle et d'arrêter la polymérisation. Le rinçage est poursuivi par une immersion pendant 2 secondes dans l'iPrOH afin de retirer les chaînes courtes de polymères faiblement adsorbées. Enfin, un rinçage abondant dans le toluène (immersion puis agitation pendant 15 – 30 secondes) peut être réalisé si l'expérience nécessite de retirer par solubilisation la majorité des chaînes de polymères non greffées ou adsorbées fortement. Cependant, la solubilisation des chaînes par le toluène n'est pas systématique et sera étudiée davantage par la suite.

Dans la suite du manuscrit, nous nommerons le rinçage à l'eau « H₂O », celui à l'eau puis à l'iPrOH « H₂O+iPrOH » et enfin celui à l'eau, à l'iPrOH puis au toluène « H₂O+iPrOH+toluène ».

L'effet du rinçage sera étudié plus en détails dans les chapitres suivants et le procédé de rinçage sera spécifié au début de chaque partie ou sous-partie.

3. CARACTÉRISATION DE LA SURFACE DU REVÊTEMENT

3.1. ÉCHELLE MACROSCOPIQUE : MOUILLAGE

3.1.i. GONIOMÈTRE

Afin de caractériser les propriétés macroscopiques et particulièrement le mouillage de ces revêtements, un goniomètre *Drop Shape Analyser DSA25* (Krüss) a été utilisé. Il est équipé d'un système automatisé de dépôt de gouttes relié à une seringue et à une aiguille contenant le liquide à déposer, d'une table d'inclinaison PA4020, et d'une caméra reliée directement à l'ordinateur afin d'enregistrer en direct les valeurs d'angle de contact (Figure 2.16). Ces mesures sont réalisées à partir du logiciel Advance qui détecte automatiquement les contours de la goutte via les images envoyées par la caméra. Le DSA25 nous a permis de mesurer des angles de contact en mode statique, mais aussi en mode dynamique grâce à la table d'inclinaison, donnant accès aux angles de glissement et aux hystérèses, la caméra étant solidaire de l'inclinaison. Afin de couvrir une large gamme de tensions de surface et donc d'évaluer le caractère omnifuge des revêtements, nous avons choisi trois liquides à déposer : l'eau (H_2O , $\gamma_{\text{LV},20^\circ\text{C}} = 72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [23]), le diméthylsulfoxyde (DMSO, $\gamma_{\text{LV},20^\circ\text{C}} = 44,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [23]) et le tétradécane ($\gamma_{\text{LV},20^\circ\text{C}} = 26,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [24]). Les mesures d'angles en mode statique et dynamique ont toutes été reproduites à minima trois fois sur chaque échantillon, à différents endroits, afin d'évaluer l'homogénéité du revêtement. Les valeurs présentées sont une moyenne de ces mesures et sont exprimées en degrés ($^\circ$).

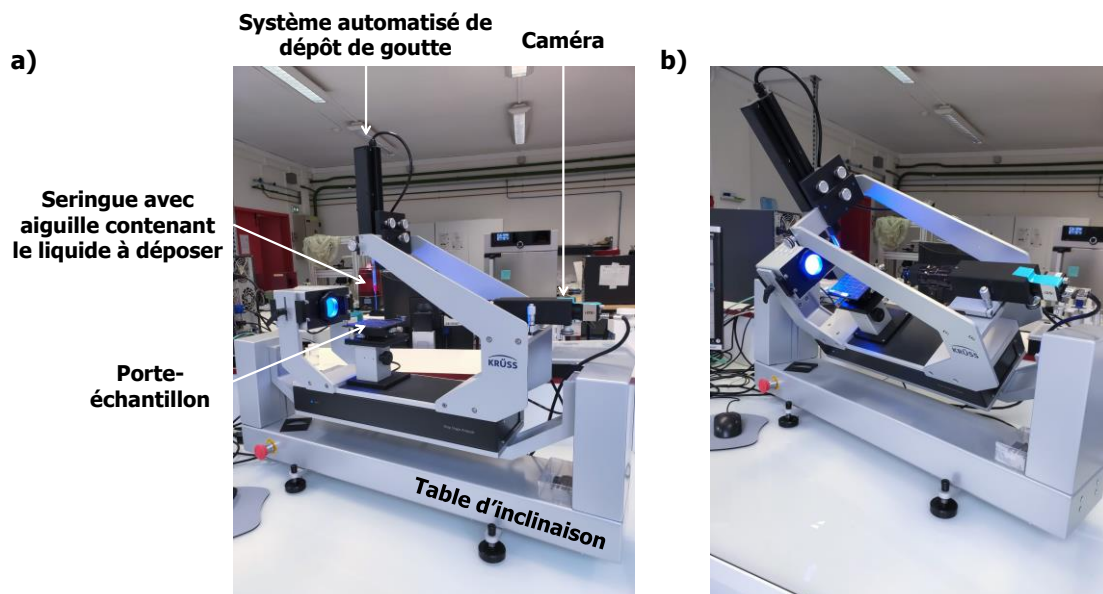


Figure 2.16. Photographies du DSA25 **a)** en mode statique et **b)** en mode dynamique (inclinaison à 30° de l'appareil).

3.1.ii. ANGLE DE CONTACT

Pour les mesures d'angle de contact en mode statique, des gouttes de 2 μL ont été déposées sur les revêtements. La mesure de l'angle de contact a été réalisée automatiquement par le logiciel Advance en utilisant un modèle elliptique d'ajustement des contours de la goutte (Figure 2.17.a). Pour chaque goutte, la valeur de l'angle de contact a été enregistrée toutes les secondes pendant 30 secondes afin d'observer une éventuelle pénétration du liquide dans le revêtement ou une mise à l'équilibre. Notons que cet effet n'a jamais été relevé sur nos revêtements.

Le comportement de gouttes d'eau, de DMSO et de tétradécane sur une lame de verre rincée à l'acétone, un wafer de silicium également rincé à l'acétone et un PDMS réticulé est montré en Figure 2.17.b, c et d, respectivement. Lorsque les substrats (verre et wafer) sont correctement nettoyés (méthodes présentées précédemment, hors nettoyage solvant), ils sont totalement mouillants vis-à-vis de ces trois liquides. Les liquides s'étalent donc totalement sur les substrats et forment des films liquides. Cet état mouillant permet alors à la solution de bien entrer en contact avec le substrat afin de former un revêtement homogène.

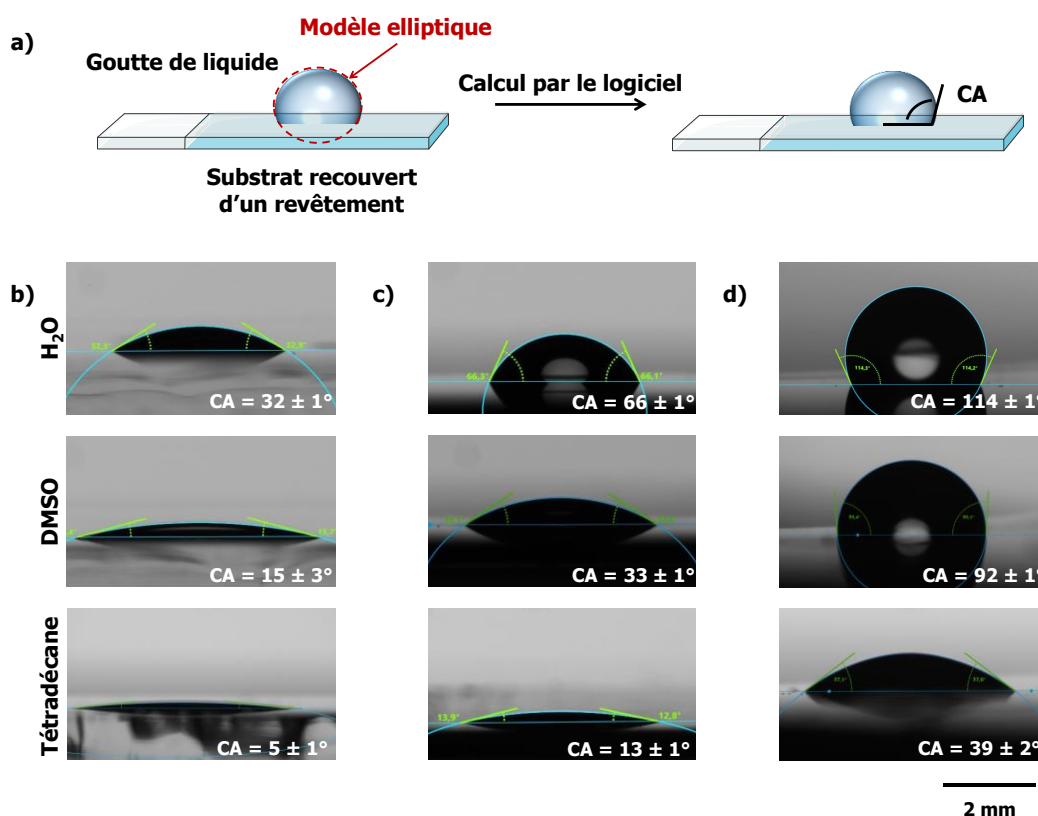


Figure 2.17. a) Schéma de la détermination de l'angle de contact par un modèle elliptique et photographies de gouttes d'eau (H_2O), de DMSO et de tétradécane sur **a)** une lame de verre rincée à l'acétone, **b)** un wafer de silicium rincé à l'acétone et **c)** un PDMS réticulé.

3.1.iii. ÉNERGIE DE SURFACE

Les mesures d'angle en mode statique nous ont aussi permis de réaliser des estimations d'énergie de surface γ_{SL} des revêtements. En utilisant un liquide de tension de surface connue et en mesurant l'angle de contact que forme ce liquide sur un substrat, il est possible d'estimer la valeur de l'énergie de surface de ce substrat, exprimée en milliNewtons par mètre ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Pour notre étude, deux méthodes d'analyse ont été utilisées : le modèle de Zisman (permettant d'approcher cette valeur d'énergie de surface) et le modèle Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK, permettant d'obtenir une valeur plus précise d'énergie de surface).

Afin d'appliquer le modèle de Zisman, il faut tracer l'évolution du cosinus de l'angle de contact CA en fonction de la tension de surface de liquides homologues déposés sur la surface γ_{LV} [25]. Zisman définit alors la tension (ou énergie) de surface critique du substrat γ_{crit} comme la valeur de γ_{LV} relevée pour $\cos(CA) = 1$, par extrapolation de la régression linéaire. Conventionnellement, cette tension critique permet de caractériser simplement la surface sans fournir rigoureusement l'énergie de surface du solide qui n'est pas accessible par une mesure directe. La valeur obtenue est une approximation de la tension vraie du solide. Afin d'utiliser ce modèle, des alcanes (de C_{10} à C_{16}) ont été choisis (Figure 2.18).

Le modèle de Zisman n'a pas pu être appliqué au verre brut, car les alcanes sélectionnés possèdent une tension de surface trop faible pour la détermination d'énergies de surface élevées et mouillent complètement la surface. En effet, ce modèle est plus efficace pour des mesures d'énergies de surface faibles (inférieure à $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [25]) alors que celle du verre est d'environ $\gamma_{SV} = 65 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [26]. Pour le PDMS réticulé, nous mesurons une valeur de $\gamma_{SV,crit} = 17,82 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Cette valeur est inférieure à celles que nous avons pu trouver dans la littérature ($\gamma_{SV,crit} = 20 - 24 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [27–29]). Cette différence peut être due à un degré de réticulation plus élevé dans notre cas.

Liquide	γ_{LV} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
Décane (C_{10})	23,9
Tétradécane (C_{14})	26,7
Hexadécane (C_{16})	27,6

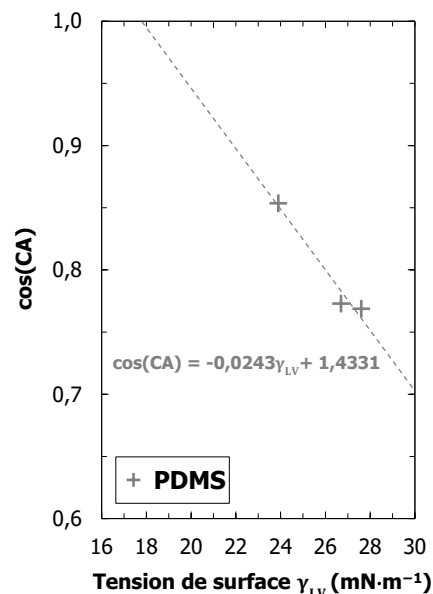


Figure 2.18. À gauche : tableau récapitulatif des liquides utilisés pour le calcul des énergies de surface par le modèle de Zisman et leur tension de surface associée (mesurées [24]) ; à droite : modèle de Zisman appliqué aux données expérimentales obtenues sur PDMS réticulé. La ligne en pointillés représente la régression linéaire avec l'équation correspondante inscrite sur la figure.

Cependant, la méthode de Zisman ne permet pas d'accéder à la valeur réelle de l'énergie de surface du solide. Comme expliqué dans le chapitre précédent, Fowkes, et plus tard Owens, Wendt, Rabel et Kaelble ont proposé un modèle de calcul de l'énergie de surface d'un solide en décomposant les interactions entre le solide et le liquide en contributions polaires et dispersives [30–32].

Ainsi, afin d'appliquer le modèle OWRK, il faut prendre en compte la décomposition de la tension de surface des liquides déposés sur la surface en composantes polaire γ_{LV}^p et dispersive γ_{LV}^d (forces dipolaires de Van der Waals). Fowkes *et al.* ont ainsi réécrit l'équation de Young en prenant en compte la composante dispersive telle que :

$$1 + \cos(CA) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{SL}} \quad \text{Équation 2.2}$$

Si les deux composantes polaires et dispersives interviennent, Owens, Wendt, Rabel et Kaelble proposent donc l'Équation 2.3.

$$1 + \cos(CA) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{SL}} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\gamma_{SL}} \quad \text{Équation 2.3}$$

Après réorganisation de cette équation, nous obtenons ci-dessous l'équation qui est utilisée dans le modèle OWRK :

$$\frac{\gamma_{SL}(1 + \cos(CA))}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \quad \text{Équation 2.4}$$

$$\text{Posons maintenant } y = \frac{\gamma_{SL}(1+\cos(CA))}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \text{ et } x = \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}.$$

En traçant $y = f(x)$ à partir des décompositions connues de la tension de surface des liquides utilisés et des angles de contact correspondants mesurés, nous obtenons une droite. Les valeurs du coefficient directeur « p » et de l'ordonnée à l'origine « o » alors obtenus par régression linéaire de cette droite permettent d'accéder aux valeurs de γ_{SV}^p et de γ_{SV}^d et donc de calculer l'énergie de surface γ_{SV} du substrat en additionnant ces deux valeurs.

Le modèle OWRK a été appliqué aux valeurs d'angles de contact obtenues sur du verre brut (rincé à l'acétone) et du PDMS pour de gouttes d'eau (H₂O), de DMSO et d'hexadécane. Ces trois liquides ont été choisis sur critère de répartition des composantes polaires et dispersives : l'eau possède une composante polaire forte, le DMSO, une composante polaire plus faible et l'hexadécane ne possède pas de composante polaire (Figure 2.19).

Pour le verre brut, nous calculons ainsi une valeur d'énergie de surface totale de $\gamma_{SL} = 60,40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ avec $\gamma_{SV}^p = 42,10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et de $\gamma_{SV}^d = 18,30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Pour le PDMS réticulé, nous calculons une valeur de $\gamma_{SV} = 14,87 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ avec $\gamma_{SV}^p = 0,15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et de $\gamma_{SV}^d = 14,72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Ces valeurs d'énergie de surface totale sont toutes deux inférieures à celles que nous avons pu trouver dans la littérature ($\gamma_{SV} = 63,9 - 68 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [26,33] et

$\gamma_{SV} = 20 - 24 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [27–29] pour le verre et le PDMS, respectivement, calculées par les méthodes de Zisman ou OWRK). Pour le verre, ces différences peuvent être dues à des différences de composition (plus ou moins d'oxydes qui augmentent l'énergie de surface) ou d'oxydation des surfaces. Pour le PDMS, comme pour le modèle de Zisman, ces différences proviennent probablement d'une différence de degré de réticulation.

Liquide	γ_{LV} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_{LV}^p ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_{LV}^d ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
Hexadécane (C_{16})	27,6	0	27,6
DMSO	43,4 – 44,0	9,4 8,0	34,0 36,0
H ₂ O	72,6 – 72,8	52,6 47,8	20,0 21,8

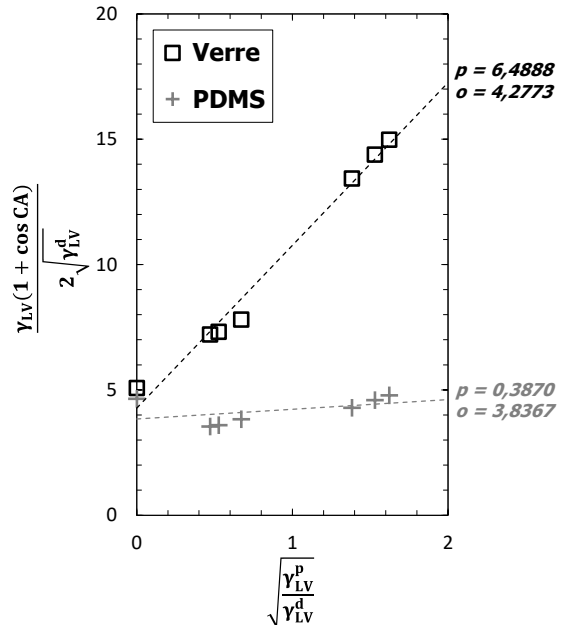


Figure 2.19. À gauche : tableau récapitulatif des liquides utilisés pour le calcul des énergies de surface par le modèle OWRK et leurs tensions de surface associées décomposées en composantes polaires et dispersives (mesurées [34] ou calculées [35–37]) ; à droite : modèle OWRK appliqué aux données expérimentales obtenues sur verre brut (nettoyé acétone) et sur PDMS réticulé. Les lignes en pointillés représentent les régressions linéaires avec les valeurs du coefficient directeur « p » et de l'ordonnée à l'origine « o », inscrites à droite de la figure.

3.1.iv. HYSTÉRÈSE ET GLISSEMENT

Les mesures d'angle en mode dynamique permettent d'accéder à deux autres propriétés de mouillage : l'hystérèse et l'angle de glissement. L'hystérèse CAH est calculée par soustraction de l'angle de reculée θ_r à l'angle d'avancée θ_a : $CAH = \theta_a - \theta_r$.

Ces angles d'avancée et de reculée peuvent être mesurés de deux façons différentes. Pour ces deux méthodes, les valeurs des angles ont été enregistrées automatiquement par le logiciel Advance en utilisant un modèle tangentiel. La première méthode consiste à gonfler (θ_a) puis à dégonfler (θ_r) la goutte en injectant ou aspirant du liquide à l'intérieur, à vitesse constante [38,39]. Pour cela, une goutte de $2 \mu\text{L}$ est déposée sur le substrat avec l'aiguille de dosage de goutte laissée à l'intérieur de cette dernière (Figure 2.20). Un volume de $20 \mu\text{L}$ de liquide est alors injecté dans cette goutte à une vitesse de $0,2 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. La goutte est ensuite laissée au repos pendant 80 secondes. La valeur de l'angle d'avancée θ_a est alors relevée lorsque la valeur de l'angle s'est stabilisée. La goutte est enfin aspirée à une vitesse de $0,2 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, jusqu'à revenir au

volume initial (2 μL) et laissée, une nouvelle fois au repos pendant 80 secondes. De la même façon que précédemment, la valeur de l'angle de reculée θ_r est relevée lorsque la valeur de l'angle s'est stabilisée.

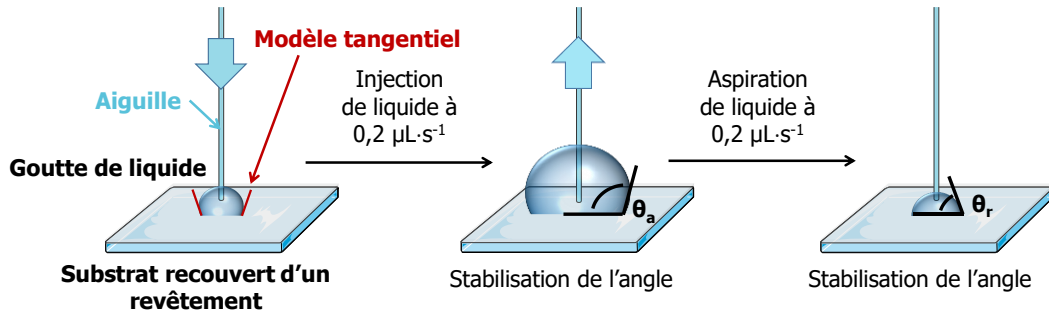


Figure 2.20. Schéma du procédé de mesure des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r par la méthode de gonflement/aspiration du liquide de la goutte.

La deuxième méthode consiste à déposer une goutte de 20 μL sur le substrat et à l'incliner de 0 à 90°, à une vitesse de $1^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 2.21.a). Cette méthode permet d'obtenir à la fois l'hystérèse, mais aussi l'angle de glissement des gouttes sur les substrats. Avec l'inclinaison, le côté en aval de la goutte (droite sur le schéma) se décroche généralement en premier et débute son mouvement. Lorsque l'angle d'inclinaison a atteint une valeur critique, le côté en amont de la goutte (gauche sur le schéma) se décroche à son tour. Cette valeur critique d'angle d'inclinaison est alors appelée angle de glissement (SA). Les deux angles d'avancée et de reculée sont relevés au moment du glissement de la goutte (pour $\theta_{\text{incl}} = \text{SA}$, Figure 2.21.b).

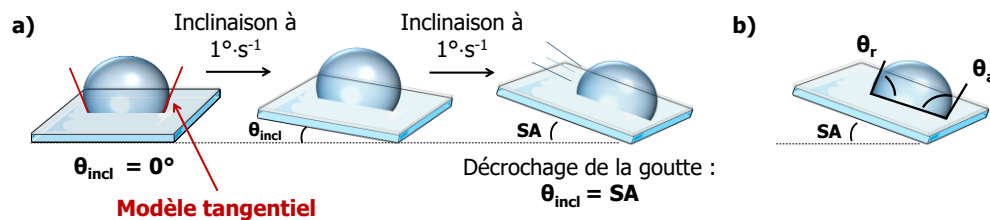


Figure 2.21. Schéma du procédé de mesure **a)** de l'angle de glissement et **b)** des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r par la méthode d'inclinaison de la surface.

3.2. ÉCHELLES MICROSCOPIQUES ET NANOSCOPIQUES : TOPOGRAPHIE & ÉPAISSEUR DE REVÊTEMENT

3.2.i. CARTOGRAPHIE ELLIPSOMÉTRIQUE

La cartographie ellipsométrique permet d'imager la topographie d'un dépôt sur un substrat plan et réfléchissant (généralement un wafer de silicium) en fonction des épaisseurs ainsi que des indices de réfraction avec une grande précision (0,2 Å). Elle permet d'imager une surface sur une échelle importante (jusqu'à 800 x 1600 µm dans nos conditions).

Cette technique optique s'appuie sur la modification de la polarisation de la lumière après réflexion sur un substrat plan, recouvert de couches minces. Cette modification de la polarisation est définie par deux angles ellipsométriques : Δ et ψ . Ces grandeurs caractéristiques dépendent de l'indice de réfraction, de l'épaisseur des couches du substrat analysé, de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde du faisceau incident. Par conséquent, une mesure réalisée à un angle d'incidence donné et pour une longueur d'onde donnée permet de mesurer l'épaisseur de la couche étudiée si l'indice de réfraction est connu. Le montage expérimental permettant la mesure de Δ et ψ est schématisé en Figure 2.22. L'ellipsomètre mesure ainsi le ratio ρ des coefficients de réflexion des polarisations p (R_p) et s (R_s) pour chaque pixel de la zone d'analyse. Ce ratio dépend des deux angles ellipsométriques Δ et ψ et s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad \text{Équation 2.5}$$

Nous obtenons alors des cartographies selon les angles ellipsométriques Δ et ψ , qui peuvent être converties en cartographies d'épaisseur.

Davantage de détails sur cette technique peuvent être trouvés dans des publications ou dans des ouvrages [40–45].

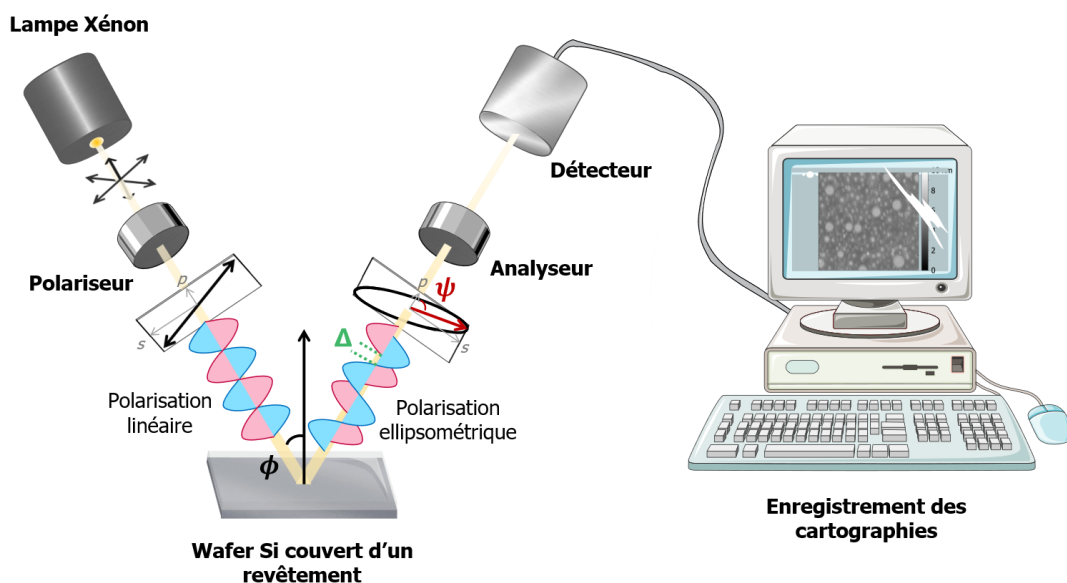


Figure 2.22. Principe schématisé de la cartographie ellipsométrique.

Les expériences de cartographie ellipsométrique ont été réalisées avec Claire Schune et Émilie Verneuil au Laboratoire des Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM, dépendant de l'ESPCI, à Paris). Un ellipsomètre Nanofilm EP3 (Accurion) équipé d'un objectif (x5) et d'une caméra ont été utilisés. La source lumineuse est une lampe Xénon avec un filtre à $\lambda = 590$ nm. L'angle d'incidence est choisi très proche de l'angle de Brewster afin d'avoir une meilleure sensibilité de la mesure. Cette grandeur correspond à l'angle pour lequel le rayon réfracté et le rayon réfléchi forment un angle droit. L'angle de Brewster étant de 70° pour le silicium, nous avons donc fixé l'angle d'incidence à 65° .

Pour ces expériences, les revêtements ont été déposés sur des wafers de silicium afin d'accroître le contraste d'indice de réfraction entre le substrat ($n_{\text{wafer}} = 3,94$ contre $n_{\text{verre}} = 1,5 - 1,6$) et le revêtement ($n_{\text{PDMS}} = 1,40 - 1,41$). Après les mesures, les cartographies selon les angles ellipsométriques Δ et ψ ont été transformées en cartographies d'épaisseur à l'aide d'un programme Matlab développé au SIMM, en supposant l'indice du PDMS applicable à nos revêtements.

Un modèle à trois couches (air/silice/silicium) a alors été appliqué dans un premier temps sur le wafer de silicium brut afin de mesurer l'épaisseur de la couche de silice SiO_2 (Figure 2.23). Une épaisseur de silice e_{SiO_2} de $2,72 \pm 0,11$ nm a été mesurée. Pour les autres échantillons, un modèle à quatre couches (air/PDMS/silice/silicium) a été appliqué afin d'imager la topographie et de mesurer l'épaisseur des revêtements. Les indices de réfraction ont été fixés comme indiqué ci-après : 1 pour l'air ; 1,40 pour le PDMS ; 1,46 pour la silice ; 3,94 pour le silicium.

Nous avons vérifié que les images de cartographie ellipsométrique présentées dans ce projet sont représentatives de l'état de surface global des revêtements, pour un même procédé.

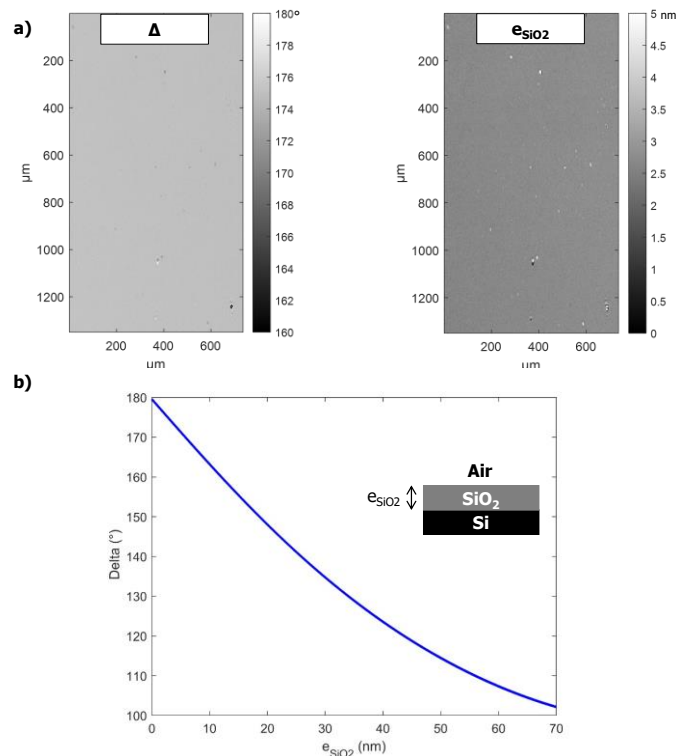


Figure 2.23. a) Cartographie ellipsométrique d'un wafer de silicium selon l'angle ellipsométrique Δ (à gauche) et en épaisseur de silice e_{SiO_2} (à droite) ; **b)** modèle de conversion des valeurs de Δ en épaisseur e_{SiO_2} avec, en encart, une représentation schématique du modèle à trois couches utilisé.

3.2.ii. MICROSCOPIE OPTIQUE À CONTRASTE DE PHASE

La microscopie optique à contraste de phase (ou microscopie à contraste de phase) permet d'imager des objets transparents en lumière blanche, en convertissant les déphasages de la lumière traversant ces objets en variations de luminosité (contraste). La microscopie à contraste de phase est une technique d'observation bien connue qui a déjà été décrite en détails par ailleurs [46–48].

Brièvement, un microscope utilisé en contraste de phase permet de séparer la lumière du fond continu (éclairage) de la lumière diffusée par l'échantillon (en épaisseur) par la traversée de deux anneaux de phase. Le premier anneau permet le déphasage de la lumière du fond de $\pm 90^\circ$. Lorsque la lumière atteint les objets présents sur la surface, une interférence constructive est alors produite, augmentant la luminosité de ces zones. La lumière réfléchiée traverse alors le deuxième anneau qui permet d'atténuer de 70 à 90 % la luminosité du fond (filtre gris annulaire).

Les observations en microscopie à contraste de phase ont été réalisées sur des lames de verre avec un microscope droit Olympus BX61WI équipé d'un objectif Olympus LUCPlanFL N (contraste de phase, x40). L'équipement utilisé est présenté en Figure 2.24.a. Les images ont été enregistrées à l'aide d'une caméra Olympus DP74, reliée au logiciel CellSens. Les revêtements ont été observés dans leur globalité et à minima deux images ont été enregistrées par échantillon. Pour un procédé donné, l'image de microscopie à contraste de phase présentée dans le manuscrit a été validée comme représentative de l'état de surface global du revêtement.

Les images ont ensuite été traitées par le logiciel Image J afin de les passer en noir et blanc, d'augmenter les contrastes et d'ajuster la luminosité (Figure 2.24.b). Notons que, pour un groupe d'images comparées ensemble, le même traitement d'image a été appliqué afin de ne pas fausser les comparaisons.

La microscopie à contraste de phase nous permet alors d'observer la surface du substrat (verre) avant et après nettoyage (Figure 2.25). L'état de la surface n'évolue pas beaucoup entre le substrat brut et après un simple nettoyage solvant (acétone+iPrOH) ou un nettoyage plasma O_2 : seules des particules (contaminations organiques) perdurent en surface. Pour le nettoyage HF, une impression de rugosité est donnée par l'image, comme évoqué précédemment dans la *partie 2.3* de ce chapitre. Le HF dissout en effet la silice du verre. À l'inverse, le nettoyage acide (iPrOH+H₂SO₄) conduit à une surface lisse.

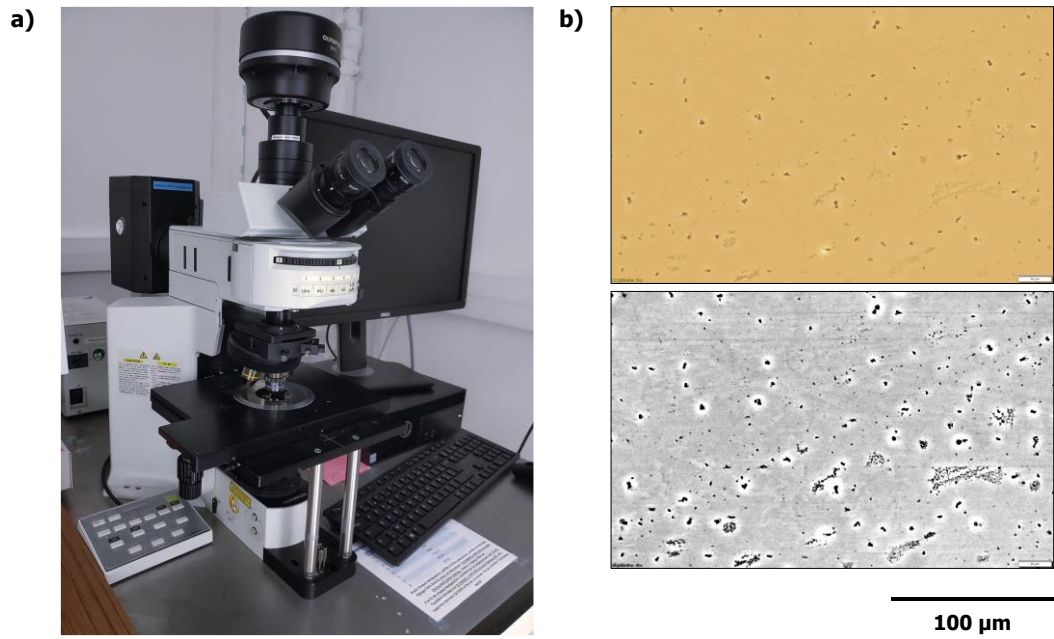


Figure 2.24. *a)* Photographie du microscope droit Olympus BX61WI, et *b)* images de microscopie à contraste de phase d'une lame de verre brut avant (en haut) et après (en bas) traitement d'image par ImageJ (passage en noir et blanc, augmentation des contrastes, ajustement de la luminosité).

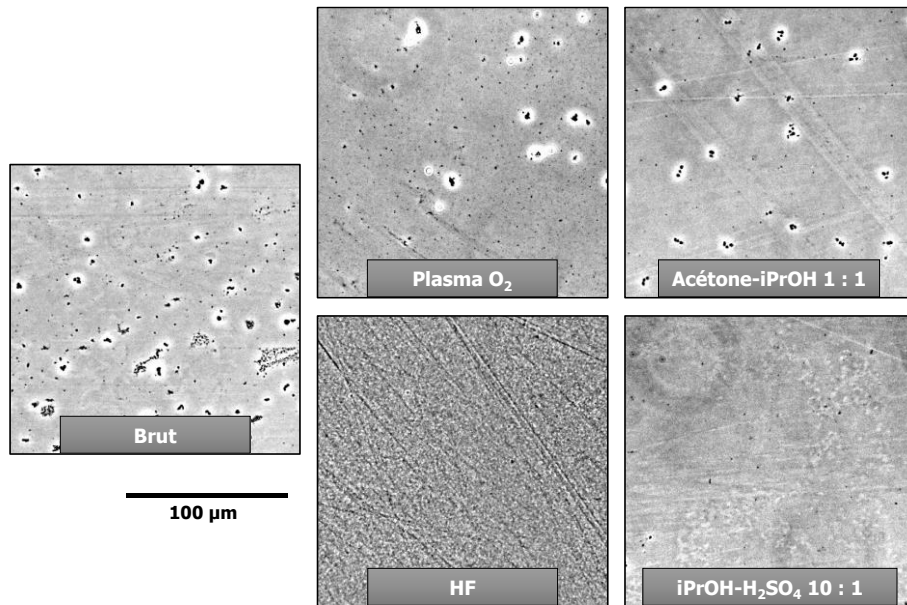


Figure 2.25. Images de microscopie à contraste de phase d'une lame de verre brute et après nettoyage plasma O₂, solvant (acétone+iPrOH), HF ou acide (iPrOH+H₂SO₄).

3.2.iii. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'imager la topographie et d'estimer la rugosité de surface d'un échantillon. Nous avons utilisé le mode résonnant (*non-contact* ou *tapping* en anglais). Dans ce mode, un levier micronique équipé d'une pointe nanométrique est mis en oscillation à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Lorsque cette pointe est rapprochée de la surface à imager, des forces atomiques entre la pointe et la surface modifient la fréquence de résonance. Le changement d'amplitude engendre un signal sur lequel on peut s'asservir pour mesurer la topographie de l'échantillon. Si des descriptions plus détaillées de cette technique sont nécessaires à la compréhension du lecteur, elles peuvent être trouvées dans la littérature [49–51].

Les expériences d'AFM ont été réalisées au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN, dépendant du CEA/NIMBE) en collaboration avec Ludovic Tortech. Nous avons utilisé un AFM Nano-Observer (CSI Instruments), avec des pointes en silicium couvertes de fines couches d'Al/Au/Cr/Pt/Ir, permettant d'amplifier la réflexion du faisceau laser (PPP-NCL, Figure 2.26) adaptées au mode résonnant. Les caractéristiques de ces pointes sont répertoriées dans le Tableau 2.6. Après les mesures, les images enregistrées ont été traitées et analysées avec le logiciel Gwyddion.

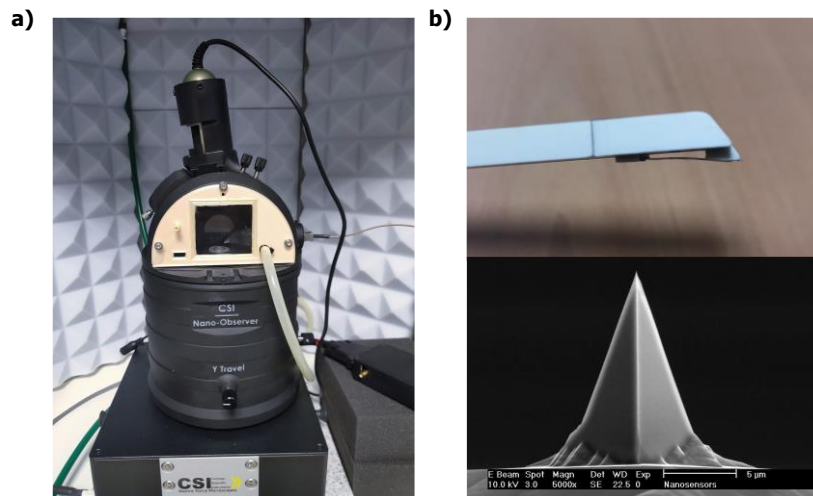


Figure 2.26. **a)** Photographie de l'AFM Nano-Observer (CSI instruments) et **b)** photographie du support équipé d'une pointe d'AFM PPP-NCL (en haut) et image de microscopie électronique à balayage de cette pointe (en bas, issue du site internet Nanosensors, <https://www.nanosensors.com/pointprobe-plus-non-contact-tapping-mode-long-cantilever-afm-tip-PPP-NCL>).

Tableau 2.6. Caractéristiques des pointes AFM PPP-NCL (mode résonnant).

Propriétés	Valeur nominale	Gamme de valeurs
Rayon de courbure (nm)	< 7	< 10
Fréquence de résonance (kHz)	190	146 – 236
Constante de raideur (N·m ⁻¹)	48	21 – 98

L'AFM nous a donc permis de caractériser la topographie des substrats de référence (verre et wafer de silicium) et des revêtements avec une résolution verticale de l'ordre du

nanomètre et une résolution latérale inférieure au micron. La rugosité de surface R_q a aussi été mesurée. Cette grandeur représente l'écart moyen géométrique à la surface. Cette valeur est calculée par le logiciel Gwyddion selon 4 profils tracés sur l'échantillon (Figure 2.27). Les valeurs de R_q présentées correspondent à la moyenne des 4 valeurs obtenues et sont exprimées en nanomètres (nm).

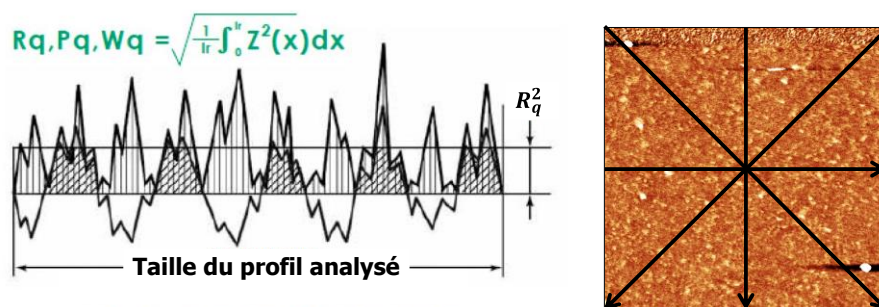


Figure 2.27. Représentation schématique de la rugosité géométrique R_q , adaptée de [52] (à gauche) et exemple des profils tracés sur l'image AFM d'une lame de verre pour la mesure de R_q (à droite).

La surface du wafer de silicium est lisse avec une rugosité $R_q = 0,16 \pm 0,02$ nm (Figure 2.28.a). Sur le verre brut, nous observons une nette différence de rugosité entre la face non-fluorescente (Figure 2.28.b) et la face fluorescente (Figure 2.28.c). Les images d'AFM montrent alors que la face fluorescente du verre est composée d'une multitude de particules d'environ $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre et de 30 nm d'épaisseur qui engendrent alors une forte rugosité. Comme évoqué précédemment, ces particules sont probablement composées d'oxyde d'étain (SnO_2) qui a adhéré au verre à la suite du procédé de fabrication du verre flotté. Ces particules sont probablement à l'origine de la fluorescence. Notons que la rugosité de surface du wafer de silicium et du verre côté non-fluorescent est inférieure au nanomètre.

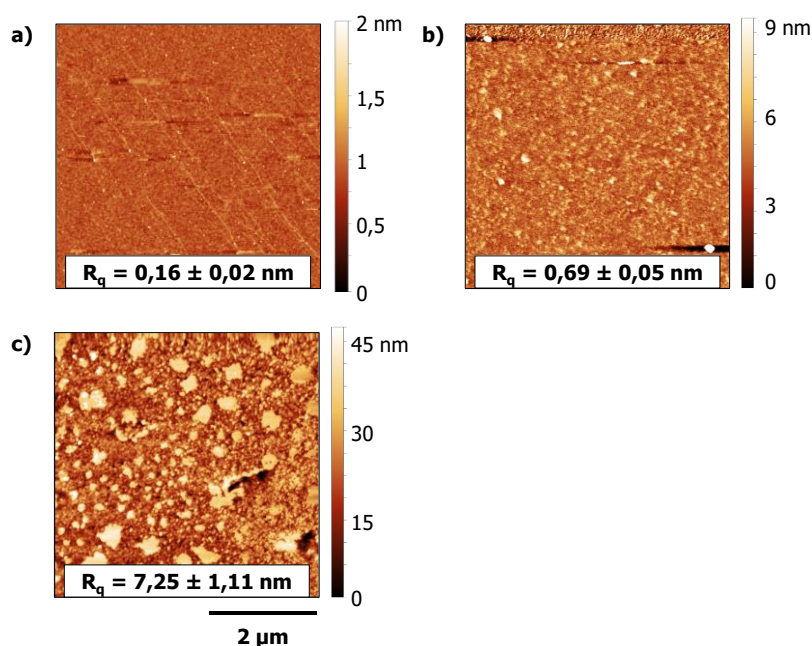


Figure 2.28. Images d'AFM **a)** d'un wafer de silicium brut, **b)** de la face non-fluorescente d'une lame de verre et **c)** de la face fluorescente d'une lame de verre.

3.3. ÉCHELLE MOLÉCULAIRE : CHIMIE DE SURFACE ET ORGANISATION DES POLYMÈRES

3.3.i. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de mettre en évidence la présence d'un groupe fonctionnel ou d'une liaison chimique. Cette technique détecte les vibrations des liaisons de la molécule, associées à une modification du moment dipolaire. Ainsi, lorsque la fréquence du rayonnement IR coïncide avec la fréquence associée à la vibration des liaisons d'un groupe, une absorption d'énergie est alors observée dans la partie IR du spectre électromagnétique, spécifique au type de liaison considérée. De plus amples informations sur la technique peuvent être trouvées dans la littérature [53]. Notons qu'en FTIR, les *rockings* ρ (basculement des groupes d'un côté vers l'autre), les mouvements d'élongation ν (variation de longueur, pour un même angle) et de déformation des liaisons δ (variation de l'angle, pour une même longueur) sont différenciés. Ces mouvements peuvent être symétriques (sym.) ou asymétriques (asym.).

Pour ce projet, des mesures de FTIR ont été réalisées sur des lames de verre, avant et après revêtement, selon deux méthodes : en transmission (échantillon placé sur la trajectoire du faisceau IR, Figure 2.29.a) et en réflectance totale atténuée (ATR, réflexion d'un rayon incident à l'interface entre l'échantillon et le cristal de l'appareil, Figure 2.29.b). Nous avons choisi de mener ces analyses sur des lames de verre car en ATR, l'indice de réfraction du cristal (ici le diamant, $n_{\text{diamant}} = 2,4$) doit être supérieur à celui de l'échantillon. Nous ne pouvons donc pas réaliser ces expériences sur des wafers de silicium ($n_{\text{wafer}} = 3,94$). Pour les deux méthodes, les spectres seront présentés en fonction de l'absorbance A , liant l'intensité du rayon incident I_0 à l'intensité du rayon sortant I_t (transmis pour les mesures FTIR en transmission et réfléchis pour les mesures en ATR).

$$A = \log \frac{I_0}{I_t}$$

Équation 2.6

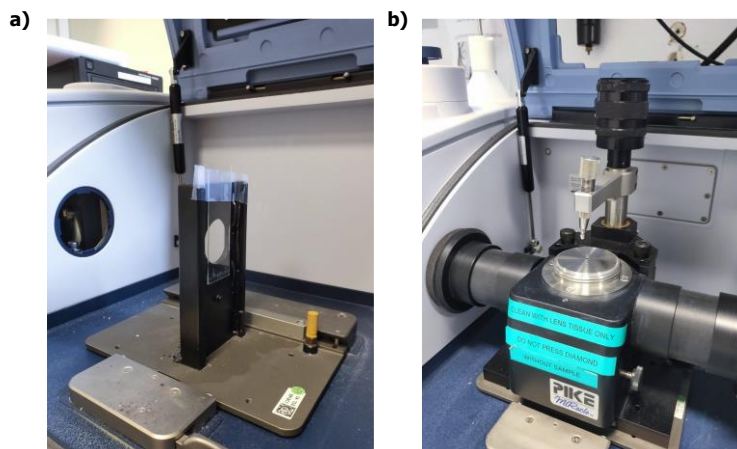


Figure 2.29. a) Montage FTIR en transmission avec la lame de verre placée sur la trajectoire du faisceau IR et maintenue à l'aide d'un morceau d'adhésif et **b)** montage FTIR en ATR.

Pour réaliser les mesures en transmission, un spectromètre Tensor 27 FTIR (Bruker) a été utilisé. Les spectres IR sont enregistrés, sur une gamme de nombres d'onde allant de 4500 à 500 cm^{-1} , et moyennés sur 100 acquisitions. La résolution est de 4 cm^{-1} . L'échantillon est analysé dans toute son épaisseur (revêtement et lame de verre).

Pour réaliser les mesures en ATR, un spectromètre Vertex 70 FTIR (Bruker) a été utilisé, équipé d'une platine ATR MIRacle (Pike) mono-réflexion et d'un détecteur MCT (refroidi à l'azote liquide afin d'accroître sa sensibilité). L'angle d'incidence est fixé à 45°. Les spectres IR sont enregistrés sur une gamme de nombres d'onde allant de 4000 à 600 cm^{-1} et moyennés sur 1024 acquisitions. La résolution est de 2 cm^{-1} . La longueur de pénétration de cet ATR est de 1 à 10 μm , nous analyserons donc à la fois le revêtement et une partie du substrat.

Les spectres FTIR ont été traités en utilisant le logiciel OPUS. Les nombres d'onde σ détectés sont exprimés en cm^{-1} . Pour les spectres en transmission, comme montré sur le spectre du verre brut (Figure 2.30), seule une partie réduite du spectre pouvait être analysée dû au signal du verre (« zone analysable »). Amma *et al.* ont attribué respectivement les deux signaux larges obtenus à $\sigma = 3500 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 2800 \text{ cm}^{-1}$ aux groupes hydroxyles faiblement et fortement associés dans le verre [54]. Pour des revêtements à base de molécules de types PDMS, seuls les signaux des elongations des liaisons C–H des groupes carbonés CH_3 et CH_2 peuvent être détectés dans cette zone (Tableau 2.7 : $\sigma_v = 2963$ et 2905 cm^{-1} et $\sigma_v = 2920$ et 2850 cm^{-1} , respectivement). La détection de ces signaux nous permet d'obtenir une information qualitative sur la quantité de PDMS ($\text{O-Si-(CH}_3)_2$) en surface de nos échantillons. Ainsi, le spectre du verre en transmission a été soustrait aux spectres des revêtements, les spectres obtenus ont été coupés entre 3100 et 2800 cm^{-1} (zone d'intérêt) et enfin, la ligne de base a été corrigée en utilisant l'outil de correction du logiciel OPUS, associé au spectromètre.

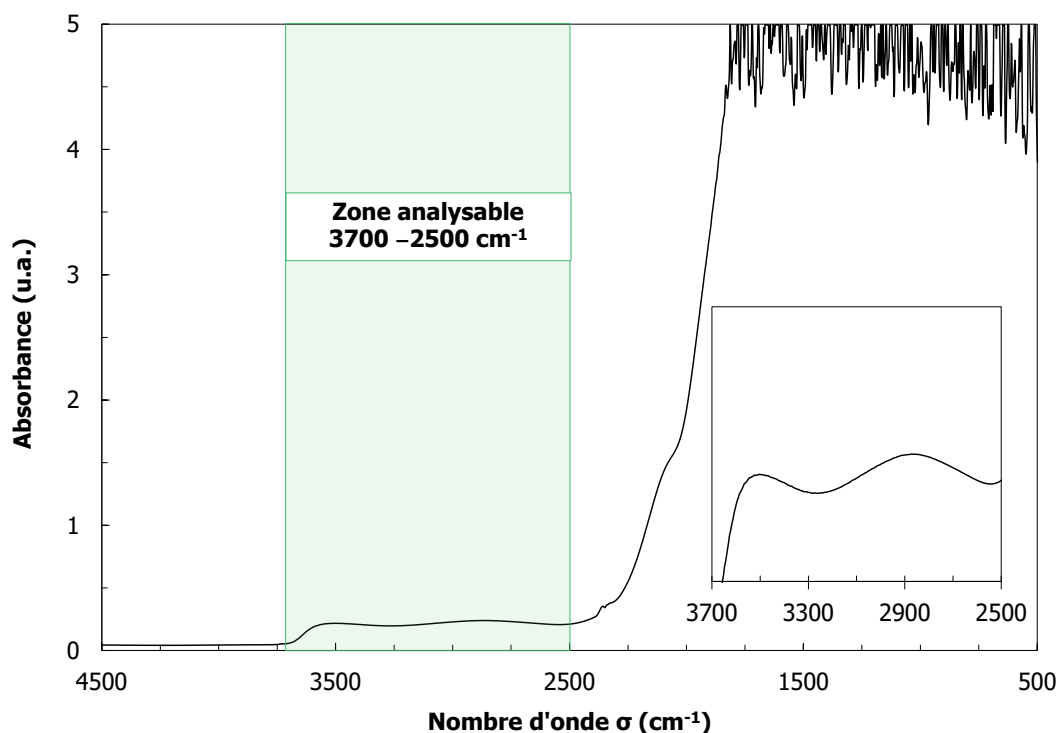


Figure 2.30. Spectre FTIR en transmission entre 500 et 4500 cm^{-1} du verre brut. L'insert est un agrandissement de la zone analysable (2500 – 3700 cm^{-1}).

En ATR, les spectres ont été normalisés par rapport au signal à $\sigma_\delta = 760 \text{ cm}^{-1}$ lié à la déformation de la liaison Si-O dans les SiO_2 du verre. La ligne de base a aussi été corrigée. Notons que, en supplément du signal à $\sigma_\delta = 760 \text{ cm}^{-1}$, le spectre du verre brut présente également un signal à $\sigma_\nu = 914 \text{ cm}^{-1}$ lié à l'élongation de la liaison Si-O dans les Si-OH [55] (Figure 2.31).

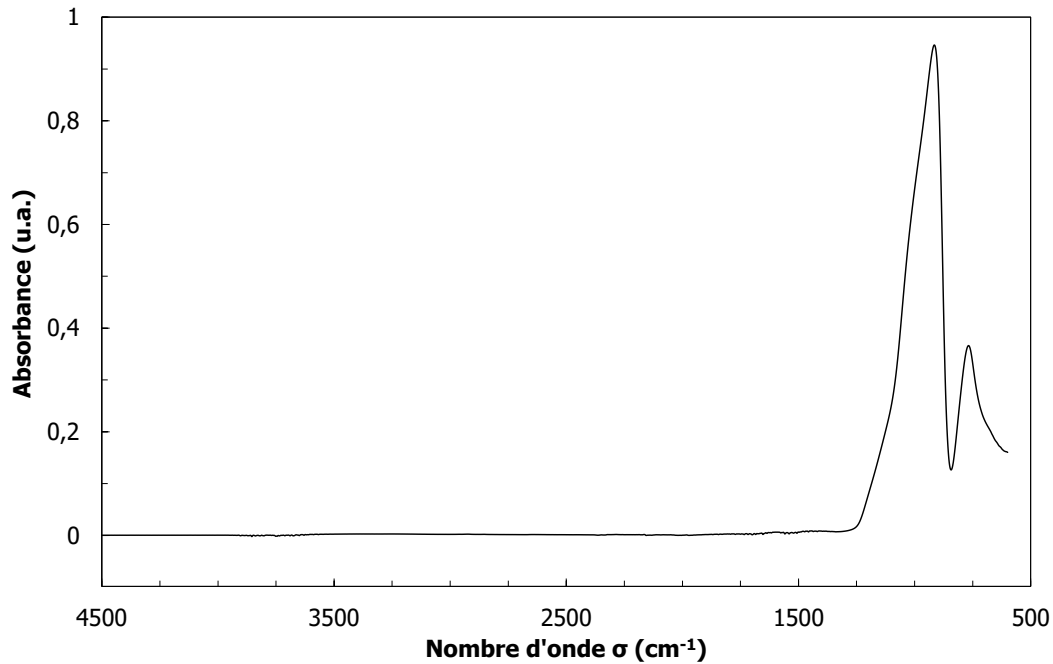
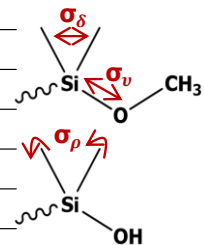


Figure 2.31. Spectre ATR-FTIR entre 500 et 4500 cm^{-1} du verre brut.

Une proposition d'attribution des bandes potentiellement détectés en FTIR aux différents groupes et aux liaisons chimiques présents dans un revêtement à base de PDMS peut être trouvée dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7. Bandes FTIR attendues pour un revêtement à base de PDMS et groupes chimiques associés, en accord avec la littérature [56–62].

$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Groupe chimique correspondant
790	Rocking σ_p de la liaison Si-C dans les Si-CH ₃
820	Élongation σ_ν de la liaison C-O dans les Si-O-C
900	Élongation σ_ν de la liaison Si-O dans les Si-OH
1010	Élongation σ_ν sym. de la liaison Si-O dans les Si-O-Si
1060	Élongation σ_ν asym. de la liaison Si-O dans les Si-O-Si
1260	Déformation sym. σ_δ de la liaison Si-C dans les Si-CH ₃
1400	Déformation asym. σ_δ de la liaison Si-C dans les Si-CH ₃
2850	Élongation σ_ν sym. de la liaison C-H dans les Si-CH ₂
2905	Élongation σ_ν sym. de la liaison C-H dans les Si-CH ₃
2920	Élongation σ_ν asym. de la liaison C-H dans les Si-CH ₂
2963	Élongation σ_ν asym. de la liaison C-H dans les Si-CH ₃
3200 – 3400	Élongation σ_ν de la liaison O-H dans les Si-OH liés par liaisons hydrogène
3750	Élongation σ_ν de la liaison O-H dans les Si-OH libres



3.3.ii. SPECTROSCOPIE RAMAN

Tout comme la spectroscopie FTIR, la spectroscopie Raman est aussi basée sur l'étude de la vibration des liaisons chimiques et permet également d'identifier les types de liaisons présentes sur un échantillon. Ici, l'interaction entre les molécules présentes dans l'échantillon et le laser monochromatique de l'appareil génère des photons, dont les valeurs de déplacements Raman sont spécifiques aux types de liaisons présentes au sein de la molécule. La théorie et le principe de cette technique sont développés dans des ouvrages [53,63,64]. Notons que certains signaux (bandes vibrationnelles) visibles en spectroscopie FTIR peuvent être interdites en Raman et inversement.

Les expériences de spectroscopie Raman ont été réalisées par Delphine Neff au Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération (LAPA, dépendant du CEA/NIMBE). Les spectres Raman ont été enregistrés par un spectromètre Raman Invia Reflex de Renishaw avec un laser monochromatique Nd-YAG doublé ($\lambda = 532$ nm), associé à un détecteur CCD. Le spectromètre est relié à un microscope optique Leica DMLM avec un objectif x50 permettant la focalisation du laser sur l'échantillon.

Un wafer de silicium a été préalablement analysé (40 s d'acquisition à 10 % de la puissance du laser) afin de calibrer le spectromètre en énergie, le pic de référence du silicium (1^e ordre) étant localisé à $520,5 \text{ cm}^{-1}$ [65] (Figure 2.32). Pour les analyses des revêtements, l'acquisition sera décalée après le pic du silicium (« zone analysable ») afin d'accroître la détection des autres signaux, effacés par l'intensité de ce pic. Le laser a été réglé sur une puissance comprise entre 80 et $960 \mu\text{W}$ (0,5 à 5 % de la puissance transmise du laser). Les durées d'acquisition seront précisées lors de la présentation des résultats (*Chapitre 5, partie 1.2.ii*). La résolution est d'environ 1 cm^{-1} . Les spectres ont été enregistrés avec le logiciel Wire. Les déplacements Raman $\Delta\omega$ détectés sont exprimés en centimètres réciproques (cm^{-1}).

L'insert dans la Figure 2.32 présente les quatre déplacements Raman caractéristiques du substrat (wafer de silicium) dans la zone analysable : $\Delta\omega = 620$ et 670 cm^{-1} liés à une organisation spécifique des SiO_2 en groupes cycliques de 3 unités Si-O (défaut) [66], $\Delta\omega_{\nu} = 820 \text{ cm}^{-1}$ lié à une élongation de la liaison Si-O [66] et $\Delta\omega = 910 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ lié au 2^e ordre du Si.

Une proposition d'attribution des déplacements Raman des différents groupes et liaisons chimiques potentiellement détectés dans un revêtement à base de PDMS peut être trouvée dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8. Déplacements Raman attendus pour un revêtement à base de PDMS dans la zone analysable ($600 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) et groupes chimiques associés, en accord avec la littérature [56–58,60].

$\Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Groupe chimique correspondant
680	Élongation $\Delta\omega_{\nu}$ sym. de la liaison Si-C dans les Si-CH ₃
710	Élongation $\Delta\omega_{\nu}$ asym. ou <i>rocking</i> $\Delta\omega_{\rho}$ de la liaison Si-C dans les Si-CH ₃
780	Élongation $\Delta\omega_{\nu}$ de la liaison Si-O dans les Si-O-Si
1261	Déformation $\Delta\omega_{\delta}$ sym. de la liaison Si-C dans les Si-CH ₃
1410	Déformation $\Delta\omega_{\delta}$ asym. de la liaison Si-C dans les Si-CH ₃ .

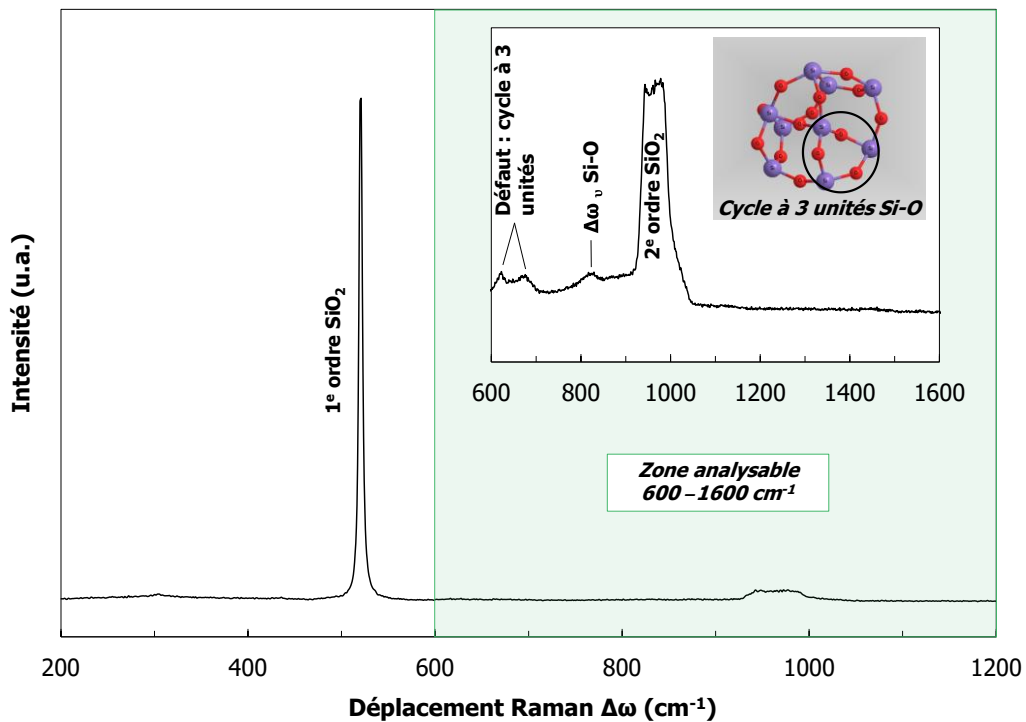


Figure 2.32. Spectre Raman entre 200 et 1200 cm^{-1} d'un wafer de silicium. L'insert est un agrandissement de la zone analysable (600 – 1600 cm^{-1}).

3.3.iii. SPECTROSCOPIE PHOTOÉLECTRONIQUE X

La spectroscopie photoélectronique X ou spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet d'identifier la composition chimique en surface d'un échantillon (jusqu'à 10 nm) ainsi que les propriétés électroniques des éléments chimiques qui le composent. La concentration de ces différents éléments chimiques ainsi que leur degré d'oxydation peuvent aussi être déterminés. Pour cela, la surface à analyser est irradiée par des rayons X monochromatiques. Cette irradiation induit alors l'émission de photoélectrons (photons), dotés d'une énergie cinétique E_C , correspondant aux électrons de cœur des atomes présents à la surface de l'échantillon. Cette énergie cinétique est alors enregistrée par le détecteur et convertie en énergie de liaison E_L par l'Équation 2.7 liant ces deux énergies (E_C et E_L) à l'énergie des photons incidents E_0 et au travail de sortie ϕ (énergie nécessaire à l'échantillon afin d'émettre un photon). Ce travail dépend des interactions électrostatiques entre le photon et les charges présentes en surface. Tous les éléments du tableau périodique peuvent ainsi être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium qui ne peuvent pas émettre d'électrons, n'en possédant pas assez dans leur nuage électronique.

$$E_C = E_0 - E_L - \phi \quad \text{Équation 2.7}$$

Davantage d'explications sur la théorie et la réalisation de cette technique peuvent être trouvées dans la littérature [67–70].

Les mesures d’XPS ont été réalisées par Jocelyne Leroy au Laboratoire d’Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN, dépendant du CEA/NIMBE). Un spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra DLD avec une source Al $K\alpha$ monochromatique (photoélectrons d’énergie $E_0 = 1486,6$ eV) a été utilisé. Il est couplé à un neutralisateur de charges, à un système de lentilles électromagnétiques et à un analyseur hémisphérique concentrique (Figure 2.33). Les surfaces sont laissées 12 heures sous ultravide avant la mesure (entre 10^{-9} et 10^{-10} mbar). L’énergie de passage est fixée à 160 eV pour les spectres de survol (basse énergie) et à 40 eV pour les spectres des niveaux de cœur (haute résolution : Si 2p, O 1s et C 1s). La calibration est réalisée avec le pic Si 2p_{3/2} fixé à 103,5 eV [71]. La résolution est d’environ 0,5 eV.

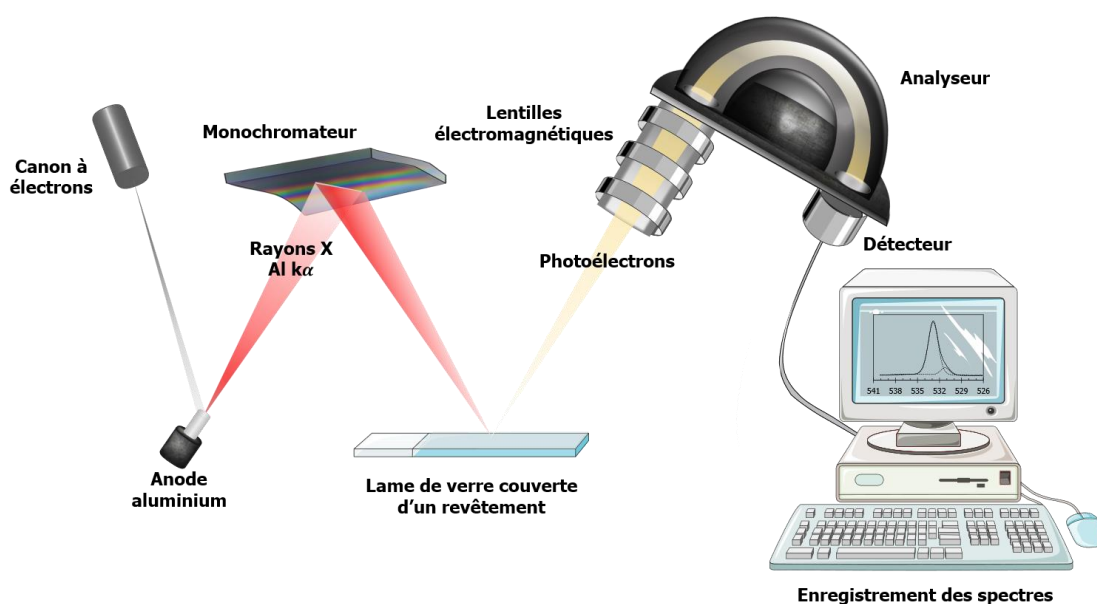


Figure 2.33. Principe schématisé de la spectroscopie photoélectronique X.

Les spectres ont été analysés avec le logiciel CasaXPS. Les déconvolutions des spectres des niveaux de cœur ont été réalisées après soustraction du fond suivant la méthode de Shirley. Les énergies de liaison obtenues sont exprimées en électron volts (eV).

Les spectres XPS du verre brut (VWR, côté non-fluorescent) après un rinçage acétone ou après plasma O₂ sont présentés en Figure 2.34. Ces spectres confirment effectivement la composition sodocalcique de ce verre comme indiqué par le fournisseur et évoqué dans la *partie 2.2.i* de ce chapitre. Ces spectres montrent également la présence d’étain (Sn) en surface [72], alors que la face étudiée a été identifiée comme non-fluorescente. Notons que, comme la résolution est de 0,5 eV, il est difficile de différencier les énergies de liaison liées aux Si–OH ($E_L = 530,9 - 532,0$ eV [73]) de celles liées aux autres oxydes ($E_L = 530,5 - 531,5$ eV [73]) pour Na₂O, K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ sur les spectres O 1s (Figure 2.34.b). Nous resterons donc prudents dans le manuscrit concernant les déconvolutions de ces spectres O 1s et nous ne nous risquerons donc pas à évaluer, par cette méthode, la quantité de groupes hydroxyles, n’étant pas certains de la quantité d’oxydes additionnels présents en surface. Les différents types de carbones détectés sont dus à des contaminations de la surface [74]. Leur quantité est nettement diminuée par le nettoyage au plasma O₂ (Figure 2.34.c). Ainsi, si seuls les atomes d’oxygène, de carbone

et de silicium sont considérés, la composition atomique du verre est de 46 % O, 27 % C et 27 % Si après nettoyage à l'acétone, contre 59 % O, 11 % C et 30 % Si après nettoyage au plasma O_2 .

Comme nous avons travaillé avec des substrats en verre provenant de deux fournisseurs (VWR et Knittel), les compositions de ces deux références seront comparées dans le *Chapitre 3* (partie 2.1.ii).

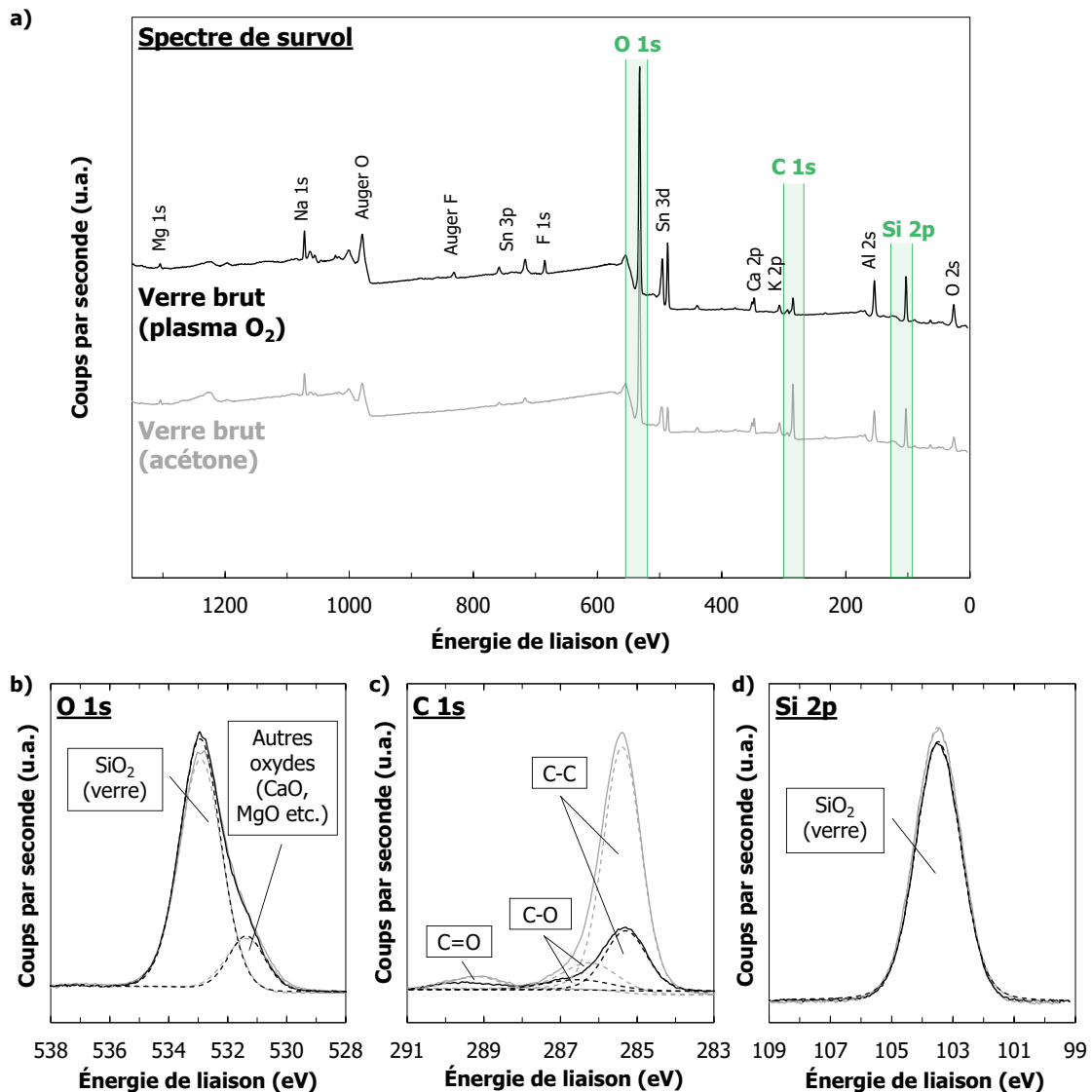


Figure 2.34. Spectres XPS **a)** de survol, **b)** O 1s, **c)** C 1s et **d)** Si 2p de deux lames de verre brut (nettoyage plasma O_2 en noir ou acétone en gris). Les lignes en pointillés correspondent aux déconvolutions des spectres de la même couleur.

En présence de PDMS, la détection de deux énergies de liaison supplémentaires est attendue sur les spectres XPS (Tableau 2.9) : à $E_L = 101,8 - 102,4$ eV pour le Si lié à un C et à un O dans les C-Si-O (Si 2p) et à $E_L = 284,4 - 284,6$ eV pour le C lié à un Si dans les Si-CH₃ (C 1s). La liaison Si-O-Si des PDMS ($E_L = 532,5 - 532,7$ eV) n'est pas discernable de celle des SiO₂ du verre sur le spectre O 1s ($E_L = 532,5 - 533,2$ eV).

Tableau 2.9. Énergies de liaison chimique attendues en XPS pour un revêtement à base de PDMS et groupes chimiques associés, en accord avec la littérature [73,75–78].

E_L (cm ⁻¹)	Groupe chimique correspondant
101,8 – 102,4	Si dans les C–Si–O (Si 2p)
284,4 – 284,6	C dans les Si–CH ₃ (C 1s)
532,5 – 532,7	O dans les Si–O–Si (O 1s)

3.3.iv. RÉFLECTIVITÉ SPÉCULAIRE DES RAYONS X

La réflectivité spéculaire des rayons X (RRX) permet de décomposer une surface multicouche en plusieurs couches minces afin de pouvoir accéder à leurs épaisseurs et à leur nature chimique (par les densités électroniques). Les rugosités aux interfaces formées entre les différentes couches peuvent aussi être déterminées. Afin d'accéder à ces données, les variations d'intensité d'un faisceau de rayons X réfléchi sur une surface multicouche sont enregistrées en fonction de l'angle d'incidence θ_i (Figure 2.35). Cet angle est lié au vecteur d'onde de transfert q qui est défini comme la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde réfléchi. Sa projection sur l'axe normal à la surface s'exprime par l'Équation 2.8 telle que :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta_i}{\lambda} \quad \text{Équation 2.8}$$

avec θ_i , l'angle d'incidence.

Comme les matériaux possèdent un indice de réfraction très proche de 1 dans le domaine des rayons X, l'utilisation d'une incidence rasante est nécessaire pour être proche de l'angle critique [79,80]. Ainsi, après la zone de réflexion totale (angle d'incidence supérieur à l'angle critique, dépendant de la nature chimique de l'échantillon), il est possible d'observer des oscillations avec la décroissance de la courbe de réflectivité. Ces oscillations, communément appelées franges de Kiessig [81], résultent des interférences constructives puis destructives entre les ondes réfléchies par les différentes interfaces entre les couches.

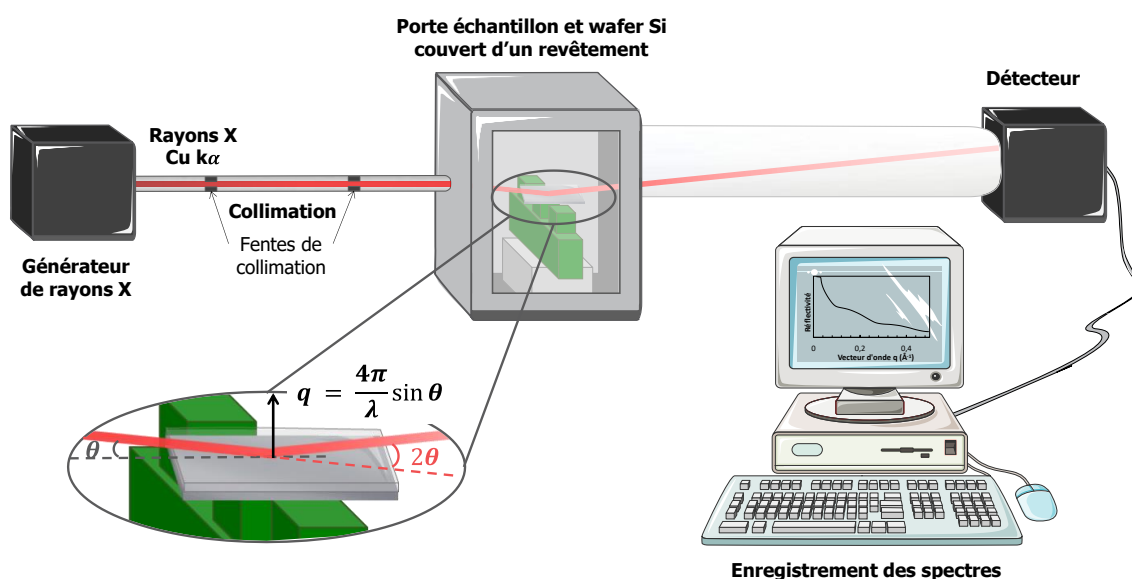


Figure 2.35. Principe schématisé de la réflectivité spéculaire des rayons X.

Dans le cas d'une surface monocouche, les oscillations sont seulement dues aux interactions entre deux ondes : celle réfléchiée à l'interface substrat/couche et celle à l'interface couche/air. L'épaisseur de la couche e peut ici être directement déduite de la valeur de la période des franges de Kiessig Δq par l'Équation 2.9.

$$e = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad \text{Équation 2.9}$$

Dans le cas d'une surface multi-couches, les interfaces sont plus nombreuses et les interactions entre les ondes sont alors plus complexes. Il faut donc utiliser des modèles afin de tracer une courbe théorique fonction du nombre de couches, de leurs épaisseurs, de leurs densités électroniques, des rugosités aux interfaces et d'autres paramètres instrumentaux (bruit de fond, taille de l'échantillon, longueur d'onde du faisceau incident). Par ajustement de tous les paramètres et comparaison de cette courbe théorique avec la courbe expérimentale obtenue par l'expérience de RRX, il est possible d'en déduire les caractéristiques de la surface multi-couches analysée. Des logiciels existent désormais afin de faciliter ces analyses [82–85] et nous ne nous attarderons donc pas à détailler davantage les formules et théories associées. Ces informations peuvent être trouvées dans la littérature [79,80,86,87].

Les expériences de RRX ont été réalisées en collaboration avec Alexis Chennevière (LLB, CEA) sur un instrument Xeuss 2.0 (Xenocs). Les rayons X proviennent d'une source microfocalisée Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) et sont récoltés après réflexion sur un détecteur Pilatus3 2D (Dectris). Les échantillons (wafer de silicium brut ou avec revêtement) ont été fixés horizontalement au support à l'aide d'un adhésif double-face fin, à une distance de 1214 mm du détecteur. Le support à échantillons a été conçu en impression 3D par Alexis Chennevière afin de faciliter le positionnement des échantillons et le réglage de l'appareil (Figure 2.36). Les expériences ont été réalisées par passage du faisceau X entre deux fentes de collimation rectangulaires dont les dimensions ont été fixées à 0,5 x 1 mm et 0,3 x 1 mm. Deux acquisitions de 45 min chacune à deux positions différentes du détecteur ont été réalisées pour chaque échantillon.

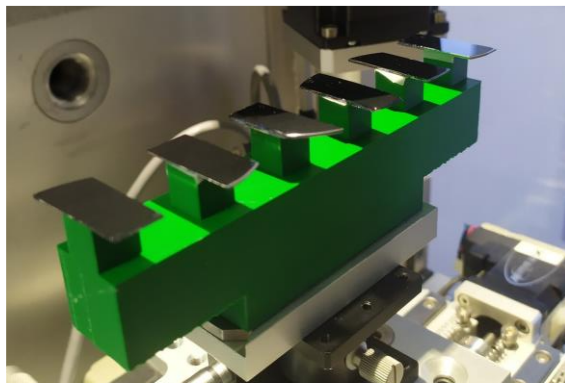


Figure 2.36. Photographie du support d'échantillons réalisé en impression 3D avec six wafers de silicium positionnés pour une mesure de RRX.

Les courbes ont enfin été extraites à l'aide d'un code Python développé par Alexis Chennevière et les ajustements des courbes expérimentales aux modèles théoriques ont été réalisés à l'aide du logiciel REFLEX [83]. Par minimisation du paramètre χ^2 (Équation 2.10 [80]),

l'épaisseur e et la densité électronique des couches ρ_e ont ainsi pu être déterminées, de même que la rugosité r aux interfaces.

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{\text{data}_i} - y_{\text{calc}_i}}{y_{\text{data}_i}} \right)^2 \quad \text{Équation 2.10}$$

avec n , le nombre de points expérimentaux, y_{data_i} , la valeur de ces points expérimentaux et y_{calc_i} , la valeur théorique correspondante.

Notons que le logiciel ne fournit pas directement la valeur de la densité électronique ρ_e . Après ajustement, nous obtenons la valeur la densité de longueur de diffusion de la couche considérée (ρ ou SLD) qui permet d'en déduire facilement ρ_e par l'Équation 2.11, mettant en jeu la longueur de diffusion de Thomson $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ telle que :

$$\rho = \text{SLD} = r_0 \rho_e \quad \text{Équation 2.11}$$

Le spectre RRX d'un wafer de silicium est présenté en Figure 2.37. Le premier spectre correspond à une présentation classique du vecteur d'onde q en fonction de la réflectivité R tandis que le deuxième spectre représente le vecteur d'onde q en fonction de $q^4 \times R$. Cette présentation des spectres permet une meilleure visibilité de l'adéquation du modèle aux données expérimentales pour de petites valeurs de q . Elle sera utilisée lors de la présentation des résultats de RRX. Pour le wafer de silicium analysé, le vecteur d'onde critique vaut alors $q_c = 0,03 \text{ \AA}^{-1}$. Un modèle monocouche est alors appliqué via le logiciel REFLEX. Une épaisseur de silice (SiO_2) de $e = 21 \text{ \AA}$ est déterminée après ajustement des données par le logiciel pour une densité électronique de $\rho_e = 0,675 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Une densité de $\rho_e = 0,717 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ a préalablement été fixée pour le silicium. Ces deux valeurs de densités électroniques sont incluses dans la base de données du logiciel. Ces résultats seront développés et discutés dans le *Chapitre 4 (partie 1.2.i)*.

La densité électronique du PDMS est attendue autour de $\rho_e = 0,31 - 0,35 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ [88–90].

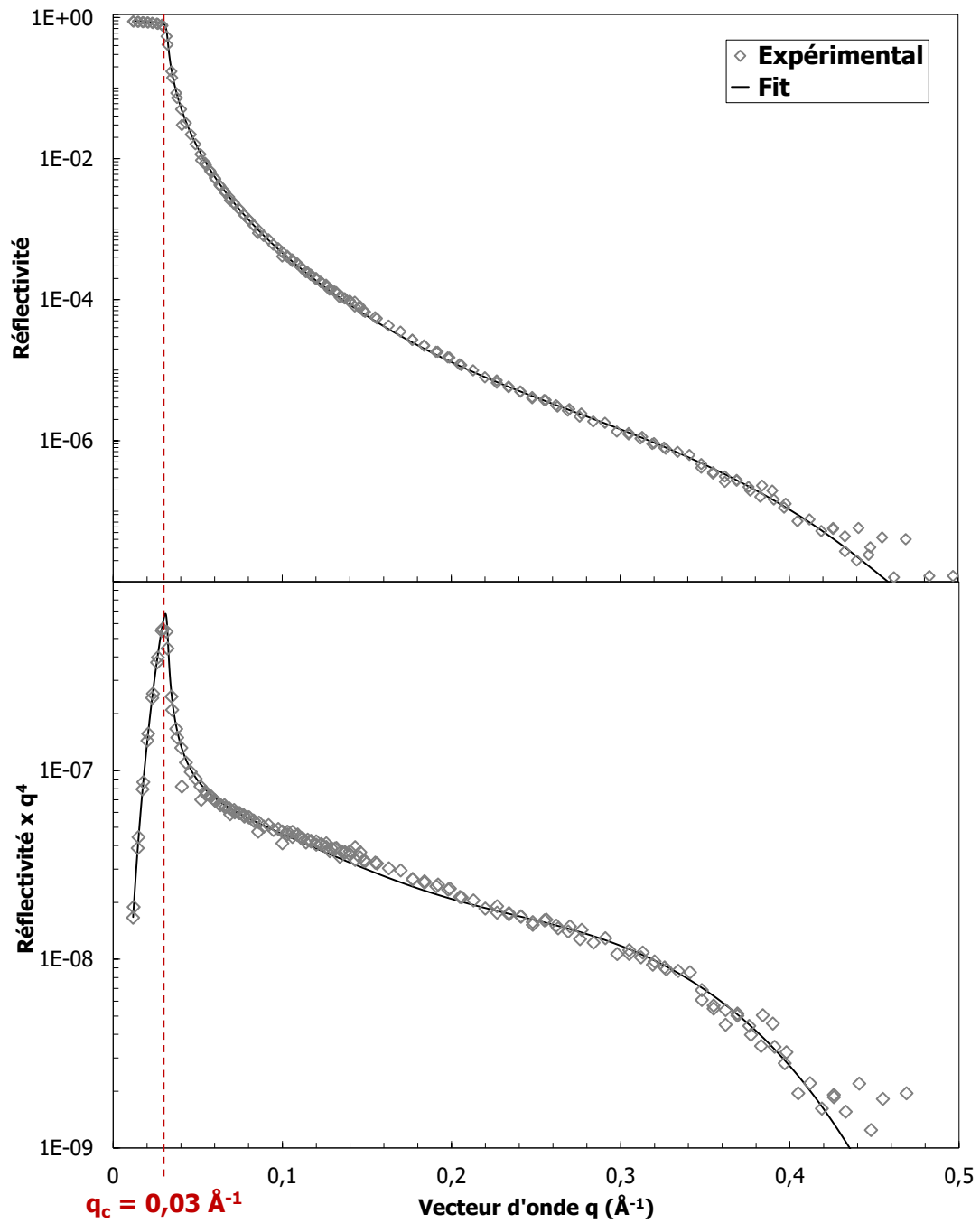


Figure 2.37. Spectre RRX d'un wafer de silicium après nettoyage au plasma O_2 , avec fit des données selon un modèle monocouche (ligne noire).

BIBLIOGRAPHIE

Certaines parties des schémas de procédé ont été dessinées en utilisant des images de Servier Medical Art. Elles ont pu être modifiées pour les besoins des schémas. Servier Medical Art par Servier est sous licence Creative Commons Attribution 3.0 Unported License (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

- [1] E. Scholz, Karl Fischer titration: determination of water, Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.
- [3] N. Platzer, L. Dallery, Résonance magnétique nucléaire Aspects théoriques, Tech. l'ingénieur Spectrométrie Masse. base docum (2006).
- [4] R.K. Harris, B.J. Kimber, ²⁹Si NMR as a tool for studying silicones, *Appl. Spectrosc. Rev.* 10 (1975) 117–137.
- [5] F. Uhlig, ²⁹Si NMR Spectroscopy, in: *Organosilicon Compd.*, Elsevier, 2017: pp. 59–77.
- [6] R. Burger, P. Bigler, DEPTQ: Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer Including the Detection of Quaternary Nuclei, *J. Magn. Reson.* 135 (1998) 529–534. <https://doi.org/10.1006/jmre.1998.1595>.
- [7] T.A. Blinka, B.J. Helmer, R. West, Polarization transfer NMR spectroscopy for silicon-29: the INEPT and DEPT techniques, in: *Adv. Organomet. Chem.*, Elsevier, 1984: pp. 193–218.
- [8] S.E. Wolf, U. Schlossmacher, A. Pietuch, B. Mathiasch, H.C. Schröder, W.E.G. Müller, W. Tremel, Formation of silicones mediated by the sponge enzyme silicatein- α , *Dalt. Trans.* 39 (2010) 9245–9249. <https://doi.org/10.1039/b921640e>.
- [9] T.M. Obey, B. Vincent, Novel monodisperse "silicone oil"/water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 454–463.
- [10] Z. Zhang, B.P. Gorman, H. Dong, R.A. Orozco-Teran, D.W. Mueller, R.F. Reidy, Investigation of polymerization and cyclization of dimethyldiethoxysilane by ²⁹Si NMR and FTIR, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 28 (2003) 159–165. <https://doi.org/10.1023/A:1026098729993>.
- [11] J. Brus, J. Dybal, Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl(diethoxy)silane studied by ²⁹Si NMR and ab initio calculations of ²⁹Si NMR chemical shifts, *Polymer (Guildf).* 40 (1999) 6933–6945. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00095-6).
- [12] K.F.E. Williams, C.E. Johnson, O. Nikolov, M.F. Thomas, J.A. Johnson, J. Greengrass, Characterization of tin at the surface of float glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 242 (1998) 183–188. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00799-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00799-6).
- [13] L. Colombin, A. Jelli, J. Riga, J.J. Pireaux, J. Verbist, Penetration depth of tin in float glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 24 (1977) 253–258. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(77\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(77)90048-5).
- [14] P. Vondráček, M. Schätz, Bound rubber and "crepe hardening" in silicone rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 3211–3222.
- [15] S. Armstrong, G. McHale, R. Ledesma-Aguilar, G.G. Wells, Pinning-Free Evaporation of Sessile Droplets of Water from Solid Surfaces, *Langmuir.* 35 (2019) 2989–2996. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03849>.
- [16] A. Jayarama, G.K. Kannarpady, S. Kale, S. Prabhu, R. Pinto, Materials Today : Proceedings Chemical etching of glasses in hydrofluoric Acid: A brief review, *Mater. Today Proc.* 55 (2022) 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.110>.
- [17] K. Ljungberg, Y. Bäcklund, A. Söderbärg, M. Bergh, M.O. Andersson, S. Bengtsson, The effects of HF cleaning prior to silicon wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1297.
- [18] C. Iliescu, J. Jing, F.E.H. Tay, J. Miao, T. Sun, Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 314–318. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.094>.
- [19] W. Kern, Evolution of silicon wafer cleaning technology, *Proc. - Electrochem. Soc.* 90 (1990) 3–19.

- [20] W.M. De Vos, B. Cattoz, M.P. Avery, T. Cosgrove, S.W. Prescott, Adsorption and surfactant-mediated desorption of poly(vinylpyrrolidone) on plasma- and piranha-cleaned silica surfaces, *Langmuir*. 30 (2014) 8425–8431. <https://doi.org/10.1021/la501877v>.
- [21] R. Joyce, K. Singh, S. Varghese, J. Akhtar, Effective cleaning process and its influence on surface roughness in anodic bonding for semiconductor device packaging, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.11.002>.
- [22] J.F. Young, Humidity control in the laboratory using salt solutions—a review, *J. Appl. Chem.* 17 (1967) 241–245.
- [23] Z. Zhang, W. Wang, A.N. Korpacz, C.R. Dufour, Z.J. Weiland, C.R. Lambert, M.T. Timko, Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy, *Langmuir*. 35 (2019) 12317–12325. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01252>.
- [24] H.W. Fox, W.A. Zisman, The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene, *J. Colloid Sci.* 5 (1950) 514–531.
- [25] W.A. ZISMAN, Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, in: ACS Publications, 1964: pp. 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>.
- [26] A. Kowalski, Z. Czech, Ł. Byczyński, How does the surface free energy influence the tack of acrylic pressure-sensitive adhesives (PSAs)?, *J. Coatings Technol. Res.* 10 (2013) 879–885. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9522-2>.
- [27] J. Perumal, T.H. Yoon, H.S. Jang, J.J. Lee, D.P. Kim, Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography—an investigative approach., *Nanotechnology*. 20 (2009) 55704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055704>.
- [28] M.J. Owen, *Silicone Surface Fundamentals*, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1002/marc.202000360>.
- [29] Q.S. Bhatia, J.-K. Chen, J.T. Koberstein, J.E. Sohn, J.A. Emerson, The measurement of polymer surface tension by drop image processing: application to PDMS and comparison with theory, *J. Colloid Interface Sci.* 106 (1985) 353–359.
- [30] F.M. Fowkes, Additivity of intermolecular forces at interfaces. i. determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids¹, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2538–2541.
- [31] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [32] W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren, *Farbe Und Lack.* 77 (1971) 997–1005.
- [33] S.C. Weng, A.Y.G. Fuh, F.C. Tang, K.T. Cheng, Effect of surface condition on liquid crystal photoalignment by light-induced azo dye adsorption phenomena, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 1221–1229. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1163740>.
- [34] C.J. Van Oss, L. Ju, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels, *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989) 313–319.
- [35] M. Saito, A. Yabe, Dispersion and polar force components of surface tension of oily soils, *Text. Res. J.* 54 (1984) 18–22.
- [36] F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1 (1987) 7–27.
- [37] R.J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 1269–1302.
- [38] K.-Y. Law, H. Zhao, *Surface wetting: characterization, contact angle, and fundamentals*, Springer International Publishing Basel, Switzerland, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25214-8>.
- [39] H. Barrio-Zhang, É. Ruiz-Gutiérrez, S. Armstrong, G. McHale, G.G. Wells, R. Ledesma-Aguilar, Contact-Angle Hysteresis and Contact-Line Friction on Slippery Liquid-like Surfaces, *Langmuir*. 36 (2020) 15094–15101. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02668>.

- [40] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, S.S. Ballard, Ellipsometry and polarized light, *Phys. Today*. 31 (1978) 72.
- [41] C. Schune, M. Yonger, B. Bresson, C. Fretigny, L. Guy, T. Chaussée, F. Lequeux, H. Montes, E. Verneuil, Combining Ellipsometry and AFM to Probe Subnanometric Precursor Film Dynamics of Polystyrene Melts, *Langmuir*. 35 (2019) 7727–7734. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00768>.
- [42] A. Rothen, The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films, *Rev. Sci. Instrum.* 16 (1945) 26–30.
- [43] K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn, *Ellipsometry of functional organic surfaces and films*, Springer, 2018.
- [44] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Stehlé, Ellipsométrie - Théorie, *Tech. l'Ingénieur. Mes. - Anal.* 6 (2003) 490.
- [45] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, Ellipsométrie. Instrumentation et applications, *Tech. l'ingénieur. Mes. Contrôle.* (2003) R6491--1.
- [46] F. Zernike, How I discovered phase contrast, *Science* (80-.). 121 (1955) 345–349.
- [47] C.R. Burch, J.P.P. Stock, Phase-contrast microscopy, *J. Sci. Instrum.* 19 (1942) 71.
- [48] L. Beerden, E.L.M. Flerackers, H.J. Janssen, Phase-contrast microscopy, *Eur. J. Phys.* 6 (1985) 139.
- [49] P. Eaton, P. West, *Atomic force microscopy*, Oxford university press, 2010.
- [50] C.F. Quate, The AFM as a tool for surface imaging, *Surf. Sci.* 299 (1994) 980–995.
- [51] S. Morita, F.J. Giessibl, E. Meyer, R. Wiesendanger, *Noncontact Atomic Force Microscopy: Volume 3*, Springer, 2015.
- [52] A.I. Nicolas-Silvente, E. Velasco-Ortega, I. Ortiz-Garcia, L. Monsalve-Guil, J. Gil, A. Jimenez-Guerra, Influence of the titanium implant surface treatment on the surface roughness and chemical composition, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13020314>.
- [53] N. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Elsevier, 2012.
- [54] S.I. Amma, S.H. Kim, C.G. Pantano, Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 128–134. <https://doi.org/10.1111/jace.13856>.
- [55] S. Amma, J. Luo, C.G. Pantano, S.H. Kim, Specular reflectance (SR) and attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) spectroscopy of transparent flat glass surfaces: A case study for soda lime float glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 428 (2015) 189–196.
- [56] V. Borjanović, L. Bistričić, I. Vlasov, K. Furić, I. Zamboni, M. Jakšić, O. Shenderova, Influence of proton irradiation on the structure and stability of poly (dimethylsiloxane) and poly (dimethylsiloxane)-nanodiamond composite, *J. Vac. Sci. & Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 27 (2009) 2396–2403.
- [57] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H.M. Heise, Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials, *J. Mol. Struct.* 976 (2010) 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.03.054>.
- [58] A.A. Issa, A.S. Luyt, Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: A review, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1–41. <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
- [59] J.P. Matinlinna, S. Areva, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu, Characterization of siloxane films on titanium substrate derived from three aminosilanes, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1314–1322. <https://doi.org/10.1002/sia.1910>.
- [60] F.A.B. Silva, F.A. Chagas-Silva, F.H. Florenzano, F.L. Pissetti, Poly(dimethylsiloxane) and poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] based cross-linked organic-inorganic hybrid adsorbent for copper(II) removal from aqueous solutions, *J. Braz. Chem. Soc.* 27 (2016) 2181–2191. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160110>.
- [61] E.A. Paukshtis, M.A. Yaranova, I.S. Batueva, B.S. Bal'zhinimaev, A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 288 (2019) 109582.

-
- [62] T. Oh, C.K. Choi, Comparison between SiOC thin films fabricated by using plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ thin films by using fourier transform infrared spectroscopy, *J. Korean Phys. Soc.* 56 (2010) 1150–1155.
- [63] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, San Diego, Calif. (2003).
- [64] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, F. Fillaux, *Spectrométrie Raman*, Tech. l'ingénieur. Trait. Anal. Caractérisation. (1999).
- [65] B. Li, D. Yu, S.-L. Zhang, Raman spectral study of silicon nanowires, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 1645.
- [66] M. Yoshikawa, K. Iwagami, N. Morita, T. Matsunobe, H. Ishida, Characterization of fluorine-doped silicon dioxide film by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films.* 310 (1997) 167–170.
- [67] D. Briggs, *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*, Cambridge University Press, 1998.
- [68] D. Briggs, *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*, *Handb. Adhes.* Second Ed. (2005) 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.
- [69] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, 2019.
- [70] G. Hollinger, *Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS*, Tech. l'ingénieur. Mes. - Anal. (1986) 21.
- [71] P.W. Wang, S. Bater, L.P. Zhang, M. Ascherl, J.H. Craig, XPS investigation of electron beam effects on a trimethylsilane dosed Si(100) surface, *Appl. Surf. Sci.* 90 (1995) 413–417. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00181-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00181-6).
- [72] L. Jie, X. Chao, XPS examination of tin oxide on float glass surface, *J. Non. Cryst. Solids.* 119 (1990) 37–40.
- [73] J. Chastain, R.C. King Jr, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. 40 (1992) 221.
- [74] C. Scheuerlein, M. Taborelli, The assessment of metal surface cleanliness by XPS, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4279–4288.
- [75] H. Hillborg, J.F. Ankner, U.W. Gedde, G.D. Smith, H.K. Yasuda, K. Wikström, Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques, *Polymer (Guildf).* 41 (2000) 6851–6863. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00039-2).
- [76] P. Louette, F. Bodino, J.-J. Pireaux, Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra, *Surf. Sci. Spectra.* 12 (2005) 38–43. <https://doi.org/10.1116/11.20050908>.
- [77] S. Luo, Y. Li, Q. Jin, Z. Yu, H. Yu, Amorphous Arrays of Silica Nanoparticles Coated with PDMS Brushes Enable Water-Repellent Noniridescent Structural Colors for Optical Information Encryption, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 9584–9593.
- [78] K. Malecha, I. Gancarz, W. Tylus, Argon plasma-assisted PDMS-LTCC bonding technique for microsystem applications, *J. Micromechanics Microengineering.* 20 (2010). <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/11/115006>.
- [79] P. Croce, L. Nénot, Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X, *Rev. Phys. Appliquée.* 11 (1976) 113–125.
- [80] A. Gibaud, G. Vignaud, *Specular reflectivity from smooth and rough surfaces*, 2009. https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7_3.
- [81] H. Kiessig, Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten, *Ann. Phys.* 402 (1931) 769–788.
- [82] A. Nelson, Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 273–276.
- [83] G. Vignaud, A. Gibaud, REFLEX: A program for the analysis of specular X-ray and neutron reflectivity data, *J. Appl. Crystallogr.* 52 (2019) 201–213. <https://doi.org/10.1107/S1600576718018186>.
- [84] A.R.J. Nelson, S.W. Prescott, Refnx: Neutron and X-ray reflectometry analysis in python, *J. Appl. Crystallogr.* 52 (2019) 193–200. <https://doi.org/10.1107/S1600576718017296>.
-

- [85] M. Björck, G. Andersson, GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 1174–1178.
- [86] M. Yasaka, X-ray thin-film measurement techniques, *Rigaku J.* 26 (2010) 1–9.
- [87] P. Dhez, Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X, *Tech. l'ingénieur. Anal. Caractérisation.* 2 (1996) p1085--1.
- [88] G. Freychet, R. Tiron, M. Fernandez-regulez, P. Gergaud, A. Gharbi, C. Nicolet, Morphology of poly (lactide) - block -poly (dimethylsiloxane) - block -polylactide high- χ triblock copolymer film studied by grazing incidence small-angle X-ray scattering, (2020) 2041–2050. <https://doi.org/10.1002/pol.20200196>.
- [89] G. Evmenenko, S.W. Dugan, J. Kmetko, P. Dutta, Molecular ordering in thin liquid films of polydimethylsiloxanes, *Langmuir.* 17 (2001) 4021–4024. <https://doi.org/10.1021/la0017734>.
- [90] B.H. Hwang, C.J. Choi, M.K. Jo, J.B. Kim, H.M. Choe, S.S. Chae, Y.S. Kim, H.K. Baik, Delicate Modification of Poly (dimethylsiloxane) Ultrathin Film by Low-Energy Ion Beam Treatment for Durable Intermediate Liquid Crystal Pretilt Angles, 26 (2010) 5072–5076. <https://doi.org/10.1021/la903535c>.

CHAPITRE 3

OPTIMISATION DU GLISSEMENT D'UN REVÊTEMENT À BASE DE DMDMOS

L'objectif de ce chapitre est d'optimiser le glissement d'un revêtement déposé à partir d'une solution de diméthylméthoxysilane (DMDMOS) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) dans l'isopropanol (iPrOH).

Trois paramètres du procédé ont été identifiés comme des paramètres clés pour l'optimisation du glissement du revêtement : la valeur de l'humidité relative lors de l'étape de condensation, le rinçage (type de solvant et méthode utilisés), ainsi que le vieillissement de la solution de revêtement. L'influence de ces paramètres a été mise en évidence par des mesures d'angle de contact, d'hystérèse et d'angle de glissement. Des expériences de RMN [^{29}Si] ont permis d'étudier la composition chimique de la solution dans le temps et d'en déduire quelles sont les molécules liées au glissement. Ces trois paramètres doivent être contrôlés en priorité, car ils impactent de façon significative les propriétés finales du revêtement et notamment le glissement. D'autres paramètres du procédé ont aussi été évalués comme la durée de condensation, le type de substrat, le nettoyage utilisé avant revêtement ou encore des paramètres en lien avec le dépôt (durée de contact entre la solution et le substrat, vitesse de retrait du substrat de la solution). Cependant, ces paramètres ont un impact nul ou bien moins significatif sur le glissement final du revêtement que les paramètres identifiés précédemment (humidité, rinçage, vieillissement).

Nous proposerons finalement un procédé reproductible et robuste des différentes étapes à contrôler afin de déposer sur la surface un revêtement très glissant vis-à-vis de divers liquides (inclinaison de la surface inférieure à 5°) à base de DMDMOS en conditions acides dans l'iPrOH.

TABLE DES MATIÈRES

1. Analyse des paramètres clés	114
1.1. Humidité relative	114
1.1.i. Revêtement omnifuge	114
1.1.ii. Énergie de surface	118
1.2. Rinçages.....	121
1.3. Vieillissement de la solution	125
2. Optimisation du procédé de revêtement	131
2.1. Effet du substrat	131
2.1.i. Type de substrat	131
2.1.ii. Nettoyage	133
2.2. Durée de contact entre le substrat et la solution	138
2.3. Vitesse de retrait du substrat de la solution.....	139
2.4. Durée de condensation	141
3. Conclusion.....	144
Bibliographie	146

1. ANALYSE DES PARAMÈTRES CLÉS

1.1. HUMIDITÉ RELATIVE

1.1.i. REVÊTEMENT OMNIFUGE

Dans un premier temps, l'influence de l'humidité relative (RH) utilisée pendant l'étape de condensation sur les propriétés de mouillage (angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA) du revêtement déposé à partir d'une solution de DMDMOS a été étudiée (Figure 3.1). Les valeurs de CAH présentées sont celles obtenues par inclinaison de la surface. Les valeurs obtenues par gonflement/aspiration du liquide de la goutte peuvent être trouvées en *Annexe A.1*. Nous justifions aussi dans cette annexe du choix de ce procédé de mesure de CAH par comparaison de nos valeurs expérimentales SA avec les valeurs théoriques d'angles de glissement SA*, calculées à partir des valeurs de CAH obtenues par diverses méthodes de mesure. En effet, les valeurs de CAH obtenues par la méthode d'inclinaison de la surface nous permettent donc d'obtenir des valeurs de SA* proches de nos valeurs expérimentales.

Comme présenté dans le *Chapitre 2 (partie 2.1)*, le contrôle de RH intervient lors de l'étape de condensation du procédé de revêtement. Pour cette étude, nous avons fait varier l'humidité entre 8 à 85 %. Les revêtements ont été réalisés à température ambiante (20 – 25 °C) et, dans cette sous-partie, ils ont tous été rincés à l'eau, à l'iPrOH puis au toluène (H₂O+iPrOH+toluène). L'influence du rinçage sera étudiée plus tard dans ce chapitre. Aussi, comme évoqué dans le *Chapitre 2 (partie 3.1.i)*, afin d'évaluer le caractère omnifuge du revêtement, trois liquides ont été choisis, permettant ainsi de couvrir une large gamme de tensions de surface et d'interactions avec la surface : l'eau (H₂O, $\gamma_{LV,20\text{ °C}} = 72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [1]), le diméthylsulfoxyde (DMSO, $\gamma_{LV,20\text{ °C}} = 44,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [1]) et le tétradécane ($\gamma_{LV,20\text{ °C}} = 26,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [2]).

Nous remarquons tout d'abord que, indépendamment de l'humidité utilisée et pour les trois liquides évalués, la valeur de CA sur la lame de verre augmente nettement après dépôt du revêtement (ronds en Figure 3.1). En effet, sur verre brut (simplement nettoyé avec de l'acétone), nous avons mesuré des angles de contact de CA = 32 ± 1°, CA = 15 ± 3° et CA = 5 ± 1° pour des gouttes d'eau, de DMSO et de tétradécane, respectivement. Ces valeurs sont donc bien inférieures à celles mesurées après revêtement, indépendamment de l'humidité relative utilisée. Cette évolution de CA apporte une preuve de la modification chimique de la surface. D'après l'équation de Young (*Chapitre 1, partie 1.2, Équation 1.1*), pour un même liquide (donc une même valeur de tension de surface γ_{LV}), une augmentation de la valeur de CA n'est possible que si l'énergie de surface du substrat γ_{SV} est modifiée (par conséquent, la tension de surface γ_{SL} sera aussi modifiée). Nous calculerons les énergies de surface de deux revêtements réalisés à RH = 25 et 85 % dans la partie suivante.

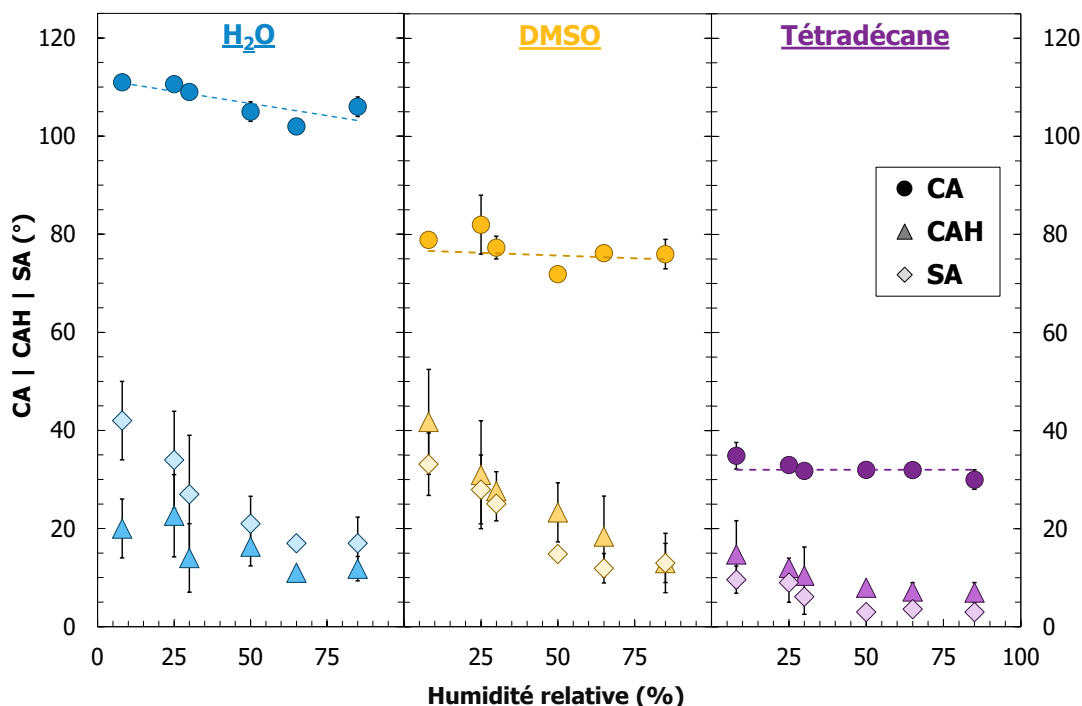


Figure 3.1. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau, de DMSO et de tétradécane, en fonction de l'humidité relative imposée lors de l'étape de condensation du procédé de revêtement (échantillons rincés H₂O+iPrOH+toluène). Les lignes en pointillés représentent les tendances de variation de CA (ajustement à des droites). Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés.

Les mesures d'angles nous indiquent aussi que l'augmentation de l'humidité relative fait diminuer légèrement la valeur de CA pour les gouttes des trois liquides. Cependant, pour des gouttes d'eau, CA diminue de façon plus significative (pente de la régression linéaire = -0,07 contre -0,02 et 0 pour des gouttes de DMSO et de tétradécane, respectivement). Ainsi, deux hypothèses peuvent être formulées. La première supposerait que la couche soit plus fine lors du revêtement à humidité élevée, et donc que le liquide de la goutte déposée sur le revêtement pourrait encore interagir avec la couche de silice à la surface du substrat [3]. En effet, Wang *et al.* ont montré que l'épaisseur du revêtement formulé à partir du DMDMOS dans les mêmes conditions que les nôtres diminue avec l'augmentation de l'humidité à laquelle est réalisée la condensation [4]. La deuxième hypothèse serait liée à la présence d'un nombre plus important de groupes hydroxyles à la surface de l'échantillon dont la condensation a été réalisée sous haute humidité, rendant alors le revêtement légèrement plus hydrophile [5]. Ces deux hypothèses pourraient alors expliquer la diminution de CA avec l'augmentation de l'humidité ainsi que la différence de comportement entre les liquides puisque le comportement d'un liquide polaire (H₂O) sera plus impacté par la proximité de la silice hydrophile ou par la présence de groupes hydroxyles en surface, qu'un liquide apolaire (i.e. tétradécane). La composition chimique de la surface du revêtement sera plus amplement étudiée dans le *Chapitre 5*.

De plus, nous constatons que, pour les trois liquides déposés, les valeurs de CAH (triangles en Figure 3.1) et de SA (losanges en Figure 3.1) décroissent avec l'augmentation de RH. Ainsi, dans ces conditions de rinçage (H₂O+iPrOH+toluène), des valeurs minimales de CAH

et SA sont obtenues pour RH = 85 % (RH85, Tableau 3.1). Ces résultats nous permettent de conclure que le revêtement est plus glissant lorsque l'étape de condensation est réalisée sous haute humidité, et ce, pour des liquides couvrant une gamme étendue de tensions de surface et d'interactions.

Nos résultats sont en accord avec la littérature puisque Wang *et al.* ont montré que, pour ce même type de revêtement, augmenter l'humidité utilisée lors de la phase de condensation de 12 à 65 % permet de diminuer l'hystérèse d'une goutte d'eau de 11 à 1° [4]. Cette étude a été reprise plus tard par Armstrong *et al.* qui ont eux aussi relevé l'importance de l'humidité relative dans le procédé de revêtement [6]. Nous étendons ainsi ces études, car nos résultats permettent d'élargir la gamme d'humidités étudiées (entre 8 et 85 %) et d'évaluer son effet sur le glissement des gouttes d'eau, mais aussi sur le comportement de la surface face à des gouttes de DMSO et de tétradécane.

Ces propriétés de mouillage ont aussi été comparées à des mesures de CA, CAH et SA sur PDMS réticulé, pour ces mêmes liquides. Typiquement, le PDMS et le réticulant d'un kit *Sylgard® 184 Silicone Elastomer* sont mélangés ensemble selon un ratio massique 10 : 1, coulés dans une boîte de Petri puis mis à dégazer sous vide. Ce mélange est ensuite placé à l'étuve à 60 °C pendant une nuit. Enfin, le film de PDMS formé (2 – 3 mm) est démoulé puis découpé pour analyse. Nous constatons, pour les trois liquides évalués, que les valeurs de CA sur les deux revêtements RH = 25 et 85 % se rapprochent de celles obtenues sur PDMS réticulé (Tableau 3.1). De plus, cette similitude avec le PDMS est davantage accentuée lorsque le revêtement est réalisé à RH = 25 % (RH25, Tableau 3.1). Cette similitude des revêtements avec le PDMS réticulé sera prise en compte dans les chapitres suivants, lors de l'étude de la composition du revêtement et des mécanismes de formation de la couche.

Tableau 3.1. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau, de DMSO et de tétradécane déposées sur du verre brut, du PDMS réticulé et deux revêtements réalisés à RH = 25 et 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène.

Liquide déposé	Échantillon	CA (°)	CAH (°)	SA (°)
H ₂ O	Verre brut	32 ± 1	8 ± 3	27 ± 3
	RH25	111 ± 1	23 ± 8	34 ± 10
	RH85	106 ± 2	12 ± 2	17 ± 5
	PDMS réticulé	114 ± 1	31 ± 6	52 ± 4
DMSO	Verre brut	15 ± 3	-	Formation d'un film
	RH25	82 ± 6	31 ± 11	28 ± 7
	RH85	76 ± 3	13 ± 6	13 ± 4
	PDMS réticulé	92 ± 1	37 ± 2	23 ± 1
Tétradécane	Verre brut	5 ± 1	-	Formation d'un film
	RH25	33 ± 1	12 ± 2	9 ± 4
	RH85	30 ± 2	7 ± 2	3 ± 1
	PDMS réticulé	39 ± 2	22 ± 3	14 ± 1

De façon plus générale, l'utilisation de ce type de revêtement permet de diminuer considérablement l'adhésion des gouttes de liquide sur le verre. Avant traitement (verre brut,

nettoyé à l'acétone), les gouttes déposées sur le substrat forment un film liquide sur la surface ou laissent une traînée de liquide derrière elles en glissant (Figure 3.2.a) tandis qu'après traitement, cet effet n'est plus observé (Figure 3.2.b). La tension de surface du substrat est probablement abaissée donc l'adhésion des gouttes sur la surface est plus faible et les gouttes glissent facilement sans laisser de traces.

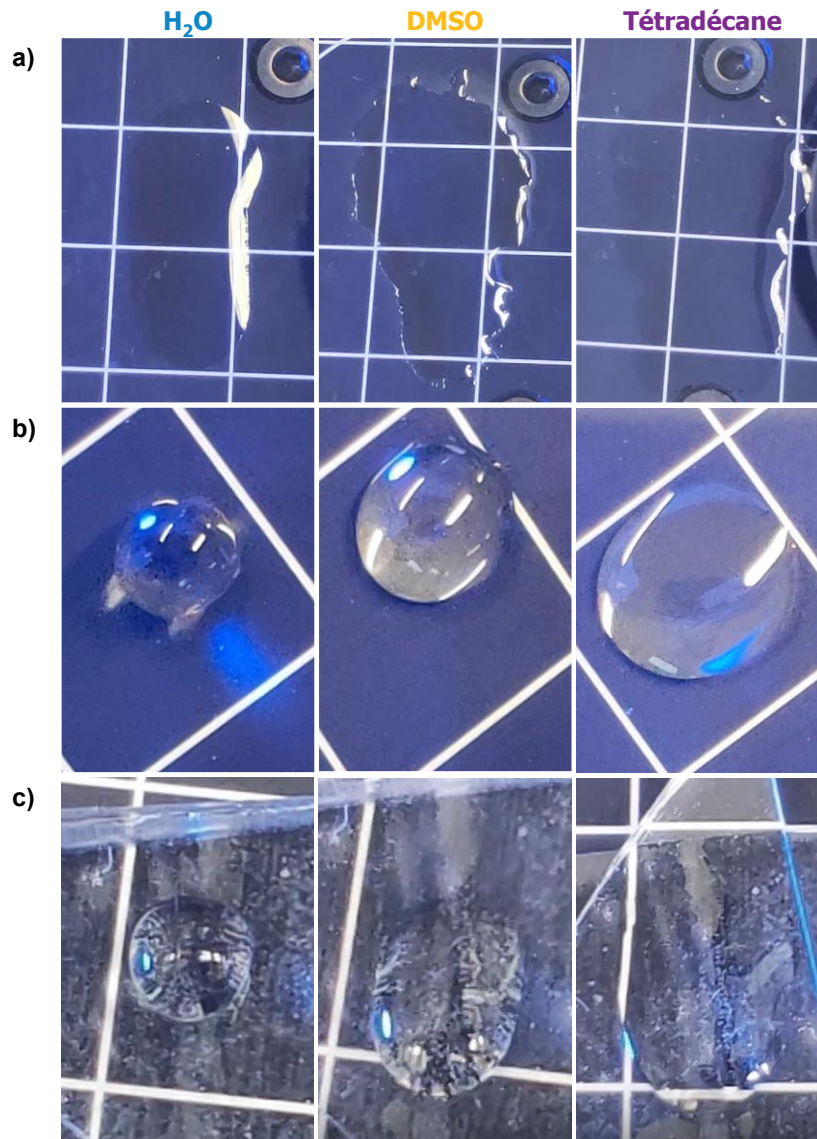


Figure 3.2. Photos du glissement d'une goutte de 20 μL d'eau, de DMSO et de tétradécane sur une lame de verre **a)** brut (nettoyée acétone), **b)** après revêtement ($RH = 85\%$) et **c)** sur du PDMS réticulé.

1.1.ii. ÉNERGIE DE SURFACE

Afin de quantifier l'énergie de surface γ_{SL} des revêtements, deux méthodes d'analyse ont été utilisées : le modèle de Zisman et le modèle Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK).

Le modèle de Zisman revient à tracer l'évolution du cosinus de l'angle de contact CA en fonction de la tension de surface de liquides chimiquement analogues γ_{LV} déposés sur la surface [7]. Zisman définit alors la tension (ou énergie) de surface critique du substrat γ_{crit} comme la valeur de γ_{LV} relevée pour $\cos(CA) = 1$, par extrapolation de la régression linéaire. Afin d'utiliser ce modèle, des alcanes de différentes longueurs de chaîne ont été choisis (C₉ à C₁₆, Figure 2.18. À gauche : tableau récapitulatif des liquides utilisés pour le calcul des énergies de surface par le modèle de Zisman et leur tension de surface associée (mesurées [24]) ; à droite : modèle de Zisman appliqué aux données expérimentales obtenues sur PDMS réticulé. La ligne en pointillés représente la régression linéaire avec l'équation correspondante inscrite sur la figure.).

Tableau 3.2. Liquides utilisés pour le calcul des énergies de surface par le modèle de Zisman et leurs tensions de surface associées (mesurées [2]).

Liquide	γ_{LV} (mN·m ⁻¹)
Nonane (C ₉)	22,9
Décane (C ₁₀)	23,9
Tétradécane (C ₁₄)	26,7
Hexadécane (C ₁₆)	27,6

Pour le modèle OWRK, la tension de surface des liquides déposés sur la surface est décomposée en une composante polaire γ_{LV}^p et une composante dispersive γ_{LV}^d (forces dipolaires de Van der Waals) [8,9]. Les valeurs de coefficient directeur « p » et d'ordonnée à l'origine « o » obtenus par régression linéaire des données tracées selon le modèle OWRK, permettent alors de calculer l'énergie de surface γ_{SV} du substrat. Comme expliqué dans le *Chapitre 2 (partie 3.1.iii)*, pour ce modèle, l'eau (H₂O), le DMSO et l'hexadécane ont été choisis sur critère de répartition des composantes polaire et dispersive (Tableau 3.3).

Tableau 3.3. Liquides utilisés pour le calcul des énergies de surface par le modèle OWRK et leurs tensions de surface associées décomposées en composantes polaires et dispersives. Ces données sont issues de la littérature (mesurées [10] ou calculées [11–13]).

Liquide	γ_{SV} (mN·m ⁻¹)	γ_{LV}^p (mN·m ⁻¹)	γ_{LV}^d (mN·m ⁻¹)	Référence
Hexadécane (C ₁₆)	27,6	0	27,6	[11]
DMSO	43,4 – 44,0	8,0 ; 9,4 ; 13,5	30,0 ; 34,0 ; 36,0	[12,13]
H ₂ O	72,6 – 72,8	47,8 ; 51,0 ; 52,6	20,0 ; 21,8 ; 25,0	[10–13]

Les modèles de Zisman et OWRK sont développés plus précisément dans le *Chapitre 2 (partie 3.1.iii)*. Ces deux modèles, appliqués aux angles de contact obtenus pour les différents liquides déposés sur nos revêtements, sont présentés en Figure 3.3. Les valeurs des énergies de surface γ_{crit} et γ_{SV} , calculées à partir de chacun des deux modèles (Zisman et OWRK, respectivement) pour chaque échantillon (verre brut, PDMS et revêtements à RH = 25 et 85 %) sont présentées dans le Tableau 3.4. Comme discuté dans le chapitre précédent, pour le verre brut, seul le modèle OWRK a pu être appliqué. Il apparaît que les deux revêtements RH25 et

RH85 mènent à une énergie de surface proche. Nous obtenons donc : $\gamma_{\text{crit,Zisman}} = 22,95 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et $\gamma_{\text{SV,OWRK}} = 18,45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, pour RH = 25 %, contre $\gamma_{\text{crit,Zisman}} = 23,03 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et $\gamma_{\text{SV,OWRK}} = 20,08 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, pour RH = 85 %. Ces valeurs sont en accord avec l'énergie de surface mesurée par Soltani *et al.* par la méthode de Zisman sur un revêtement de brosses de PDMS ($\gamma_{\text{SV}} = 21,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [14]). Ces résultats montrent donc que, comme supposé dans la partie précédente, une modification chimique de la surface a bien eu lieu puisque l'énergie de surface du substrat (verre) est abaissée (de $\gamma_{\text{SV}} = 65 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à $\gamma_{\text{SV}} = 20 - 22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Cette nouvelle énergie de surface se rapproche alors de celles trouvées dans la littérature pour le PDMS réticulé ($\gamma_{\text{SV}} = 20 - 24 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [15,16]). Dans notre étude, les valeurs d'énergie de surface du PDMS calculée par les méthodes de Zisman et OWRK sont légèrement inférieures à celles trouvées dans la littérature. Cela peut s'expliquer si les PDMS ne sont pas exactement dans le même état : dans notre cas, le PDMS est probablement plus réticulé ou moins oxydé en surface ce qui diminuerait son énergie de surface.

Nous en concluons que la chimie de surface des revêtements formulés à base de DMDMOS doit être proche de celle du PDMS réticulé. D'après le modèle OWRK, ils doivent être composés d'une grande majorité de groupes dispersifs en surface puisque la composante dispersive constitue plus de 99 % de l'énergie de surface totale. Nous supposons ainsi que la surface est composée de groupes Si-O-Si (dipôles induits par des interactions de Van der Waals) ou encore de groupes méthyles (CH_3). Comme l'énergie de surface du revêtement réalisé à RH = 85 % est plus élevée que celle du revêtement réalisé à RH = 25 %, nous pouvons supposer que le revêtement RH = 85 % comporte davantage de groupements hydroxyles, ce qui serait en accord avec les différences d'angle de contact relevées précédemment. L'étude de la composition chimique des revêtements sera réalisée en détails dans le *Chapitre 5*.

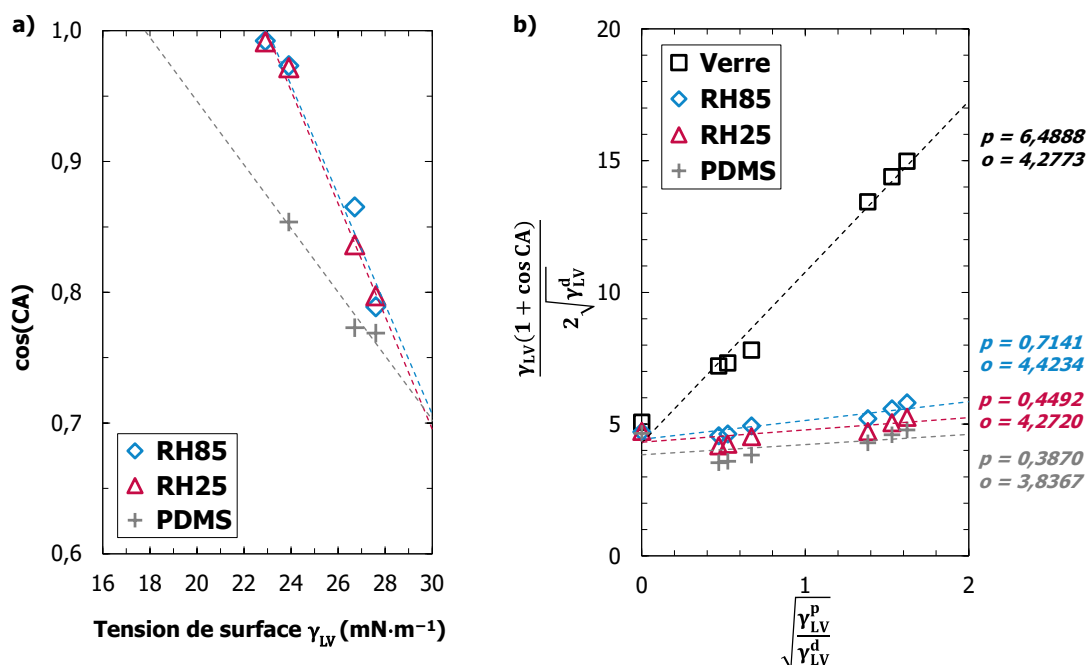


Figure 3.3. a) Modèle de Zisman et **b)** modèle OWRK appliqués aux données expérimentales obtenues sur verre brut, PDMS réticulé et sur deux revêtements réalisés à RH = 25 et 85 % et rincés $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH} + \text{toluène}$. Les lignes en pointillés représentent les régressions linéaires pour chaque échantillon, avec, pour le modèle OWRK, les valeurs du coefficient directeur « p » et de l'ordonnée à l'origine « o » indiqués à droite de la figure b).

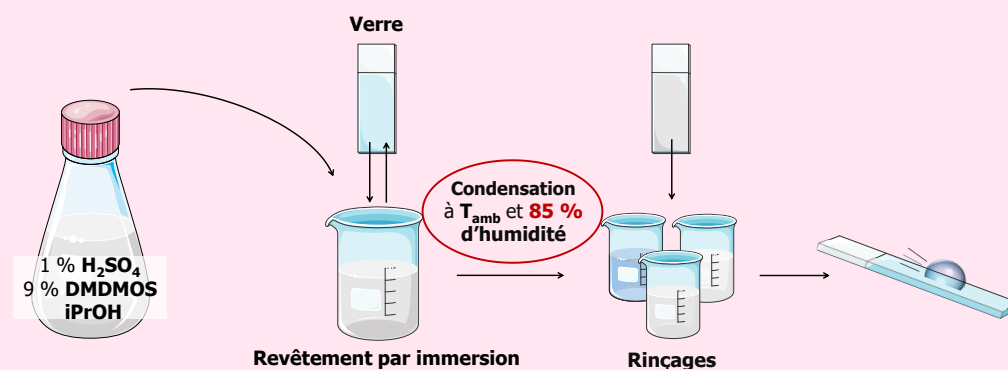
Tableau 3.4. Tensions critiques et énergies de surface calculées via les modèles de Zisman et OWRK pour du verre brut, du PDMS réticulé et deux revêtements réalisés à RH = 25 et 85 % et rincés H₂O, iPrOH et toluène.

Échantillon	Zisman	OWRK		Référence ^{a)} γ _{SV} (mN·m ⁻¹)	
	γ _{crit,CA=0°} (mN·m ⁻¹)	γ _{SV} ^p (mN·m ⁻¹)	γ _{SV} ^d (mN·m ⁻¹)		γ _{SV} = γ _{SV} ^p + γ _{SV} ^d (mN·m ⁻¹)
Verre	-	42,10	18,30	60,40	63,9 65 – 68
RH25	22,95	0,202	18,25	18,45	-
RH85	23,03	0,510	19,57	20,08	-
PDMS	17,82	0,150	14,72	14,87	22,1 22,6 20,7 – 24
PTFE	-	-	-	-	18 19,6

^{a)} Valeurs calculées relevées dans la littérature [15–18]

Notons aussi que l'énergie de surface de ces revêtements s'approche de celle du PTFE (γ_{SV} = 18 – 19,6 mN·m⁻¹ [15,16]), ce qui nous conforte dans l'idée d'utiliser cette solution de revêtement formulée à partir du DMDMOS afin de remplacer le PTFE dans les revêtements omnifuges.

Les revêtements à base de DMDMOS permettent d'atteindre de faibles énergies de surface et donc d'augmenter la valeur des angles de contact pour tous les liquides évalués (en comparaison avec le substrat brut). Aussi, l'humidité relative utilisée pendant l'étape de condensation est un paramètre fondamental à contrôler : plus l'humidité sera élevée, plus le glissement des gouttes sur la surface sera facilité, pour des liquides couvrant une large gamme de tensions de surface (de 26,7 à 72,8 mN·m⁻¹).



1.2. RINÇAGES

L'humidité relative utilisée lors de l'étape de condensation étant donc un des paramètres clés de ce procédé permettant de minimiser l'angle de glissement des gouttes, elle sera, à partir de maintenant, fixée à $RH = 85\%$. Cependant, les plus petites valeurs d'angle de glissement ($SA = 17 \pm 5^\circ$) et d'hystérèse ($CAH = 12 \pm 2^\circ$) obtenues pour des gouttes d'eau dans la partie précédente n'atteignent pas encore la limite maximale de 10° que nous nous sommes fixée arbitrairement. Nous nous sommes donc intéressés à l'étape de rinçage après la condensation.

L'évolution de CAH et de SA pour des gouttes d'eau en fonction des solvants ou association de solvants de rinçage utilisés est présentée en Figure 3.4. Trois comportements sont identifiés : pour le rinçage H_2O seul, des valeurs de CAH et de SA inférieures à 10° sont obtenues, mais les écart-types de mesure sont importants, ce qui peut être attribué à une hétérogénéité chimique ou physique du revêtement. Pour les rinçages $iPrOH$ seul, $H_2O+DMSO$, $H_2O+EtOH$ (éthanol) et $H_2O+iPrOH$, des valeurs de CAH et de SA inférieures à 10° sont obtenues. Enfin, pour les rinçages $H_2O+iPrOH \times 5$ (l'échantillon est immergé une fois dans 30 mL d'eau puis cinq fois dans 30 mL d' $iPrOH$), $H_2O+iPrOH$ +toluène et $H_2O+iPrOH$ +tétradéc (tétradécane), les valeurs obtenues pour CAH et SA restent au-dessus de la limite des 10° .

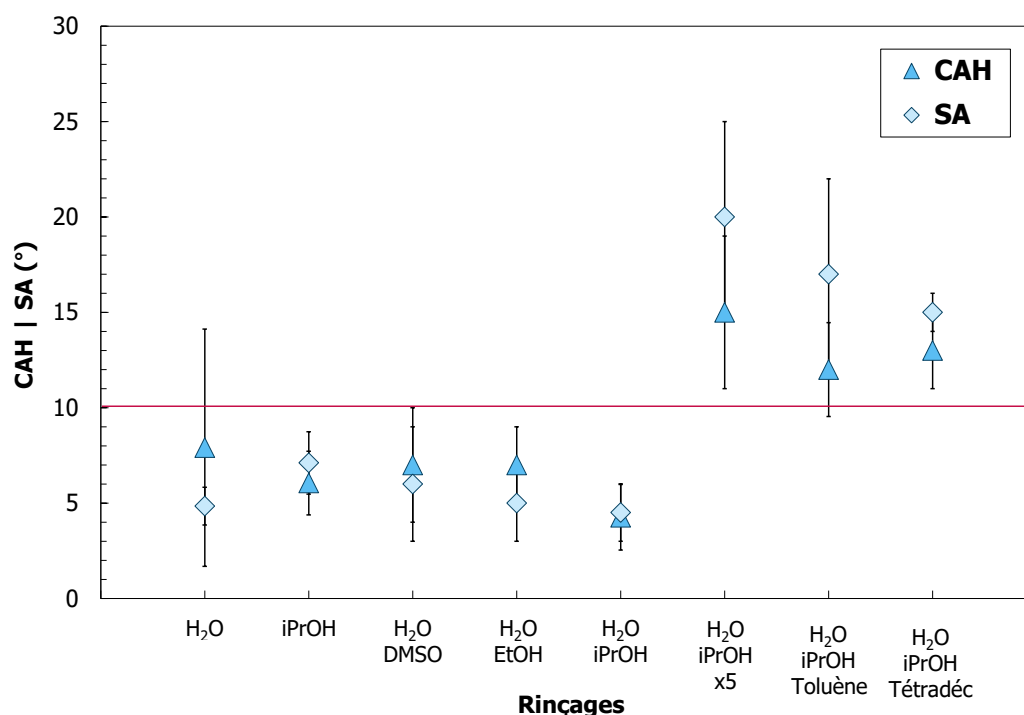


Figure 3.4. Hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau en fonction du rinçage, après condensation à $RH = 85\%$. L'échantillon est rincé par immersion rapide (2 s) dans le (ou les) solvant(s) indiqué(s) sauf pour $H_2O+iPrOH \times 5$ où l'immersion a été réalisée 5 fois consécutives dans l' $iPrOH$. La ligne rose indique la limite de 10° . Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure.

Afin d'expliquer ces différences, nous nous sommes intéressés aux paramètres de solubilité de ces solvants (Tableau 3.5). En effet, pour être un bon solvant vis-à-vis du PDMS (ou de ses dérivés), et donc permettre un rinçage efficace des chaînes libres, il faut que le paramètre de solubilité du solvant utilisé soit proche de celui du soluté, soit ici du PDMS [19]. Le toluène et le tétradécane sont donc les solvants les plus adaptés au rinçage du PDMS. Cependant, nous constatons que le rinçage avec l'un ou l'autre de ces solvants dégrade les propriétés glissantes de la surface (Figure 3.4).

Tableau 3.5. Paramètre de solubilité des solvants de rinçage (tirés de la littérature).

	Paramètre de solubilité (MPa ^{1/2})	Référence
H ₂ O	47,9	[20]
DMSO	26,6	[20]
EtOH	26,0	[20]
iPrOH	23,7	[21]
Toluène	18,2	[20]
Tétradécane	16,2	[19]
PDMS	14,9 – 15,3	[20,22]

L'association de solvants de rinçage H₂O+iPrOH est alors celle qui permet d'atteindre les meilleures valeurs de CAH et SA : $4 \pm 2^\circ$ et $5 \pm 2^\circ$, respectivement. De plus, l'optimisation du glissement doit aussi prendre en compte la méthode de rinçage puisqu'un rinçage abondant dans l'iPrOH (échantillon H₂O+iPrOHx5 sur la Figure 3.4) dégrade le glissement final du revêtement, de la même façon qu'un rinçage avec du toluène ou du tétradécane. Cette observation a aussi été réalisée par Teisala *et al.* sur le rinçage de l'excès de PDMS à la surface d'une couche supposément greffée à température ambiante sur du verre [23]. Ils ont mesuré l'angle de glissement et l'hystérèse de ces échantillons rincés sous ultrasons avec de l'eau, de l'éthanol et du toluène pendant une durée comprise entre 10 et 120 s (pour chacun des solvants). Ils ont montré une augmentation de CAH et de SA avec l'augmentation de la durée de rinçage. Ils en ont ensuite conclu qu'un rinçage rapide dans ces trois solvants (eau, éthanol, toluène) permettait de conserver des chaînes libres de PDMS dans la couche qui facilitaient le glissement des gouttes.

Afin de confirmer le fait que les rinçages retirent de la matière du revêtement, des mesures de spectroscopie FTIR en transmission ont été réalisées sur les lames de verre après revêtement à RH = 85 % suivi d'un rinçage par divers solvants (Figure 3.5). Comme expliqué dans le chapitre précédent, dû au signal intrinsèque du verre en IR, seule la zone comprise entre 2500 et 3600 cm⁻¹ est analysable. Ainsi, dans nos systèmes, seuls les signaux de l'élongation de la liaison C–H dans les CH₃ asymétriques et symétriques sont détectés (situés à $\sigma_v = 2963$ et 2905 cm⁻¹, respectivement [24–26]). Comme ce pic n'apparaît qu'après revêtement du verre, nous l'avons directement lié à la présence des dérivés du DMDMOS sur la surface (signal des CH₃ du PDMS). Nous remarquons alors que l'intensité des deux pics correspondant aux CH₃ diminue au fil des rinçages. Ce résultat confirme bien que, lorsque l'échantillon est seulement rincé H₂O+iPrOH, une quantité de matière de PDMS plus importante est présente à la surface en comparaison avec le rinçage H₂O+iPrOH+toluène : des chaînes libres de PDMS doivent subsister dans le revêtement, avant utilisation du toluène qui les solubilise.

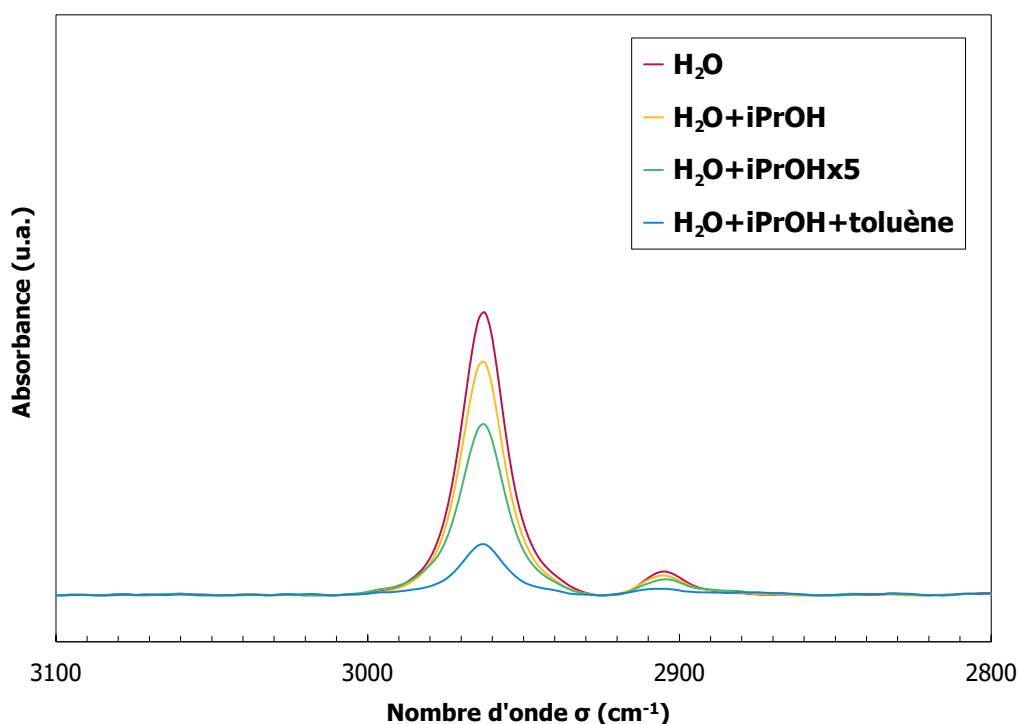


Figure 3.5. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm^{-1} des lames de verre après revêtement en fonction du rinçage après condensation à $RH = 85\%$. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

De plus, l'effet du rinçage sur la valeur de CAH et SA a aussi été évalué pour des gouttes d'eau (H_2O), de DMSO, d'éthanol (EtOH) et de tétradécane (Figure 3.6). Le caractère omnifuge du revêtement est bien conservé en rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ (raccourci en « iPrOH » sur la Figure 3.6 pour faciliter la lecture) puisque les valeurs de CAH et SA sont toutes inférieures à 10° . Pour les gouttes de DMSO et de tétradécane, le rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ donne aussi de meilleurs résultats que le rinçage initial $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$: $SA_{\text{DMSO}} = 8 \pm 1^\circ$ et $SA_{\text{tétradécane}} = 1 \pm 1^\circ$ contre $SA_{\text{DMSO}} = 13 \pm 4^\circ$ et $SA_{\text{tétradécane}} = 3 \pm 1^\circ$, respectivement. Notons aussi que, pour des gouttes de tétradécane, la valeur de CA passe de $17 \pm 1^\circ$ en rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ à $30 \pm 2^\circ$ en rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$. Si nous supposons que le revêtement contient encore des chaînes libres, adsorbées, de PDMS après le rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$, la goutte de tétradécane va solubiliser ces chaînes et s'enrichir en PDMS. La tension de surface du liquide de la goutte (tétradécane+PDMS) diminue donc, ce qui mène à une valeur d'angle de contact inférieure à celle obtenue sur le revêtement rincé $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$. En effet, celui-ci ne possède plus de chaînes libres de PDMS (ou très peu), la tension de surface du liquide de la goutte est donc égale à celle du tétradécane pur et l'angle de contact sera donc plus élevé. L'organisation des polymères en surface semble donc évoluer entre ces deux rinçages. Elle sera étudiée plus tard dans le manuscrit.

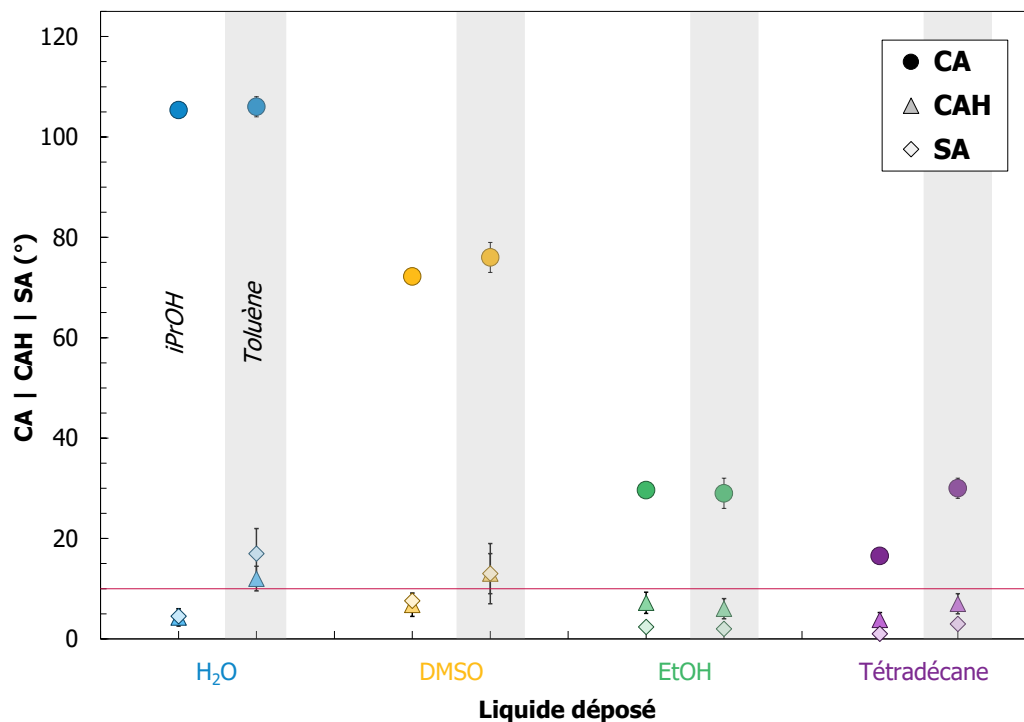
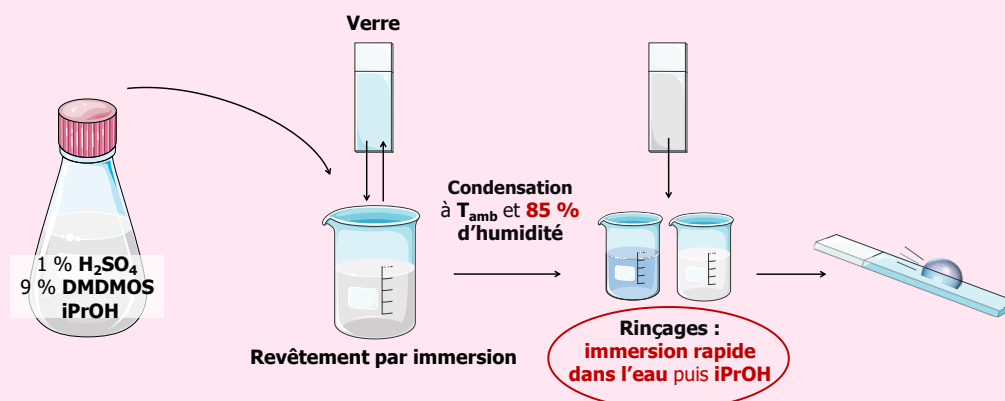


Figure 3.6. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau, de DMSO, d'éthanol et de tétradécane en fonction du rinçage, après condensation à RH = 85 %. Pour chaque liquide déposé, le premier trio de valeurs CA/CAH/SA correspond à l'échantillon rincé H₂O+iPrOH (noté iPrOH) et le deuxième à l'échantillon rincé H₂O+iPrOH+toluène (encadré gris, noté Toluène). La ligne rose indique la limite de 10°. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés.

Afin d'optimiser le glissement des gouttes sur la surface, le type de solvant utilisé et la méthode de rinçage doivent être contrôlés : un rinçage rapide par immersion dans l'eau puis dans l'iPrOH mène aux angles de glissement les plus faibles.



1.3. VIEILLISSEMENT DE LA SOLUTION

Nous poursuivons alors l'optimisation du procédé de revêtement en fixant l'humidité relative à $RH = 85\%$ et en utilisant un rinçage par immersion rapide dans l'eau puis dans l'iPrOH ($H_2O+iPrOH$).

Le dernier paramètre clé que nous avons identifié correspond au vieillissement de la solution. Ce vieillissement est décompté après l'ajout d' H_2SO_4 . Avant d'identifier ce paramètre comme étant un paramètre clé du procédé, nous avons réalisé des revêtements à partir d'une solution âgée de 30 min comme suggéré par Wang *et al.* [4]. Cependant, nous étions confrontés à un souci de reproductibilité.

Comme le montre la Figure 3.7, le vieillissement de la solution est déterminant dans l'optimisation du glissement puisqu'un équilibre des valeurs de CAH et de SA est atteint à partir de 24 h de repos de la solution de revêtement avant utilisation, à température ambiante ($20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$). Ainsi, pour un même procédé, des valeurs identiques de CAH et de SA peuvent être obtenues pour une solution âgée de 24 h à 6 mois (4320 h), à la condition que cette solution soit bien conservée hermétiquement. En effet, l'air ambiant contient de l'eau via l'humidité. Nous montrerons plus tard que l'eau catalyse la polymérisation du DMDMOS et peut alors dégrader les propriétés finales du revêtement.

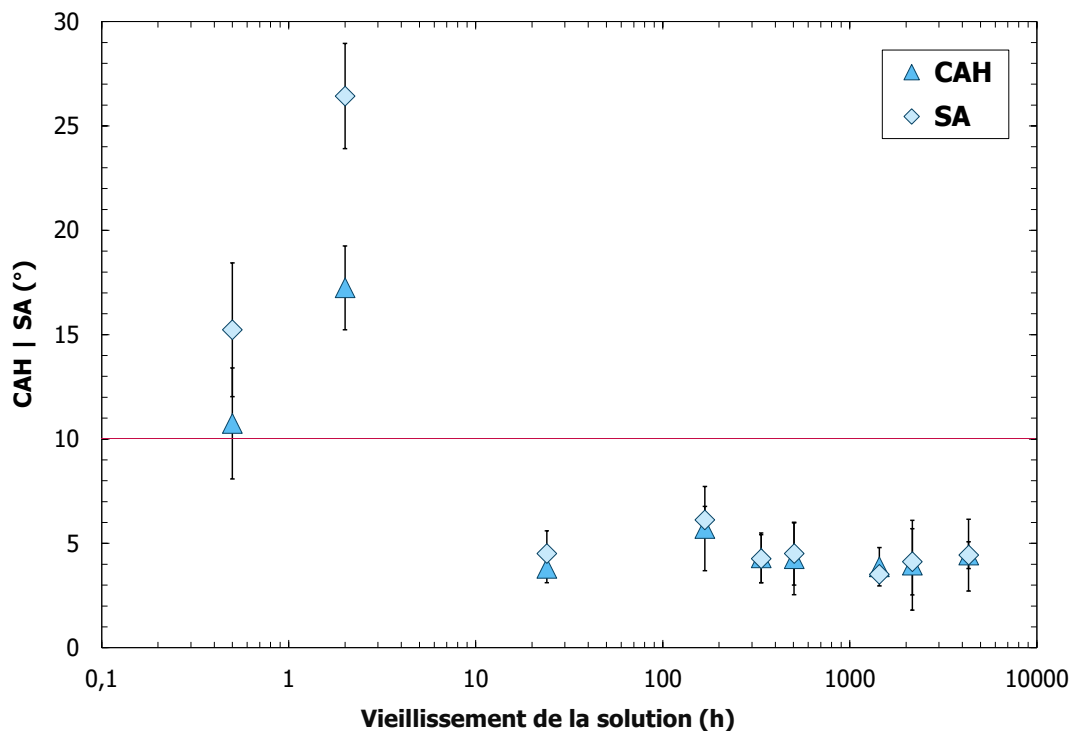


Figure 3.7. Hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau en fonction vieillissement de la solution. Le revêtement des échantillons a été réalisé à $RH = 85\%$ suivi d'un rinçage rapide $H_2O+iPrOH$. La ligne rose indique la limite de 10° . Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure.

Afin de comprendre pourquoi les valeurs de CAH et de SA se stabilisent après 24 h de vieillissement, des mesures de RMN [^{29}Si] ont été réalisées sur ces solutions à différents temps de vieillissement (de $t = 0$ à 6 mois). Notons que ces expériences ont été réalisées dans une configuration RMN DEPTQ, permettant d'avoir une détection plus fine des signaux en termes de déplacements chimiques, mais une moins bonne quantification de l'intensité des pics (*Chapitre 2, partie 1.3*). Ainsi, il n'est pas possible d'intégrer des pics les uns par rapport aux autres, sur un même spectre, afin de réaliser une étude quantitative. Comme précédemment expliqué dans le *Chapitre 1 (partie 4.1)*, les différents atomes de silicium seront nommés pD_n^m avec : n , le nombre de liaisons Si–O–Si autour du Si considéré ; m , le degré d'hydrolyse du Si ; p , le nombre de groupes identiques considérés.

Les spectres RMN [^{29}Si] sont présentés en Figure 3.8 et les molécules associées à chaque déplacement chimique détecté sont répertoriées dans le Tableau 3.6. Le tableau complet des déplacements chimiques en RMN [^{29}Si] pour nos systèmes avec les formules développées de toutes les molécules est disponible en *Annexe A.2*.

Notons d'abord que l'hydrolyse du DMDMOS est totale et très rapide puisque dès $t = 0$, le pic correspondant au DMDMOS à $-0,6$ ppm n'est plus détecté. À $t = 0$, la solution est alors composée de D_0^1 (DMDMOS mono-hydrolysé, $\delta = -4,5$ ppm), de D_3 (hexaméthylcyclotrisiloxane, $\delta = -8,4$ ppm), de $D_0^1D_1^1$ (dimère mono-hydrolysé, $\delta = -11,3$ et $-11,4$ ppm), de $2D_1^1$ (dimère bi-hydrolysé, $\delta = -14,9$ ppm) et de tétramères ($\delta = -15,3$ ppm). La présence de D_3 dans ces conditions est étonnante, car le DMDMOS en conditions acides va plutôt tendre vers la formation de D_4 , D_5 et d'oligomère ou polymères [27]. Nous supposons donc que le D_3 est un intermédiaire réactionnel, cinétiquement favorable.

Cependant, ces résultats ne sont pas en accord avec l'étude de Wang & McCarthy puisque, pour une même composition initiale de la solution (9 % DMDMOS, 1 % H_2SO_4 dans iPrOH), ils ont détecté par RMN [^{29}Si] la présence d'une grande quantité de DMDMOS en solution, même après 12 h et 80 h de vieillissement [4]. Ces résultats sont surprenants, car nous avons réalisé nos acquisitions RMN sur trois solutions différentes et le même résultat a été observé pour les trois mesures. De plus, une étude RMN [^{29}Si] de Kim *et al.* sur une solution composée de DMDMOS et de HCl (8 μL à $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans $\text{H}_2\text{O}+\text{EtOH}$ (selon des ratios molaires 2,5 DMDMOS : 0,2 HCl : 4,2 H_2O : 5,4 EtOH) a montré que, après seulement 3 min de réaction quasiment la totalité du DMDMOS était consommé [27]. Notons que, dans cette dernière étude, de l'eau est utilisée. Or, il est connu que l'eau catalyse la polymérisation des siloxanes [28,29]. Il semble alors normal que l'hydrolyse soit très rapide. Dans notre cas, nous n'utilisons pas d'eau, et nous travaillons à des ratios molaires très différents (2,5 DMDMOS : 0,3 H_2SO_4 : 49 iPrOH). En comparaison avec l'étude de Kim *et al.*, nos conditions sont donc plus acides et le DMDMOS est davantage dilué dans la solution totale. Pour ces raisons, la présence d'autant de DMDMOS non-hydrolysé dans la solution après plusieurs heures de réaction semble très peu probable. Nous n'arrivons ainsi pas à expliquer les différences avec les spectres RMN obtenus par Wang *et al.* [4]. Nous émettons donc l'hypothèse qu'une erreur a peut-être été commise et qu'une quantité d'acide moins importante ou une quantité de DMDMOS plus importante ont pu être ajoutées, expliquant une cinétique de polymérisation plus lente.

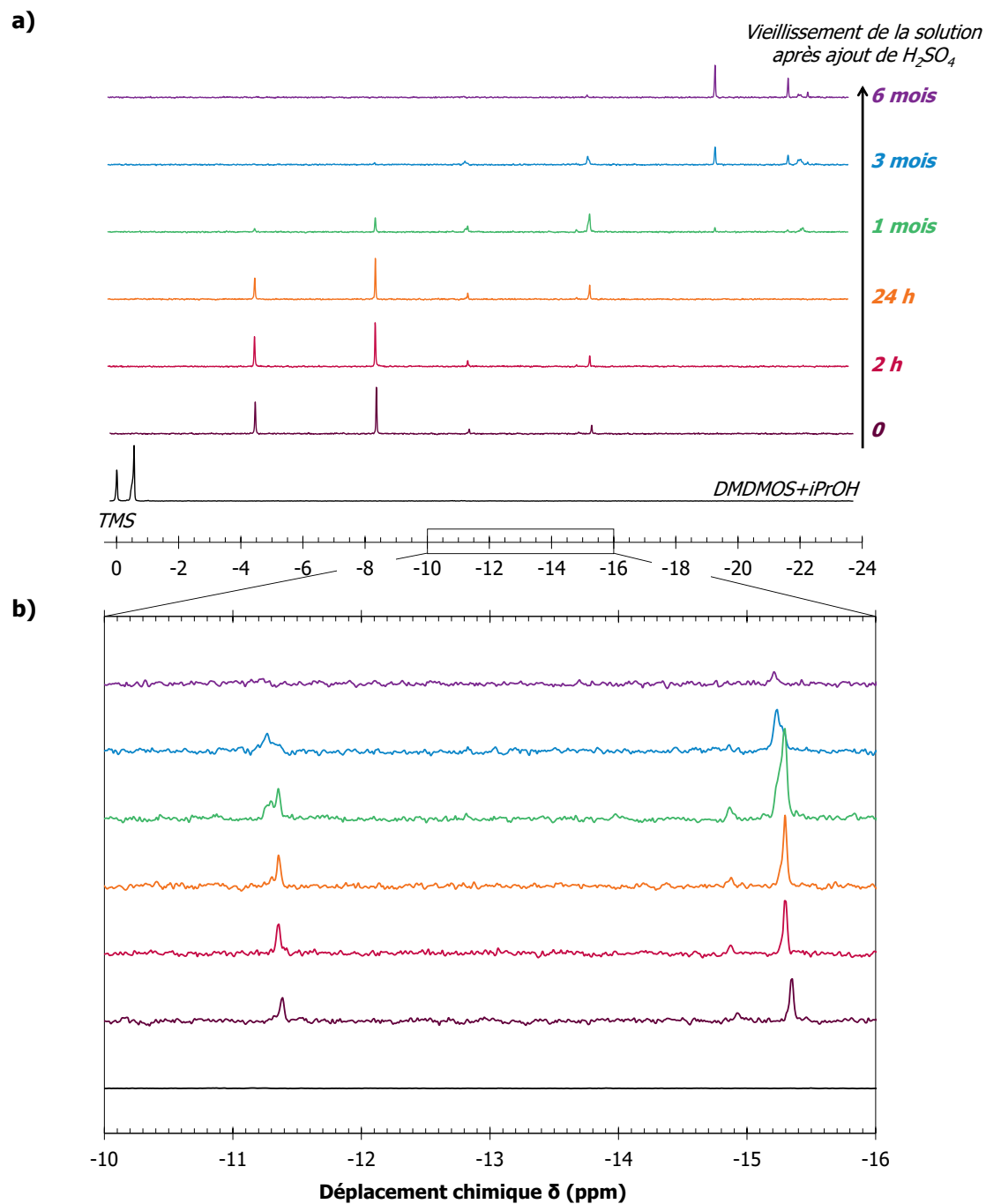


Figure 3.8. a) Spectres RMN [^{29}Si] pour une solution de 9 % DMDMOS et 1 % H_2SO_4 dans l'iPrOH, pour différentes durées de vieillissement et **b)** agrandissement des spectres entre $\delta = -10$ et -16 ppm (zone encadrée sur le premier graphique). Le spectre noir en bas des deux graphiques correspond à la référence DMDMOS+iPrOH sans H_2SO_4 . Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0$ ppm).

Tableau 3.6. Déplacements chimiques détectés en RMN [^{29}Si] par rapport au TMS ($\delta = 0$ ppm) et types de Si identifiés.

δ (ppm)	Type de Si identifié	Référence
-0,6	D_0^0 (DMDMOS)	[4,30]
-4,5	D_0^1 et D_0^2	[4,27,30]
-8,4	3D_2^0 (D3)	[31–33]
-11,2	2D_1^0 dans dimères	[4,27]
-11,3	D_1^0 dans <i>n</i> -mères*	[30,34,35]
-11,4	D_1^1 dans <i>n</i> -mères*	[30,34,35]
-14,9	2D_1^1 dans dimères	[30,32,34,36]
-15,2	2D_1^1 dans trimères	[32,34,36]
-15,3	2D_1^1 dans tétramères	[34,36]
-19,4	4D_2^0 (D4)	[27,31,32,37]
-21,7	D_2^0 dans trimères ou 5D_2^0 (D5)	[27,32,33,36]
-22,1 à -22,3	D_2^0 dans tétra et polymères	[27,33,36]

**n*-mères avec $n \geq 2$

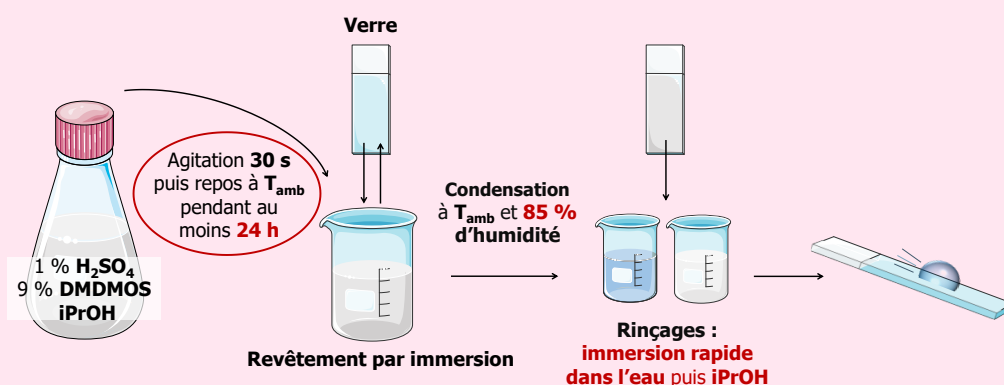
L'évolution de l'intensité des pics des différents spectres en Figure 3.8.a. montre également que, avec le vieillissement de la solution, la quantité de D_0^1 (et D_0^2) et de D3 diminue au profit des tétramères et de l'apparition de D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane, $\delta = -19,4$ ppm) et d'oligomères ($\delta < -22,0$ ppm). Ces observations confirment la polymérisation en volume du DMDMOS, qui est hydrolysé en D_0^1 (et D_0^2) puis consommé pour former des di, tri et oligomères ou polymères de masse plus grande (Figure 3.9). Notons que le fait que l'intensité du pic de ces polymères n'augmente pas avec le vieillissement ne signifie pas que la quantité de polymères en solution est stable : les polymères étant de grosses molécules, elles sont moins mobiles, donc le processus de relaxation sera différent et le signal va s'élargir plutôt qu'augmenter en intensité.

En s'intéressant plus particulièrement à la zone correspondant aux di, tri, tétramères (zone comprise entre -10 et -16 ppm, Figure 3.8.b), nous observons un changement d'intensité relative entre les deux pics situés à -11,3 et -11,4 ppm entre $t = 2$ h et 24 h, montrant une hydrolyse des fonctions terminales des dimères (CH_3 vers OH). Cette hydrolyse pourrait donc expliquer les différences observées lors des mesures de glissement pour une solution âgée de $t = 30$ min et 24 h : plus il existe de molécules hydrolysées dans le milieu, plus facile sera la formation du revêtement. De plus, un léger déplacement d'environ +0,1 ppm puis un dédoublement des pics situés à -11,4 et -15,3 ppm sont détectés avec le vieillissement. Le premier pic à -11,4 ppm étant lié à la présence de dimères mono-hydrolysés, un déplacement puis un dédoublement vers de plus grandes valeurs de δ met en évidence un changement du ratio dimère hydrolysé sur dimère non-hydrolysé ($\text{D}_1^1/\text{D}_1^0$). En effet, comme expliqué dans le *Chapitre 1 (partie 4.2)*, l'hydrolyse des siloxanes en milieu acide est rapide et la condensation se produit préférentiellement selon un mécanisme d'estérification par relargage de molécules d'eau (condensation aqueuse) [38]. Cela explique donc la diminution rapide de la quantité de dimères

hydrolysés qui sont utilisés en priorité pour former des tétramères. Entre $t = 24$ h et $t = 1$ mois, le dédoublement du pic situé à $-15,3$ ppm est corrélé à l'apparition du pic du D4 à $-19,4$ ppm. Ainsi, les tétramères sont consommés pour former des molécules de D4, thermodynamiquement plus stables, ce qui laisse alors apparaître le pic des trimères ($\delta = -15,3$ ppm). Enfin, l'augmentation de la quantité de trimères ($\delta = -21,7$ ppm) étant liée à la diminution de la quantité de D3, nous pouvons en conclure que les trimères proviennent d'une auto-condensation de trois molécules de D₀¹ pour former du D3, puis d'une ouverture de cycle des molécules, résultant en la formation de trimères (Figure 3.9). Notons que le D5 (décaméthylcyclopentasiloxane) est aussi détecté à $\delta = -21,7$ ppm [33].

Pour finir, nous avons précédemment montré qu'entre $t = 24$ h et $t = 6$ mois, la solution menait, dans les mêmes conditions de procédé, à des propriétés de glissement identiques après revêtement (Figure 3.7). Par comparaison des spectres RMN [²⁹Si] correspondant à ces deux vieillissements, nous observons que les seules molécules présentes à la fois dans ces deux solutions sont les tri et tétramères hydrolysés. Le revêtement est donc probablement dû au greffage et à la polymérisation de ces molécules, contrairement à l'hypothèse formulée par Wang *et al.* qui supposait un mécanisme de type « *grafting-from* » directement à partir du DMDMOS mono-hydrolysé [4]. Or nous venons de démontrer précédemment qu'à partir de $t = 3$ mois, aucun monomère mono-hydrolysé n'est détecté en solution alors que les propriétés de la surface restent inchangées. Le DMDMOS mono-hydrolysé ne peut donc pas être seul à l'origine de la formation du revêtement. Le mécanisme de formation de la couche sera étudié plus en détails dans le *Chapitre 5 (partie 2)*.

Le vieillissement de la solution avant utilisation est aussi un paramètre clé du procédé puisque le DMDMOS en milieu acide s'hydrolyse et polymérise en volume pour former à l'équilibre un mélange de D4, de D5 et d'oligomères ou de polymères bi-hydrolysés de tailles plus ou moins importantes. L'utilisation d'acide sulfurique H₂SO₄ catalyse alors la polymérisation en volume du DMDMOS. L'augmentation de la quantité de molécules hydrolysées à partir de $t = 24$ h est liée au glissement du revêtement final. La solution de revêtement doit donc être utilisée entre 24 h et 6 mois après ajout de H₂SO₄ afin d'optimiser les propriétés.



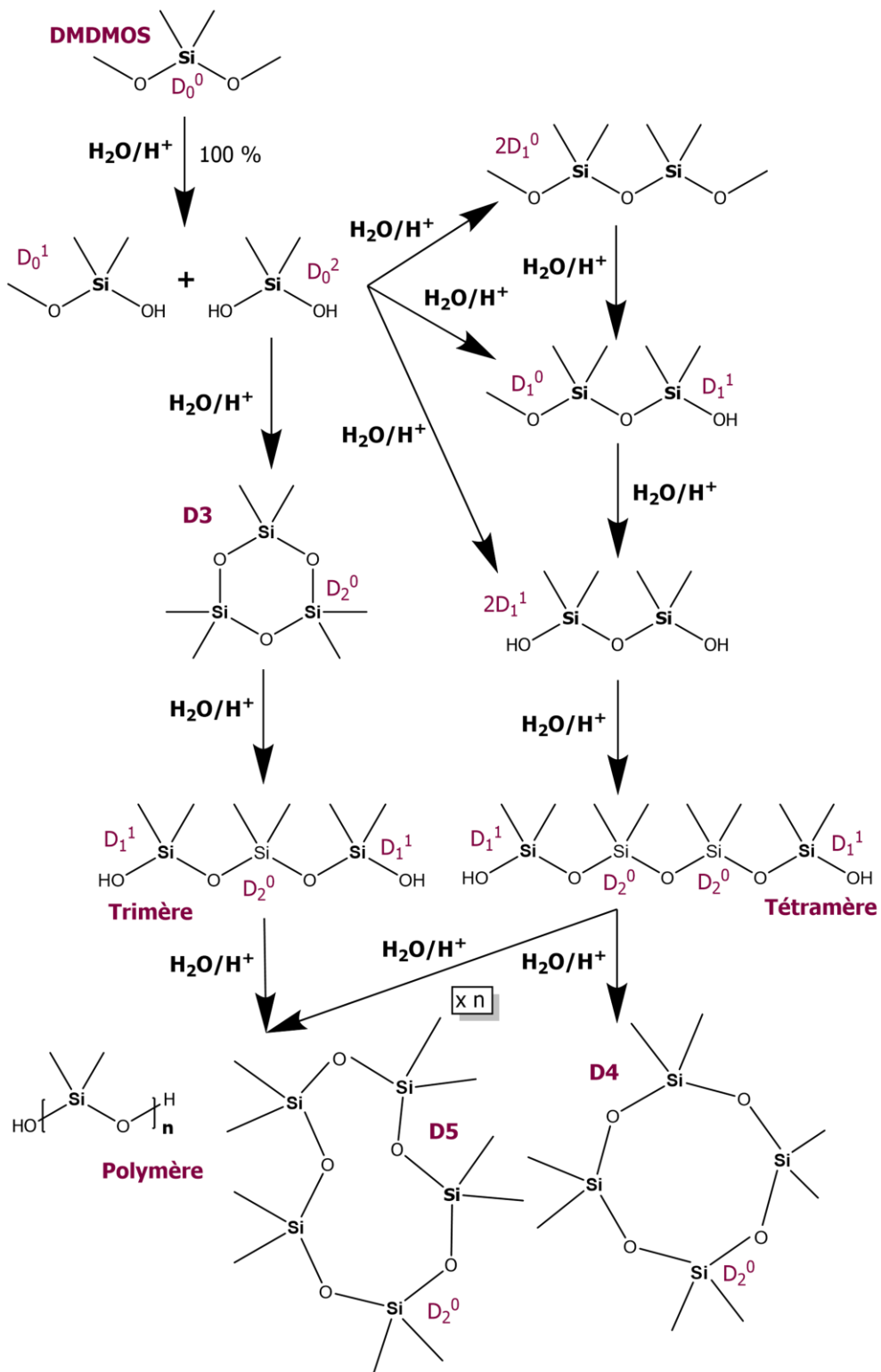


Figure 3.9. Étapes de la polymérisation du DMDMOS en milieu acide dans l'iPrOH.

2. OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT

Après avoir identifié les paramètres clés du procédé qui permettent d'obtenir un revêtement très glissant de façon reproductible (solution âgée de minimum 24 h, RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH), l'effet des autres paramètres a été étudié.

2.1. EFFET DU SUBSTRAT

2.1.i. TYPE DE SUBSTRAT

Afin d'évaluer l'effet du substrat, un wafer de silicium et des lames de verre sodocalciques utilisées habituellement en microscopie ont été étudiés. Trois références de verre ont été comparées afin d'évaluer un éventuel effet de la provenance : une du fournisseur Waldemar Knittel Glasbearbeitungs GmbH (V 1) et deux du fournisseur VWR provenant de deux lots différents (V 2, lot de 2017 et V 3, lot de 2021). Comme expliqué dans le *Chapitre 2 (partie 2.2.i)*, les deux faces d'une lame de verre peuvent être souvent différenciées par leur fluorescence à 254 nm, preuve de la présence d'oxyde d'étain due au procédé de fabrication des lames [39]. C'est le cas ici pour les lames de verre V 1 et V 2. La face fluorescente sera donc identifiée par la lettre « a » et la face non-fluorescente par la lettre « b ».

Le choix de ces types de substrat a été réalisé en fonction de leurs compositions de surface : ce sont des substrats à base de silicium sur lesquels des groupes hydroxyles OH peuvent être générés de façon simple (plasma, traitement acide [40,41]). Une étude de DeRosa *et al.* a notamment montré que le verre sodocalcique est le type de verre devenant le plus hydrophile (donc comportant le plus de OH en surface), après plasma. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur ce type de verre [42]. Le caractère hydrophile de la surface permettra alors un bon mouillage entre la solution de revêtement et le substrat, la solution étant majoritairement constituée d'iPrOH (solvant polaire protique). De plus, la présence de groupes hydroxyles à la surface est une composante nécessaire au greffage ou à l'adsorption des molécules issues de la solution de DMDMOS. De la même façon que vu précédemment pour la condensation des molécules en volume, le greffage sur le substrat est réalisé par hydrolyse et/ou estérification entre les fonctions en bout de chaîne des oligomères (hydroxyle ou méthoxyle) et celles présentes à la surface du substrat (Figure 3.10) [23,28].

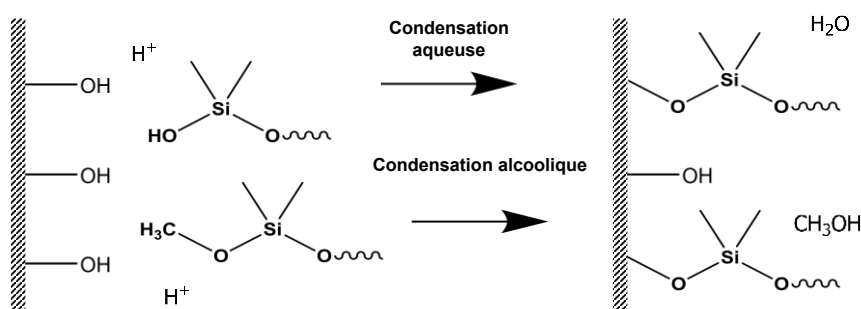


Figure 3.10. Greffage des dérivés du DMDMOS aux hydroxyles du substrat selon une condensation aqueuse ou alcoolique. La partie hachurée représente le substrat.

Les valeurs de CA, CAH et SA en fonction du type de substrat avant et après revêtement sont présentées en Figure 3.11. Ici, les substrats ont subi un nettoyage plasma O_2 juste avant traitement, afin de les rendre hydrophiles ($CA = 0^\circ$). L'effet du nettoyage sera étudié à la suite de cette partie. Pour les deux types de substrat (wafer, nommé « wSi », et verre, nommé « V », indépendamment de la référence considérée), une augmentation de CA et une diminution de CAH ainsi que de SA sont observées entre le substrat avant (nettoyage acétone) et après revêtement. Cela démontre donc l'efficacité du dépôt sur ces substrats.

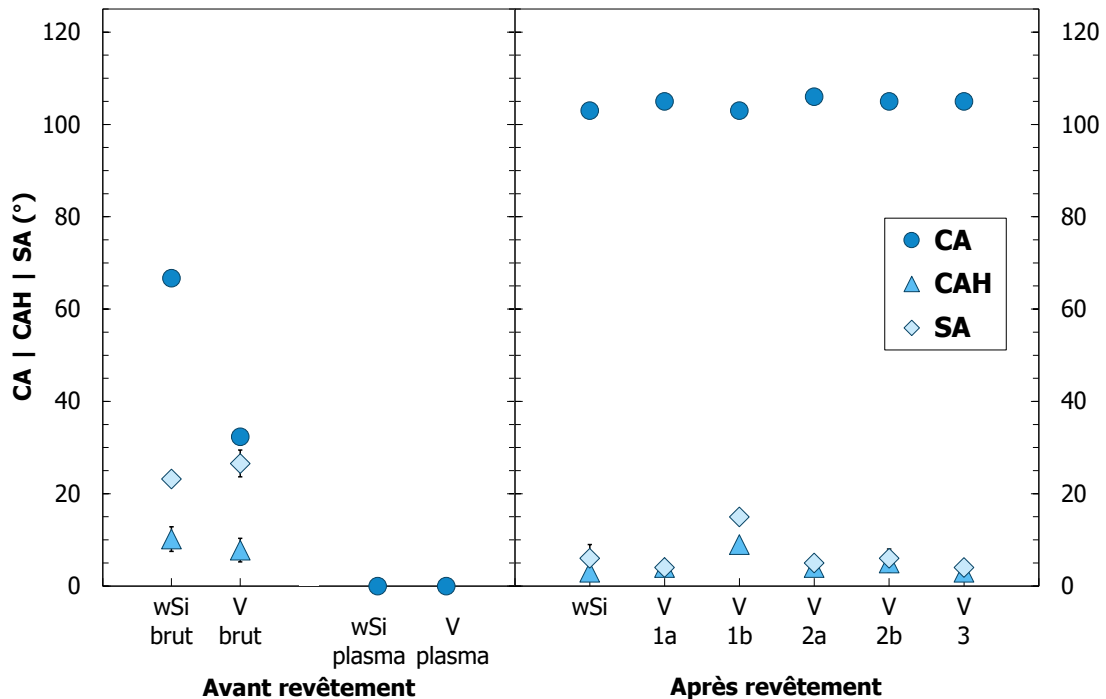


Figure 3.11. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau en fonction du type de substrat : wafer (wSi) et diverses références de verre (V). Les résultats à gauche correspondent aux valeurs avant revêtement (substrat brut, nettoyage acétone ou plasma O_2) ; ceux à droite, aux valeurs obtenues après revêtement (dans les conditions optimisées). Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés.

Cependant, par comparaison des différentes lames de verre entre elles après revêtement, il apparaît que les valeurs de CAH et de SA de la lame V 1b (Knittel, non-fluorescente) sont nettement supérieures à celles des autres échantillons : $CAH = 9 \pm 1^\circ$, $SA = 15 \pm 1^\circ$ contre $CAH = 4 \pm 1^\circ$, $SA = 5 \pm 1^\circ$, respectivement. Les deux verres V 1b et V 2b étant tous deux de type sodocalcique (principalement composé de SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO et Al_2O_3), cette différence de comportement n'était pas attendue. Afin de comprendre ce résultat, plusieurs procédés de nettoyage de ces substrats ont donc été étudiés et une analyse plus précise par spectrométrie photoélectronique X (XPS) a été réalisée. Ils sont présentés et discutés dans la partie suivante.

2.1.ii. NETTOYAGE

Les différents nettoyages évoqués dans cette partie ont été détaillés dans le *Chapitre 2 (partie 2.3)*. Dans un premier temps, deux nettoyages ont été comparés : un plasma O_2 (15 min, 30 W) et un nettoyage à l'acide fluorhydrique (HF).

Cette étude a été réalisée sur trois substrats différents : un wafer de silicium (wSi) et deux références de verre (V 1b et V 2b). La Figure 3.12 présente les résultats des mesures d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA post-revêtement, en fonction du substrat et du nettoyage appliqué. Nous constatons alors que le nettoyage HF permet bien au verre V 1b de mener aux mêmes valeurs de CA, CAH et SA que les autres substrats avec un nettoyage plasma. Notons aussi que, pour le wafer de silicium, les propriétés finales de mouillage (CA, CAH, SA) sont indépendantes du procédé de nettoyage utilisé. Cependant, post-revêtement, une légère augmentation de CAH et SA est observée sur le substrat V 2b nettoyé au HF, en comparaison avec celui nettoyé au plasma O_2 .

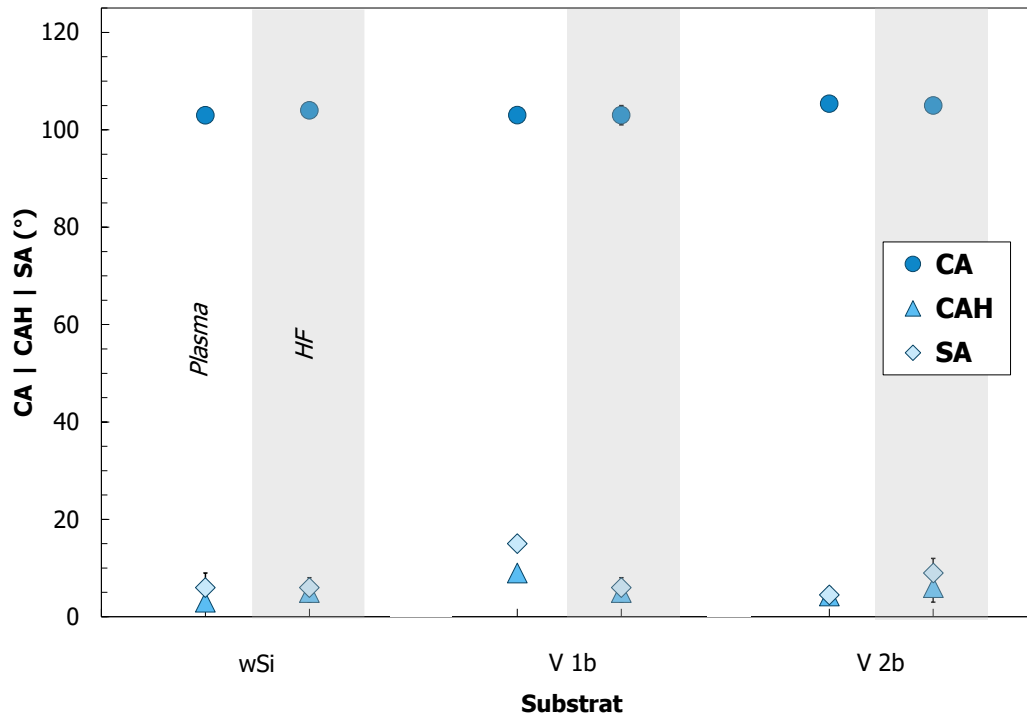


Figure 3.12. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau déposées après revêtement sur un wafer (wSi) et deux lames de verre (référence V 1b et V 2b) ayant préalablement été nettoyées par plasma O_2 ou HF (encadré gris). Les revêtements ont été réalisés dans les conditions précédemment optimisées. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés.

Les spectres XPS des deux substrats (V 1b et V 2b) après plasma O₂ sont présentés en Figure 3.13 incluant les spectres de survol (basse résolution, Figure 3.13.a) et les spectres de cœur O 1s (haute résolution, Figure 3.13.b).

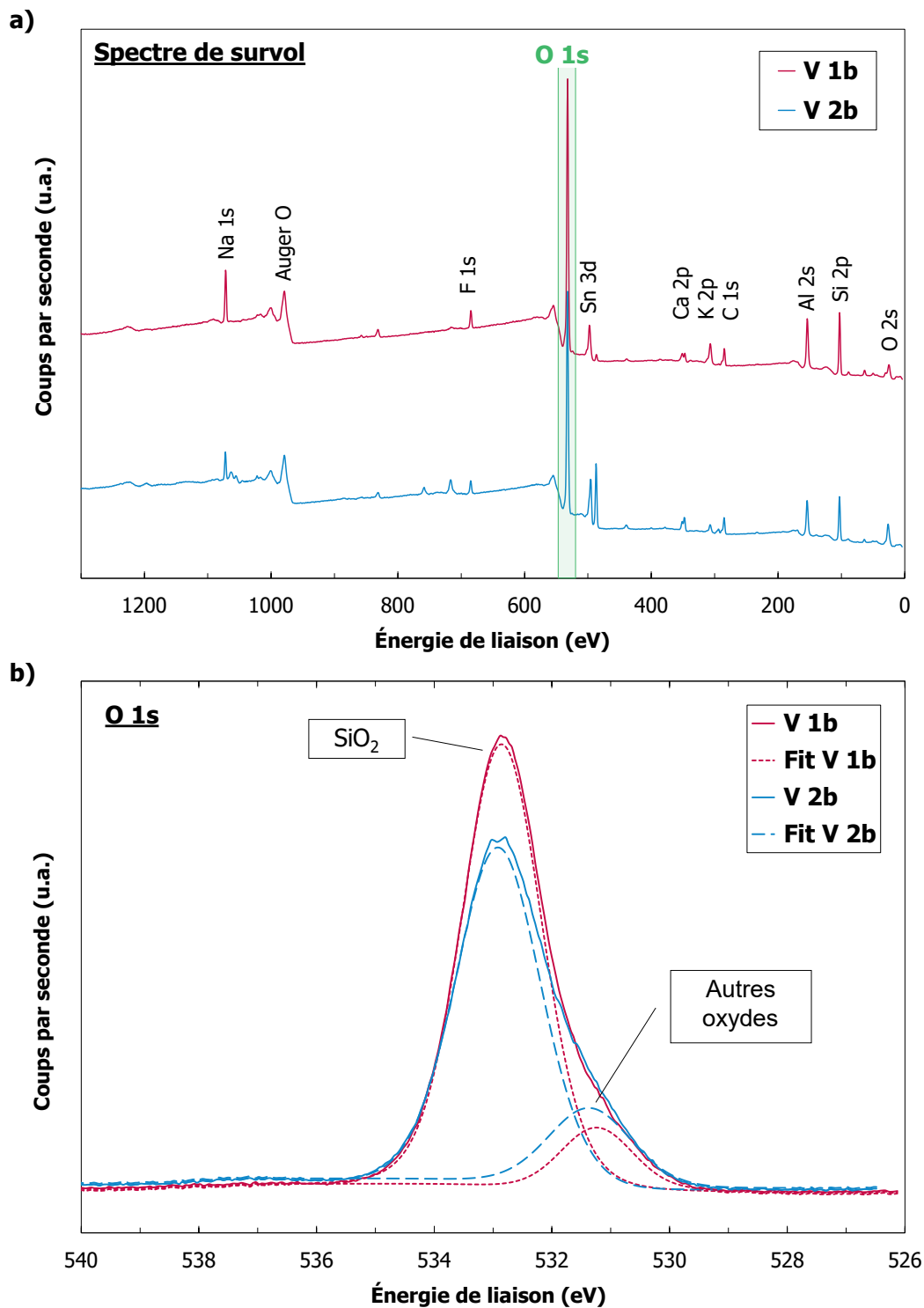


Figure 3.13. Spectres XPS **a)** de survol et **b)** O 1s des lames de verre V 1b (Knittel, non-fluorescent) et V 2b (VWR, non-fluorescent) avant revêtement (après plasma O₂). Les lignes en pointillés correspondent aux déconvolutions des spectres O 1s.

En analysant plus précisément la zone O 1s (526 – 540 eV, Figure 3.13.b), il apparaît que la proportion d’atomes d’oxygène dédiés aux liaisons avec des atomes autres que Si (énergie de liaison à 531,2 eV [43]) est plus importante pour le substrat V 2b (18,76 %) que pour le substrat V 1b (11,33 %), par rapport à la proportion globale d’atomes d’oxygène. Le substrat V 2b doit donc contenir une plus grande proportion d’oxydes (en plus de SiO₂) que le substrat V 1b. De plus, Illiescu *et al.* ont montré qu’en présence d’une grande quantité d’oxydes (notamment avec CaO, MgO ou encore Al₂O₃), le nettoyage HF produisait des composés insolubles qui restent accrochés à la surface. Ces composés augmentent alors la rugosité du substrat et forment un masque par-dessus la silice [44]. Ainsi, utilisant du verre de type sodocalcique, nous pouvons en conclure que la perte des propriétés de glissement observées précédemment pour le substrat V 2b après nettoyage HF puis revêtement est dues à la présence d’une assez grande quantité de CaO, MgO et Al₂O₃, créant une couche masquante et rugueuse à la surface ce qui freine le greffage des siloxanes.

Afin de compléter cette étude, deux lots de lames de verre provenant d’un même fournisseur (VWR) et d’une même référence ont été comparés avec trois procédés de nettoyage : un simple nettoyage solvant (acétone, noté « Acét. », puis iPrOH), un traitement plasma O₂ (15 min, 30 W) ou un nettoyage acide (10 % H₂SO₄+iPrOH, 1 min). Ainsi, la Figure 3.14 montre que, au sein d’un même lot, le procédé de nettoyage n’a pas d’impact sur les propriétés finales CAH et SA de la surface. Cependant, en comparant les deux lots entre eux pour un même nettoyage, une différence est alors observée. Le lot le plus récent (2021, substrat V 3) mène alors à une valeur de SA plus basse, après revêtement, que le lot le plus ancien (2017, substrat V 2). Nous nous sommes donc interrogés sur l’origine de cette différence.

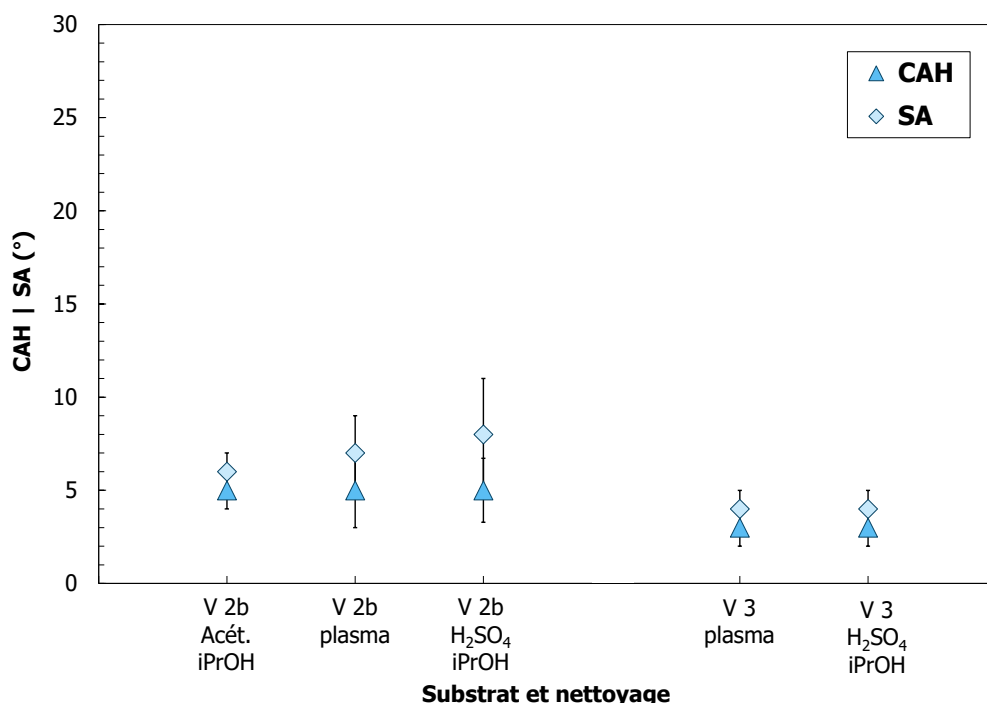


Figure 3.14. Hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d’eau déposées après revêtement sur deux lames de verre ayant la même référence, mais de lot différent (V 2b et V 3) avec un nettoyage préalable par solvant (acétone+iPrOH), plasma O₂ ou acide (H₂SO₄+iPrOH). Les revêtements ont été réalisés dans les conditions précédemment optimisées. Les barres d’erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure.

Nous avons alors remarqué que les deux substrats se comportaient différemment sous lampe UV (254 nm) : pour le substrat V 2, une fluorescence est observée sur l'une des faces tandis que pour le substrat V 3, les deux faces restent inchangées (Figure 3.15). Aussi, sur la face « a » du substrat V 2, des points blancs sont observés en microscopie à contraste de phase. Ils ont été liés à la présence d'oxyde d'étain, car ils ne sont pas observés sur la face « b » de ce substrat ni sur les faces de V 3. Même si les deux lots sont supposés avoir la même composition d'après le fournisseur, nous constatons donc ici que le procédé de fabrication a dû changer et que le nouveau lot ne contient alors presque plus d'oxyde d'étain (responsable de la fluorescence). Un travail de DeRosa *et al.* a aussi montré que la composition du verre impactait son état final après plasma O₂ [42]. Plus précisément, ils ont mis en évidence que des lames de verre borosilicatée, sodocalcique ou de silice fondue ne présenteront pas les mêmes propriétés après plasma O₂ car ce nettoyage induit une migration des groupes alcalins vers la surface. Le verre sodocalcique étant plus riche en groupes alcalins, il sera bien plus hydrophile après plasma O₂ que ce ne sera le cas pour les deux autres types de verre. Ainsi, cette légère différence de composition du verre entre les deux lots pourrait expliquer qu'après plasma O₂ ou nettoyage acide, les hydroxyles de la silice sont probablement plus accessibles sur le substrat V 3 que sur V 2, ce qui permet aux molécules issues de la solution de DMDMOS de se greffer plus facilement et donc de former des revêtements plus efficaces en termes de glissement.

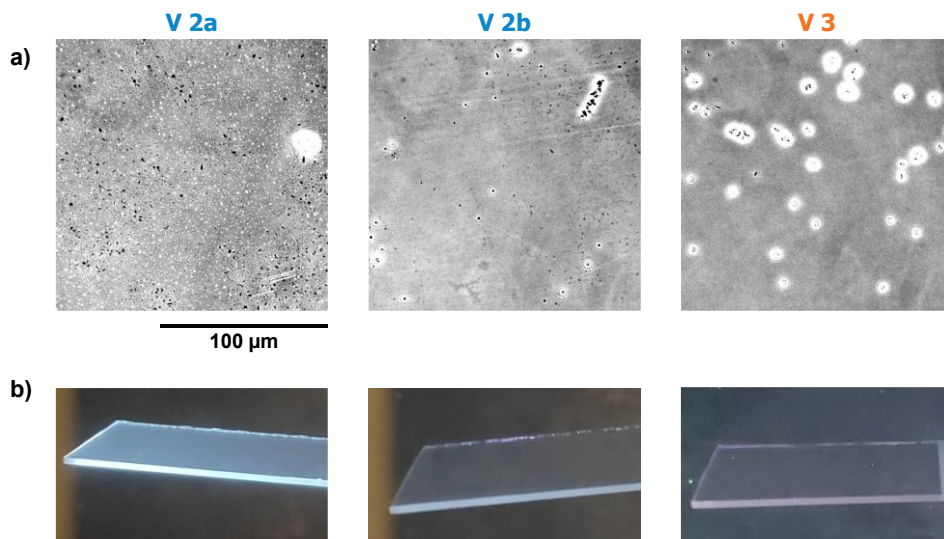
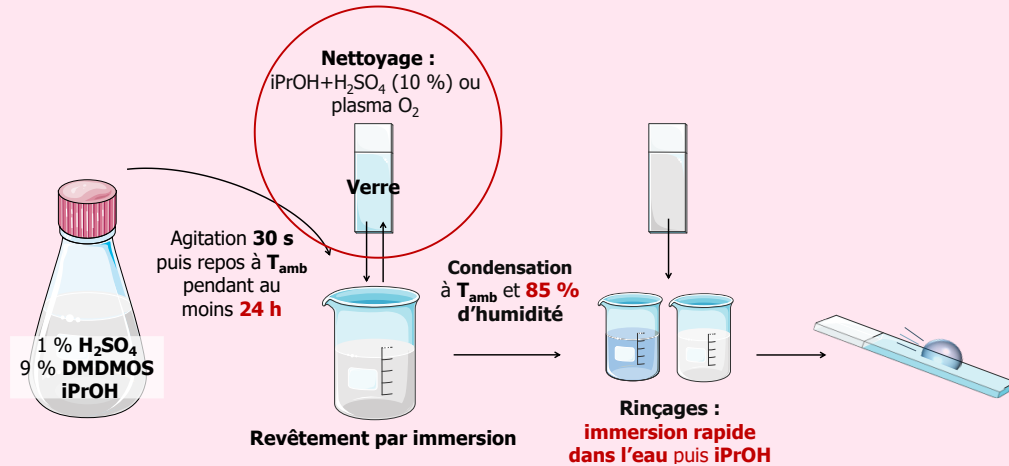


Figure 3.15. a) Images de microscopie à contraste de phase des substrats V 2a, V 2b et V 3 avant revêtement, **b)** photographies de ces mêmes substrats sous lampe UV à $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Afin d'optimiser l'efficacité de la formation du revêtement à partir d'une solution de DMDMOS, le substrat utilisé doit être propre et posséder des groupes hydroxyles accessibles en surface. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser le bon type de nettoyage en fonction du substrat : privilégier un nettoyage HF ou plasma O₂ pour un wafer de silicium et un nettoyage avec une solution acide pour une lame de verre.



2.2. DURÉE DE CONTACT ENTRE LE SUBSTRAT ET LA SOLUTION

L'effet de la durée de contact entre le substrat et la solution sur les propriétés de mouillage finales a ensuite été évalué. Deux durées de contact ont été comparées : 10 s et 1 min (60 s). Comme le montre la Figure 3.16, aucune différence n'est relevée entre ces deux durées de contact. Nous obtenons alors, sur les deux revêtements $CAH = 4 \pm 2^\circ$ et $SA = 5 \pm 2^\circ$ pour des gouttes d'eau. Ce paramètre du procédé de revêtement ne semble donc pas avoir une influence significative sur les propriétés finales de la surface. Nous pouvons alors en conclure que la formation du revêtement doit principalement intervenir pendant la phase de condensation. En effet, comme vu précédemment, la formation de la couche du revêtement est principalement régie par l'humidité relative présente dans l'air. Nous supposons donc que nous sommes en présence d'un mécanisme sol-gel, avec une polymérisation du DMDMOS favorisée par l'évaporation de l'iPrOH à la surface et par la présence d'eau due à l'humidité relative ambiante. Ce type de mécanisme est très souvent retrouvé dans les études concernant la polymérisation des siloxanes [29]. La présence d'un mécanisme sol-gel sera discutée dans le *Chapitre 5 (partie 2)*.

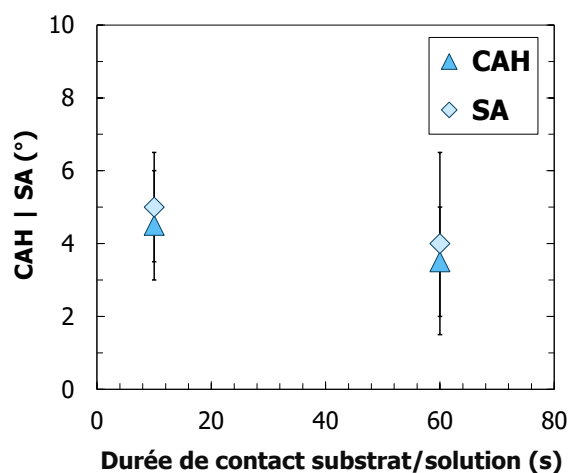


Figure 3.16 Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau en fonction de la durée de contact entre le substrat et la solution. Les autres étapes du revêtement ont été réalisées dans les conditions précédemment optimisées. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure.

Cette étape de mise en contact du substrat avec la solution n'est donc utile qu'au dépôt d'une couche liquide sur cette surface afin que les molécules de la solution soient ensuite greffées ou adsorbées sur la surface, lors de la condensation. L'efficacité du nettoyage du substrat (et donc le caractère hydrophile résultant) est ici d'une grande importance puisqu'un substrat très hydrophile permettra de capter une plus grande quantité de liquide sur la surface. Le revêtement sera donc plus homogène. Afin que nous soyons certains que le revêtement recouvre bien tout le substrat, la durée de contact sera, pour la suite de ce chapitre, fixée à 1 min.

2.3. VITESSE DE RETRAIT DU SUBSTRAT DE LA SOLUTION

D'après la théorie de Landau-Levich, l'épaisseur du film déposé sur le substrat par immersion est proportionnelle à la vitesse de retrait du substrat de la solution à la puissance $\frac{2}{3}$ (pour des vitesses faibles) [45]. Plus récemment, une étude de Faustini *et al.* sur le revêtement de wafers de silicium par une solution sol-gel de TEOS a montré qu'augmenter la vitesse de retrait du substrat lors d'un procédé de revêtement par immersion entre 0,1 et 10 mm·s⁻¹ augmentait l'épaisseur de la couche [46]. Dans cette partie, nous étudierons donc l'effet de la vitesse de retrait du substrat de la solution sur le glissement final du revêtement. Trois revêtements ont été réalisés avec les paramètres précédemment optimisés et la vitesse de retrait a été fixée à 0,1 ; 1 ou 10 mm·s⁻¹.

Par des mesures de spectroscopie FTIR en transmission sur ces échantillons, nous remarquons alors que l'intensité du pic correspondant au signal des CH₃ asymétriques ($\sigma = 2963 \text{ cm}^{-1}$), et donc la quantité de matière présente à la surface, augmente avec la vitesse de retrait (Figure 3.17). Ces résultats sont donc en accord avec les conclusions de Faustini *et al.* exposées précédemment. Précisons aussi que notre analyse FTIR a été réalisée à la suite d'un rinçage rapide H₂O+iPrOH des échantillons. Comme vu dans la *partie 1.2* de ce chapitre, le rinçage rapide H₂O+iPrOH ne retire qu'une très petite proportion de la matière déposée sur le substrat, notre expérience est donc bien en adéquation avec la théorie de Landau-Levich.

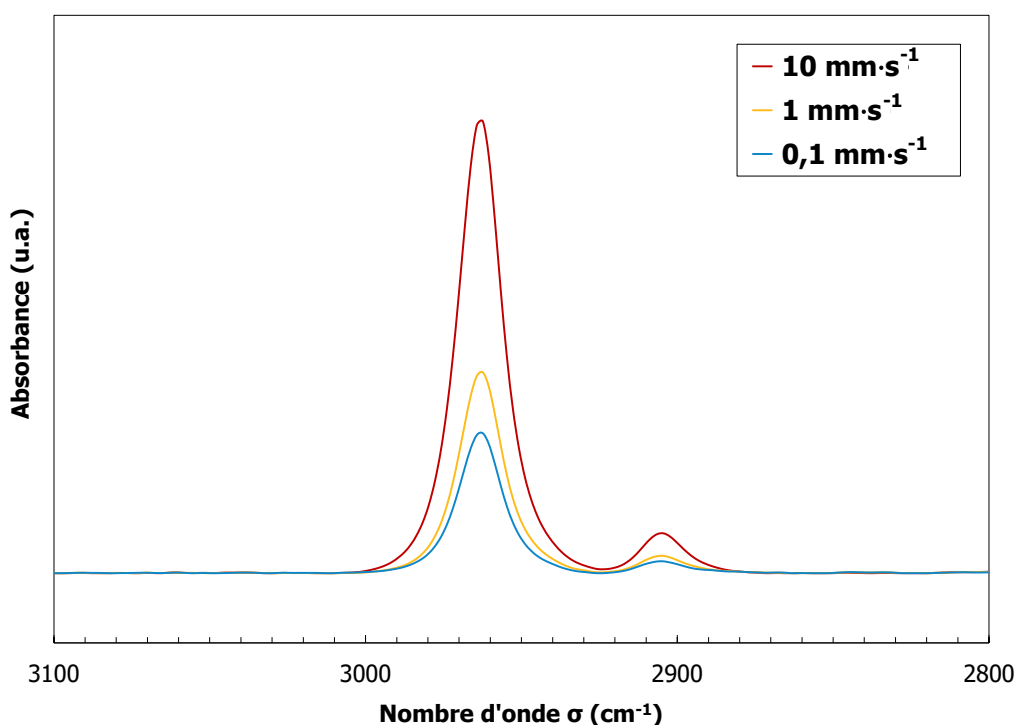


Figure 3.17. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm⁻¹ des lames de verre après revêtement en fonction de la vitesse de retrait du substrat de la solution. Les revêtements ont été réalisés dans les conditions précédemment optimisées. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

L'aire sous le pic IR des CH₃ asymétriques a été tracée en fonction de la vitesse de retrait du substrat ($A(\text{IR}, \text{CH}_3)$, Figure 3.18), ce qui confirme bien que la quantité de matière présente à la surface augmente avec la vitesse de retrait. Cependant, nous ne relevons pas une corrélation directe entre la quantité de matière à la surface (et donc l'épaisseur de la couche) et le glissement des gouttes d'eau (Figure 3.18). En effet, les valeurs de CAH et SA semblent peu dépendantes des vitesses de retrait. Notons tout de même que, pour $v = 1$ et $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, des écart-types de mesures plus importants sont relevés. Lors d'un retrait rapide du substrat de la solution, l'évaporation non-contrôlée du solvant à la surface peut créer des hétérogénéités : le drainage de la couche liquide à la surface subit alors l'effet de la gravité [47] et le séchage du revêtement peut mener à une couche hétérogène. Comme notre objectif est d'optimiser le glissement, et donc éviter la formation d'hétérogénéités (qui génèrent de l'hystérèse), nous nous placerons à la vitesse la plus faible lors du retrait du substrat de la solution : $v = 0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

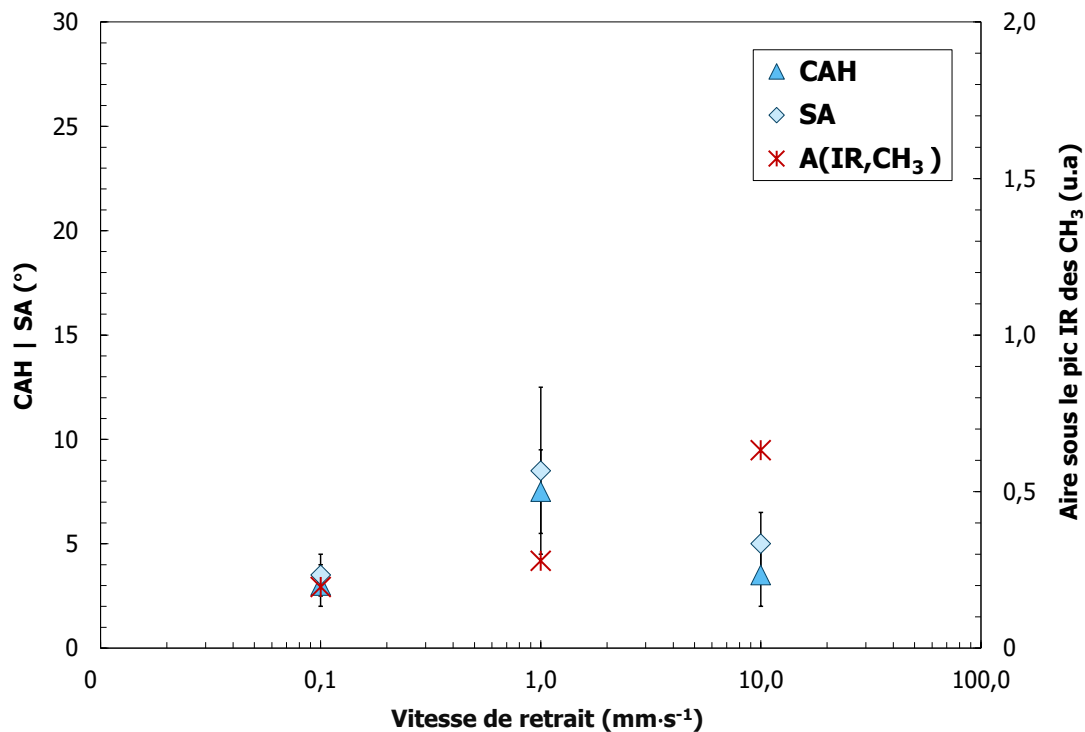


Figure 3.18. Hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau (à gauche) et aire sous le pic des CH₃ détecté en IR à $\sigma = 2963 \text{ cm}^{-1}$ ($A(\text{IR}, \text{CH}_3)$, à droite) en fonction de la vitesse de retrait du substrat de la solution de revêtement. Les autres étapes du revêtement ont été réalisées dans les conditions précédemment optimisées. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures de CAH et SA sur la figure.

Dans leur étude, McCarthy *et al.* ont réalisé des mesures d'hystérèse pour des gouttes d'eau et des mesures d'épaisseur de couche greffée par ellipsométrie pour une dizaine d'échantillons différents. Comme nos résultats l'ont aussi montré, l'épaisseur qu'ils mesurent n'est pas proportionnelle à l'hystérèse associée (et donc, par déduction, à l'angle de glissement) [4]. Ainsi, nous en concluons que la quantité de matière présente à la surface, dans ces conditions de rinçage, n'est pas un paramètre déterminant pour le glissement et que d'autres propriétés de la surface doivent entrer en compte. La topographie de la surface joue notamment un rôle important et sera mise en lumière dans le chapitre suivant.

2.4. DURÉE DE CONDENSATION

Enfin, le dernier paramètre restant à évaluer a été la durée de condensation. En effet, nous avons précédemment défini l'humidité relative à laquelle se fixe pendant cette étape du procédé ($RH = 85\%$), mais la durée de condensation n'a pas été étudiée à ce moment (nous nous étions fixés à $t = 30$ min, en accord avec les recommandations de Wang *et al.* [4]). Ce paramètre a donc été évalué et le revêtement des substrats a été réalisé selon les conditions précédemment optimisées, en faisant varier cette durée de condensation (à $RH = 85\%$) entre 0 et 60 min. Les angles CA, CAH et SA pour des gouttes d'eau ont ensuite été mesurés et les résultats sont présentés en Figure 3.19. Premièrement, nous remarquons que, même sans condensation (durée de condensation = 0), une couche de revêtement s'est formée puisque nous obtenons déjà une valeur de CA supérieure à 100° pour des gouttes d'eau. De plus, CA augmente progressivement de $103 \pm 1^\circ$ à $t = 0$ jusqu'à une valeur plateau de $106 \pm 1^\circ$ à partir de $t = 20$ min. Cette évolution est aussi corrélée à une diminution des valeurs de CAH et SA sur cette même période.

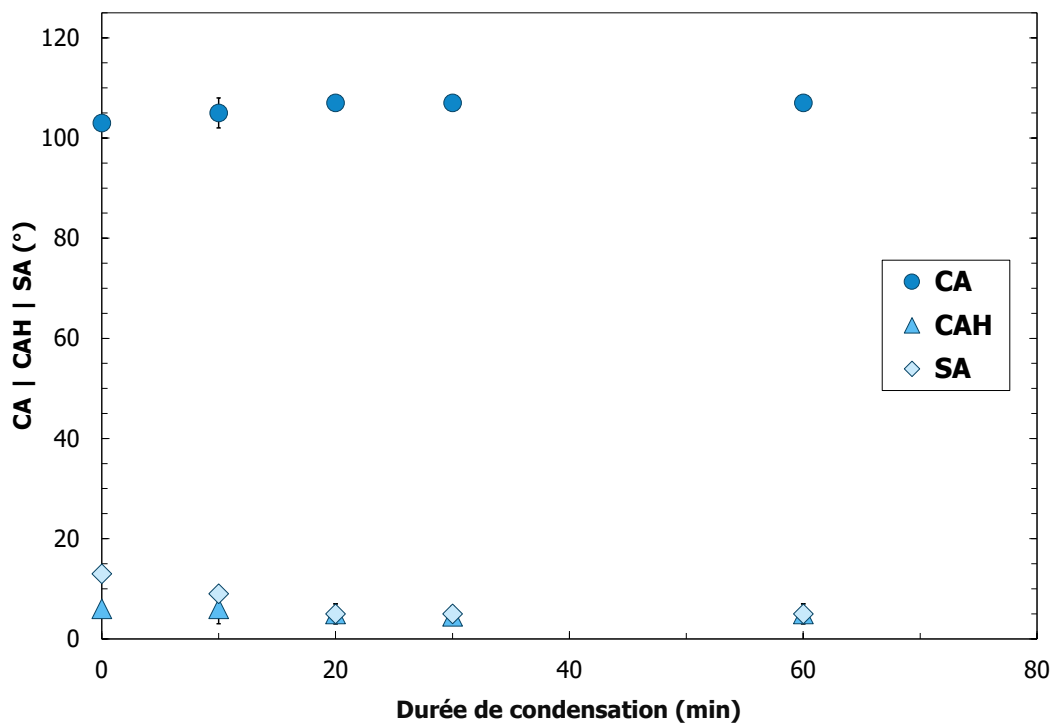


Figure 3.19. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau en fonction de la durée de condensation à $RH = 85\%$. Les autres étapes du revêtement ont été réalisées dans les conditions précédemment optimisées. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés.

Des mesures de spectroscopie FTIR en transmission sur ces échantillons après rinçage H₂O+iPrOH montrent alors une augmentation de la quantité de matière en surface entre t = 0 et t = 30 min de condensation (Figure 3.20.a). Nos résultats sont en accord avec ceux de Wang *et al.* puisque, pour le même type de revêtement, mais avec un rinçage H₂O+iPrOH+toluène, ils ont observé une augmentation de CA et une diminution de CAH pour des gouttes d'eau entre 0 et 10 min de condensation à 21 °C [4]. Ils ont aussi mis en évidence une augmentation de l'épaisseur de la couche entre 0 et 30 min de condensation. Cependant, dans notre cas, après un rinçage au toluène, les mesures de spectroscopie FTIR montrent alors une augmentation de la quantité de matière greffée entre t = 0 et t = 10 min, puis une stabilisation de cette quantité (Figure 3.20.b). Notons aussi qu'à t = 0, un greffage est déjà observé comme de la matière reste sur le substrat, même après rinçage au toluène. Cependant, comme l'intensité du pic associé au signal des CH₃ est très faible, la couche greffée dans ces conditions doit être très fine. Nous pouvons conclure ici que les dérivés du DMDMOS se greffent progressivement à la surface entre t = 0 et t = 10 – 15 min lorsque RH = 85 %.

Nous relevons aussi que l'utilisation du toluène enlève une grande partie de la quantité de matière présente à la surface à t = 30 min de condensation. Aussi, comme nous avons observé précédemment que le rinçage H₂O+iPrOH permettait d'atteindre des angles de glissement SA plus faibles que le rinçage H₂O+iPrOH+toluène (démonstré au début de ce chapitre, *partie 1.2*), nous pouvons alors en conclure que cette matière rincée doit être responsable, en grande partie, de l'amélioration du glissement.

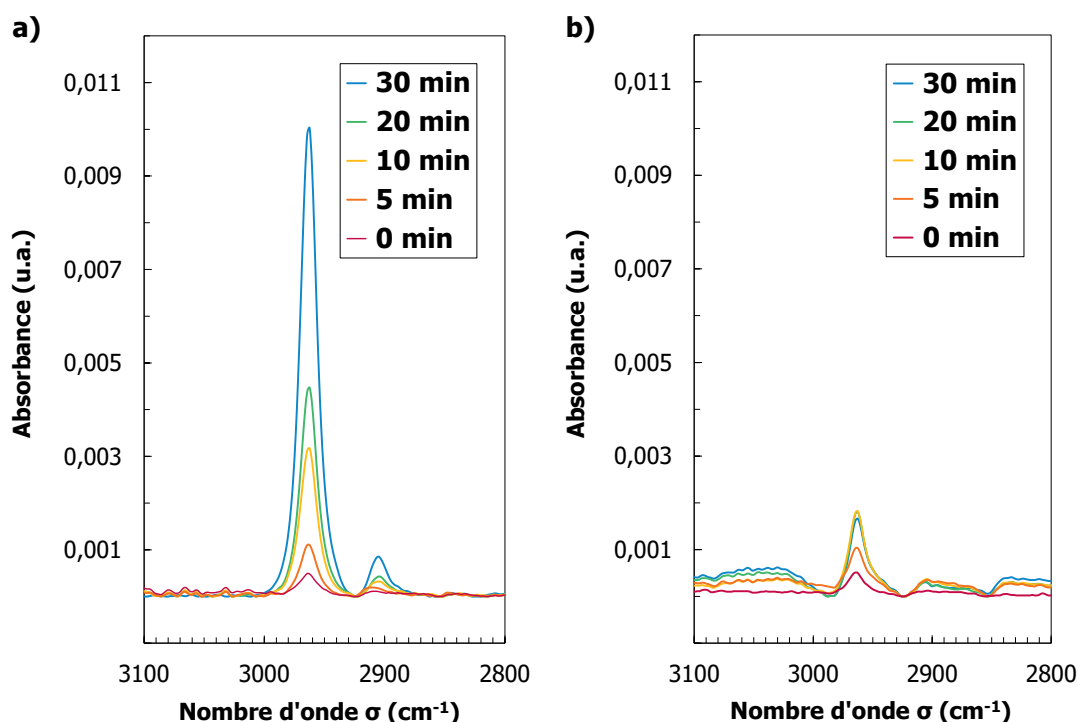


Figure 3.20. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm^{-1} des lames de verre après revêtement en fonction de la durée de condensation à RH = 85 %. Les revêtements ont été réalisés dans les conditions précédemment optimisées avec un rinçage **a)** H₂O+iPrOH ou **b)** H₂O+iPrOH+toluène. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

La durée de contact entre la solution et le substrat ainsi que la vitesse de retrait du substrat de la solution ne sont pas des paramètres déterminants pour le glissement final du revêtement. Cependant, une vitesse faible de retrait ($v = 0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) est à privilégier afin d'accroître l'homogénéité du revêtement. La durée de condensation peut être un paramètre plus critique du procédé, car l'accroche (greffage ou adsorption forte) des molécules déposées à la surface se déroule principalement dans les 15 à 20 premières minutes de réaction entre l'air, le dépôt à la surface et le substrat. Il est donc recommandé de laisser l'échantillon entre 20 et 30 min dans l'enceinte à RH = 85 % afin d'obtenir des valeurs minimales d'hystérèse et d'angle de glissement.

3. CONCLUSION

Pour conclure sur ce chapitre, ce travail a permis d'identifier les paramètres clés du procédé de revêtement et de les optimiser afin de mettre en place un procédé précis permettant de fabriquer, par immersion et de façon reproductible, un revêtement très glissant à base de DMDMOS en conditions acides. La Figure 3.21 reprend toutes les étapes optimisées du procédé.

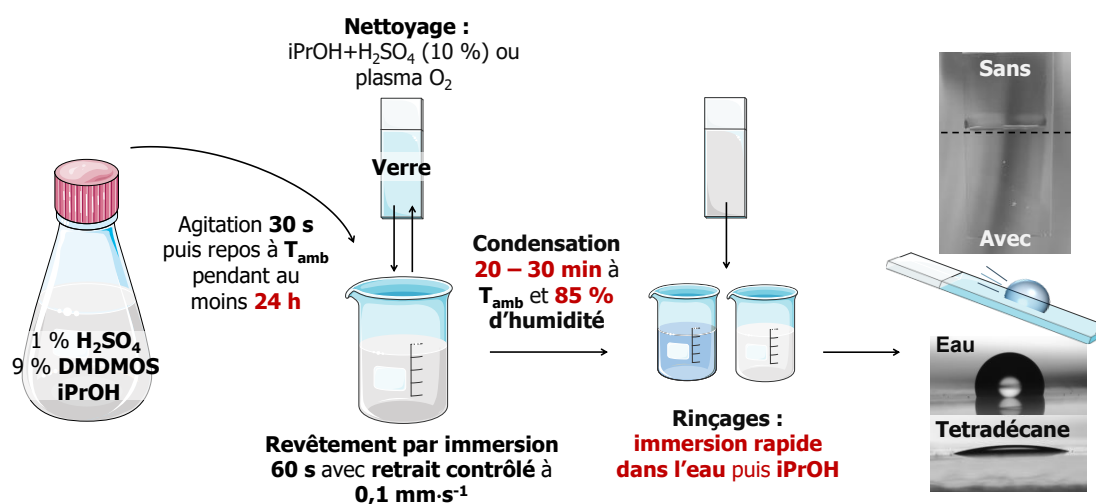


Figure 3.21. Schéma du procédé optimisé de revêtement par immersion. Les paramètres clés sont mis en évidence en rouge.

Tout d'abord, le vieillissement de la solution avant utilisation doit être contrôlé. En effet, nous avons montré que le DMDMOS en milieu acide s'hydrolyse et polymérise en volume pour former notamment des di, tri et tétramères hydrolysés qui vont ensuite se transformer en oligomères ou en polymères de plus longues chaînes. La solution de revêtement doit donc être utilisée entre $t = 24$ h et 6 mois après ajout de H₂SO₄ afin d'être en présence de ces molécules hydrolysées, qui, après réaction sur la surface, améliorent le glissement.

Avant revêtement, le substrat doit être correctement nettoyé avec un procédé adapté à sa composition chimique. Il est nécessaire d'obtenir un substrat hydrophile, preuve de la présence de groupes hydroxyles accessibles en surface. Le caractère hydrophile du substrat permet aussi un bon mouillage lors de la mise en contact avec la solution et donc de réduire potentiellement cette durée de contact. Une faible vitesse de retrait ($v = 0,1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) est aussi à privilégier afin d'optimiser l'homogénéité du revêtement.

Ensuite, il a été montré que la phase de condensation constitue l'étape critique de ce procédé. La durée de cette phase ainsi que l'humidité relative utilisée orientent les propriétés finales du revêtement : une humidité élevée (RH = 85 %) et une durée de réaction suffisante (20 – 30 min) mènent à un glissement facile des gouttes.

Enfin, le type de solvant ainsi que la méthode de rinçage employés doivent aussi être contrôlés : un rinçage rapide par immersion dans l'eau puis dans l'iPrOH mènent aux angles de glissement les plus faibles, dû à un rinçage partiel du dépôt et donc à la probable présence de chaînes libres de PDMS.

Ce procédé optimisé permet alors de fabriquer un revêtement possédant une énergie de surface très faible (proche de celle obtenue avec des molécules fluorées). Les propriétés macroscopiques de mouillage des gouttes de liquides (pour des tensions de surface étudiées entre 26,7 et 72,8 mN·m⁻¹) sont alors grandement améliorées : après revêtement, les angles de contact des gouttes sur la surface augmentent par rapport au substrat brut, les hystérèses diminuent et les angles de glissement sont inférieurs à 5°.

BIBLIOGRAPHIE

Certaines parties des schémas de procédé ont été dessinées en utilisant des images de Servier Medical Art. Elles ont pu être modifiées pour les besoins des schémas. Servier Medical Art par Servier est sous licence Creative Commons Attribution 3.0 Unported License (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

- [1] Z. Zhang, W. Wang, A.N. Korpacz, C.R. Dufour, Z.J. Weiland, C.R. Lambert, M.T. Timko, Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy, *Langmuir*. 35 (2019) 12317–12325. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01252>.
- [2] H.W. Fox, W.A. Zisman, The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene, *J. Colloid Sci.* 5 (1950) 514–531.
- [3] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 321–335. <https://doi.org/10.1021/ja00183a049>.
- [4] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.
- [5] H.S. Kato, M. Kawai, K. Akagi, S. Tsuneyuki, Interaction of condensed water molecules with hydroxyl and hydrogen groups on Si(0 0 1), *Surf. Sci.* 587 (2005) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.04.032>.
- [6] S. Armstrong, G. McHale, R. Ledesma-Aguilar, G.G. Wells, Pinning-Free Evaporation of Sessile Droplets of Water from Solid Surfaces, *Langmuir*. 35 (2019) 2989–2996. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03849>.
- [7] W.A. ZISMAN, Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, in: *ACS Publications*, 1964: pp. 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>.
- [8] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [9] W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren, *Farbe Und Lack.* 77 (1971) 997–1005.
- [10] C.J. Van Oss, L. Ju, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels, *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989) 313–319.
- [11] M. Saito, A. Yabe, Dispersion and polar force components of surface tension of oily soils, *Text. Res. J.* 54 (1984) 18–22.
- [12] F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1 (1987) 7–27.
- [13] R.J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 1269–1302.
- [14] M. Soltani, K. Golovin, Lossless, Passive Transportation of Low Surface Tension Liquids Induced by Patterned Omniphobic Liquidlike Polymer Brushes, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107465>.
- [15] J. Perumal, T.H. Yoon, H.S. Jang, J.J. Lee, D.P. Kim, Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography--an investigative approach., *Nanotechnology.* 20 (2009) 55704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055704>.
- [16] M.J. Owen, Silicone Surface Fundamentals, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1002/marc.202000360>.
- [17] A. Kowalski, Z. Czech, Ł. Byczyński, How does the surface free energy influence the tack of acrylic pressure-sensitive adhesives (PSAs)?, *J. Coatings Technol. Res.* 10 (2013) 879–885. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9522-2>.
- [18] S.C. Weng, A.Y.G. Fuh, F.C. Tang, K.T. Cheng, Effect of surface condition on liquid crystal photoalignment by light-induced azo dye adsorption phenomena, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 1221–1229. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1163740>.

- [19] J.L.M. Abboud, R. Notario, Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 645–718. <https://doi.org/10.1351/pac199971040645>.
- [20] J.N. Lee, C. Park, G.M. Whitesides, Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, *Anal. Chem.* 75 (2003) 6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>.
- [21] J. Burke, Part 2. Hildebrand Solubility Parameter, *Solubility Parameters Theory Appl. B. Pap. Gr. Am. Inst. Conserv. Washington, DC, USA.* (1984).
- [22] J. Bicerano, *Prediction of polymer properties*, cRc Press, 2002.
- [23] H. Teisala, P. Baumli, S.A.L. Weber, D. Vollmer, H.J. Butt, Grafting Silicone at Room Temperature-a Transparent, Scratch-resistant Nonstick Molecular Coating, *Langmuir.* 36 (2020) 4416–4431. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03223>.
- [24] V. Borjanović, L. Bistričić, I. Vlasov, K. Furić, I. Zamboni, M. Jakšić, O. Shenderova, Influence of proton irradiation on the structure and stability of poly (dimethylsiloxane) and poly (dimethylsiloxane)-nanodiamond composite, *J. Vac. Sci. & Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 27 (2009) 2396–2403.
- [25] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H.M. Heise, Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials, *J. Mol. Struct.* 976 (2010) 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.03.054>.
- [26] F.A.B. Silva, F.A. Chagas-Silva, F.H. Florenzano, F.L. Pissetti, Poly(dimethylsiloxane) and poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] based cross-linked ororganic-inorganic hybrid adsorbent for copper(II) removal from aqueous solutions, *J. Braz. Chem. Soc.* 27 (2016) 2181–2191. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160110>.
- [27] I.P. Kim, A. V. Chernyak, V.A. Benderskii, Polycondensation Kinetics: 2. Time-Dependent ²⁹Si NMR Spectra of Poly-Dimethyldimethoxysilane, *High Energy Chem.* 54 (2020) 155–163. <https://doi.org/10.1134/S001814392003008X>.
- [28] A.A. Issa, A.S. Luyt, Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: A review, *Polymers (Basel).* 11 (2019) 1–41. <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
- [29] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, 1990.
- [30] S.E. Wolf, U. Schlossmacher, A. Pietuch, B. Mathiasch, H.C. Schröder, W.E.G. Müller, W. Tremel, Formation of silicones mediated by the sponge enzyme silicatein- α , *Dalt. Trans.* 39 (2010) 9245–9249. <https://doi.org/10.1039/b921640e>.
- [31] T.M. Obey, B. Vincent, Novel monodisperse" silicone oil"/water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 454–463.
- [32] Z. Zhang, B.P. Gorman, H. Dong, R.A. Orozco-Teran, D.W. Mueller, R.F. Reidy, Investigation of polymerization and cyclization of dimethyldiethoxysilane by ²⁹Si NMR and FTIR, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 28 (2003) 159–165. <https://doi.org/10.1023/A:1026098729993>.
- [33] J. Brus, J. Dybal, Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl(diethoxy)silane studied by ²⁹Si NMR and ab initio calculations of ²⁹Si NMR chemical shifts, *Polymer (Guildf).* 40 (1999) 6933–6945. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00095-6).
- [34] S. De Monredon, *Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*, (2004).
- [35] E.A. Williams, Recent advances in silicon-²⁹ NMR spectroscopy, *Annu. Reports NMR Spectrosc.* 15 (1984) 235–289.
- [36] R.K. Harris, M.L. Robins, ²⁹Si nuclear magnetic resonance studies of oligomeric and polymeric siloxanes: 4. Chemical shift effects of end-groups, *Polymer (Guildf).* 19 (1978) 1123–1132. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90057-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90057-5).
- [37] C.I. Zoldesi, C.A. Van Walree, A. Imhof, Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating, *Langmuir.* 22 (2006) 4343–4352. <https://doi.org/10.1021/la060101w>.
- [38] C.J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *J. Non. Cryst. Solids.* 100 (1988) 31–50.

- [39] M. Grujicic, W.C. Bell, B. Pandurangan, B.A. Cheeseman, P. Patel, P.G. Dehmer, Effect of the tin-versus air-side plate-glass orientation on the impact response and penetration resistance of a laminated transparent armour structure, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* 226 (2012) 119–143. <https://doi.org/10.1177/1464420711433991>.
- [40] B.C. Donose, E. Taran, I.U. Vakarelski, H. Shinto, K. Higashitani, Effects of cleaning procedures of silica wafers on their friction characteristics, *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 233–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.044>.
- [41] K. Shoda, M. Tanaka, K. Mino, Y. Kazoe, A simple low-temperature glass bonding process with surface activation by oxygen plasma for micro/nanofluidic devices, *Micromachines.* 11 (2020). <https://doi.org/10.3390/MI11090804>.
- [42] R.L. DeRosa, P.A. Schader, J.E. Shelby, Hydrophilic nature of silicate glass surfaces as a function of exposure condition, *J. Non. Cryst. Solids.* 331 (2003) 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.078>.
- [43] J. Chastain, R.C. King Jr, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. 40 (1992) 221.
- [44] C. Iliescu, J. Jing, F.E.H. Tay, J. Miao, T. Sun, Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 314–318. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.094>.
- [45] B. Levich, L. Landau, Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta Physicochim. URSS.* 17 (1942) 42.
- [46] M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 7637–7645. <https://doi.org/10.1021/jp9114755>.
- [47] E. Rio, F. Boulogne, Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated?, *Adv. Colloid Interface Sci.* 247 (2017) 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.01.006>.

CHAPITRE 4

STRUCTURATION DE SURFACE INDUITE PAR UNE SÉPARATION DE PHASES DANS LES REVÊTEMENTS À BASE DE DMDMOS

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que, lors du revêtement d'un substrat par une solution formulée à partir du DMDMOS en conditions acides, l'humidité relative imposée lors de l'étape de condensation ainsi que la durée de condensation impactaient toutes deux de façon significative les propriétés de mouillage du revêtement (angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA). Afin d'expliquer ce lien, nous présentons ici une étude multi-échelles de la topographie de surface des revêtements, en fonction de l'humidité imposée lors de la condensation.

Dans ce chapitre, les revêtements ont été réalisés par immersion pendant 60 s dans la solution (âgée de $t = 24$ h minimum) suivi d'un retrait à une vitesse de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les autres paramètres du procédé (humidité, rinçage) seront précisés par la suite. Les revêtements sont étudiés en détails au cours de l'étape de condensation par diverses techniques d'observation comme la microscopie à contraste de phase, la microscopie à force atomique et la cartographie ellipsométrique. Une structuration de surface spécifique, dépendante de l'humidité et du rinçage est mise en évidence. Après une immersion longue dans l'eau, l'isopropanol ou le toluène, une évolution de la surface est découverte. Ces premiers résultats révèlent que les revêtements sont formés de deux couches adsorbées : une couche externe de polymères faiblement adsorbés, très mobile (instable) et une couche interne, moins mobile, composée de longs polymères fortement physisorbés en brosses de Guiselin. Une immersion prolongée peut alors entraîner une amélioration ou une dégradation du glissement, selon l'organisation initiale des brosses de polymères.

Enfin, nous avons évalué l'effet de l'apport direct d'eau à la solution (sous forme liquide) sur la polymérisation en volume et sur les propriétés résiduelles après revêtement. Il en résulte que l'eau est un puissant catalyseur pour ce type de système et qu'une faible quantité d'eau ($15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) suffit à accélérer la polymérisation en volume de façon significative et à supprimer le caractère glissant du revêtement. L'utilisation d'une grande quantité d'eau (30 % du volume de solvant) induit notamment une séparation de phases isopropanol/polydiméthylsiloxane qui permettrait de représenter, en volume, ce qui pourrait se produire à la surface des substrats, pendant la condensation à humidité contrôlée.

TABLE DES MATIÈRES

1. Polymérisation et adsorption des siloxanes à la surface	152
1.1. Revêtement à temps courts	152
1.2. Suivi <i>in-situ</i> de la condensation	155
1.3. Structuration multi-échelles dépendante de l'humidité	161
1.4. Description des structures	166
2. Effet du rinçage et de l'immersion sur les structures.....	169
2.1. Rinçage : solubilisation de la couche externe.....	169
2.2. Immersion : résistance des couches (interne et externe).....	176
2.2.i. Immersion dans l'eau	176
2.2.ii. Immersion dans l'isopropanol	177
2.2.iii. Immersion dans le toluène	180
3. Effet de l'eau dans la solution	183
3.1. Substitution d'une partie de l'isopropanol par de l'eau	183
3.1.i. Catalyse de la polymérisation en solution	183
3.1.ii. Effet sur le revêtement	188
3.2. Émulsion PDMS/H ₂ O+iPrOH	194
4. Conclusion	199
Bibliographie	201

1. POLYMÉRISATION ET ADSORPTION DES SILOXANES À LA SURFACE

1.1. REVÊTEMENT À TEMPS COURTS

Dans cette première partie, nous présentons une étude sur la formation, à temps courts, du revêtement issu de la solution formulée à partir du DMDMOS. Nous nous intéressons donc ici à la formation du revêtement pendant le retrait du substrat de la solution (avant condensation dans la chambre à humidité contrôlée). Cette étape dure environ 5 min pour une vitesse de retrait de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et est réalisée à température et à humidité relative ambiantes ($T = 18 - 25 \text{ °C}$ et $\text{RH} = 35 - 65 \%$). Ce revêtement sera identifié comme ayant été réalisé « sans condensation », du fait que l'échantillon n'a pas été placé dans la chambre de condensation. Il a donc été rincé $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ juste après l'étape de revêtement par immersion.

La Figure 4.1 montre l'état de surface général de cet échantillon. En microscopie optique à contraste de phase ($250 \times 175 \text{ }\mu\text{m}$, Figure 4.1.a), la surface du revêtement paraît lisse et homogène. Cependant, en cartographie ellipsométrique ($700 \times 700 \text{ }\mu\text{m}$, Figure 4.1.b), une légère structuration de la surface apparaît avec un fond d'environ $4 - 5 \text{ \AA}$ d'épaisseur (au-dessus de la couche de silice du wafer de silicium) qui est parsemé de trous circulaires de $2 - 3 \text{ \AA}$ de profondeur. Cette structuration peut avoir deux origines : soit être due à un greffage covalent de type « *grafting-from* », soit à l'adsorption à plat de polymères formant un film hétérogène sur le substrat. Nous allons développer ces deux hypothèses.

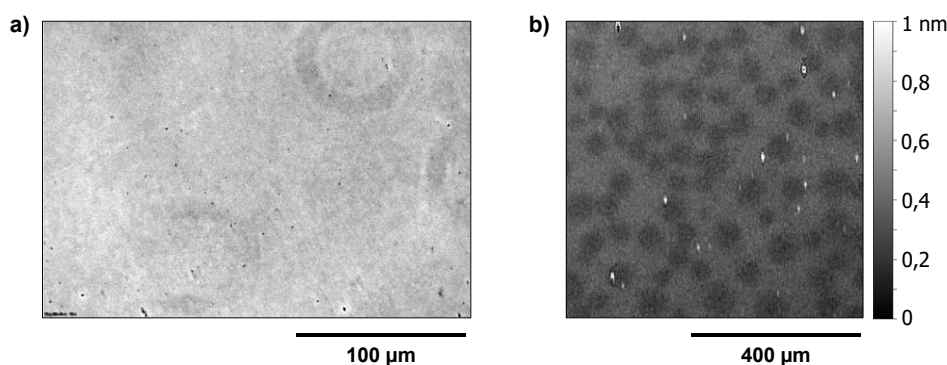


Figure 4.1. Image de la topographie de surface d'un revêtement DMDMOS, réalisé sans condensation suivi d'un rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$, et observé par **a)** microscopie optique à contraste de phase (sur verre) et **b)** cartographie ellipsométrique (sur wafer de silicium). Le cercle en haut à droite de l'image de microscopie est un artefact dû au microscope.

Si le revêtement à temps court est formé par un greffage de type « *grafting-from* », la présence de trous d'épaisseur régulière pourrait donc faire penser que les molécules déposées sur la surface après l'immersion se rassemblent très rapidement en fonction de leur taille (éventuellement suite à une séparation de phases). Elles pourraient ensuite se greffer sur le substrat, permettant de former des structures de tailles différentes, en fonction de la taille des molécules (Figure 4.1.b). Les épaisseurs caractéristiques relevées en cartographie ellipsométrique

supposeraient donc que les molécules greffées sont de petite taille. À l'aide du logiciel Chem3D, nous avons mesuré la taille des monomères et dimères du DMDMOS (hydrolysés ou non, Figure 4.2.a-d) et leurs tailles pourraient correspondre à celles relevées en cartographie ellipsométrique. Nous pourrions donc avoir des monomères et dimères greffés dans le fond. Cependant, une séparation de phases sélective en présence de molécules de si petite taille (monomères et dimères) semble peu probable. De plus, notons que cette surface est hydrophobe ($CA = 103 \pm 1^\circ$). La présence de brosses hydrolysées terminées OH semble alors difficilement envisageable : la présence de groupes hydroxyles induit généralement des angles de contact faibles. Cette hypothèse peut être rejetée.

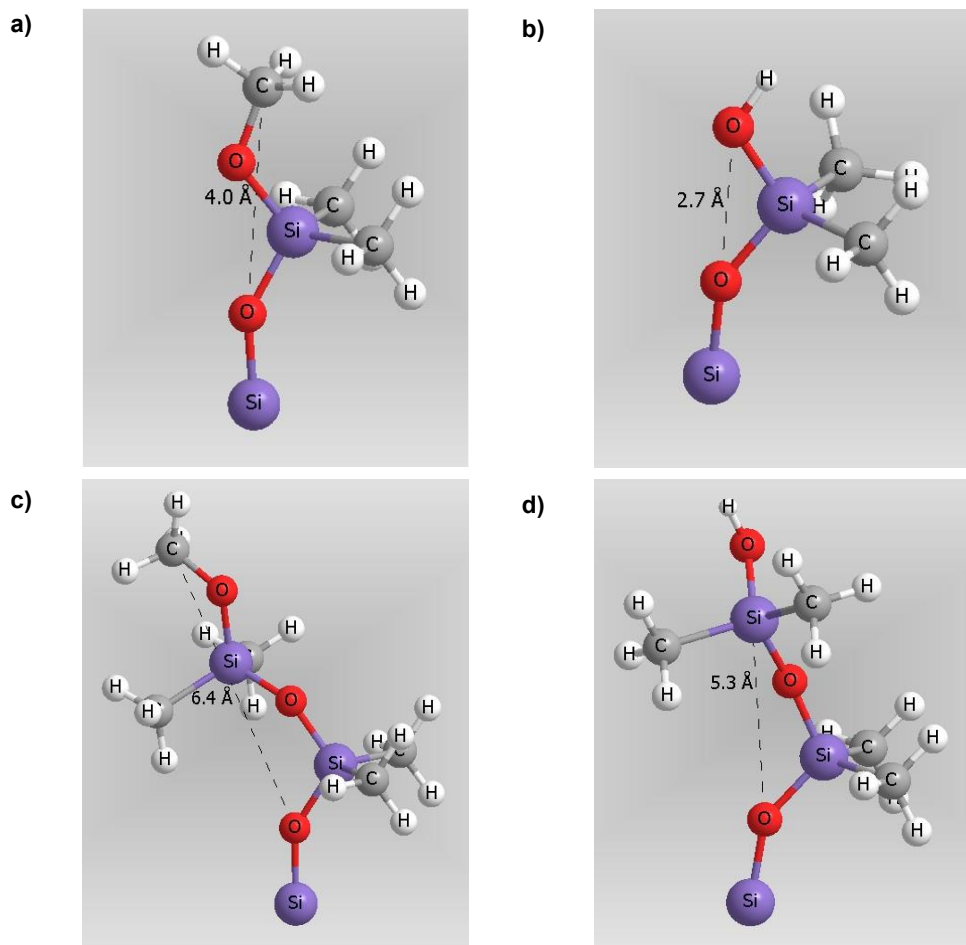


Figure 4.2. Modélisation 3D par le logiciel Chem3D de l'orientation spatiale des mono (**a - b**) et dimères (**c - d**) issus du DMDMOS, après greffage sur une surface de silice (représentée par l'atome de Si en bas des images). Les molécules non-hydrolysées sont présentées en a et c. Les molécules hydrolysées sont présentées en b et d. La taille des molécules est inscrite sur chacune des modélisations (mesurée à partir de l'atome d'oxygène jusqu'à l'atome situé le plus loin).

Ainsi, la seconde hypothèse précédemment formulée suggérant la présence de polymères adsorbés à plat sur la surface est plus probable. En effet, même si nous avons montré dans le chapitre précédent (partie 1.3) que la polymérisation en volume du DMDMOS était relativement lente, avec l'action de l'eau provenant de l'humidité de l'air ambiant, une accélération de cette polymérisation directement en surface du substrat n'est pas à exclure (l'eau étant un catalyseur de la polymérisation des siloxanes [1]). Cette organisation des molécules à plat sur la surface

serait en accord avec la valeur élevée de CA mesurée, car les groupes CH_3 interagiraient avec les gouttes d'eau. La taille de la couche pourrait donc correspondre à la distance entre un oxygène des Si-O-Si et un hydrogène des CH_3 (Figure 4.3). Evmenenko *et al.* ont en effet montré par des mesures de réflectivité des rayons X sur un film mince (0,5 à 0,9 Å) de PDMS de faibles poids moléculaires ($M_w = 550, 770$ et $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) que les molécules s'organisaient à plat sur la surface [2]. Notons aussi que la liaison Si-O-Si étant très flexible, l'angle qu'elle forme n'est pas fixe et peut s'étendre de 143 à 180° [3]. Les molécules peuvent aussi ne pas être totalement adsorbées à plat sur le substrat, formant de petites boucles (brosses de Guiselin de 4 unités Si-O maximum) [4]. Ces différentes conformations moléculaires, peuvent donc induire des épaisseurs différentes (Figure 4.3). Nous faisons remarquer que sur la Figure 4.3, la molécule est représentée dans l'espace. Si cette molécule est en contact avec une surface, une adsorption des oxygènes sera réalisée sur la surface et les groupes méthyles seront orientés vers l'extérieur (côté air). Notons qu'après rinçage au toluène, ce revêtement sans condensation conserve les mêmes valeurs d'angle de contact, d'hystérèse et d'angle de glissement qu'en rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ ($\text{CA} = 103 \pm 1^\circ$, $\text{CAH} = 6 \pm 1^\circ$, $\text{SA} = 13 \pm 1^\circ$), démontrant une adsorption forte des polymères sur le substrat.

Ces résultats nous confortent donc dans l'idée que nous observons en ellipsométrie (Figure 4.1.b) un film d'oligomères du DMDMOS, adsorbés fortement sur le substrat de façon hétérogène. La polymérisation à temps court des molécules à la surface du revêtement peut avoir induit une séparation de phases entre la phase continue et les oligomères formés. Ces gouttes d'oligomères peuvent déstabiliser l'adsorption des molécules (oligomères de plus petite taille) provenant de la phase continue en un film homogène. En effet, ces gouttes peuvent diminuer les interactions entre la phase continue et le substrat et ralentir l'adsorption des molécules. Le rinçage à temps court du revêtement retire alors tous les oligomères qui n'ont pas eu le temps de s'adsorber fortement et totalement en monocouche sur le substrat. Nous montrerons plus tard que cette couche est très fine, car les molécules de la phase continue n'ont pas eu le temps de polymériser suffisamment, elles sont alors probablement ici à l'état d'oligomères.

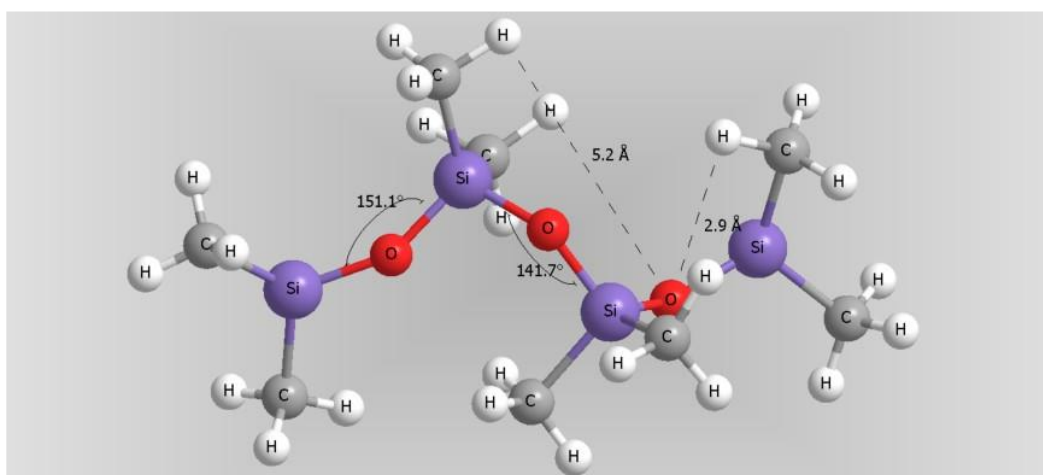


Figure 4.3. Modélisation 3D par le logiciel Chem3D d'une possible organisation d'un PDMS (ici un tétramère) dans l'espace : la libre rotation des liaisons Si-O-Si peut induire une variation des angles Si-O-Si (entre 140 et 180°) ainsi qu'une variation de l'épaisseur de la monocouche. Deux valeurs d'épaisseur de couche sont représentées sur la modélisation 3D en fonction de l'orientation des atomes et des angles formés : $2,9$ et $5,2 \text{ \AA}$.

1.2. SUIVI *IN-SITU* DE LA CONDENSATION

Un suivi *in-situ* de l'étape de condensation (sur 30 min) a d'abord été mené par spectroscopie FTIR en transmission. Pour cela, l'échantillon a été placé dans le spectromètre IR aussitôt après dépôt du revêtement (par immersion pendant 60 s avec un retrait à une vitesse de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Des acquisitions ont été réalisées à $t = 0, 2, 5, 8, 15, 20$ et 30 min après retrait du substrat de la solution (Figure 4.4). L'humidité relative à l'intérieur du spectromètre s'élevait, lors des mesures, à $\text{RH} = 14 - 16 \%$, ce qui ne correspond pas aux conditions optimisées pour le glissement. En effet, nous ne pouvions pas appliquer ici notre procédé de contrôle de l'humidité. Dans le chapitre précédent (*Chapitre 3, partie 1.1.*), nous avons montré que les revêtements réalisés à $\text{RH} = 8$ et 25% menaient à des propriétés de mouillage (CA, CAH et SA) très similaires. Ce suivi étant réalisé à une humidité relative intermédiaire ($\text{RH} = 14 - 16 \%$), nous pouvons, par extrapolation, comparer les résultats obtenus ici avec ceux obtenus pour l'échantillon $\text{RH} = 25 \%$.

Une légère diminution du signal de l'élongation de la liaison C–H dans les CH_3 asymétriques ($\sigma_{\nu} = 2963 \text{ cm}^{-1}$) est observée au cours de l'étape de condensation (Figure 4.4). L'iPrOH étant un solvant volatil, cette variation peut être due à l'évaporation de ce solvant ($(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) contenu initialement dans la solution de revêtement et déposé alors à la surface de l'échantillon.

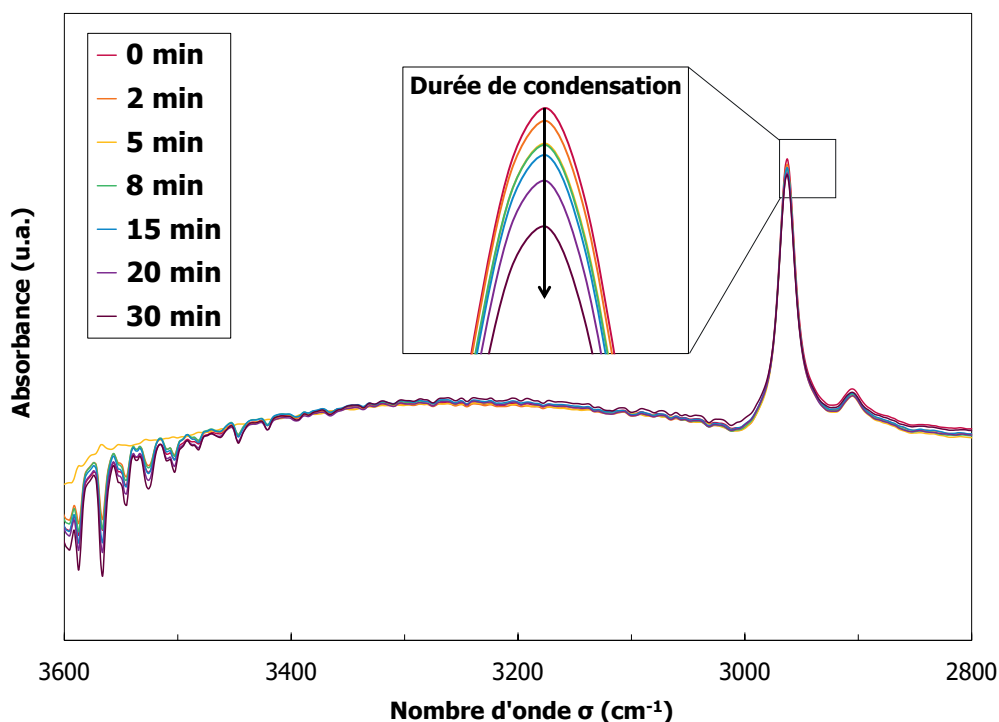


Figure 4.4. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3600 cm^{-1} d'une lame de verre après revêtement pendant la phase de condensation. Le suivi sur 30 min de la condensation ayant été réalisée *in-situ*, dans les conditions ambiantes du laboratoire, l'humidité relative de mesure s'élevait à $\text{RH} = 14 - 16 \%$ et aucun rinçage n'a été réalisé avant mesure. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut.

Cette diminution peut aussi être liée à une perte de méthanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$), lui aussi volatil, résultant de la condensation alcoolique entre un groupe hydroxyle (molécule hydrolysée) et un groupe méthoxyle (molécule non-hydrolysée) [1]. Ainsi, nous pensons que ces deux phénomènes interviennent pendant l'étape de condensation : les molécules se condensent et polymérisent à la surface de l'échantillon, et une évaporation alcoolique a lieu (phénomène amplifié ici par le fait que l'humidité relative ambiante soit très faible : $\text{RH} = 14 - 16 \%$).

Afin de compléter ce suivi de l'étape de condensation, un échantillon a été observé en continu, sur une durée de 30 min, par microscopie optique à contraste de phase (Figure 4.5). L'échantillon a été placé sous le microscope quelques secondes après l'application du revêtement (réalisé dans les mêmes conditions que précédemment). Ici encore, il nous était difficile de contrôler facilement l'humidité relative imposée lors de l'expérience. Nous avons donc été contraints de travailler à humidité ambiante, soit $\text{RH} = 50 - 55 \%$.

Sur la Figure 4.5.a, le suivi *in-situ* de la condensation par microscopie à contraste de phase montre la présence de structures circulaires dès le début de l'expérience ($t = 0$). Le diamètre de ces structures augmente légèrement entre $t = 0$ et 20 min (diamètres initiaux modélisés par les deux cercles en pointillés). Après rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ de ces échantillons aux différentes durées d'observation identifiées précédemment (Figure 4.5.b), des structures apparaissent alors de façon progressive entre $t = 0$ et 10 min. Cette impression de croissance des structures est amplifiée par les halos blancs qui les entourent, caractéristiques des grands objets. En effet, ces halos sont dus à une différence de taille entre l'anneau formé par la lumière diffractée par ces gros objets et l'anneau de phase. Ainsi, une partie de la lumière diffractée peut traverser l'anneau de phase et n'est donc pas sujette à l'interférence destructive de l'anneau. Il en résulte alors un contraste positif de phase qui génère un halo [5]. En rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$ (Figure 4.5.c), ce halo n'est plus visible autour des structures, preuve d'une diminution de l'épaisseur. Par comparaison des figures avant et après utilisation du toluène, nous constatons que ce solvant retire la totalité (jusqu'à $t = 10$ min) ou une partie des structures. En effet, après rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$, le contraste autour des structures circulaires est de plus en plus fort jusqu'à $t = 30$ min : ces structures doivent donc être composées de matière faiblement adsorbée qui se greffe ou s'adsorbe fortement pendant la condensation et donc qui n'est plus rincée par le toluène. De plus, comme la microscopie optique à contraste de phase est sensible aux variations d'indice de réfraction et de taille d'objet, nous pouvons alors supposer que la composition chimique de ces structures évolue ou alors que leur épaisseur varie.

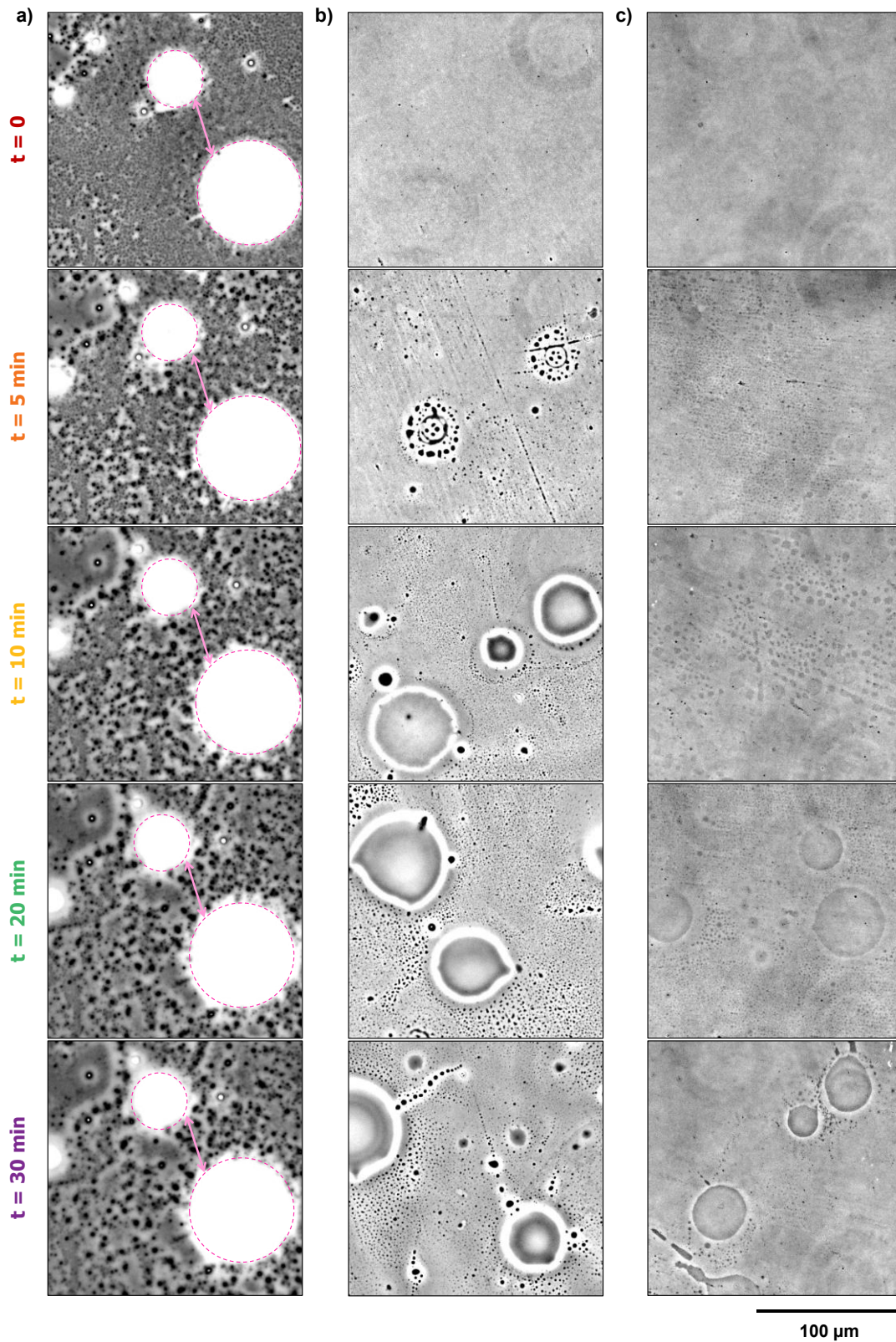


Figure 4.5. Images de microscopie à contraste de phase assurant le suivi de la topographie sur les 30 min de la phase de condensation **a)** in-situ ($RH_{amb} = 50 - 55 \%$), **b)** après rinçage $H_2O+iPrOH$ et **c)** après rinçage $H_2O+iPrOH+toluène$. Les lignes en pointillés modélisent les contours des structures à $t = 0$. Les flèches modélisent la distance entre les deux structures à $t = 0$. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

De plus, nous observons un mouvement de particules du fond qui s'agrègent entre elles (Figure 4.5.a). Ce mouvement est nettement visible en haut à gauche des images avec une zone qui s'étend entre $t = 0$ et 10 min puis se stabilise. Ce mouvement fait s'éloigner légèrement les deux structures l'une de l'autre (distance identifiée par la double flèche). Ce phénomène peut faire penser à un démouillage autophobe d'un film de polymères sur une brosse de polymères du même type [6,7]. Par ailleurs, les particules du fond semblent être totalement retirées par le rinçage $H_2O+iPrOH$ pour une durée de condensation allant de 0 à 10 min (Figure 4.5.b). Pour des durées supérieures, certaines perdurent après ce rinçage. En revanche, après un rinçage $H_2O+iPrOH+toluène$ (Figure 4.5.c), toutes les particules du fond semblent avoir été retirées. Nous montrerons cependant plus loin dans ce chapitre qu'un fond de polymères perdure après rinçage au toluène.

Pour résumer, l'état de surface du revêtement (formé en conditions ambiantes) peut être caractérisé par deux aspects : un fond et des structures, dont les épaisseurs semblent croître avec la durée de condensation.

Ces hypothèses de croissance du revêtement en fonction de la durée de condensation ont été validées par des mesures de spectroscopie FTIR en transmission (Figure 4.6). Ces expériences ont été réalisées sur les échantillons observés précédemment en microscopie à contraste de phase, rincés $H_2O+iPrOH+toluène$ à différentes durées de condensation. Nous constatons que l'absorbance du pic correspondant au signal des CH_3 ($\sigma_v = 2963\text{ cm}^{-1}$) augmente avec la durée de condensation, ce qui signifie que la quantité de PDMS greffé ou fortement adsorbé à la surface augmente au cours de la condensation. Comme la spectroscopie FTIR en transmission nous permet d'analyser les échantillons sur toute la profondeur des revêtements, nous confirmons ainsi les observations réalisées en microscopie à contraste de phase.

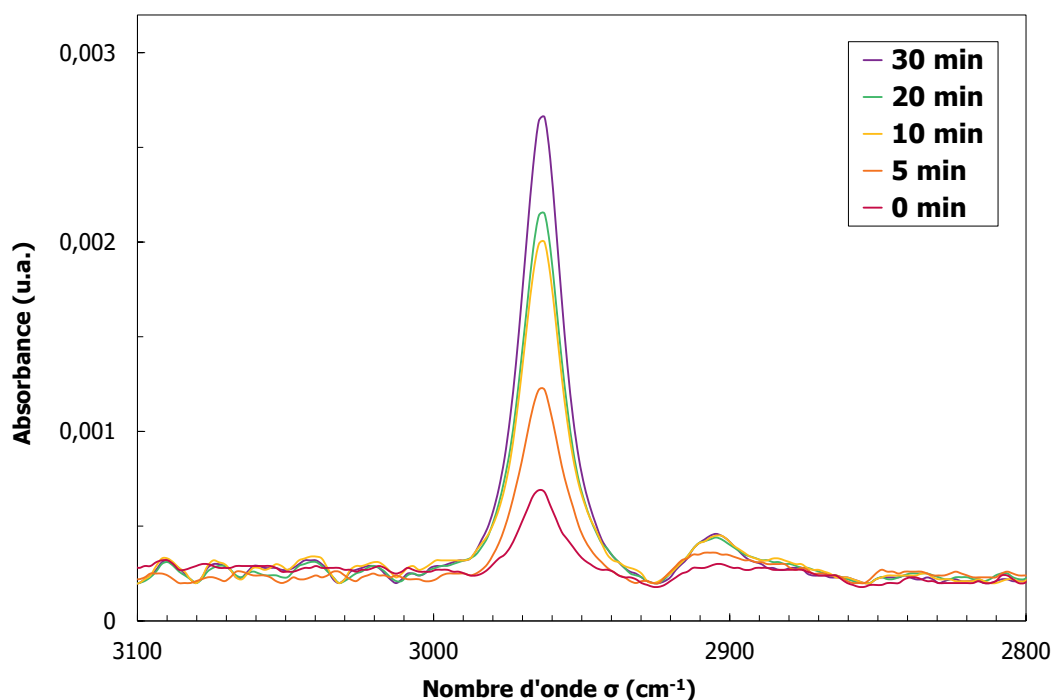


Figure 4.6. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm^{-1} des lames de verre après revêtement pour différentes durées de condensation à $RH_{amb} = 50 - 55\%$. Les échantillons ont été rincés $H_2O+iPrOH+toluène$ avant la mesure, ne laissant que la matière greffée ou fortement adsorbée à la surface. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

Ces résultats nous permettent donc de conclure que le revêtement déposé à partir d'une solution de DMDMOS – H₂SO₄ – iPrOH en conditions ambiantes semble être composé de plusieurs couches, qui sont rincées progressivement par les différents solvants utilisés. Nous supposons alors qu'après rinçage H₂O+iPrOH, le revêtement est composé d'une couche interne de polymères greffés et/ou fortement adsorbés (en fond continu et en structures) et d'une couche externe de polymères faiblement adsorbés, cette dernière pouvant être rincée par le toluène. Cette composition de surface confirmerait la présence d'un démouillage autophobe au cours de la condensation dû à une organisation du revêtement en plusieurs couches.

Par ailleurs, dans le chapitre précédent, nous avons montré que, sur un échantillon réalisé à RH = 85 % et rincé H₂O+iPrOH+toluène, l'épaisseur de la couche interne (non-rincée par le toluène) se stabilisait à partir de 10 min de condensation (*Chapitre 3, partie 2.4*). Or, rappelons qu'ici, la condensation a été réalisée à RH_{amb} = 50 – 55 % et que nous venons de voir que l'épaisseur de la couche augmente jusqu'à la fin de la condensation (30 min), ce qui signifie que l'humidité relative doit jouer un rôle dans la cinétique de croissance de la couche. En comparant alors les spectres FTIR en transmission de ces échantillons (RH_{amb} et RH = 85 %) avec le spectre d'un échantillon réalisé à RH = 25 %, pour un même rinçage H₂O+iPrOH+toluène (Figure 4.7), nous constatons alors que plus l'humidité relative utilisée lors de l'étape de condensation est faible, plus la quantité de matière présente à la surface est importante. Ces résultats sont en accord avec ceux de Wang *et al.* qui ont mesuré l'épaisseur de revêtements du même type que les nôtres par ellipsométrie [8]. Ils ont trouvé qu'augmenter l'humidité relative permettait de diminuer l'épaisseur de la couche de PDMS déposée sur le substrat.

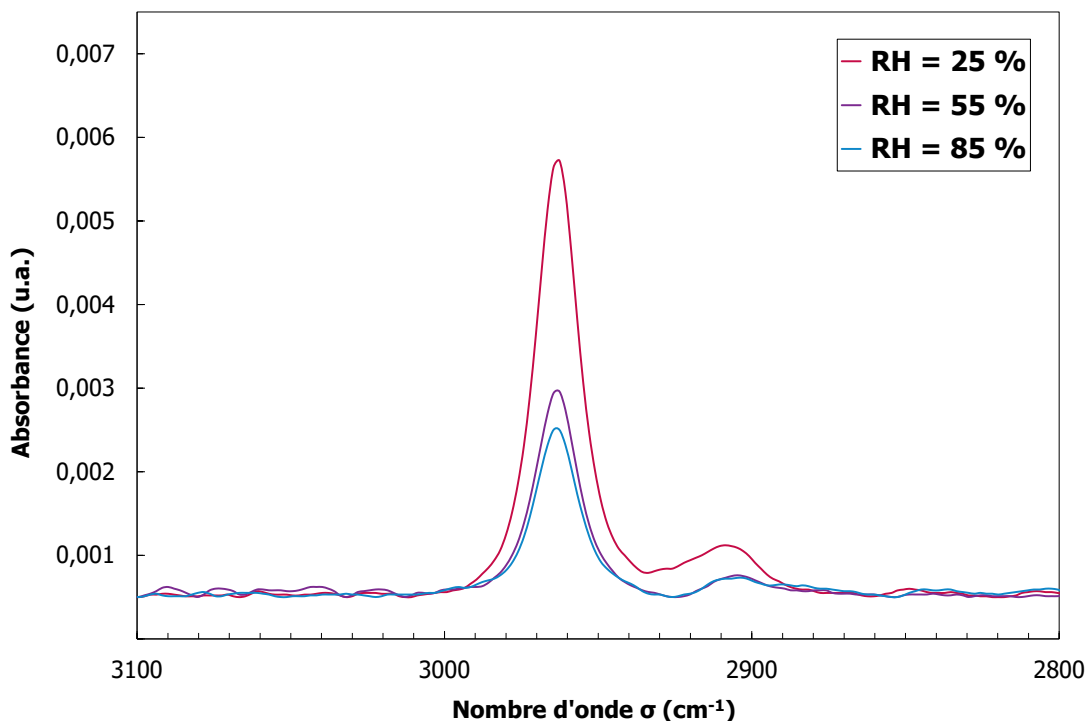


Figure 4.7. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm⁻¹ des lames de verre après revêtement à RH = 25, 50 – 55 ou 85 % puis rinçage H₂O+iPrOH+toluène. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

Afin d'expliquer ces différences d'épaisseur en fonction de l'humidité, nous devons nous interroger sur l'organisation des polymères de la couche interne. Ainsi, trois mécanismes de formation de la couche sont envisagés. Les polymères de la couche interne pourraient être greffés sous forme de brosses soit selon un mécanisme « *grafting-to* », soit selon un mécanisme « *grafting-from* » (*Chapitre 1, parties 4.4.ii et 4.4.iii*). Ces brosses pourraient alors comporter une terminaison O-CH₃ provenant des groupes terminaux du DMDMOS ou bien une terminaison OH suite à l'hydrolyse de ces groupes. Les polymères de la couche interne pourraient aussi être fortement physisorbés en brosses de Guiselin, liées au substrat par des liaisons hydrogène et formant des boucles de PDMS sur la surface [4] (*Chapitre 1, partie 4.4.i*). Une combinaison de ces deux organisations peut aussi être envisagée avec un greffage covalent des extrémités des polymères sur la silice et une adsorption en boucles par liaisons hydrogène entre les hydroxyles de la silice et les oxygènes du reste de la chaîne.

Cependant, du fait des angles de contact élevés (entre 105 et 111° pour des gouttes d'eau, comme présenté dans le *Chapitre 3, partie 1.1.i*), il semble être difficilement envisageable que le revêtement soit constitué de brosses terminées OH. La présence de brosses terminées O-CH₃ semble aussi peu probable, car ces fonctions seraient hydrolysées très rapidement. Des fonctions hydroxyles apparaîtraient donc avec le temps et l'angle de contact diminuerait, ce qui n'a pas été observé : nous montrerons dans le *Chapitre 6* que l'angle de contact mesuré sur ces revêtements est stable jusqu'à un an après revêtement (conservé en conditions ambiantes). Ainsi, une organisation des polymères en brosses de Guiselin semble être la plus en adéquation avec les premiers résultats que nous obtenons.

Aussi, il a été montré dans la littérature que l'épaisseur d'une couche de brosses de Guiselin augmente avec la taille des polymères [4,9]. Or ici, nous observons une diminution de l'épaisseur de la couche avec l'augmentation de l'humidité relative de condensation. Ce résultat surprend, car la présence d'eau catalyse la polymérisation des siloxanes [1,10,11]. Si nous supposons que la croissance de la couche provient d'une polymérisation volumique, l'épaisseur du revêtement à humidité élevée devrait donc être plus importante qu'à humidité faible. Cependant, notons que nous avons évoqué dans le *Chapitre 1 (partie 4.2.iv)* qu'un excès d'eau pouvait induire une dépolymérisation en volume [10,12,13]. Si tel est le cas, les polymères finalement présents en surface du revêtement réalisé à humidité élevée seront plus petits que ceux présents en surface du revêtement réalisé à humidité faible, justifiant ainsi l'épaisseur plus faible du revêtement à RH = 85 % qu'à RH = 25 %. Cette hypothèse sera appuyée par des mécanismes de dépolymérisation et de séparation de phases par la suite.

À temps court (sans condensation), le revêtement est donc constitué d'oligomères fortement adsorbés à plat sur le substrat, formant une couche très fine (quelques Å). Pour des durées plus longues de condensation, la construction de la couche est probablement liée à la polymérisation puis à l'adsorption à la surface des oligomères jusqu'à atteindre un équilibre de la quantité de matière, dépendant de l'humidité relative : plus l'humidité est faible, plus la quantité de matière laissée en surface après rinçage H₂O+iPrOH+toluène est importante. Nous supposons alors une organisation des polymères en brosses de Guiselin (boucles de polymères fortement physisorbées par liaisons hydrogène entre les hydroxyles de la silice et les atomes d'oxygène des PDMS).

1.3. STRUCTURATION MULTI-ÉCHELLES DÉPENDANTE DE L'HUMIDITÉ

Une étude plus approfondie de la topographie de la surface des échantillons a été menée, car des différences de structuration de la surface entre les revêtements (rugosités, topographies spécifiques) pourraient expliquer les différences de comportement vis-à-vis des gouttes de liquides mises en évidence dans le *Chapitre 3 (partie 1.1, mesures d'angles de contact, d'hystérèses, d'angles de glissement et d'énergie de surface)*.

Pour cette étude, la solution de revêtement a été déposée sur des substrats et laissée pendant 30 min en condensation à RH = 25, 50 et 85 %. Ces échantillons ont ensuite été rincés H₂O+iPrOH+toluène. Les observations multi-échelles de la topographie de surface des échantillons sont présentées en Figure 4.8. Pour des raisons expérimentales, les revêtements observés en cartographie ellipsométrique (Figure 4.8.a) ont été réalisés sur des wafers de silicium. Pour les observations en microscopie optique à contraste de phase et en microscopie à force atomique (AFM), les revêtements ont été réalisés sur verre. Une structuration multi-échelles, dépendante de l'humidité est alors découverte par l'utilisation de ces trois techniques d'observation.

En cartographie ellipsométrique (700 x 700 μm, Figure 4.8.a), d'étonnantes structures circulaires sont observées sur la surface pour les trois humidités. Cependant, les structures observées diffèrent significativement de par leurs épaisseurs et leur distribution de taille (diamètre). Pour le revêtement réalisé à RH = 25 %, des îlots épais (10 – 40 nm) et majoritairement de petit diamètre (0,5 – 20 μm) sont observés tandis qu'à RH = 85 %, les îlots sont plus réguliers, peu épais (2,4 nm) et de plus gros diamètres (10 – 50 μm). À RH = 50 %, une combinaison des deux types de structures est observée (petits îlots épais et larges îlots fins). L'échantillon présenté ici pour RH = 50 % correspond à celui utilisé dans la partie précédente (*partie 1.2*) pour l'étude de la condensation *in-situ* sous microscope (RH = 50 – 55 %) et rincé H₂O+iPrOH+toluène (Figure 4.5.c).

Les répartitions de taille au niveau du diamètre des structures ont été confirmées par une analyse statistique des îlots visibles sur les images de cartographie ellipsométrique des échantillons RH = 25 % et RH = 85 % (2^e et 4^e images de la Figure 4.8.a). La distribution de taille du diamètre des îlots est donc présentée en Figure 4.9. Ainsi, pour le revêtement RH = 25 %, cette distribution de taille est serrée avec 90 % des îlots possédant un diamètre compris entre 0 et 20 μm. À l'inverse, pour le revêtement RH = 85 %, la distribution est plus large et la proportion d'îlots possédant un diamètre supérieur à 50 μm est plus importante (4 % pour RH = 85 % contre 0,4 % pour RH = 25 %). Nous observons aussi une homogénéité dans l'épaisseur des structures du revêtement réalisé à RH = 85 %, contrairement à celui à RH = 25 % où les épaisseurs sont très hétérogènes, d'où le fait que nous présentons deux images de cartographies ellipsométriques pour ce revêtement, afin d'en proposer un aperçu représentatif. Nous justifions ainsi que les structures dont nous avons observé la croissance au cours de la condensation à humidité ambiante dans la partie précédente, sont bien des îlots et non des trous.

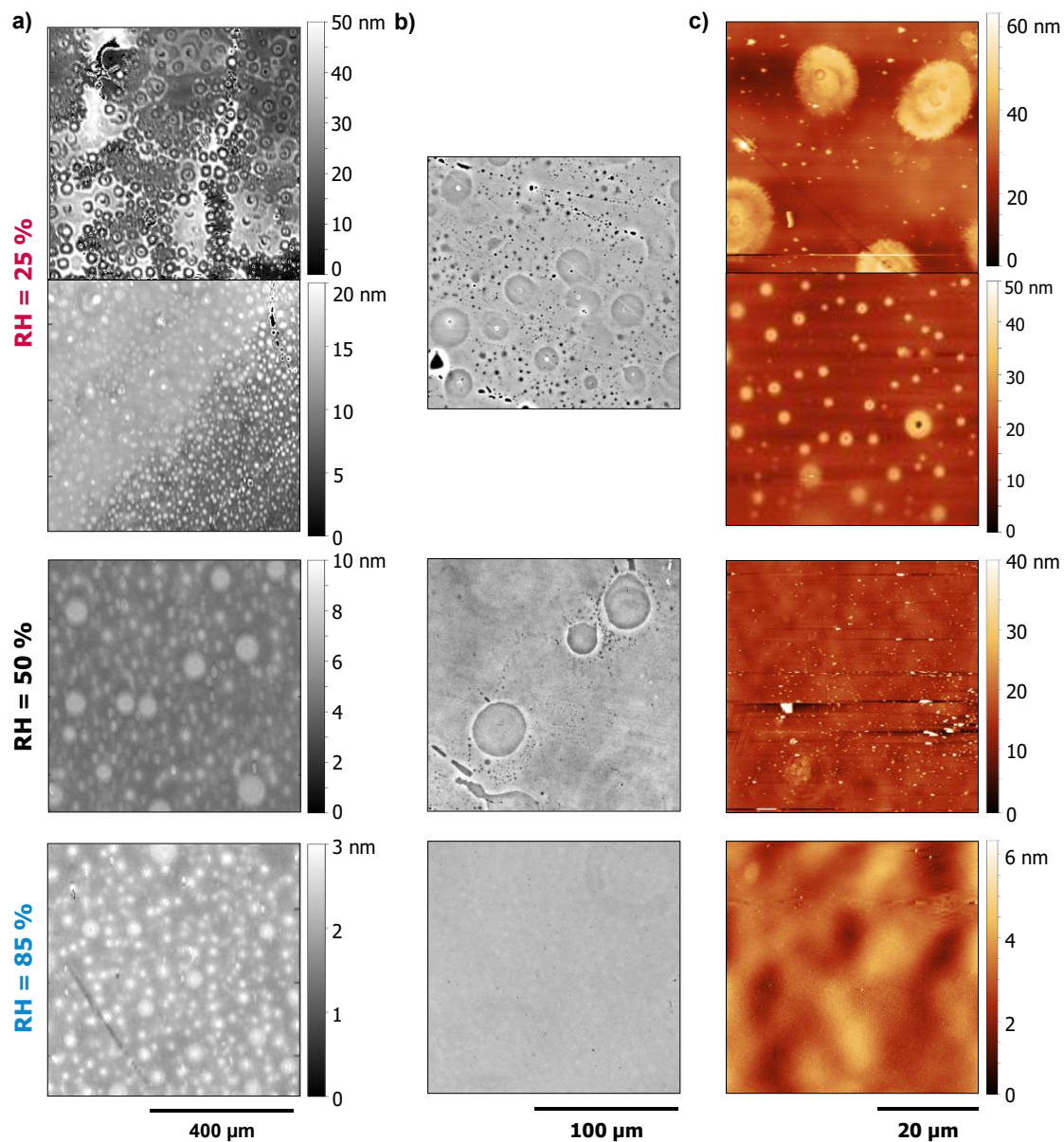


Figure 4.8. Images de la topographie de surface de trois revêtements, réalisés à RH = 25, 50-55 ou 85 % (pendant 30 min) suivis d'un rinçage H₂O+iPrOH+toluène, et observés par **a)** cartographie ellipsométrique, **b)** microscopie à contraste de phase et **c)** AFM. Les deux images de cartographie ellipsométrique et d'AFM pour l'échantillon RH = 25 % ont été enregistrées sur deux endroits distincts de l'échantillon. L'image de microscopie à RH = 50 % est similaire à l'image présentée en Figure 4.5. Notons que les échelles verticales sont différentes d'un échantillon à l'autre et que les échelles latérales sont inscrites en bas de la figure et sont identiques sur une même colonne (même technique d'observation).

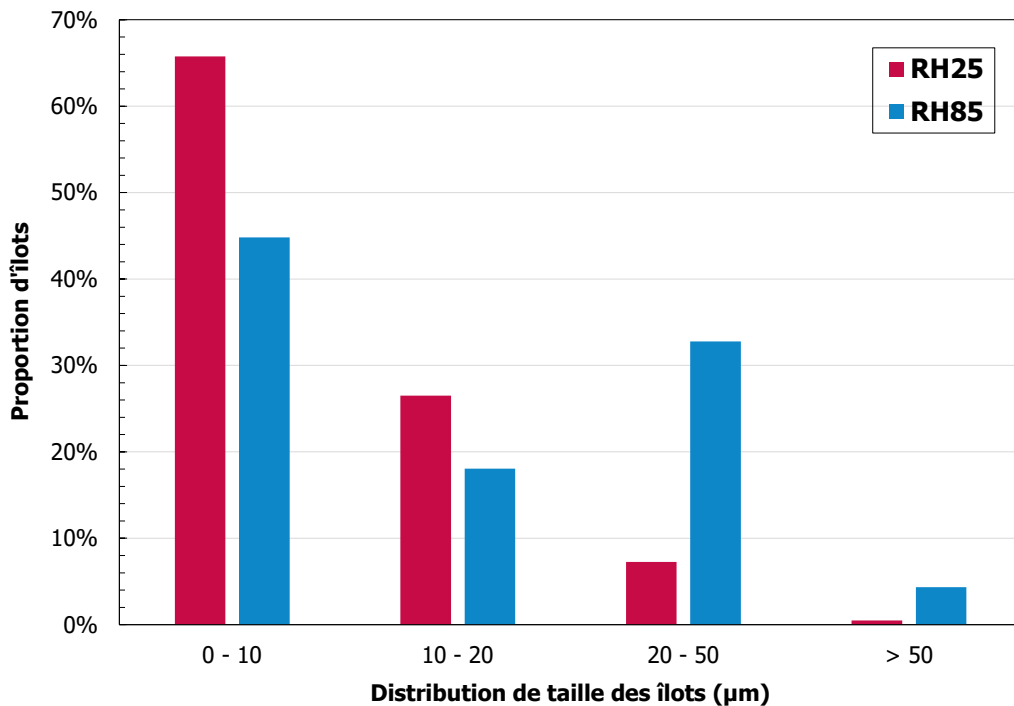


Figure 4.9. Analyse statistique de la distribution de taille des îlots (diamètre) visibles sur les images de cartographie ellipsométrique pour les revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage $H_2O+iPrOH+toluène$.

De plus, nous remarquons que ces îlots ne reposent pas directement sur le substrat : nous mesurons, en ellipsométrie (Figure 4.5.c), une épaisseur sur le fond du revêtement qui dépend aussi de l'humidité. En effet, plus l'humidité à laquelle est réalisée la condensation est élevée, plus le fond est fin (1,4 – 1,6 nm pour RH = 85 % contre 8 – 15 nm pour RH = 25 %). Comme l'échantillon dit « sans condensation » dans la *partie 1.1* de ce chapitre était composé d'un fond de 0,2 à 0,5 nm, nous pouvons en conclure, qu'au cours de la condensation, l'épaisseur du fond croît au même titre que les îlots et que leur cinétique de croissance est d'autant plus rapide que l'humidité est faible (Figure 4.10). Notons aussi que l'épaisseur des îlots est environ deux fois supérieure à celle du fond.

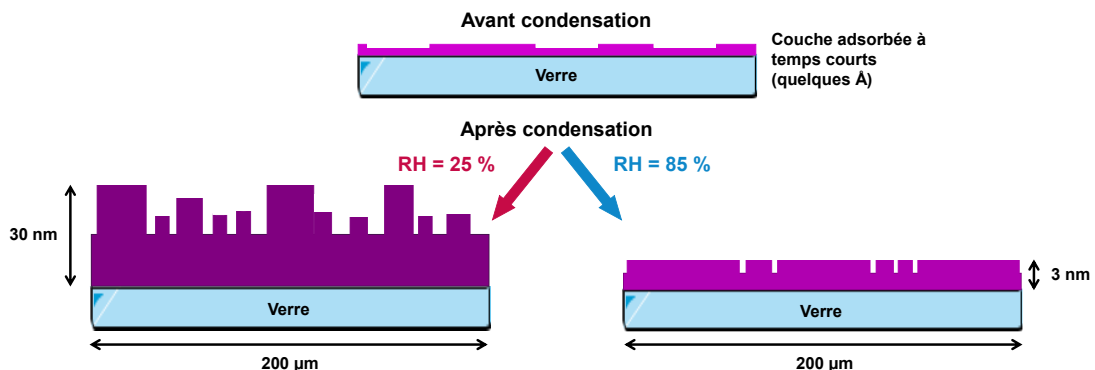


Figure 4.10. Schéma des revêtements avant et après condensation en fonction de l'humidité relative RH. L'échelle est indiquée en micromètres (μm) latéralement et en nanomètres (nm) sur l'épaisseur.

Ces résultats confirment donc bien que le revêtement est plus épais à faible humidité qu'à humidité élevée, comme nous l'avons montré avec les expériences de spectroscopie FTIR dans la partie précédente. Ces différences de comportement en fonction de l'humidité font écho à celles observées dans le *Chapitre 3 (partie 1.1)* en particulier pour les mesures d'angle de contact CA et d'énergie de surface : plus l'humidité relative était élevée (RH = 85 %), plus l'angle de contact était faible et l'énergie de surface élevée. Nous avons alors supposé, en accord avec les travaux de Wang *et al.* [8], qu'une des raisons permettant d'expliquer ces différences pouvait être due à une différence d'épaisseur du revêtement. Notons que des travaux d'Owen *et al.* sur des couches minces de PDMS (5 à 15 nm d'épaisseur) indiquent également que l'angle de contact augmente avec l'épaisseur de la couche [14]. Nous supposons dans le chapitre précédent qu'une couche plus fine permettrait des interactions dipolaires entre le liquide de la goutte et la couche de silice à la surface du substrat. Par analogie, nous pouvons comparer nos résultats avec les travaux de Bain *et al.* qui ont montré que l'angle de contact CA augmentait avec l'épaisseur de la couche greffée à la surface [15]. Cependant, ils indiquent également que CA se stabilise à partir d'une épaisseur de 1,5 nm. Or, dans notre étude, les couches de revêtement que nous déposons sur le substrat sont bien plus épaisses (3 à 200 nm) : le lien entre l'épaisseur de la couche et la variation de CA n'est probablement pas aussi simple, car à ces distances, les interactions liquide/silice doivent être négligeables.

Par conséquent, en considérant une organisation en brosses de Guiselin avec des polymères plus courts à humidité élevée qu'à humidité faible du fait des épaisseurs de couche, nous pouvons supposer que le ratio extrémité de chaînes/boucles des brosses de Guiselin sera plus élevé à humidité élevée [16]. Davantage de groupes hydroxyles OH se situant aux extrémités des polymères pourront donc être en contact avec le liquide de la goutte sur le revêtement réalisé à humidité élevée. Ces interactions expliqueraient ainsi les légères différences d'énergie de surface et d'angle de contact relevés entre ces deux revêtements dans le chapitre précédent. Les îlots pourraient alors correspondre à des brosses de Guiselin plus épaisses et donc formées de polymères plus longs (Figure 4.11). Dans le cas de longues brosses de Guiselin, un enchevêtrement des polymères peut également être observé [17,18]. Cet enchevêtrement pourrait diminuer la mobilité des brosses et la flexibilité des liaisons Si–O–Si, ce qui pourrait expliquer que le revêtement réalisé à RH = 25 % soit moins glissant que celui réalisé à RH = 85 % (en rinçage H₂O+iPrOH+toluène).

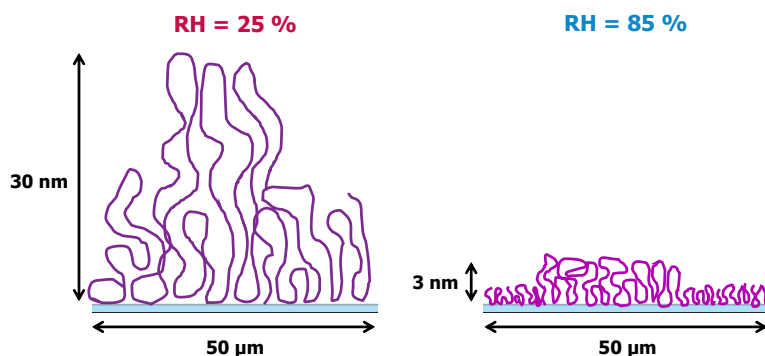


Figure 4.11. Schéma de l'organisation des polymères en brosses de Guiselin à la surface en fonction de l'humidité et après rinçage H₂O+iPrOH+toluène.

En microscopie optique à contraste de phase, et donc à plus petite échelle que les observations précédentes (175 x 175 μm , Figure 4.8.b), les îlots sont toujours visibles pour les revêtements réalisés à RH = 25 et 50 %, mais ils ne le sont plus pour celui réalisé à RH = 85 %. Nous supposons donc que dans ce dernier, les îlots et le fond sont de composition proche et que, comme la différence d'épaisseur entre eux est très faible ($\Delta e = 1 - 1,2 \text{ nm}$), le trajet optique varie trop peu sur les îlots pour être détectable.

En AFM (50 x 50 μm , Figure 4.8.c), les îlots sont seulement visibles pour le revêtement réalisé à RH = 25 %. Deux structurations peuvent être identifiées : des îlots circulaires larges (20 μm) et des petits îlots sous forme de « donuts » (1 – 5 μm) avec un trou de 0,5 à 2 μm au centre. Ces structures induisent une rugosité importante à la surface ($R_q = 3,45 \text{ nm}$) en comparaison avec les autres revêtements ($R_q = 0,50$ et 0,14 nm pour RH = 50 et 85 %, respectivement).

Afin d'obtenir davantage d'informations sur la rugosité du revêtement réalisé à RH = 25 %, des observations plus fines en AFM (5 x 5 μm) ont été réalisées. Les représentations 3D des structures observées sont présentées en Figure 4.12. La structuration « donuts » apparaît alors nettement et une nouvelle structuration est aussi visible à un autre endroit de l'échantillon. Dans ce cas, cette structuration multi-échelles augmente la rugosité du revêtement, ce qui augmente l'hystérèse et freine le glissement des gouttes sur la surface.

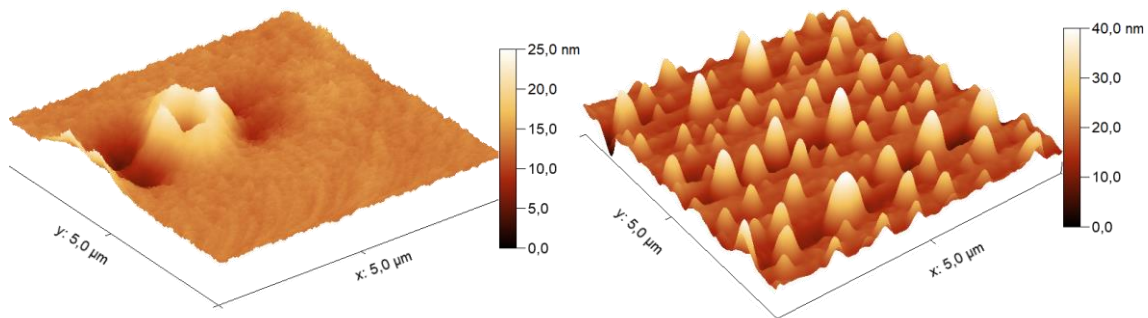


Figure 4.12. Images d'AFM en 3D (5 x 5 μm) d'un revêtement réalisé à RH = 25 %, après rinçage $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH} + \text{toluène}$. Les deux images ont été observées à deux endroits distincts sur l'échantillon.

Une structuration multi-échelles très dépendante de l'humidité relative est donc mise en évidence : à humidité élevée, des îlots de faible épaisseur et de diamètre important sont observés, tandis qu'à humidité faible, ces îlots sont épais et de petit diamètre. L'hétérogénéité de la surface et l'épaisseur du revêtement sont alors de plus en plus importantes avec la diminution de RH. Ces hétérogénéités entraînent une augmentation de la rugosité, qui est directement liée à l'augmentation de l'hystérèse et, par conséquent, de l'angle de glissement. Un enchevêtrement des chaînes peut aussi être responsable de la difficulté du glissement sur le revêtement réalisé à humidité élevée.

1.4. DESCRIPTION DES STRUCTURES

La découverte de cette structuration multi-échelles est un des résultats originaux de ce projet de thèse. À notre connaissance, aucune structuration similaire n'a encore été rapportée sur ce type de système (siloxane bi-fonctionnel en phase liquide). Cependant, des auto-assemblages de polysiloxanes avec formation de structures en 3D ont été observés récemment par l'équipe de Seeger à partir de trichloro(ethyl)silanes en phase gazeuse [19–21]. Comme ces molécules sont tri-fonctionnelles, une croissance 3D des structures est possible. En fonction de l'humidité utilisée, ils observent différentes structures : à faible humidité (RH = 40 %), ils obtiennent de longs nanofilaments de polysiloxanes tandis qu'à haute humidité (RH = 90 %), ils obtiennent des « volcans » de large diamètre et de faible épaisseur. Cependant, même si nous observons, nous aussi, un effet significatif de l'humidité sur la structuration, il est difficile de transposer leurs résultats de croissance en 3D à nos systèmes (bi-fonctionnels).

Afin de mieux comprendre l'origine de cette structuration, le revêtement réalisé à RH = 25 % a été étudié plus en détails. Nous nous sommes notamment intéressés au lien entre la topographie de la surface après revêtement (Figure 4.13.a) et la nature des molécules en solution (RMN [^{29}Si], Figure 4.13.b). Pour cela, cinq dépôts ont été réalisés à RH = 25 % avec des solutions à différentes durées de vieillissement. Ces revêtements ont été rincés $\text{H}_2\text{O} + \text{iPrOH} + \text{toluène}$. Le tableau complet des déplacements chimiques en RMN [^{29}Si] avec les formules développées de toutes les molécules est disponible en *Annexe A.2*. Nous rappelons aussi que toutes nos expériences de RMN [^{29}Si] sont réalisées par transfert de polarisation du proton (contenu dans le CH_3) vers le Silicium 29 quaternaire (RMN DEPTQ), permettant d'améliorer la sensibilité de détection des pics, mais rendant impossible l'intégration précise des pics les uns par rapport aux autres, sur un même spectre (*Chapitre 2, partie 1.3*).

En microscopie optique à contraste de phase (Figure 4.13.a), nous constatons que la quantité d'îlots sur la surface diminue avec le vieillissement de la solution utilisée pour le revêtement. En comparant avec les molécules détectées en solution par RMN [^{29}Si], nous constatons que la disparition des structures est liée à l'augmentation progressive de la quantité d'oligomères linéaires et cycliques dans la solution de revêtement ($\delta \leq -19,4$ ppm). À partir de $t = 2$ mois, une proportion importante de D4 et d'oligomères ou polymères est présente dans la solution. La couche liquide déposée sur le substrat après immersion est donc composée majoritairement de ces molécules (Figure 4.13.b).

Nous observons donc qu'avec le vieillissement de la solution, les molécules déposées à la surface, après revêtement, sont de plus en plus longues. De plus, avec l'évaporation du solvant et la concentration de l'acidité, la polymérisation des molécules se poursuit à la surface et une séparation de phases peut avoir lieu entre les longs polymères produits (insolubles dans la phase solvant iPrOH enrichie en H_2O dû à l'humidité) et les petits siloxanes ou oligomères restants (solubles). Nous supposons ainsi que la disparition des îlots à RH = 25 % est liée à une augmentation de la taille des polymères : comme les polymères sont plus longs, ils sont plus facilement séparés de phase et il ne reste plus beaucoup de molécules dans la phase continue pour former le revêtement et les îlots.

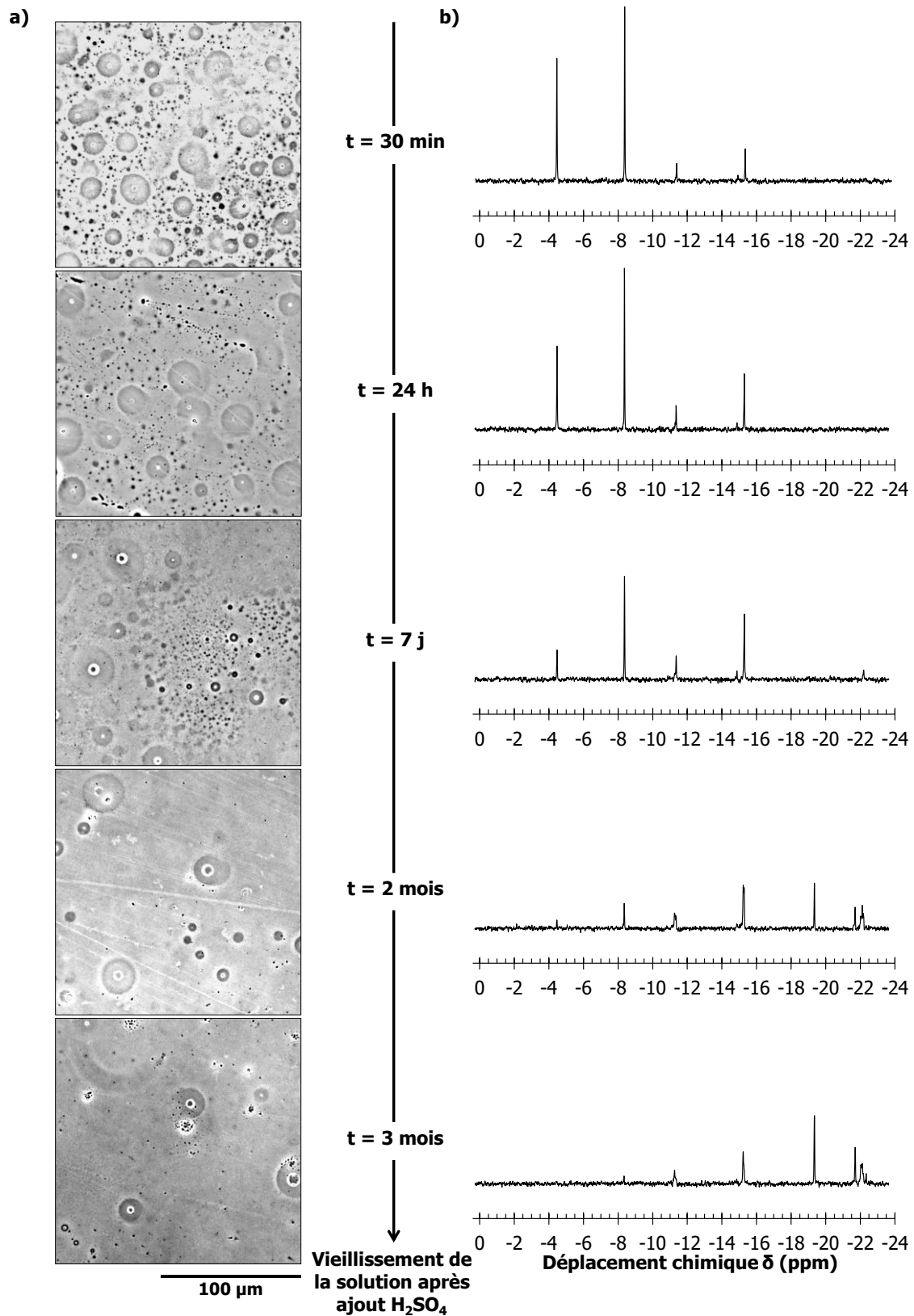


Figure 4.13. a) Images de microscopie à contraste de phase d'un revêtement réalisé à $RH = 25 \%$ puis rincé $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH} + \text{toluène}$ en fonction du vieillissement de la solution et **b)** spectres RMN [^{29}Si] de la solution en fonction du vieillissement. Les spectres RMN ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0 \text{ ppm}$).

Nous concluons donc que, plus la solution de revêtement vieillit, moins le revêtement contiendra d'îlots dû à une augmentation de la taille des polymères. Ces longs polymères pourraient se séparer de phase, il ne resterait donc que très peu de molécules dans la phase continue pour former le revêtement. Ainsi, moins d'îlots seraient formés.

2. EFFET DU RINÇAGE ET DE L'IMMERSION SUR LES STRUCTURES

Pour cette deuxième partie, nous nous sommes concentrés sur les deux extrêmes d'humidité relative (RH = 25 et 85 %) et nous avons étudié l'effet du rinçage et de l'immersion sur la topographie de la surface.

2.1. RINÇAGE : SOLUBILISATION DE LA COUCHE EXTERNE

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'un rinçage rapide par immersion dans l'eau puis dans l'iPrOH ($H_2O+iPrOH$) menait aux angles de glissement les plus faibles et que les différents rinçages (H_2O , iPrOH et toluène) retiraient l'un après l'autre de la matière de la surface.

Afin de confirmer ces résultats et de comprendre pourquoi le rinçage $H_2O+iPrOH$ est le plus favorable à l'optimisation du glissement, une nouvelle étude multi-échelles a été réalisée. La Figure 4.14 présente la topographie de deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 % puis rincés selon trois procédés différents, observée en microscopie optique à contraste de phase (rinçage H_2O en Figure 4.14.a, $H_2O+iPrOH$ en Figure 4.14.b et $H_2O+iPrOH+toluène$ en Figure 4.14.c).

Pour les deux humidités relatives, les rinçages H_2O et $H_2O+iPrOH$ semblent laisser une surcouche de matière à la surface, bien visible pour RH = 25 % du fait de la présence des îlots. En effet, cette surcouche suit la structuration de la surface et entoure les îlots (Figure 4.14.a-b). Comme décrit précédemment, la présence d'un halo blanc autour des îlots sur le revêtement rincé $H_2O+iPrOH$ et sa disparition après rinçage au toluène indiquent une diminution de l'épaisseur de ces structures (Figure 4.14.c). Pour RH = 85 %, aucune différence n'est relevée entre les rinçages H_2O et $H_2O+iPrOH$, même si nous avons montré dans le chapitre précédent que la quantité de matière en surface diminue légèrement (*Chapitre 3, partie 1.2*). Néanmoins, une surépaisseur est visible sur les images. Comme vu précédemment dans la *partie 1.3* de ce chapitre, si des structures sont présentes à la surface du revêtement RH = 85 %, la variation du trajet optique ne doit pas être assez importante pour être détectée du fait de leurs potentielles faibles épaisseurs. En rinçage $H_2O+iPrOH+toluène$, la surépaisseur n'est plus visible (Figure 4.14.c). Ces observations pourraient confirmer la présence d'une couche externe, faiblement adsorbée, et facilement rincée par un bon solvant du PDMS (comme le toluène), comme nous l'avons déjà évoqué dans le *Chapitre 3 (partie 1.2)* à la suite des mesures de spectroscopie FTIR.

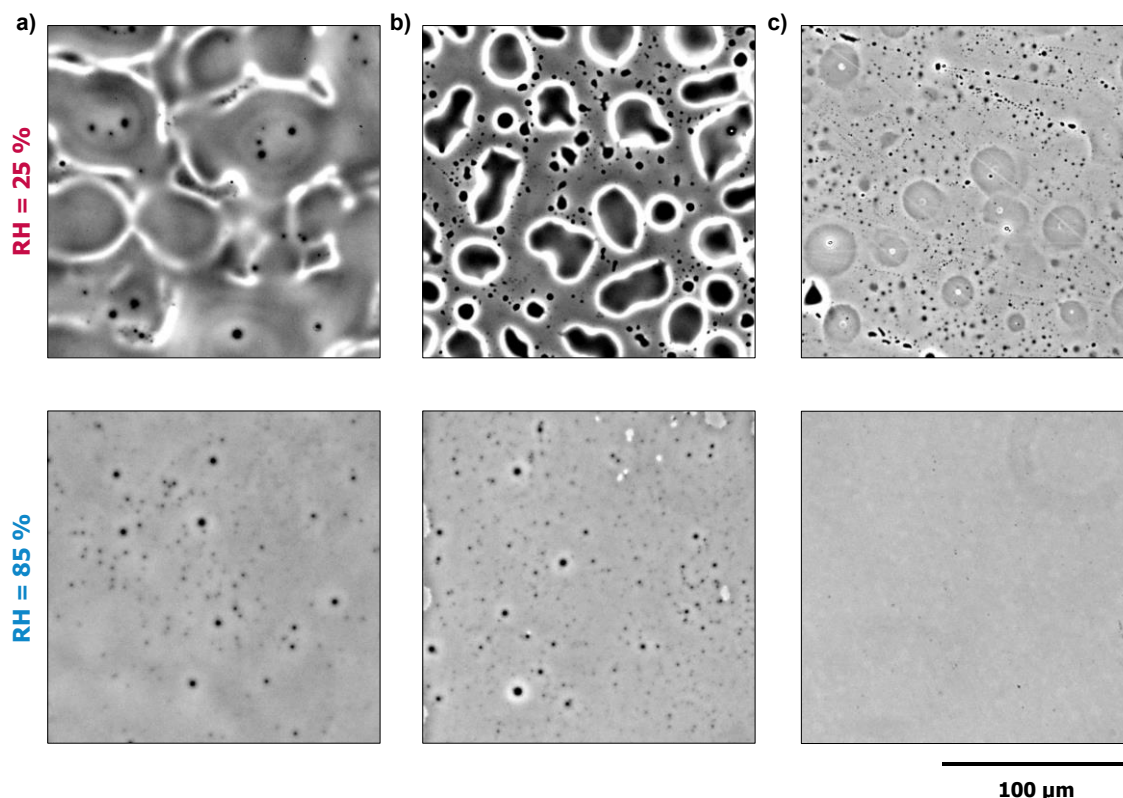


Figure 4.14. Images de microscopie à contraste de phase de deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, après rinçage **a)** H₂O, **b)** H₂O+iPrOH et **c)** H₂O+iPrOH+toluène. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images. Les images en **c)** ont été reproduites de la Figure 4.8.

Ces données ont été complétées par des mesures en AFM (Figure 4.15) sur les revêtements rincés H₂O+iPrOH et H₂O+iPrOH+toluène. Ces expériences mettent en évidence une rugosité de la surface plus importante pour l'échantillon RH = 25 % que pour l'échantillon RH = 85 % (principalement en rinçage H₂O+iPrOH). Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que l'angle de glissement et l'hystérèse pour ces deux revêtements étaient très différents, notamment en rinçage H₂O+iPrOH : SA = 20 ± 6° et CAH = 16 ± 2° pour RH = 25 % contre SA = 5 ± 2° et CAH = 4 ± 2° pour RH = 85 %. Nous pouvons donc en conclure que la rugosité induite par la topographie spécifique produite à humidité faible augmente l'hystérèse et l'angle de glissement.

À plus petite échelle en AFM (Figure 4.16, 5 x 5 µm), les rugosités R_q mesurées ne sont pas en accord avec ces observations. Les deux échantillons réalisés à RH = 25 ou 85 %, rincés H₂O+iPrOH, présentent alors une rugosité identique ($R_q = 0,10 \pm 0,01$ nm). Néanmoins, ces dernières ne peuvent pas être directement corrélées au glissement, car elles ne sont pas mesurées à l'échelle de la goutte : pour des gouttes de 20 µL, formant des angles de contact élevés (105 – 111°), le diamètre de la ligne de contact est compris entre 345 et 368 µm. De plus, le lien entre rugosité et hystérèse n'est pas toujours direct. Dettre et Johnson ont ainsi montré qu'à partir d'une valeur critique de rugosité, dépendante du système considéré, l'hystérèse diminuait [22,23]. Ainsi, sur des surfaces nanostructurées, l'hystérèse peut être minimisée par une rugosité très élevée, facilitant le glissement.

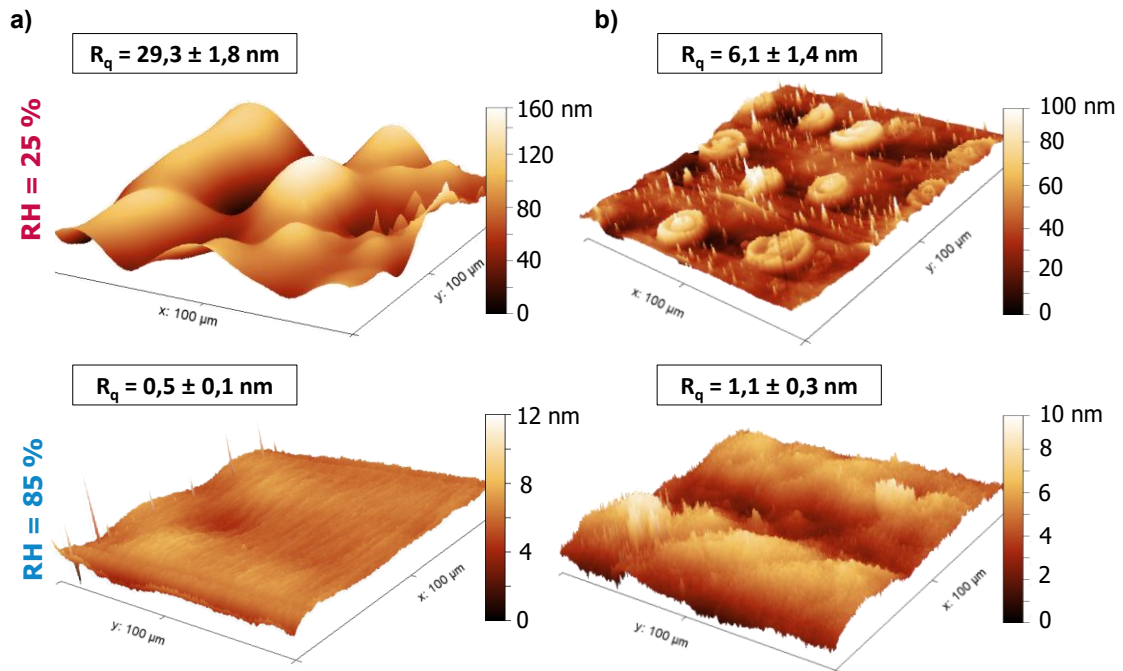


Figure 4.15. Images d'AFM en 3D (100 x 100 μm) de deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, après rinçage **a)** H₂O+iPrOH et **b)** H₂O+iPrOH+toluène. Les rugosités R_q mesurées sur chacun des revêtements sont inscrites au-dessus des images.

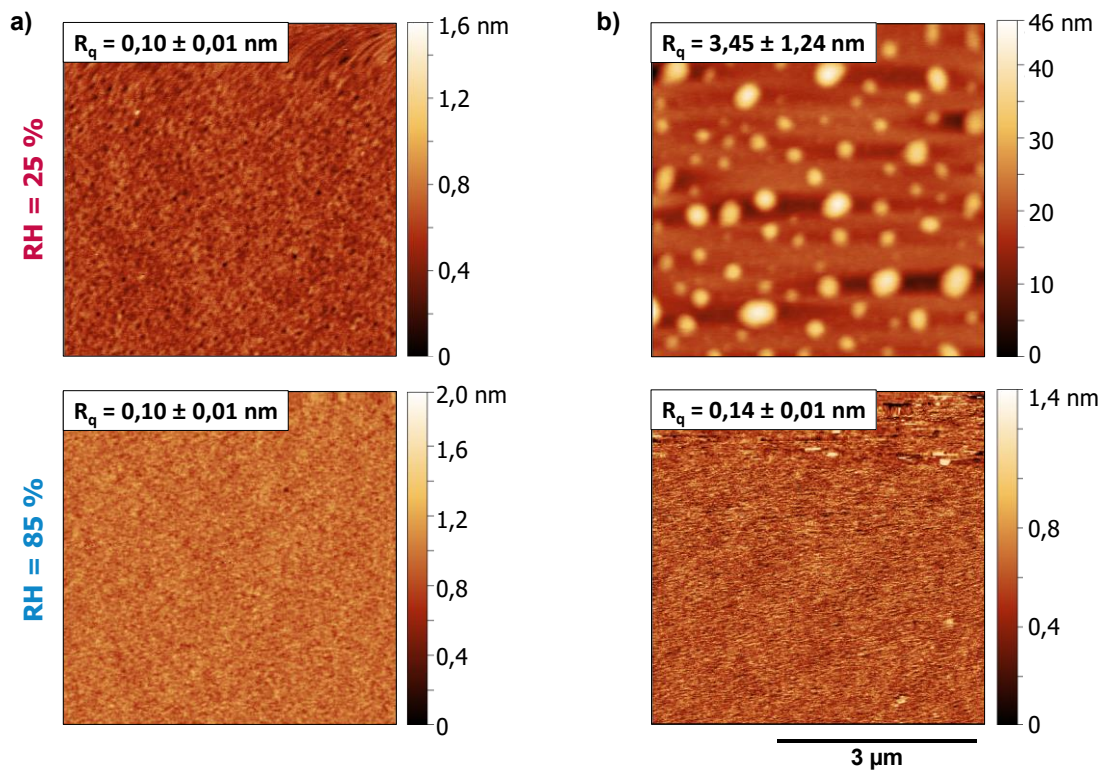


Figure 4.16. Images d'AFM en 2D (5 x 5 μm) de deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, après rinçage **a)** H₂O+iPrOH et **b)** H₂O+iPrOH+toluène. Les valeurs de rugosité R_q sont indiquées en haut à gauche des images. L'échelle latérale est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images. L'échelle verticale (épaisseur) est cependant différente pour chaque image.

En passant du rinçage H₂O+iPrOH au rinçage H₂O+iPrOH+toluène (Figure 4.16), nous constatons que la rugosité de la surface augmente légèrement pour RH = 85 % et de façon plus significative pour RH = 25 %. Cette valeur de rugosité pour RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène, est en accord avec celle mesurée par Wang *et al.* ($R_q = 0,14$ nm) pour un revêtement à base de DMDMOS (réalisé à RH = 65 % et rinçage H₂O+iPrOH+toluène) [8]. Ainsi, nous supposons que le rinçage H₂O+iPrOH permet de conserver une couche externe de polymères faiblement adsorbés à la surface qui comble la rugosité de la couche interne, à petite échelle par rapport à la taille de la goutte. Notons aussi que, sauf pour le revêtement réalisé à RH = 25 % rinçage H₂O+iPrOH, la rugosité de la surface après revêtement est légèrement plus faible que celle du wafer de silicium brut ($R_q = 0,16 \pm 0,02$ nm, *Chapitre 2, partie 3.2.iii*). Nous expliquons ce résultat par le fait que le revêtement corrige les éventuels défauts du wafer (rayures).

À titre de comparaison, Drebezghova *et al.* ont mesuré, sur du PDMS réticulé, une rugosité de surface de $R_q = 4,8$ nm pour l'utilisation de 5 % de réticulant et $R_q = 8,6$ nm pour 20 % de réticulant [24]. Comme ils ont utilisé le même procédé de réticulation du PDMS que le nôtre (60 °C pendant 1 nuit) et que nous avons utilisé 10 % de réticulant (ratio massique PDMS : réticulant de 10 : 1), nous pouvons en conclure que la rugosité de notre référence de PDMS réticulé se situe entre 4,8 et 8,6 nm, soit plus de 50 fois plus élevée que celle de nos revêtements les plus glissants. Nous pouvons alors supposer que, dans ce cas, la rugosité très élevée de la surface permet de justifier l'adhésion des gouttes d'eau à la surface du PDMS que nous avons observée lors des mesures d'angle de glissement dans le chapitre précédent (*Chapitre 3, partie 1.1.i*).

Cette étude a été finalisée par des observations de ces revêtements en cartographie ellipsométrique (700 x 700 μm, Figure 4.17). Ici encore, une structuration de la surface apparaît. Pour les deux humidités relatives, nous observons que le rinçage H₂O+iPrOH+toluène enlève une partie du revêtement. En effet, en rinçage H₂O+iPrOH (Figure 4.17.a), l'épaisseur des couches en surface des échantillons (fond et îlots) est plus importante qu'en rinçage H₂O+iPrOH+toluène (Figure 4.17.b), démontrant une perte de matière après rinçage au toluène. Pour le revêtement réalisé à humidité faible (RH = 25 %), des îlots d'environ 100 μm de diamètre et d'épaisseur importante sont observés en rinçage H₂O+iPrOH. Le sommet de ces îlots, identifié par un triangle rose sur la Figure 4.17.a, n'a pas pu être imagé du fait de la résolution de l'appareil, le programme utilisé étant adapté aux petites épaisseurs ($e < 50$ nm). En AFM, nous avons trouvé que les îlots en surface du revêtement réalisé à RH = 25 % et rincé H₂O+iPrOH (Figure 4.15.a) faisaient entre 120 et 140 nm de surépaisseur. Comme l'ellipsométrie nous indique une épaisseur de fond, pour ce même revêtement, comprise entre 10 et 50 nm, nous pouvons en conclure que les îlots font entre 130 et 190 nm d'épaisseur par rapport à la silice du substrat (fond + surépaisseur). Toujours pour ce revêtement, après rinçage H₂O+iPrOH+toluène, les îlots possèdent un plus petit diamètre et sont moins épais (10 – 50 nm). Pour le revêtement réalisé à humidité élevée (RH = 85 %), la même structuration apparaît pour les deux rinçages, cependant l'épaisseur varie : en rinçage H₂O+iPrOH, le fond fait 3,5 – 7 nm d'épaisseur et les îlots 10 – 15 nm ; contre 1,4 – 1,6 nm d'épaisseur pour le fond et 2,4 nm pour les îlots en rinçage H₂O+iPrOH+toluène. Nous confirmons donc ici les observations réalisées précédemment sur la Figure 4.5 : le toluène retire bien la majorité de la couche externe du revêtement, faiblement adsorbée en surface.

Notons également que, pour le revêtement RH = 85 %, il est étonnant d'atteindre des valeurs d'hystérèse et d'angle de glissement si faible (CAH = $4 \pm 2^\circ$ et SA = $5 \pm 2^\circ$) en présence d'une structuration de la surface aussi marquée. La mobilité des polymères adsorbés en surface et la présence des petites brosses de Guiselin doivent alors être responsables de ce résultat surprenant.

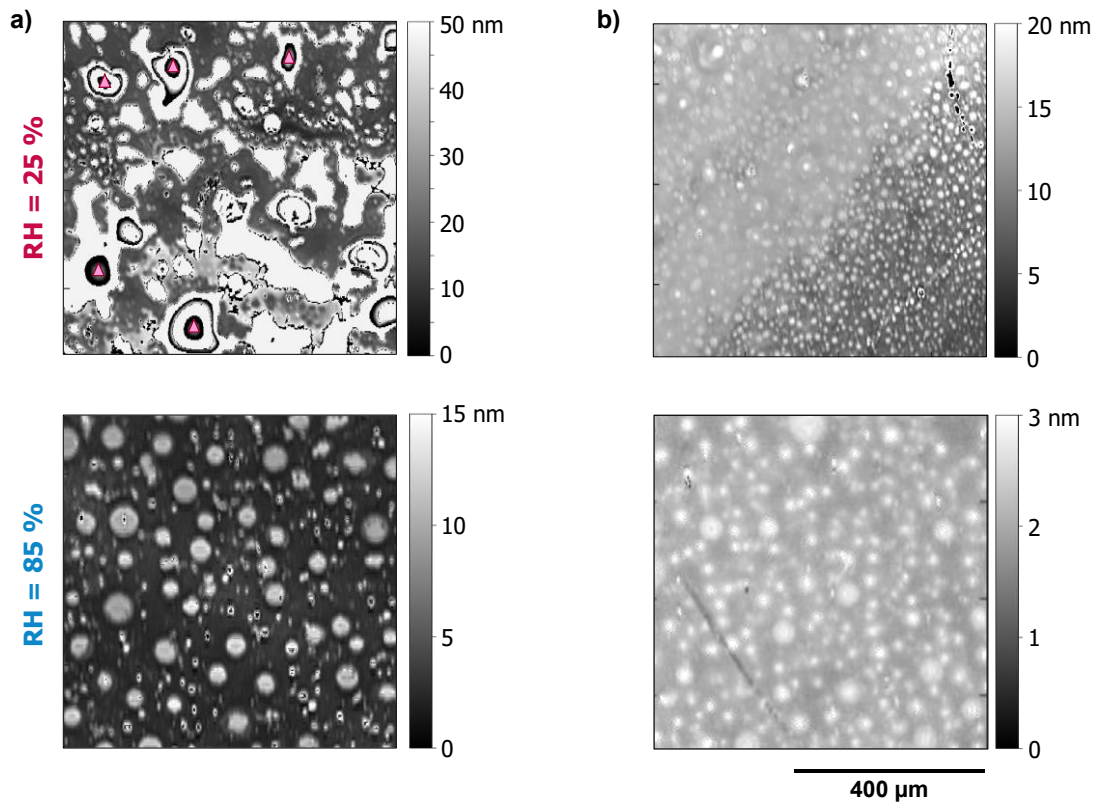


Figure 4.17. Images de cartographie ellipsométrique ($700 \times 700 \mu\text{m}$) de deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, après rinçage **a)** $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ et **b)** $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$. L'échelle latérale est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images. L'échelle verticale (épaisseur) est cependant différente pour chaque image. Pour faciliter la comparaison, les images en b) ont été reproduites de la Figure 4.8.

Le Tableau 4.1 récapitule les différentes propriétés de mouillage, d'énergie de surface et de topographie des revêtements réalisés aux deux humidités différentes (RH = 25 et 85 %) avec les deux types de rinçage ($\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ et $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$). Les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et de glissement SA pour les quatre revêtements, ainsi que les valeurs d'énergie de surface pour les revêtements rincés $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$ ont été mesurées ou calculées dans le chapitre précédent. Pour les énergies de surface des revêtements rincés $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$, le détail des mesures et calculs est disponible en *Annexe A.3*.

Ces résultats confirment alors que, après le rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$, les revêtements sont dans un état transitoire avec un fond et des îlots, composés de polymères fortement physisorbés et/ou greffés à la surface, surplombés d'une couche de polymères faiblement adsorbés. Cette couche externe est alors proche, chimiquement, du PDMS réticulé du fait de la similitude des énergies de surface ($\gamma_{\text{S, PDMS}} = 20 - 24 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [25,26]), mais elle est bien plus glissante, probablement dû à une mobilité accrue de ces polymères faiblement adsorbés. Teisala *et al.* ont

réalisé des revêtements à partir d'huile siliconée déposée entre deux lames de verre. Ils ont laissé ces échantillons réagir pendant 24 h en conditions ambiantes ($T = 22 - 23 \text{ °C}$ et $RH = 30 - 60 \%$) avant d'être rincés par sonication pendant 10 min dans le toluène, l'éthanol et l'eau, respectivement. Ils ont alors remarqué qu'un rinçage plus rapide des échantillons permettait de conserver des polymères adsorbés en surface. Ils ont alors indiqué que cette association de polymères supposément greffés sur le fond et adsorbés sur le dessus participait à l'amélioration du glissement, tout comme nous l'avons observé.

Tableau 4.1. Récapitulatif des valeurs de mouillage pour l'eau (angle de contact CA , hystérèse CAH , angle de glissement SA), d'énergie de surface (totale γ_{sv} et composante polaire γ_{sv}^p) et des caractéristiques de la topographie (épaisseur e , diamètre des couches et rugosité R_q) de deux revêtements réalisés à $RH = 25$ ou 85% , après rinçage $H_2O+iPrOH$ (« $iPrOH$ ») et $H_2O+iPrOH+toluène$ (« $Toluène$ »).

Échantillon	CA (°)	CAH (°)	SA (°)	γ_{sv} ($mN \cdot m^{-1}$)	γ_{sv}^p ($mN \cdot m^{-1}$)	e ilots (nm)	\varnothing ilots (μm)	e fond (nm)	R_q * (nm)
RH25 iPrOH	111 ± 1	16 ± 2	20 ± 6	23,26	0,01	130 – 190	20 – 100	10 – 50	0,10
RH25 Toluène	111 ± 1	23 ± 8	34 ± 10	18,45	0,20	10 – 50	0,5 – 30	8 – 15	3,45
RH85 iPrOH	105 ± 1	4 ± 2	5 ± 2	22,89	0,36	10 – 15	20 – 50	3,5 – 7	0,10
RH85 Toluène	106 ± 2	12 ± 2	17 ± 5	20,08	0,51	2,4	20 – 50	1,4 – 1,6	0,14

* mesurée sur l'image d'AFM $5 \times 5 \mu m$

Notons également que les revêtements déposés sont tous transparents (Figure 4.18). Par conséquent, la structuration du revêtement ne modifie que très peu l'indice de réfraction du verre.

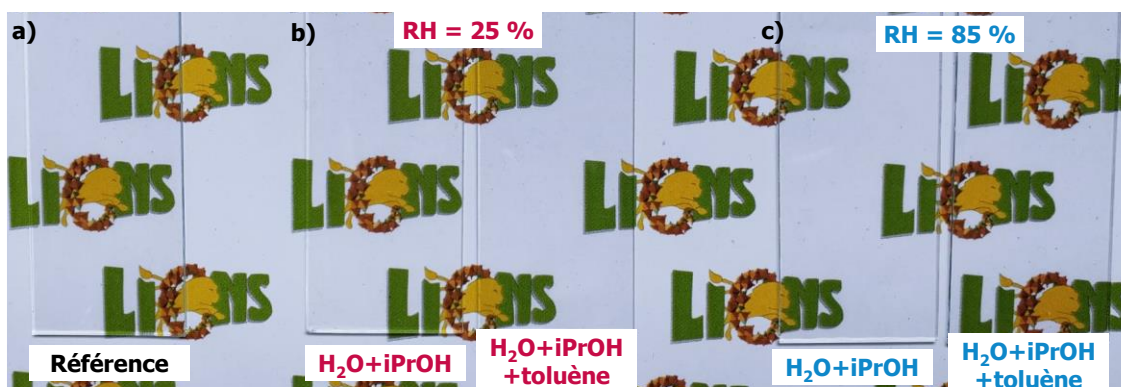


Figure 4.18. Photos de lames de verre **a)** avant et après revêtement réalisé à **b)** $RH = 25 \%$ ou **c)** $RH = 85 \%$, rinçage $H_2O+iPrOH$ ou $H_2O+iPrOH+toluène$, mettant en évidence la transparence des revêtements.

Tous ces résultats nous permettent donc de préciser et compléter le schéma réalisé en Figure 4.11 et de présenter les nouveaux modèles d'organisation de la surface après rinçage $H_2O+iPrOH$ ou $H_2O+iPrOH+toluène$ en Figure 4.19. Ce modèle prend en compte l'ajout des chaînes longues de polymères faiblement adsorbées (couche externe) au-dessus des brosses de Guiselin lorsque le revêtement est rincé $H_2O+iPrOH$. Cette organisation peut faire penser à une

combinaison de « pseudo-brosses » (brosses de Guiselin) et d'un modèle « bimodal » (chaînes greffées surplombées de chaînes adsorbées) comme présenté par Casoli *et al.* [27].

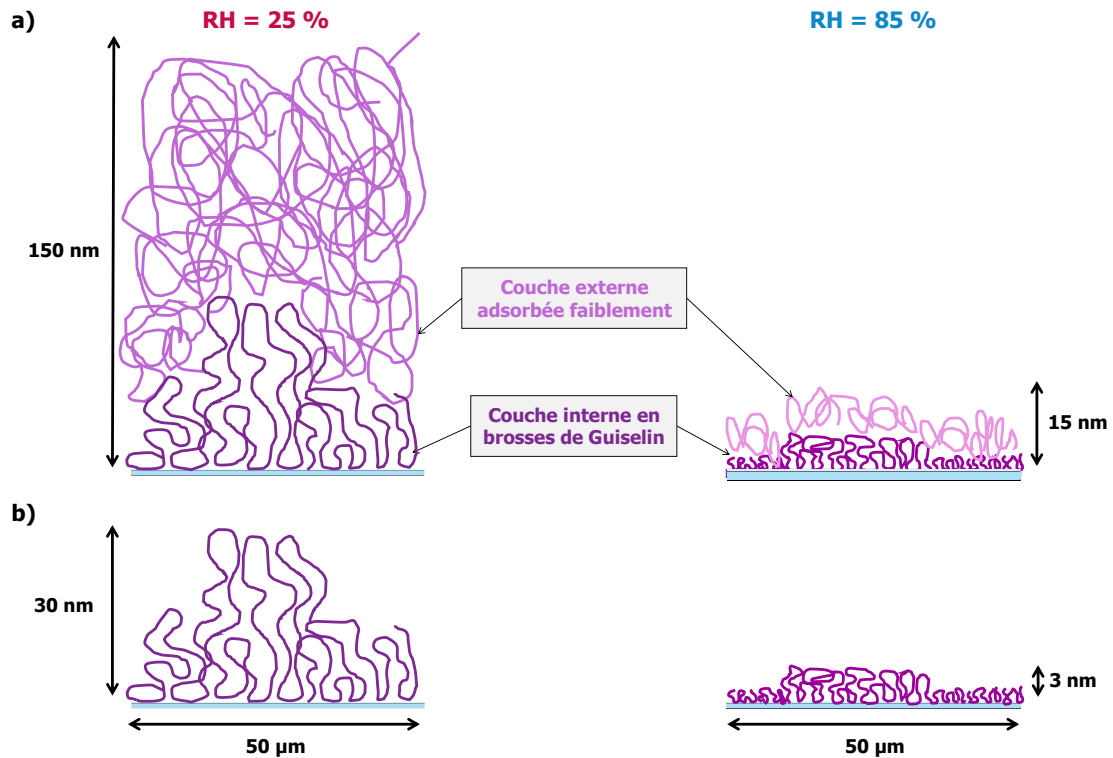


Figure 4.19. Schéma de l'organisation des polymères à la surface en fonction de l'humidité et après rinçage **a)** $H_2O+iPrOH$ ou **b)** $H_2O+iPrOH+toluène$.

Le rinçage $H_2O+iPrOH$ améliore le glissement du revêtement à faible et haute humidité par la conservation d'une couche externe de polymères, très mobiles, faiblement adsorbés sur la couche interne, plus rigide. À grande échelle, cette couche mobile suit la forme topographique de la couche interne tandis qu'elle lisse la rugosité de la surface à petite échelle (quelques microns). La couche externe peut être retirée, en grande partie, par le toluène. Enfin, les quatre procédés évalués (RH = 25 ou 85 %, rinçage $H_2O+iPrOH$ ou $H_2O+iPrOH+toluène$) forment des revêtements transparents.

2.2. IMMERSION : RÉSISTANCE DES COUCHES (INTERNE ET EXTERNE)

2.2.i. IMMERSION DANS L'EAU

Les deux échantillons ont été plongés dans 100 mL d'eau MilliQ (H₂O) pendant 2 secondes à 7 jours. Les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA mesurées pour des gouttes d'eau sur ces surfaces après immersion pendant une certaine durée sont présentées en Figure 4.20.a. L'évolution de la topographie observée par microscopie optique à contraste de phase est présentée en Figure 4.20.b.

Au bout de 7 jours d'immersion dans l'eau, aucune évolution de CA, de CAH et de SA n'est observée pour les deux revêtements (Figure 4.20.a). La couche externe de polymères faiblement adsorbés est conservée. Comme l'angle de contact CA reste stable sur ces durées d'immersion dans l'eau, nous pouvons éliminer l'hypothèse d'une hydrolyse d'hypothétiques groupes méthoxyles (O-CH₃) en bout de chaîne des brosses simples de PDMS. En effet, si des groupes méthoxyles étaient présents, ils seraient rapidement hydrolysés en immersion dans l'eau, ces résultats confirment, une nouvelle fois, une adsorption forte en brosses de Guiselin (boucles). Après 7 jours d'immersion dans l'eau, CA = 111 ± 1° et SA = 16 ± 3° pour RH = 25 % et CA = 107 ± 1° et SA = 6 ± 2° pour RH = 85 %.

Pour le revêtement RH = 25 %, les images de microscopie à contraste de phase en Figure 4.20.b montrent alors que l'immersion dans l'eau semble avoir homogénéisé la couche externe : les polymères de cette couche étant mobiles, ils ont pu se déplacer à la surface et former une couche externe plus homogène. Cependant, cette évolution n'a pas d'effet sur le glissement du revêtement. Même si ces polymères sont plus mobiles que ceux de la couche interne, ils sont probablement longs, donc leur mobilité n'est pas optimale à cause d'enchevêtrements. Pour le revêtement RH = 85 %, les images de microscopie montrent une sorte de démoillage progressif du revêtement (Figure 4.20.b). Tout comme pour RH = 25 %, ce changement ne semble pour l'instant pas impacter les propriétés macroscopiques (angle de contact, glissement).

Ces résultats témoignent d'une bonne résistance de ces deux revêtements à une immersion longue dans l'eau, ce qui était attendu puisque l'eau est un très mauvais solvant du PDMS.

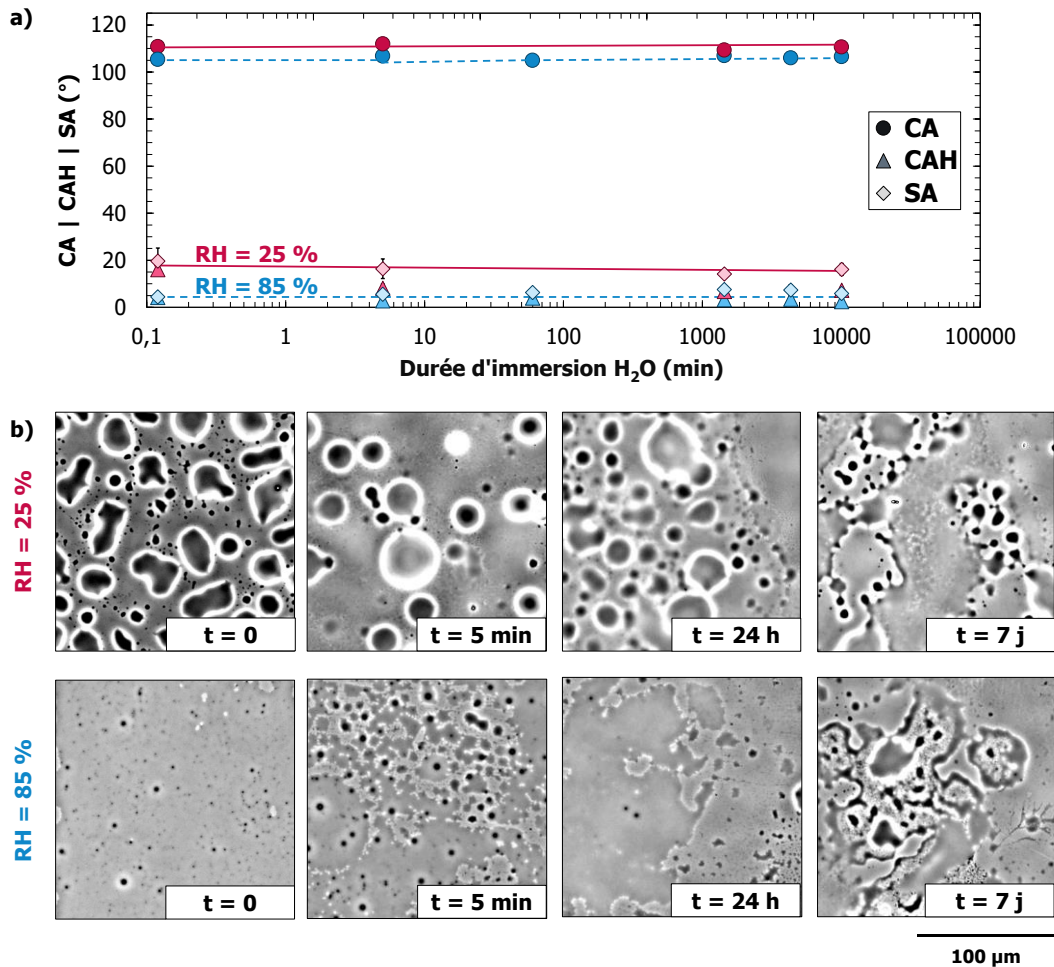


Figure 4.20. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau ; **b)** Images de microscopie à contraste de phase, de deux revêtements réalisés à **RH = 25 %** (en rose, ligne continue) ou à **RH = 85 %** (en bleu, ligne pointillée) puis rincés H₂O+iPrOH, en fonction de la durée d'immersion dans H₂O (indiquée en abscisse du graphique ou en bas à droite des images). Les lignes en traits pleins roses et pointillés bleus sur la figure a) représentent les tendances de variation de CA et SA pour **RH = 25 %** et **RH = 85 %**, respectivement. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

2.2.ii. IMMERSION DANS L'ISOPROPANOL

La résistance à l'immersion dans l'isopropanol (iPrOH) a été ensuite évaluée sur deux autres échantillons (RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH). Ils ont été plongés dans 100 mL d'iPrOH pendant 2 secondes à 7 jours. De la même façon que précédemment, les valeurs de CA, CAH et SA mesurés pour des gouttes d'eau sur ces surfaces après immersion pendant une certaine durée sont présentées en Figure 4.21.a. Les observations de la surface par microscopie optique à contraste de phase sont présentées en Figure 4.21.b.

Ici encore, l'angle de contact CA reste stable sur les durées d'immersion étudiées (jusqu'à 7 jours, Figure 4.21.a). Cependant, alors que l'angle de glissement SA reste stable pour le revêtement RH = 25 %, une évolution est visible dès 5 min d'immersion pour le revêtement

RH = 85 %, avec une augmentation de SA de $5 \pm 2^\circ$ à $18 \pm 2^\circ$. Cette immersion longue dans l'iPrOH donne un résultat similaire à celui obtenu dans le chapitre précédent (*Chapitre 3, partie 1.2*) pour un revêtement réalisé à RH = 85 % suivi d'un rinçage H₂O et de cinq rinçages dans l'iPrOH (H₂O+iPrOHx5, SA_{H₂O} = $20 \pm 5^\circ$).

De plus, comme le montrent les images de microscopie à contraste de phase (Figure 4.21.b), la couche externe faiblement adsorbée du revêtement réalisé à RH = 85 % est retirée dès 5 min d'immersion dans l'iPrOH. Comme la couche adsorbée en surface du revêtement réalisé à RH = 25 % est encore visible sur les images de microscopie jusqu'à t = 7 jours (îlots avec un halo blanc, Figure 4.21.b), cela montre que cette couche du revêtement est plus résistante à l'immersion dans l'iPrOH que celle du revêtement réalisé à RH = 85 %.

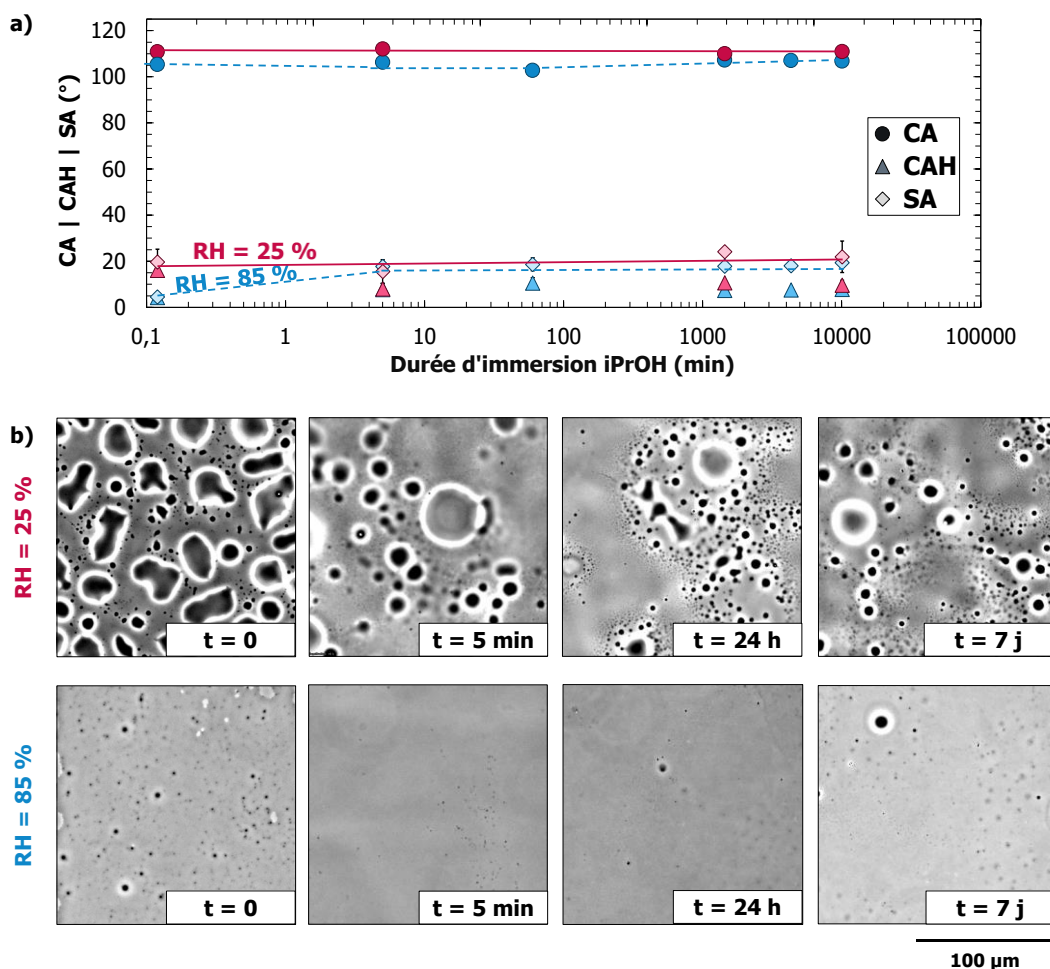


Figure 4.21. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau ; **b)** Images de microscopie à contraste de phase, de deux revêtements réalisés à RH = 25 % (en rose, ligne continue) ou à RH = 85 % (en bleu, ligne pointillée) puis rincés H₂O+iPrOH, en fonction de la durée d'immersion dans iPrOH (indiquée en abscisse du graphique ou en bas à droite des images). Les lignes en traits pleins roses et pointillés bleus sur la figure a) représentent les tendances de variation de CA et SA pour RH = 25 % et RH = 85 %, respectivement. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

L'iPrOH n'est pas considéré comme un bon solvant des longues chaînes de PDMS [28,29], néanmoins, il peut permettre la solubilisation des chaînes courtes. Les différences de résistance à la solubilisation entre ces deux revêtements peuvent donc être dues à une différence de longueur de chaîne des polymères dans la couche externe. Les polymères de la couche externe à RH = 25 % sont probablement plus longs qu'à RH = 85 %, donc moins solubles dans l'iPrOH. Pour le revêtement réalisé à RH = 85 %, les mêmes valeurs de glissement sont obtenues après immersion pendant 7 jours dans l'iPrOH ($SA = 19 \pm 1^\circ$) et après rinçage H₂O+iPrOH+toluène ($SA = 17 \pm 5^\circ$), montrant une solubilisation totale des chaînes de PDMS de la couche externe (faiblement adsorbées, Figure 4.22). Si la couche externe du revêtement RH = 25 % contient quelques chaînes courtes, elles peuvent également être solubilisées par l'iPrOH à temps longs (Figure 4.22).

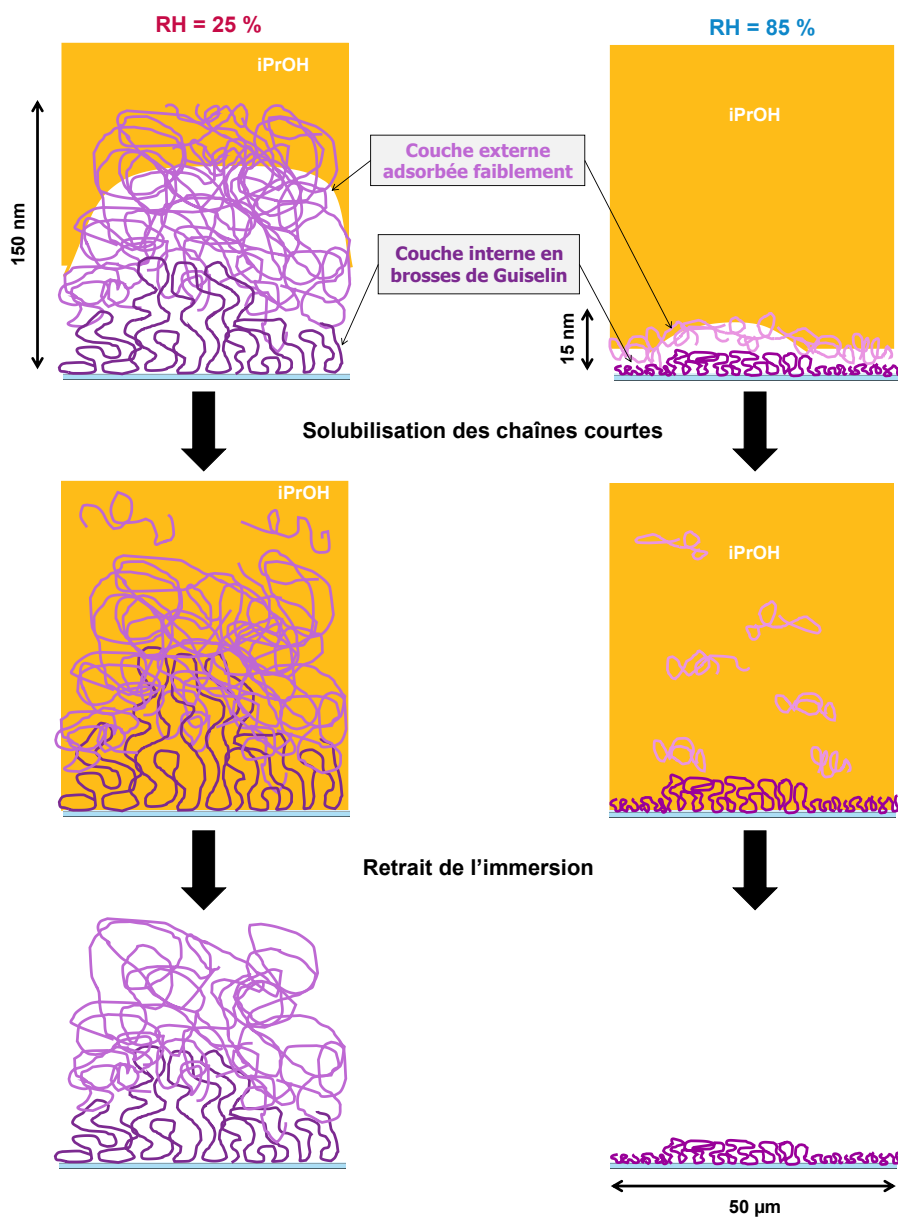


Figure 4.22. Schéma de l'évolution de la couche adsorbée des revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, après une immersion longue dans l'iPrOH.

2.2.iii. IMMERSION DANS LE TOLUÈNE

Enfin, deux nouveaux échantillons réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, ont été plongés dans 100 mL de toluène pendant 2 secondes à 7 jours. Les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA mesurées pour des gouttes d'eau sur ces surfaces après immersion pendant une certaine durée sont présentées en Figure 4.23.a. L'évolution de la topographie observée par microscopie optique à contraste de phase est présentée en Figure 4.23.b.

Une augmentation de CAH et SA et une dégradation de la surface en microscopie à contraste de phase sont observées dès 2 s d'immersion dans le toluène (Figure 4.23), pour les deux revêtements, ce qui correspond à un rinçage simple H₂O+iPrOH+toluène (comme étudié dans le chapitre précédent). Après des durées plus longues d'immersion (jusqu'à 7 jours), aucune dégradation supplémentaire des propriétés de la surface n'est observée.

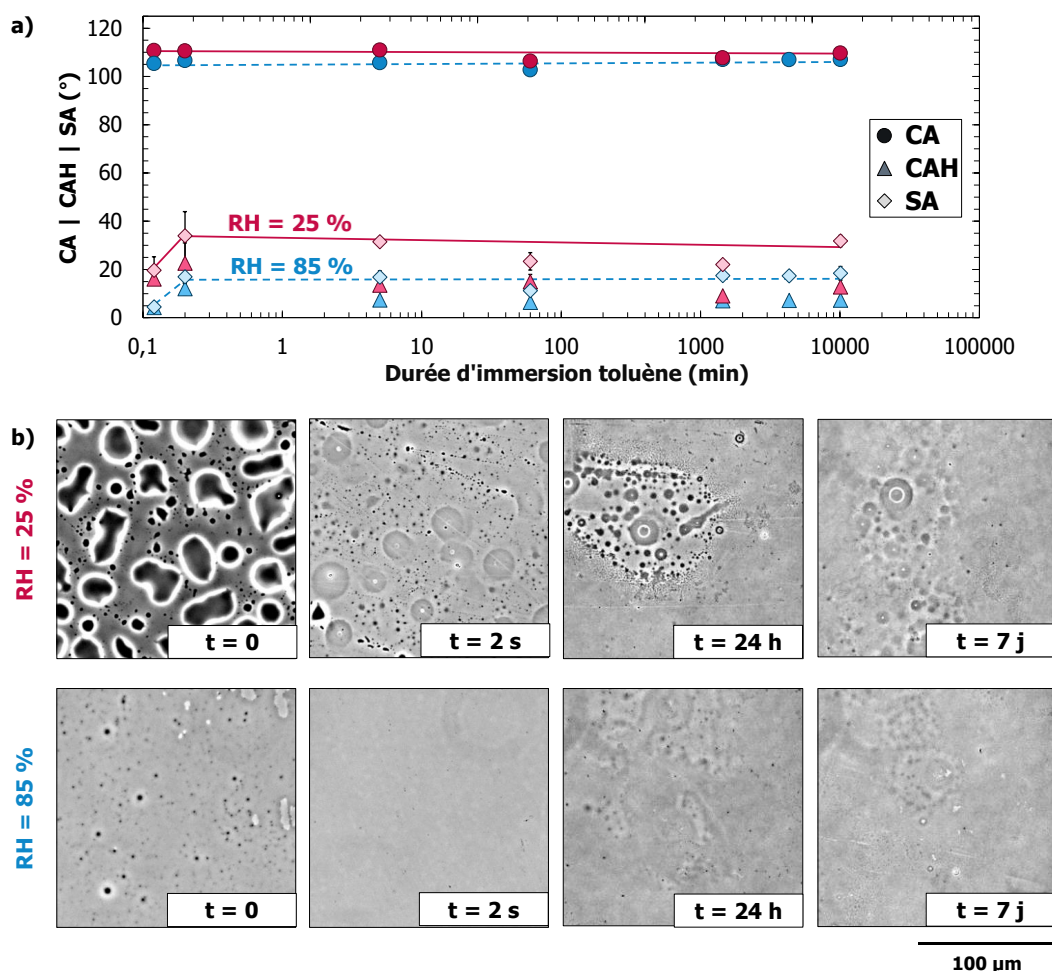


Figure 4.23. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau ; **b)** Images de microscopie à contraste de phase, de deux revêtements réalisés à RH = 25 % (en rose, ligne continue) ou à RH = 85 % (en bleu, ligne pointillée) puis rincés H₂O+iPrOH, en fonction de la durée d'immersion dans le toluène (indiquée en abscisse du graphique ou en bas à droite des images). Les lignes en traits pleins roses et pointillés bleus sur la figure a) représentent les tendances de variation de CA et SA pour RH = 25 % et RH = 85 %, respectivement. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

La dégradation des propriétés d'un revêtement à base de PDMS en fonction de la durée du rinçage a aussi été observée par Teisala *et al.* [30]. Ils ont mis en évidence une augmentation de la valeur de SA et de CAH avec l'augmentation de la durée de rinçage (sous ultrasons dans le toluène, l'éthanol et l'eau). Cette dégradation des propriétés a été assimilée à la suppression des chaînes de PDMS adsorbées qui induisaient un effet lubrifiant. Dans notre cas, ces chaînes correspondent à la couche externe du revêtement. Afin d'éliminer totalement ces chaînes non-greffées, ils ont utilisé une durée de rinçage de 10 min dans chacun des solvants. Ils ont ainsi obtenu des valeurs de CA et de SA proches de celles que nous obtenons après 7 jours d'immersion dans le toluène pour le revêtement RH = 85 % : CA = $106 \pm 1^\circ$ et SA = $12 \pm 2^\circ$ pour eux, contre CA = $107 \pm 1^\circ$ et SA = $18 \pm 2^\circ$ pour nous. Nous pouvons donc supposer que, pour nos systèmes, une immersion dans le toluène, même rapide, permet de désorber tous les polymères faiblement adsorbés dans les revêtements (couche externe, Figure 4.24). Notons que dans le toluène, les chaînes de PDMS peuvent se gonfler [31], permettant une meilleure solubilisation des chaînes adsorbées.

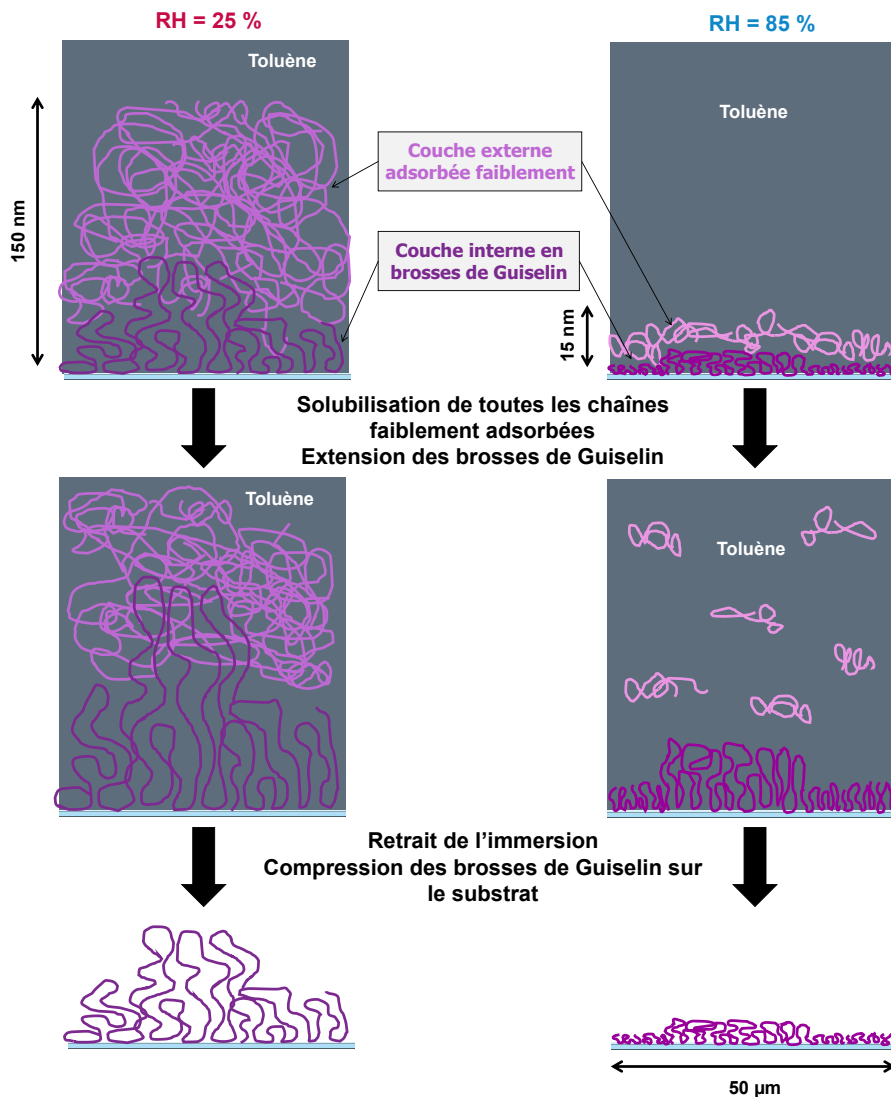


Figure 4.24. Schéma de l'évolution de la couche adsorbée des revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPROH, après une immersion longue dans le toluène.

Après la solubilisation de la couche externe à $t = 2$ s, comme les propriétés des deux revêtements restent stables, cela démontre que les polymères de la couche interne ne sont pas retirés par le toluène. Nos résultats sont en accord avec ceux de Krumpfer *et al.* car ils ont montré, qu'après une semaine d'exposition prolongée au toluène, ils n'observent pas de perte de chaîne greffée sur leur revêtement composé de PDMS [32].

Ces expériences d'immersion nous permettent d'apporter une preuve supplémentaire du greffage ou de l'adsorption forte des polymères de la couche interne des deux revêtements en brosses de Guiselin. Nous mettons également en évidence que les polymères de la couche externe sont plus longs si le revêtement est réalisé à humidité faible qu'à humidité élevée. Les mécanismes de formation des revêtements en fonction de l'humidité de condensation seront détaillés dans le chapitre suivant.

3. EFFET DE L'EAU DANS LA SOLUTION

Les travaux réalisés dans le chapitre précédent et dans celui-ci concernant l'effet de l'humidité relative sur la topographie et sur les propriétés finales du revêtement (glissement) ont permis de montrer que l'eau joue un rôle majeur dans la compréhension des revêtements formulés à partir du DMDMOS en conditions acides dans l'iPrOH. Ainsi, nous avons voulu approfondir cet aspect en étudiant notamment d'autres biais d'apport d'eau au système initial (solution de revêtement).

3.1. SUBSTITUTION D'UNE PARTIE DE L'ISOPROPANOL PAR DE L'EAU

Une partie de l'iPrOH contenu dans la solution a été remplacée par de l'eau selon des pourcentages volumiques allant de 5 à 30 % de la quantité totale de solvant ($H_2O+iPrOH$). Le reste de la composition de la solution est maintenu constant (1 % H_2SO_4 et 9 % DMDMOS, en masse).

3.1.i. CATALYSE DE LA POLYMÉRISATION EN SOLUTION

La composition de la solution en fonction du pourcentage d'eau ajouté (0, 5, 10, 20 ou 30 % H_2O) et du vieillissement à partir de l'ajout d'acide ($t = 0$ ou 24 h) a été analysée par RMN [^{29}Si]. La solution identifiée comme « 0 % H_2O » correspond à la solution initiale, utilisée depuis le début de ce projet (9 % DMDMOS, 1 % H_2SO_4 , iPrOH). La nomenclature utilisée pour identifier les atomes de Si a été décrite dans le *Chapitre 1 (partie 4.1)*. Le tableau complet des déplacements chimiques en RMN [^{29}Si] dans l'iPrOH avec les formules développées de toutes les molécules est disponible en *Annexe A.2*.

Par comparaison des spectres de RMN, nous observons que la substitution de 5 % de l'iPrOH par de l'eau (5 % H_2O) catalyse fortement la réaction vers une polymérisation très rapide des molécules (Figure 4.25). Des oligomères ou polymères ($n > 4$ pour $\delta < -21$ ppm [33,34]) ainsi que du D4 ($\delta = -19,1$ ppm [33,35–37]) sont détectés dans la solution dès les premières minutes suivant l'ajout de H_2SO_4 ($t = 0$, correspondant à 15 min en temps réel dû à la durée de la mesure). Avec l'augmentation de la quantité d'eau, un décalage des pics vers de plus grandes valeurs est observé (vers la gauche du spectre (champ faible), Figure 4.25.a). Ce décalage a aussi été observé au cours d'une étude sur l'apport d'eau dans la solution dû au caractère hydrophile du substrat. Les résultats de cette étude sont disponibles en *Annexe A.4*. Nous avons alors montré qu'en conditions ambiantes, une couche d'eau s'adsorbe irrémédiablement sur un substrat hydrophile et que l'immersion de ce substrat couvert d'eau dans nos solutions catalysait la polymérisation. Cependant, ici, le pic est davantage décalé vers la gauche du fait de l'augmentation de la quantité d'eau apportée à la solution. En effet, la valeur des déplacements chimiques des molécules en RMN est impactée par le solvant utilisé et notamment par le *Gutmann Donor Number* (GDN) de ce solvant [38]. Plus le GDN d'un solvant est élevé, plus les déplacements chimiques seront décalés vers de plus petites valeurs (vers la droite du spectre

(champ fort)) [39]. Ici, le GDN de la solution doit donc diminuer proportionnellement à l'ajout d'eau [38]. De plus, l'augmentation de la quantité d'eau induit un dédoublement du pic localisé à $\delta = -13,1$ ppm pour 5 % H₂O (zone des di, tri et tétramères). Ce dédoublement est corrélé à l'apparition d'un pic à $\delta = -4,4$ ppm pour 10 % H₂O, qui se décale, vers la gauche du spectre, avec l'augmentation de la quantité d'eau (Figure 4.25.b-c). Ces signaux supplémentaires sont associés à une dépolymérisation par hydrolyse des molécules en volume en présence d'un excès d'eau [10], produisant des monomères (D_0^2 à $\delta = -4,4$ ppm), dimères ($2D_1^1$ à $\delta = -8,7$ ppm) et trimères bi-hydrolysés ($2D_1^1$ à $\delta = -12,9$ ppm). La proportion de monomères en solution à $t = 0$ est d'autant plus importante que la quantité d'eau ajoutée est élevée. Ici, nous obtenons des ratios molaires $R = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si})$ de 4,4 ; 8,8 ; 17,6 et 26,4, respectivement pour les solutions contenant 5, 10, 20 et 30 % d'eau. Comme la dépolymérisation des PDMS est observée pour une quantité d'eau comprise entre 5 et 10 % du volume total de solvant (H₂O+iPrOH), nous pouvons en conclure que nous sommes, dans notre cas, en excès d'eau pour un ratio molaire R compris entre 4,4 et 8,8.

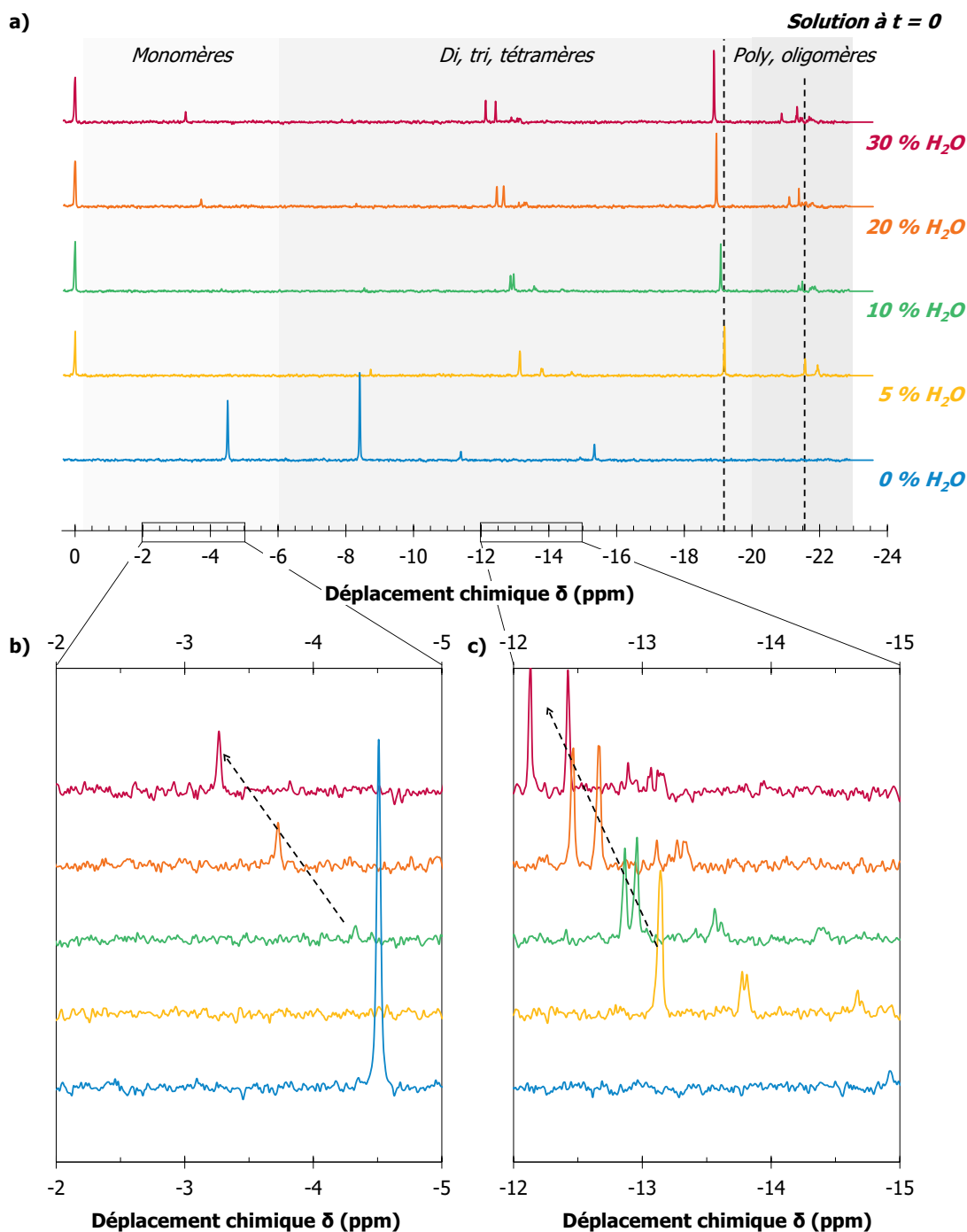


Figure 4.25. a) Spectres RMN [^{29}Si] à $t = 0$ pour une solution de 9 % DMDMOS et 1 % H_2SO_4 dans un mélange $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH}$, avec différents pourcentages d'eau (0, 5, 10, 20 ou 30 % H_2O). Agrandissement des spectres entre **b)** $\delta = -2$ et -5 ppm et **c)** $\delta = -12$ et -15 ppm (zones encadrées sur le premier graphique). Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0$ ppm). Les lignes en pointillés noirs servent de repère pour identifier le décalage des valeurs de déplacements chimiques. Les flèches en pointillés noirs indiquent le décalage des valeurs de déplacements chimiques en fonction de l'augmentation de la proportion d'eau.

Après 24 h de vieillissement en conditions ambiantes, les monomères, dimères, trimères et tétramères disparaissent quasiment tous pour les solutions 5 et 10 % H_2O . Un équilibre est alors atteint avec une majorité de D4 et d'oligomères et/ou polymères (Figure 4.26). Les monomères, trimères et tétramères subsistent en solution en faibles quantités après 24 h de vieillissement pour les solutions 20 et 30 % H_2O . Nous en concluons donc que ces molécules sont

formées par dépolymérisation des longs PDMS due à la présence d'une grande quantité d'eau (Figure 4.27, « En excès d'eau »). Lorsqu'il n'y a plus d'eau en excès dans la solution (Figure 4.27, « Après consommation de l'eau »), ces monomères, dimères, trimères et tétramères sont consommés pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique, plus stable, composé de D4, éventuellement de D5 et oligomères ou polymères ($n > 4$).

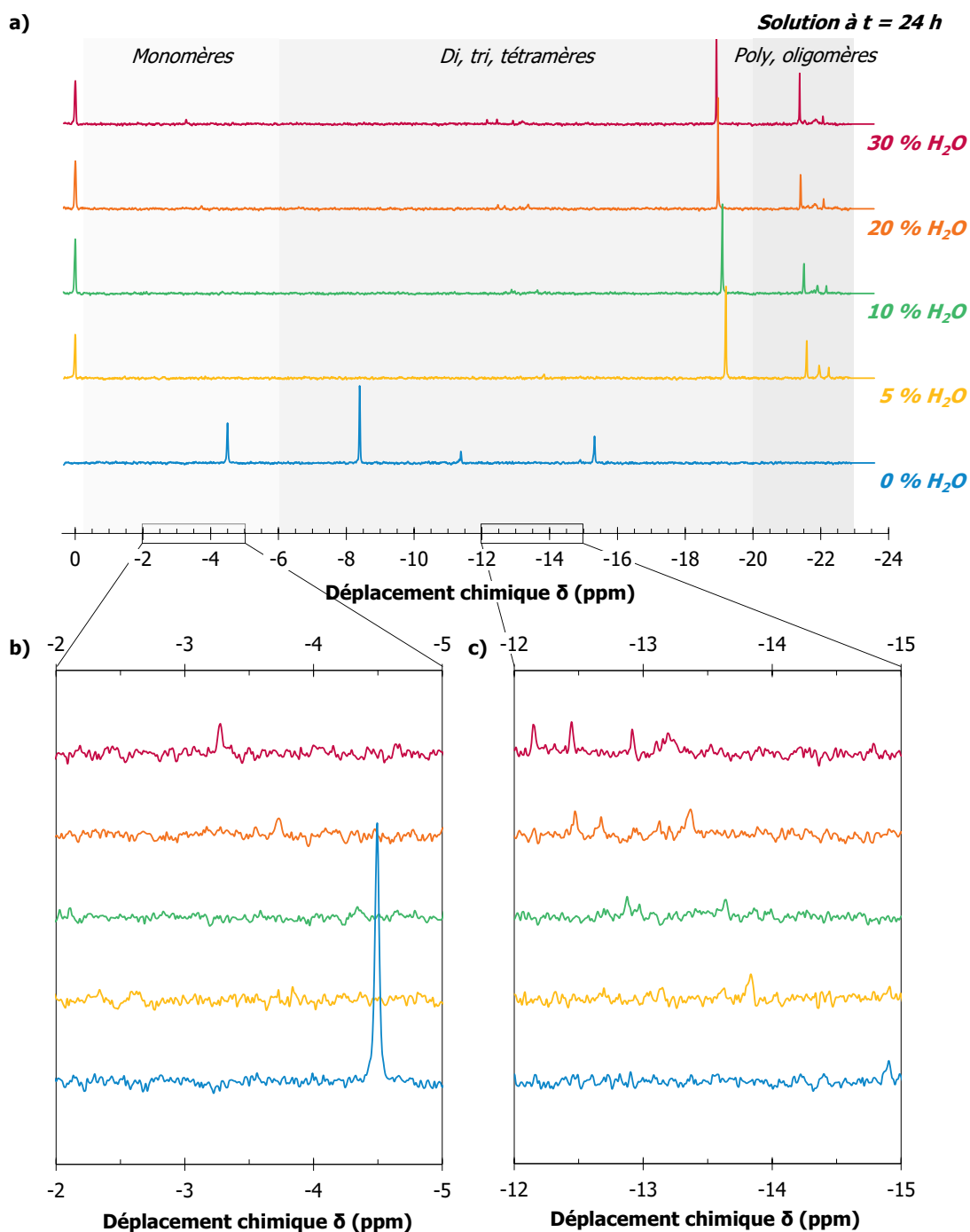


Figure 4.26. a) Spectres RMN [^{29}Si] à $t = 24$ h pour une solution de 9 % DMDMOS et 1 % H_2SO_4 dans un mélange $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH}$, avec différents pourcentages d'eau (0, 5, 10, 20 ou 30 % H_2O). Agrandissement des spectres entre **b)** $\delta = -2$ et -4 ppm et **c)** $\delta = -12$ et -15 ppm (zones encadrées sur le premier graphique). Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0$ ppm).

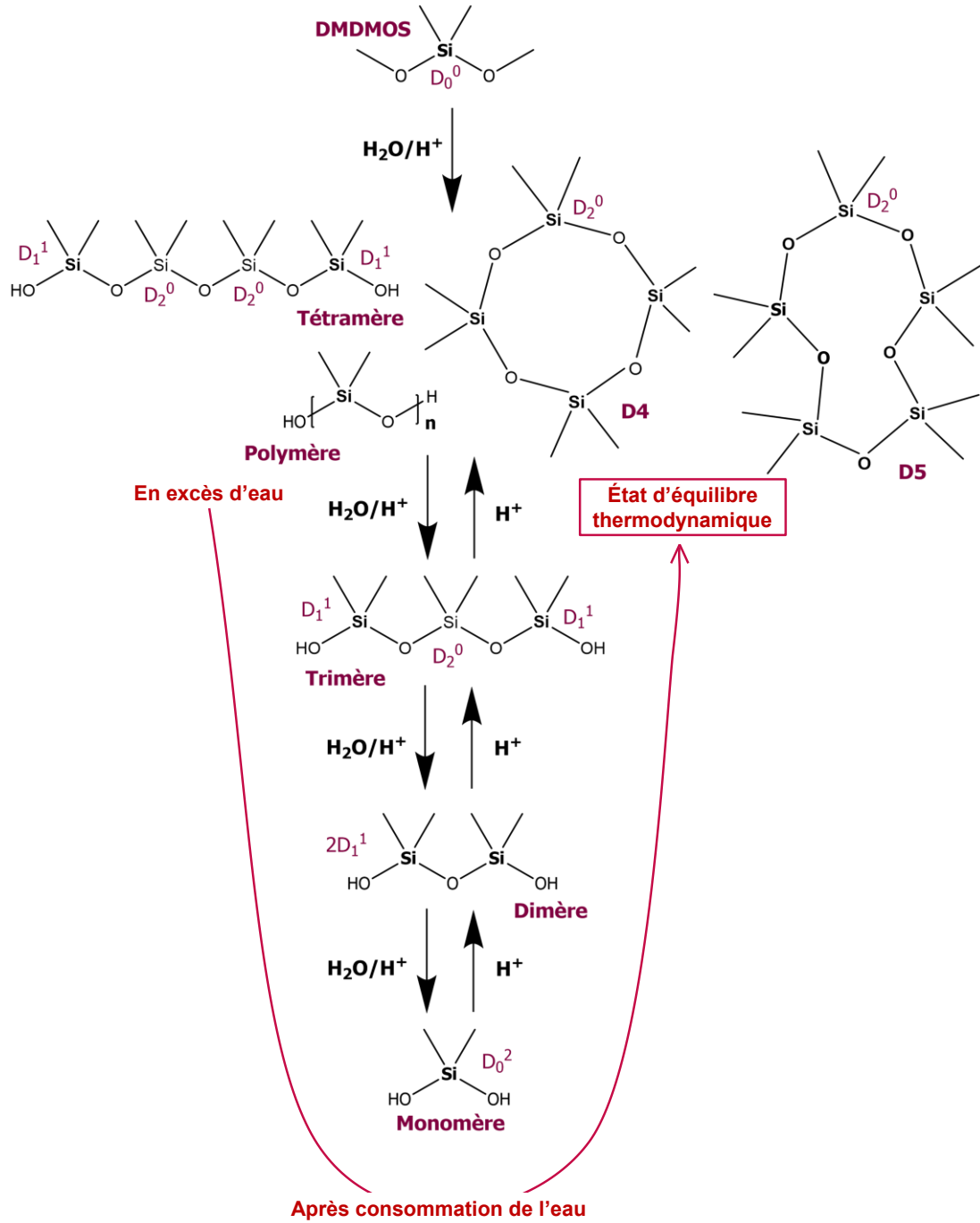


Figure 4.27. Étapes de polymérisation et dépolymérisation du DMDMOS en milieu acide dans l'iPrOH en excès d'eau. Après consommation de l'eau en excès, la nouvelle polymérisation est plus lente que la première, dû à la faible quantité d'eau restant dans le milieu.

3.1.ii. EFFET SUR LE REVÊTEMENT

Ces solutions ont ensuite été utilisées sur des lames de verre, dans les conditions de procédé optimisées dans le chapitre précédent : immersion pendant 60 s dans la solution âgée de $t = 24$ h, retrait à une vitesse de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ puis condensation pendant 30 min à $\text{RH} = 85 \%$ et rinçage $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH}$. Les angles de contact CA, hystérèses CAH et angles de glissement SA de gouttes d'eau sur ces surfaces ont ensuite été mesurés (Figure 4.28). À partir de l'ajout de 5 % d'eau, CA diminue de 107 à $100 \pm 1^\circ$. Les valeurs de CAH et SA sont aussi détériorées suite à l'ajout d'eau dans la solution (augmentation des valeurs). Deux comportements se distinguent alors : pour 5 et 10 % d'eau, $\text{CAH} = 20 \pm 5^\circ$ et $\text{SA} = 40 \pm 5^\circ$ alors que pour 20 et 30 % d'eau, $\text{CAH} = 16 \pm 3^\circ$ et $\text{SA} = 25 \pm 4^\circ$. En comparant ces différences de comportement avec les spectres RMN [^{29}Si] obtenus précédemment en Figure 4.26, nous pouvons en conclure que la présence, même en faible quantité, des monomères, dimères, trimères et tétramères hydrolysés dans la solution en volume suffit à améliorer légèrement le glissement après dépôt du revêtement, même si les valeurs de CAH et SA obtenues ici sont nettement supérieures à la limite de 10° que nous nous sommes arbitrairement fixés.

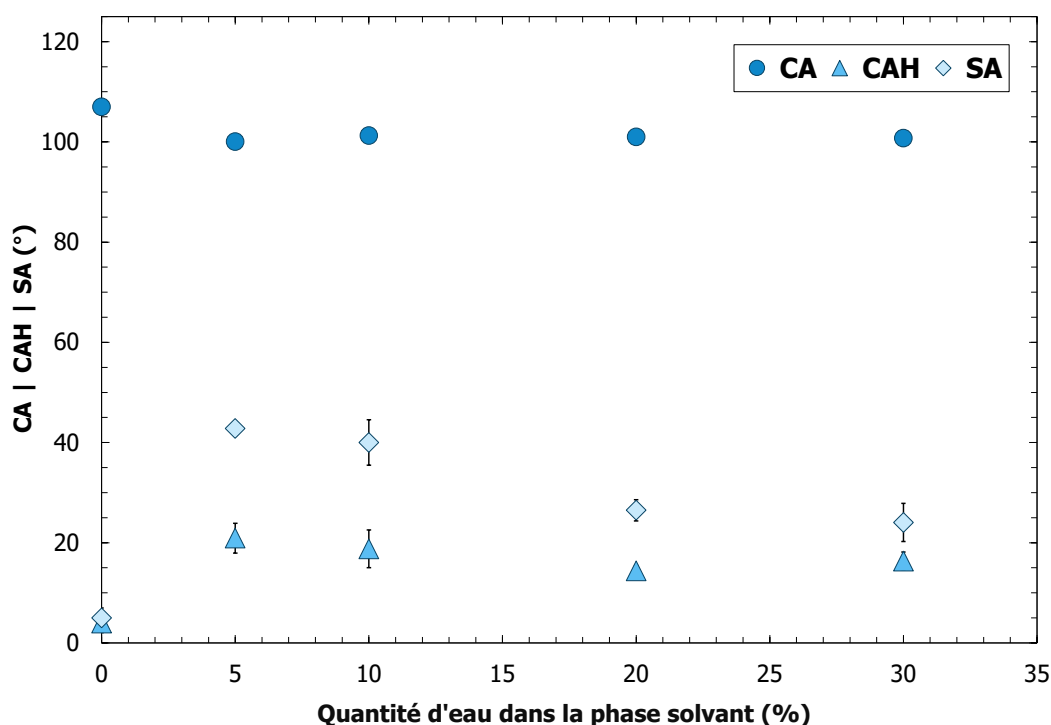


Figure 4.28. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement (solution âgée de $t = 24$ h, $\text{RH} = 85 \%$, rinçage $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH}$), en fonction de la quantité d'eau dans la phase solvant de la solution (substitution d'une partie de l' $i\text{PrOH}$ par H_2O).

Nous complétons cette étude par l'analyse par spectroscopie FTIR en transmission de ces revêtements (Figure 4.29.a). Pour les échantillons 5, 10 et 20 % H_2O , les spectres montrent ainsi qu'il n'y a quasiment pas de matière sur la surface (intensité quasi-nulle du pic correspondant au signal des CH_3 à $\sigma = 2963 \text{ cm}^{-1}$). Ce résultat a été confirmé par des observations en microscopie à contraste de phase qui montrent que, bien qu'aucun rinçage au toluène n'ait été utilisé, aucune couche adsorbée ne semble subsister à la surface. La faible quantité de revêtement explique donc

la légère diminution de l'angle de contact entre les revêtements réalisés avant et après ajout d'eau à la solution (de CA = 107° à 100°), ainsi que la perte du glissement : si le revêtement est fin, l'eau de la goutte peut interagir avec les hydroxyles de la silice du substrat. De plus, le revêtement réalisé à partir de la solution contenant 30 % d'eau (par rapport au volume total H₂O+iPrOH) semble contenir plus de matière, car le pic correspondant au signal des CH₃ est plus intense que sur les trois autres revêtements. Cette différence est aussi marquée en microscopie à contraste de phase où nous pouvons observer une structuration, contrairement aux images des autres revêtements.

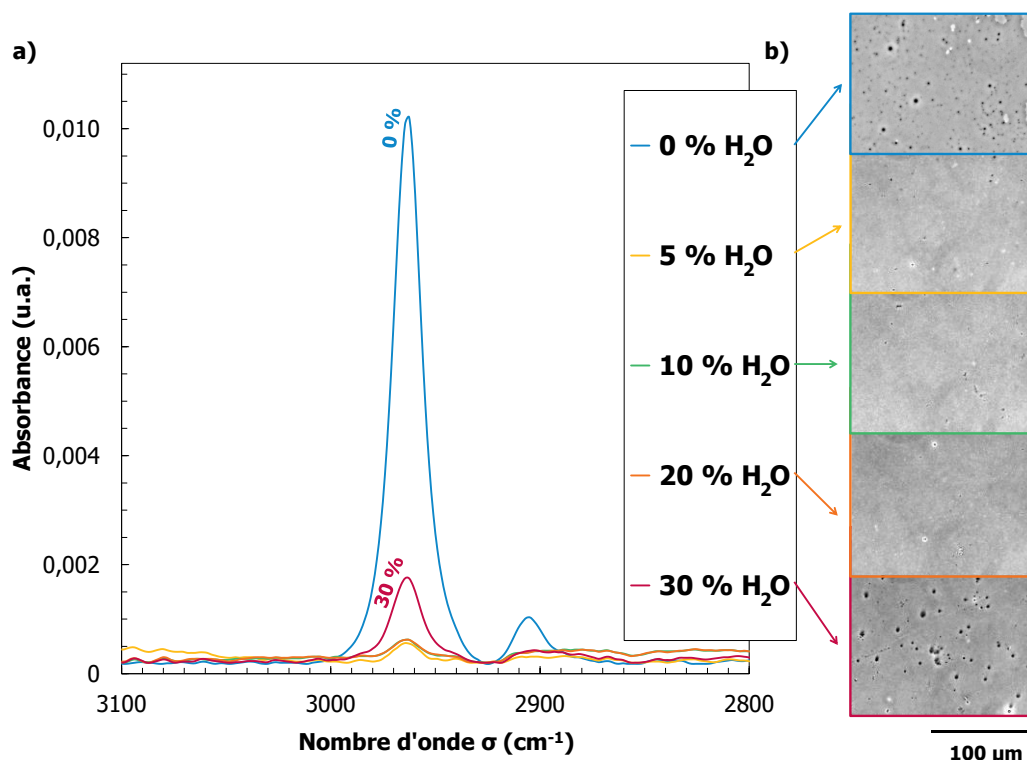


Figure 4.29. a) Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm^{-1} des lames de verre après revêtement à RH = 85 % puis rinçage H₂O+iPrOH (solution âgée de $t = 24$ h), en fonction de la quantité d'eau dans la phase solvant de la solution (substitution d'une partie de l'iPrOH par H₂O) et **b)** images de microscopie à contraste de phase de ces mêmes revêtements. L'échelle est indiquée en bas à droite et est identique pour toutes les images de microscopie. Les spectres FTIR ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

Afin de mieux comprendre ce lien entre la composition de la solution en présence d'eau et les propriétés macroscopiques et microscopique, nous avons utilisé des solutions non-vieilles ($t = 0$, utilisées juste après l'ajout de H₂SO₄). En effet, nous avons montré dans le *Chapitre 3 (partie 1.3)* que la présence de molécules bi-hydrolysées en solution, notamment les tétramères, améliorait les propriétés glissantes du revêtement. Or, nous avons vu précédemment dans la *partie 3.1.i* qu'à $t = 0$, toutes les solutions contiennent cette molécule, contrairement à $t = 24$ h. Nous avons donc choisi d'étudier les revêtements issus des solutions contenant les extrema de pourcentage d'eau (5 et 30 %) puisque la Figure 4.25 a montré que, en plus des tétramères (et du D4), la solution 30 % H₂O contenait des mono, di, trimères et de long polymères (pic large vers $\delta = -22$ ppm), tandis que la solution 5 % H₂O ne contenait que des dimères et de petits oligomères (pic fin vers $\delta = -22$ ppm). Nous pouvons alors comparer l'effet de ces deux compositions en volume sur la formation du revêtement (réalisés dans les mêmes conditions que dans la partie précédente).

La Figure 4.30 montre que les mesures de CA, CAH et SA pour des gouttes d'eau déposées sur le revêtement réalisé à partir de la solution contenant 5 % d'eau mènent alors à de meilleurs résultats que lorsque la solution était âgée de $t = 24$ h. En rinçage $H_2O+iPrOH$, les propriétés glissantes sont retrouvées avec des valeurs de $CAH = 7 \pm 1^\circ$ et de $SA = 9 \pm 2^\circ$. Cependant, en rinçage $H_2O+iPrOH+toluène$, une augmentation de CAH et de SA est mesurée, menant aux mêmes valeurs que pour le revêtement réalisé à partir de la solution initiale (sans ajout d'eau). Pour le revêtement réalisé à partir de la solution contenant 30 % d'eau, aucune différence n'est observée entre les deux rinçages ($H_2O+iPrOH$ et $H_2O+iPrOH+toluène$), ni avec les résultats obtenus à partir de la solution à $t = 24$ h (Figure 4.28).

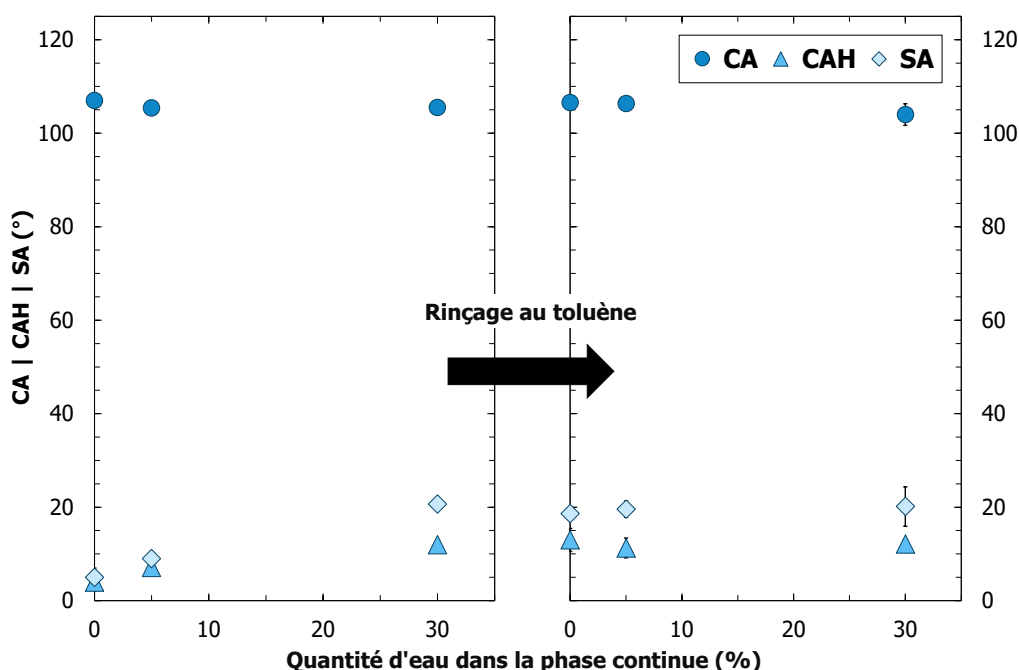


Figure 4.30. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement (solution âgée de $t = 0$, $RH = 85\%$, en fonction de la quantité d'eau dans la phase solvant de la solution (substitution d'une partie de l' $iPrOH$ par H_2O) et avec un rinçage $H_2O+iPrOH$ (à gauche) et $H_2O+iPrOH+toluène$ (à droite). Pour comparer ces revêtements avec le procédé optimisé, la solution contenant 0 % d'eau a été utilisée à $t = 24$ h et non à $t = 0$, les autres paramètres de procédé restant identiques.

Ce résultat était attendu, car les analyses RMN [^{29}Si] ont précédemment montré que la solution 30 % H_2O contenait les mêmes espèces en volume à $t = 0$ et $t = 24$ h (Figure 4.25 et Figure 4.26). Comme aucune différence n'est relevée après rinçage au toluène, nous pouvons supposer que, le rinçage $H_2O+iPrOH$ a suffi à retirer les polymères adsorbés faiblement en surface.

Cette conclusion a été confirmée par des observations en microscopie à contraste de phase (Figure 4.31.a) et des mesures de spectroscopie FTIR en transmission (Figure 4.31.b) : pour l'échantillon 30 % H_2O , aucune différence n'est observée en microscopie entre les deux rinçages ($H_2O+iPrOH$ ou $H_2O+iPrOH+toluène$) néanmoins, une légère différence de quantité de matière est détectée en spectroscopie. Nous en déduisons qu'il restait probablement quelques chaînes faiblement adsorbées en surface après le rinçage $H_2O+iPrOH$, mais que leur faible quantité ne permettait pas de les discerner en microscopie à contraste de phase. Notons que la quantité de PDMS déposée à la surface de cet échantillon (30 % H_2O) est très faible. En effet, même en rinçage $H_2O+iPrOH$, nous détectons une quantité de PDMS en surface similaire à celle

du revêtement classique (RH = 85 %, sans ajout d'eau) après rinçage H₂O+iPrOH+toluène. À l'inverse, pour l'échantillon 5 % H₂O, les différences observées en microscopie et en spectroscopie FTIR sur la Figure 4.31 entre les deux rinçages mettent en évidence la présence d'une couche de polymères faiblement adsorbés en surface, lorsque le revêtement est rincé H₂O+iPrOH. Nous pouvons donc en conclure, ici encore, que la présence d'une couche externe de polymères faiblement adsorbés en surface améliore le glissement.

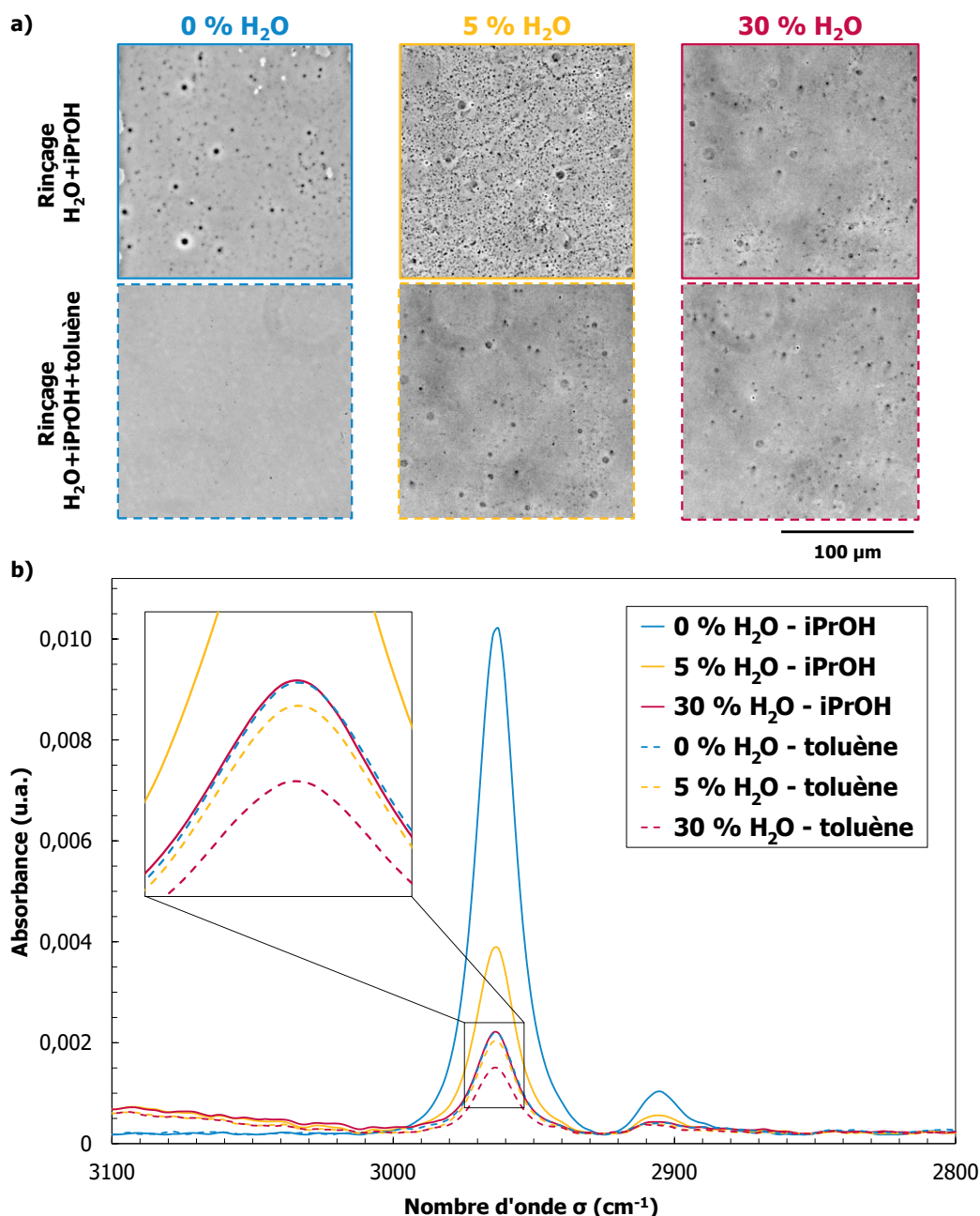


Figure 4.31. a) Images de microscopie à contraste de phase (l'échelle est indiquée en bas à droite et est identique pour toutes les images) et **b)** spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm⁻¹ de lames de verre couvertes d'un revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH ou H₂O+iPrOH+toluène, à partir de solutions contenant 5 ou 30 % d'eau (substitution d'une partie de l'iPrOH) et non-vieilles ($t = 0$). L'insert en b) correspond à un agrandissement des spectres de la zone encadrée sur la figure principale. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base. Notons que les spectres des échantillons « 30 % H₂O - iPrOH » et « 0 % H₂O - toluène » se superposent. Pour comparer ces revêtements avec le procédé optimisé, la solution contenant 0 % d'eau a été utilisée à $t = 24$ h et non à $t = 0$, les autres paramètres de procédé restant identiques.

Afin de comprendre pourquoi la présence de polymères adsorbés en surface est inhibée par l'ajout d'eau dans la solution de revêtement, nous nous sommes intéressés de plus près aux spectres RMN [^{29}Si] de ces solutions, présentés au début de cette partie et reproduits en Figure 4.32 pour plus de clarté. Ainsi, comme les revêtements provenant de ces trois solutions possèdent les mêmes propriétés macroscopiques (CA, CAH, SA) après rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$, par comparaison des spectres, nous pouvons en déduire que la couche interne (fortement adsorbée) est principalement formée par polymérisation des tétramères hydrolysés, car ce sont les seules molécules détectées dans les trois solutions. La même déduction a été réalisée dans le *Chapitre 3 (partie 1.3)*. Notons que la taille des tétramères est de l'ordre du nanomètre, taille caractéristique du début de la mobilité des chaînes de polymères d'après Klonos *et al.* [16] (en dessous de cette taille, les PDMS sont considérés comme immobiles). Les tétramères doivent donc favoriser la formation d'une monocouche de polymères plus ou moins mobile.

Nous avons aussi conclu dans le Chapitre 3 que les tétramères et les molécules bi-hydrolysées devaient être à l'origine du glissement. Or, ici, en rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$, les trois solutions mènent à des revêtements possédant des angles de glissement différents, donc un autre facteur doit intervenir. En effet, à contrario de la solution 5 % H_2O qui permet de conserver une couche adsorbée de polymères en surface après rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$, nous avons montré que, indépendamment du vieillissement de la solution, le revêtement réalisé à partir de la solution 30 % H_2O ne permettait pas de conserver cette couche adsorbée dans ces mêmes conditions de rinçage. La présence de cette couche de polymères adsorbés induisant le glissement est donc probablement due aux différences de compositions initiales des solutions de revêtement. Pour la solution contenant 5 % d'eau, seul un mécanisme de polymérisation est observé dans la solution en volume. Une dépolymérisation de ces polymères peut alors se produire avec l'action de l'humidité lors de la condensation, cependant, les molécules formées sont majoritairement de longs oligomères et polymères, résistants au rinçage à l'iPrOH. À l'inverse, pour la solution contenant 30 % d'eau, une dépolymérisation est déjà enclenchée en volume. Cette dépolymérisation est alors renforcée par l'humidité lors de la condensation des molécules à la surface du substrat et entre en concurrence avec le mécanisme classique de polymérisation. Les polymères formés sont alors de plus petite taille que pour le revêtement réalisé à partir de la solution 5 % H_2O et sont alors plus facilement rincés par l'iPrOH. Ces arguments expliquent que la couche adsorbée ne soit que très peu détectée après rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ du revêtement 30 % H_2O et qu'il soit moins glissant que le revêtement 5 % H_2O (rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$).

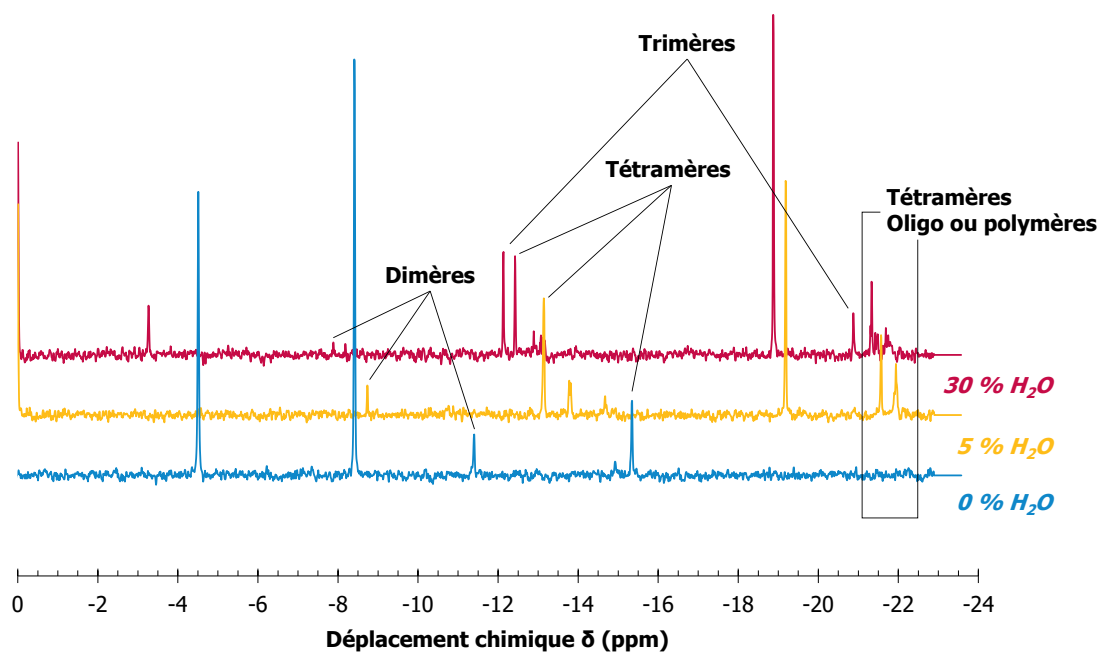


Figure 4.32. Spectres RMN [^{29}Si] à $t = 0$ pour une solution de 9 % DMDMOS et 1 % H_2SO_4 dans un mélange $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH}$, avec différents pourcentages d'eau (0, 5, ou 30 % H_2O). Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0$ ppm). Les spectres sont identiques à ceux présentés en Figure 4.25 et sont reproduits ici pour faciliter la lecture et l'interprétation.

L'ajout d'eau dans la solution de revêtement initiale catalyse fortement la polymérisation du DMDMOS. Une teneur élevée en eau (à partir de 20 %) peut entraîner une dépolymérisation. Cet ajout d'eau nuit à la résistance au rinçage à l' $i\text{PrOH}$ de la couche externe de polymères faiblement adsorbés : du fait de la quantité d'eau importante dans le milieu, les polymères subissent une dépolymérisation, générant des oligomères de petites tailles. En polymérisant à la surface des substrats, ces molécules forment de petits polymères qui sont encore solubles dans l' $i\text{PrOH}$, donc facilement rincés par ce solvant.

3.2. ÉMULSION PDMS/H₂O+iPROH

Cette différence de polymérisation entre les quatre solutions contenant de l'eau (5, 10, 20, 30 % H₂O) est aussi bien visible à l'œil nu. Après 24 h de vieillissement, un trouble apparaît dans les solutions, d'autant plus marqué que la quantité d'eau ajoutée est importante (Figure 4.33). Après 5 jours de repos, les solutions redeviennent toutes transparentes.

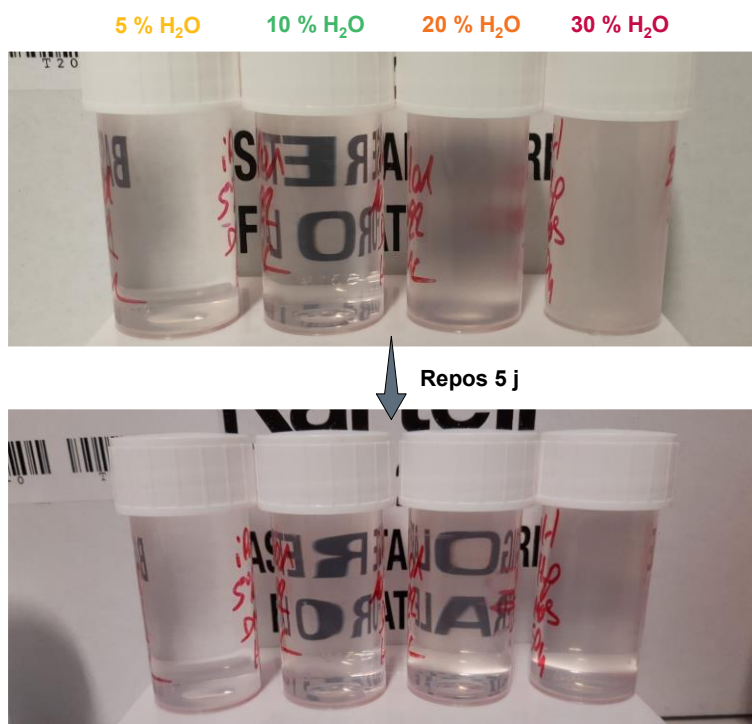


Figure 4.33. Photographies des solutions de revêtement contenant 5, 10, 20 ou 30 % d'eau après agitation pendant 30 s (en haut) et après repos pendant 5 jours (en bas).

Afin de comprendre ces observations, nous avons étudié plus précisément la solution contenant 30 % d'eau. En effet, cette solution est celle devenant la plus trouble après agitation (Figure 4.33). Après repos de la solution, elle redevient transparente, mais en observant le bas du flacon, nous avons découvert la présence d'une phase inférieure (Figure 4.34), discernable aussi en faible quantité dans la solution 20 % H₂O. Nous confirmons donc, comme supposé dans la partie précédente, qu'une séparation de phases se produit dans ces deux solutions contenant une quantité importante d'eau (20 et 30 %). Cette phase sédimentée est probablement composée de très longues chaînes de PDMS, qui ne sont plus solubles dans le mélange H₂O+iPrOH. Une séparation de phases similaire et immédiate a été observée par Cutajar *et al.* sur une solution de PDMS terminés OH de poids moléculaire $M_w = 52500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans l'iPrOH [40]. Nous pouvons donc bien confirmer que les longs PDMS ne sont pas solubles dans l'iPrOH.

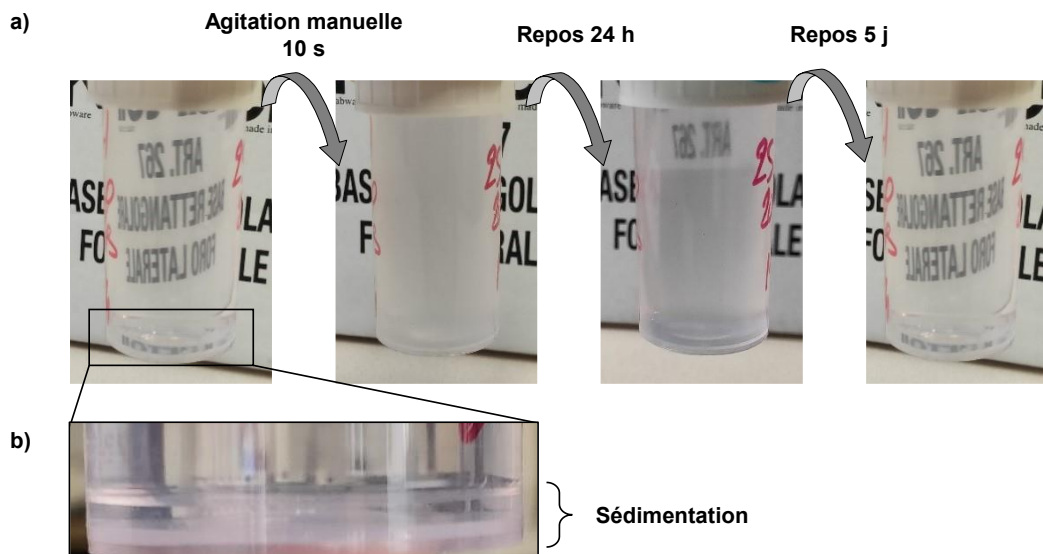


Figure 4.34. Photographies de la solution de revêtement contenant 30 % d'eau : **a)** avant et après agitation ; **b)** agrandissement au niveau du bas du flacon pour mettre en évidence la présence d'une séparation de phases.

Nous avons alors souhaité comprendre pourquoi nous obtenions une solution trouble après agitation (émulsion PDMS/H₂O+iPrOH, mousse liquide). Du Rouge du Nil a alors été sélectionné afin d'accroître la visibilité des deux phases. Cette molécule hydrophobe solvatochromique possède des propriétés optiques liées à son environnement (polarité, constante diélectrique) [41,42]. L'ajout de Rouge du Nil dans des solvants polaires donne une couleur plutôt violette (DMSO) qui tire sur le rose avec la diminution de la polarité (alcools, cétones) puis sur le jaune/orangé pour des solvants apolaires (alcanes) [43].

Ainsi, en présence de Rouge du Nil, le mélange iPrOH+DMDMOS est rose (Figure 4.35). Après ajout de H₂SO₄, il devient bleu. Ce changement de couleur a aussi été observé par Samsonova *et al.* par mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible sur une solution de TEOS dans l'EtOH après l'ajout de 0,5 M de H₂SO₄ [44]. Ils montrent que si le Rouge du Nil subit une protonation, la solution deviendra bleue, ce qui semble être le cas dans nos solutions, dû à la forte acidité du milieu. Notre solution prend ensuite une couleur violette suite à l'ajout d'eau du fait de l'augmentation de la polarité du milieu et la diminution de l'acidité : plus la quantité d'eau ajoutée est importante, plus la couleur de la solution s'éclaircit (vers le rose).

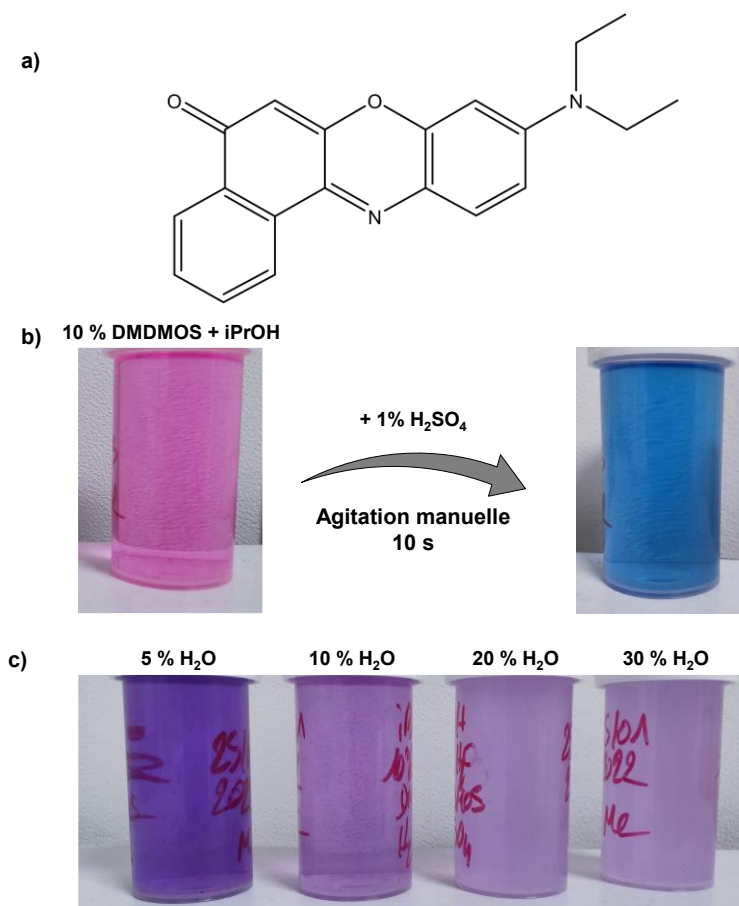


Figure 4.35. a) Formule développée du Rouge du Nil ; **b-c)** Photographies de solutions de revêtement à base de 9 % DMDMOS et d'iPrOH en présence de Rouge du Nil, avant et après l'ajout de 1 % de H_2SO_4 (b), et après ajout de 5, 10, 20 ou 30 % d'eau (c).

Après repos pendant 5 jours de la solution contenant 30 % d'eau, une phase plus claire apparaît en bas du flacon, mettant en évidence la séparation de phases observée précédemment (Figure 4.36.a). Cette coloration plus rosée indique donc que cette phase est moins polaire que la phase supérieure, ce qui semble confirmer qu'elle est composée de longs PDMS qui ne sont plus miscibles dans le mélange $H_2O+iPrOH$. Afin de confirmer cette hypothèse par une mesure plus qualitative, nous avons prélevé de la matière dans chacune des phases, nous en avons déposé une goutte sur une lame de verre que nous avons couverte avec une lamelle de microscopie. Ces prélèvements ont été observés en microscopie à contraste de phase. Dans la phase du bas (Figure 4.36.b, gauche), nous observons un effet granuleux, similaire à ce que nous avons pu observer après dépôt du revêtement initial sur une lame de verre au début de ce chapitre (Figure 4.5). Cette similitude conforte l'hypothèse selon laquelle cette phase serait concentrée en polymères. Le cercle apparaissant sur l'image est associé à une bulle d'air, coincée entre la lamelle et le liquide déposé et amplifiant la visibilité des particules présentes dans le liquide. À l'inverse, dans la phase supérieure de cette solution, les images révèlent l'absence de particules visibles en microscopie à contraste de phase (Figure 4.36.b, milieu). Aussi, la phase solvant (30 % $H_2O+iPrOH$) présente une densité d'environ 0,85 (calculée à partir de la proportion et des densités relatives de chacun des solvants) tandis que la densité du PDMS est de 0,97. Avec une densité de 0,87, la présence du DMDMOS dans la phase solvant n'impacte pas la densité

totale de cette phase, expliquant que la phase solvant se retrouve en haut du flacon. Ces observations confirment bien la séparation de phases entre une phase majoritaire, pauvre en polymères (en haut), et une phase minoritaire, riche en polymères (en bas).

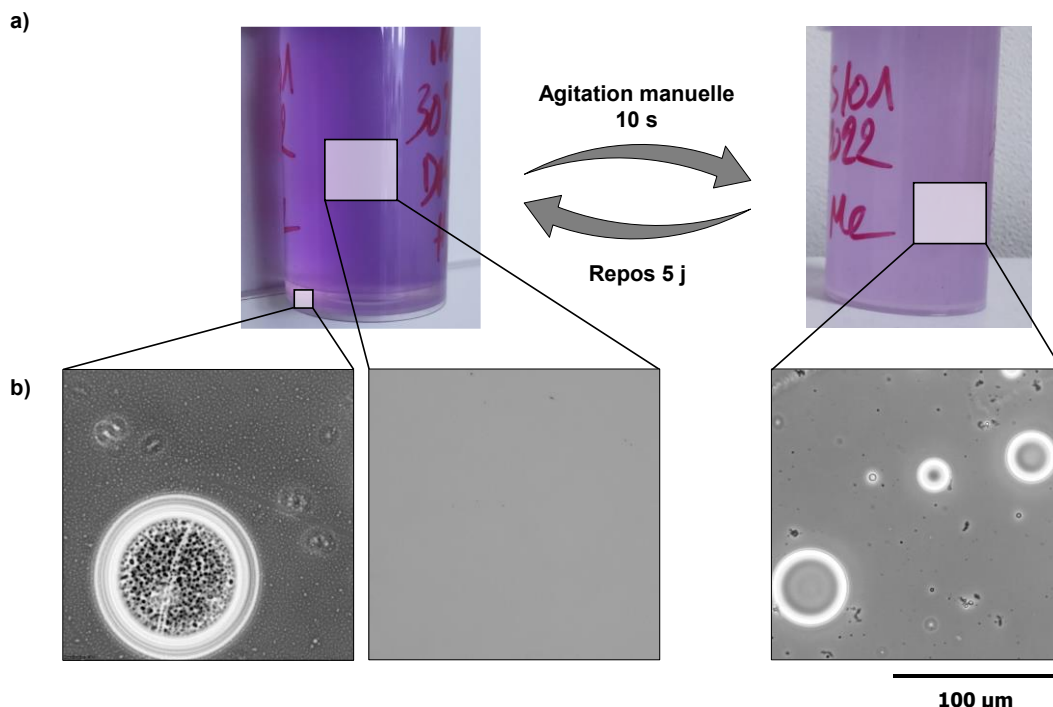


Figure 4.36. a) Photographies de la solution contenant 30 % d'eau après ajout de Rouge du Nil avant (à gauche) et après agitation (à droite) ; **b)** Images de microscopie à contraste de phase des différentes phases après repos (phase inférieure à gauche et phase supérieure au milieu) et de la solution après agitation (à droite). L'échelle des images de microscopie est indiquée en bas à droite et est identique pour toutes les images.

Après agitation de cette solution et prélèvement de la phase émulsionnée, l'aspect granuleux observé précédemment en microscopie à contraste de phase et que nous avons associé aux polymères (PDMS) n'est plus discernable (Figure 4.36.b, droite). L'image de microscopie montre alors la présence d'un fond continu avec des gouttes. Ce système est identifié comme étant une émulsion de gouttes de polymères dans le mélange $H_2O+iPrOH$ contenant quelques petits siloxanes, encore solubles dans le solvant. Comme cette émulsion est relativement stable (5 j pour revenir à son état initial), nous supposons que des petits siloxanes, plus polaires, viennent stabiliser l'interface polymère/solvant, positionnant leurs groupes méthyles vers la phase polymère et les Si-O-Si vers la phase continue (solvant).

Cet effet en volume nous permet d'en apprendre davantage sur le comportement de ce système lorsque la concentration en eau devient importante. Cet effet peut être transposé à ce que nous observons sur nos revêtements, pendant l'étape de condensation : comme la concentration en polymères augmente du fait de la catalyse de la polymérisation par l'humidité relative, une séparation de phases doit se produire en surface. Cette séparation de phases doit ainsi être à l'origine de la structuration spécifique de la surface. Les mécanismes de formation du revêtement seront discutés dans le chapitre suivant.

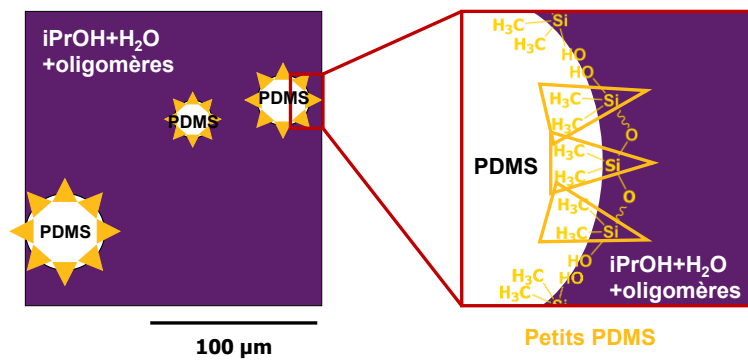


Figure 4.37. Représentation schématique des composants de la solution de revêtement contenant 30 % d'eau, après agitation.

L'ajout d'une quantité importante d'eau dans la solution initiale de revêtement induit une production importante de PDMS et entraîne ainsi une séparation de phases entre la phase solvant ($H_2O+iPrOH+siloxanes$) et la phase polymère (PDMS). Ce comportement en volume peut être transposé au comportement de nos systèmes en surface : l'apport d'eau par l'humidité relative imposée lors de l'étape de condensation accélère la polymérisation en surface et permet donc la séparation de phases. Après agitation de cette solution bi-phasique, une émulsion PDMS/ $H_2O+iPrOH$ est réalisée, légèrement stabilisée par des petits siloxanes à l'interface polymère/solvant.

4. CONCLUSION

Pour conclure sur ce chapitre, une structuration multi-échelles très dépendante de l'humidité relative a été découverte sur ces revêtements formés à partir du DMDMOS en conditions acides dans l'iPrOH. À humidité élevée, des îlots de faible épaisseur et de diamètre important sont formés sur un fond fin de polymères, tandis qu'à humidité faible, ces îlots sont épais et de petit diamètre sur un fond épais. Si la différence d'épaisseur entre le fond du revêtement et le sommet des îlots est importante (cas du revêtement à humidité faible), ces structurations génèrent des hétérogénéités conséquentes qui sont liées à l'augmentation de l'angle de contact, mais aussi de l'hystérèse et de l'angle de glissement.

Le rinçage joue également un rôle majeur dans l'amélioration du glissement puisqu'un rinçage H₂O+iPrOH permet la conservation d'une couche externe de polymères (très mobiles) qui aide au déplacement des gouttes. Cependant, cette couche externe est solubilisée par le toluène, car elle est composée de polymères de type PDMS faiblement adsorbés. La couche interne, plus résistante mais moins mobile, semble être composée de brosses de Guiselin de PDMS (boucles). Ces boucles sont fortement adsorbées à la surface par liaisons hydrogène entre les hydroxyles OH du substrat et les oxygènes des fonctions Si-O-Si. Elles peuvent être liées chimiquement par liaisons covalentes sur la silice à partir des hydroxyles terminaux des polymères. Les îlots seraient composés de brosses de taille plus importante. Nous expliquerons la formation de ces îlots dans le chapitre suivant. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que la taille des deux couches (interne et externe) dépend de la taille des polymères formés et donc de l'humidité imposée pendant la condensation : plus RH est élevée, plus les polymères seront courts du fait d'une dépolymérisation, plus les boucles seront petites et les couches fines. Un enchevêtrement des chaînes peut se produire dans le revêtement réalisé à humidité faible dû à la taille importante des boucles de polymères, induisant une perte de mobilité et expliquant le fait que ce revêtement soit moins glissant que celui réalisé à humidité élevée.

Les expériences en immersion dans l'eau, l'iPrOH et le toluène ont permis d'apporter une preuve supplémentaire de l'organisation des polymères de la couche interne des revêtements DMDMOS en brosses de Guiselin, greffés et fortement adsorbés. En immersion dans l'eau, les deux revêtements réalisés à humidité faible et élevée sont stables à minima jusqu'à 7 jours. Nous avons également pu discriminer ces deux revêtements en fonction de la composition de leur couche externe : le revêtement réalisé à humidité faible étant stable jusqu'à 7 jours en immersion dans l'iPrOH, à l'inverse du revêtement réalisé à humidité élevée, nous en déduisons que les polymères de la couche externe du revêtement réalisé à humidité faible doivent être plus longs, donc moins solubles dans l'iPrOH que ceux de la couche externe du revêtement réalisé à humidité élevée. L'immersion dans le toluène permet enfin de solubiliser totalement les polymères de cette couche externe et de mettre en évidence la stabilité des polymères organisés en brosses de Guiselin dans la couche interne. Cette stabilité est indépendante de l'humidité à laquelle les revêtements ont été formés.

Finalement, l'effet de l'apport d'eau en volume a été évalué : même à très petite dose (15 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), l'eau catalyse la polymérisation des siloxanes. Si cette polymérisation est trop avancée, une séparation de phases en volume se produit entre une phase majoritaire, pauvre en

polymères ($H_2O+iPrOH+siloxanes$) et une phase riche en longs polymères (PDMS). La phase continue (phase majoritaire) ne contient donc que de petits siloxanes qui, après dépôt sur la surface, polymérisent en petits oligomères, facilement rincés par l' $iPrOH$. La solution n'est plus efficace et les revêtements ne sont plus glissants. Ce comportement en volume peut être transposé à nos systèmes afin de comprendre les mécanismes de polymérisation en surface : l'apport d'eau par l'humidité relative imposée lors de l'étape de condensation doit ainsi accélérer la polymérisation en surface et permettre une séparation de phases à la surface, probablement à l'origine de la structuration de surface que nous avons découverte au début de ce chapitre. Une dépolymérisation peut également se produire en présence d'un large excès d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.A. Issa, A.S. Luyt, Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: A review, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1–41. <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
- [2] G. Evmenenko, S.W. Dugan, J. Kmetko, P. Dutta, Molecular ordering in thin liquid films of polydimethylsiloxanes, *Langmuir*. 17 (2001) 4021–4024. <https://doi.org/10.1021/la0017734>.
- [3] J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West, *Inorganic polymers*, Oxford University Press, 2005.
- [4] O. Guiselin, Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution, *EPL (Europhysics Lett.)* 17 (1992) 225.
- [5] M.W.D. Douglas B. Murphy, Kenneth R. Spring, Matthew Parry-Hill, Shade-Off and Halo Phase Contrast Artifacts, (n.d.). <https://www.microscopyu.com/tutorials/shade-off-and-halo-phase-contrast-artifacts>.
- [6] G. Reiter, P. Auroy, L. Auvray, Instabilities of thin polymer films on layers of chemically identical grafted molecules, *Macromolecules*. 29 (1996) 2150–2157. <https://doi.org/10.1021/ma950297z>.
- [7] G. Reiter, R. Khanna, Kinetics of autophobic dewetting of polymer films, *Langmuir*. 16 (2000) 6351–6357. <https://doi.org/10.1021/la000088u>.
- [8] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omnipophobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.
- [9] J.P. Cohen-Addad, Silica-siloxane mixtures. Structure of the adsorbed layer: Chain length dependence, *Polymer (Guildf)*. 30 (1989) 1820–1823.
- [10] C.J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *J. Non. Cryst. Solids*. 100 (1988) 31–50.
- [11] J. Liu, Y. Sun, X. Zhou, X. Li, M. Kappl, W. Steffen, H. Butt, One-Step Synthesis of a Durable and Liquid-Repellent Poly (dimethylsiloxane) Coating, 2100237 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202100237>.
- [12] A. Colas, Silicones: preparation, properties and performance, *Dow Corning, Life Sci.* (2005).
- [13] G. Ducom, B. Laubie, A. Ohannessian, C. Chottier, P. Germain, V. Chatain, Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions, *Water Sci. Technol.* 68 (2013) 813–820.
- [14] M.J. Owen, Silicone Surface Fundamentals, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1002/marc.202000360>.
- [15] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 321–335. <https://doi.org/10.1021/ja00183a049>.
- [16] P. Klonos, K. Kulyk, M. V Borysenko, V.M. Gun'ko, A. Kyritsis, P. Pissis, Effects of molecular weight below the entanglement threshold on interfacial nanoparticles/polymer dynamics, *Macromolecules*. 49 (2016) 9457–9473.
- [17] P.A. Klonos, O. V Goncharuk, E.M. Pakhlov, D. Sternik, A. Dery, A. Kyritsis, V.M. Gun, P. Pissis, Morphology , Molecular Dynamics , and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00155>.
- [18] B.J. Melde, A.P. Malanoski, M.H. Moore, B.J. Johnson, Covalently attached liquids as protective coatings, *Polym. Int.* 70 (2021) 701–709.
- [19] G.R.J. Artus, S. Jung, J. Zimmermann, H.P. Gautschi, K. Marquardt, S. Seeger, M. Meier, V. Dubois, S. Seeger, G.R.J. Artus, S. Oliveira, D. Patra, S. Seeger, Directed In Situ Shaping of Complex Nano- and Microstructures during Chemical Synthesis, *Appl. Surf. Sci.* 18 (2017) 2758–2762. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.003>.
- [20] S. Oliveira, A. Stojanovic, S. Seeger, Systematic parametric investigation on the CVD process of polysiloxane nano- and microstructures, *J. Nanoparticle Res.* 20 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4394-0>.

- [21] M. Meier, V. Dubois, S. Seeger, Reduced bacterial colonisation on surfaces coated with silicone nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* 459 (2018) 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.003>.
- [22] R.E. Johnson Jr, R.H. Dettre, Contact angle hysteresis: I. Study of an idealized rough surface, in: ACS Publications, 1964.
- [23] R.H. Dettre, R.E. Johnson Jr, Contact angle hysteresis: II. Contact angle measurements on rough surfaces, in: ACS Publications, 1964.
- [24] V. Drebezghova, H. Gojzewski, A. Allal, M.A. Hempenius, C. Nardin, G.J. Vancso, Network mesh nanostructures in cross-linked poly (dimethylsiloxane) visualized by AFM, *Macromol. Chem. Phys.* 221 (2020) 2000170.
- [25] J. Perumal, T.H. Yoon, H.S. Jang, J.J. Lee, D.P. Kim, Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography--an investigative approach., *Nanotechnology.* 20 (2009) 55704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055704>.
- [26] M. Soltani, K. Golovin, Lossless, Passive Transportation of Low Surface Tension Liquids Induced by Patterned Omniphobic Liquidlike Polymer Brushes, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107465>.
- [27] A. Casoli, M. Brendlé, J. Schultz, P. Auroy, G. Reiter, Friction induced by grafted polymeric chains, *Langmuir.* 17 (2001) 388–398. <https://doi.org/10.1021/la0007067>.
- [28] J.N. Lee, C. Park, G.M. Whitesides, Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, *Anal. Chem.* 75 (2003) 6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>.
- [29] J.L.M. Abboud, R. Notario, Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 645–718. <https://doi.org/10.1351/pac199971040645>.
- [30] H. Teisala, P. Baumli, S.A.L. Weber, D. Vollmer, H.J. Butt, Grafting Silicone at Room Temperature-a Transparent, Scratch-resistant Nonstick Molecular Coating, *Langmuir.* 36 (2020) 4416–4431. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03223>.
- [31] P. Auroy, L. Auvray, L. Leger, Building of a grafted layer. 1. Role of the concentration of free polymers in the reaction bath, *Macromolecules.* 24 (1991) 5158–5166.
- [32] J.W. Krumpfer, T.J. McCarthy, Rediscovering silicones: "unreactive" silicones react with inorganic surfaces, *Langmuir.* 27 (2011) 11514–11519. <https://doi.org/10.1021/la202583w>.
- [33] I.P. Kim, A. V. Chernyak, V.A. Benderskii, Polycondensation Kinetics: 2. Time-Dependent ²⁹Si NMR Spectra of Poly-Dimethyldimethoxysilane, *High Energy Chem.* 54 (2020) 155–163. <https://doi.org/10.1134/S001814392003008X>.
- [34] J. Brus, J. Dybal, Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl(diethoxy)silane studied by ²⁹Si NMR and ab initio calculations of ²⁹Si NMR chemical shifts, *Polymer (Guildf).* 40 (1999) 6933–6945. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00095-6).
- [35] C.I. Zoldesi, C.A. Van Walree, A. Imhof, Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating, *Langmuir.* 22 (2006) 4343–4352. <https://doi.org/10.1021/la060101w>.
- [36] Z. Zhang, B.P. Gorman, H. Dong, R.A. Orozco-Teran, D.W. Mueller, R.F. Reidy, Investigation of polymerization and cyclization of dimethyldiethoxysilane by ²⁹Si NMR and FTIR, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 28 (2003) 159–165. <https://doi.org/10.1023/A:1026098729993>.
- [37] T.M. Obey, B. Vincent, Novel monodisperse" silicone oil"/water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 454–463.
- [38] V. Gutmann, V. Gutmann, The donor-acceptor approach to molecular interactions, Springer, 1978.
- [39] E.A. Williams, Recent advances in silicon-29 NMR spectroscopy, *Annu. Reports NMR Spectrosc.* 15 (1984) 235–289.
- [40] M. Cutajar, R.A. Stockman, S. Braovac, C.C. Steindal, A. Zisi, S.E. Harding, Comparative Hydrodynamic Study on Non-Aqueous Soluble Archaeological Wood Consolidants: Butvar B-98 and PDMS-OH Siloxanes, *Molecules.* 27 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27072133>.
- [41] A.K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta, Spectroscopic studies of Nile red in organic solvents and polymers, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 93 (1996) 57–64.

- [42] J.F. Deye, T.A. Berger, A.G. Anderson, Nile Red as a Solvatochromic Dye for Measuring Solvent Strength in Normal Liquids and Mixtures of Normal Liquids with Supercritical and Near Critical Fluids, *Anal. Chem.* 62 (1990) 1552. <https://doi.org/10.1021/ac00213a044>.
- [43] P. Picot, Nanotube inorganique d'imogolite à cavité interne hydrophobe: synthèse, fonctionnalisation et encapsulation de molécules organiques, Université Paris-Saclay (ComUE), 2019.
- [44] L.G. Samsonova, N.I. Selivanov, T.N. Kopylova, Spectral properties of Nile red in solutions and thin films, *Opt. Spectrosc.* 116 (2014) 72–76.

CHAPITRE 5

COMPOSITION CHIMIQUE ET MÉCANISMES DE FORMATION DE REVÊTEMENTS À BASE DE DMDMOS

Dans ce chapitre, nous poursuivons la comparaison des revêtements issus d'une solution formulée à partir du DMDMOS en conditions acides et déposés sur les substrats à humidité relative faible (RH = 25 %) ou élevée (RH = 85 %). Comme dans le chapitre précédent, ces revêtements ont été réalisés par immersion pendant 60 s dans la solution (âgée de $t = 24$ h minimum) et retirés à une vitesse de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les autres paramètres du procédé (humidité, rinçage) seront précisés.

Après avoir étudié les propriétés macroscopiques (angle de contact, glissement) dans le *Chapitre 3* et les propriétés microscopiques et nanoscopiques dans le *Chapitre 4* (topographie, rugosité), nous nous intéressons ici à l'échelle moléculaire. Plus particulièrement, des analyses par spectroscopie photoélectronique X, infrarouge, réflectivité des rayons X, ou encore par spectrométrie Raman ont été réalisées, permettant d'obtenir des informations quant à la composition chimique des revêtements et à l'organisation des polymères à la surface.

Au regard de tous les éléments mis en lumière dans ce chapitre ainsi que dans les deux chapitres précédents, nous proposerons deux mécanismes de type sol-gel afin de modéliser la formation des revêtements, en fonction de l'humidité de condensation. Ils sont alors composés de deux couches : une couche interne de polymères fortement adsorbés et greffés, et une couche externe d'oligomères ou de polymères faiblement adsorbés et très mobiles. Les mécanismes que nous détaillerons permettront d'expliquer la formation des îlots et du fond continu de la couche interne, qui sont ainsi composés de brosses de Guiselin (boucles) de différentes tailles. Nous discuterons également des différences d'épaisseur obtenues en fonction de l'humidité imposée au cours de la condensation.

TABLE DES MATIÈRES

1. Composition chimique de surface et organisation des polymères.....	208
1.1. Analyse de la surface	208
1.2. Analyse globale des revêtements	210
1.2.i. Densité électronique.....	210
1.2.ii. Fonctions chimiques	213
1.2.iii. Silylation	219
1.3. Revêtement auto-régénérant	223
2. Mécanisme de formation du revêtement dépendant de l'humidité	224
2.1. Dépôt de la solution sur le substrat.....	224
2.2. Mécanisme sol-gel	226
2.3. Rinçage	230
3. Conclusion.....	232
Bibliographie	233

1. COMPOSITION CHIMIQUE DE SURFACE ET ORGANISATION DES POLYMÈRES

1.1. ANALYSE DE LA SURFACE

Dans cette partie, une étude de la surface des deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rincés H₂O+iPrOH+toluène, a été menée par spectroscopie photoélectronique X (XPS). Cette expérience permet de déterminer les liaisons chimiques présentes à la surface d'un échantillon. S'ils ne comportent pas exactement les mêmes types de liaisons en surface, nous pourrions éventuellement différencier les deux revêtements étudiés. En rinçage H₂O+iPrOH+toluène, nous avons montré dans le *Chapitre 4 (partie 1.3)* que l'épaisseur du fond du revêtement réalisé à RH = 25 % est de 8 – 15 nm et que celle du revêtement réalisé RH = 85 % est de 1,4 – 1,6 nm. Comme nous sommes dans la limite de profondeur d'analyse de l'XPS (10 nm), nous devrions aussi pouvoir détecter les composants du substrat, même après revêtement.

Les spectres XPS obtenus sur une lame de verre brut (nettoyée au plasma O₂) ainsi que sur deux échantillons (RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène) sont présentés en Figure 5.1. Ces mesures nous permettent donc de confirmer l'efficacité du revêtement par l'apparition de deux énergies de liaison dues à la présence de PDMS, pour les deux échantillons : 102,3 eV pour Si–O–Si (spectre Si 2p, Figure 5.1.b) et 284,4 eV pour Si–CH₃ (spectre C 1s, Figure 5.1.c) [1–3]. Notons également qu'après revêtement, des signaux liés au signal du verre disparaissent (Na, F, Ca, K, C de contamination (Figure 5.1.a)) néanmoins, comme nous détectons toujours le signal de Sn 3d et de Al 2s (provenant aussi du verre), nous en concluons que la profondeur d'analyse est effectivement suffisante pour observer le signal du substrat même après revêtement.

En comparant les compositions des deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, nous constatons qu'il est difficile de les discriminer. De plus, du fait de la proximité chimique du verre et des revêtements (mêmes types de liaisons), les déconvolutions du spectre O 1s sont difficiles à réaliser. L'énergie de liaison correspondant à la liaison Si–OH ($E_L = 530,9 - 532,0$ eV [3]) étant très proche de celle des liaisons Si–O–Si ($E_L = 532,5 - 532,7$ eV [3]) et n'étant pas toujours bien décrite dans la littérature, nous n'arrivons pas à détecter la présence d'hydroxyles OH en surface du verre ou des revêtements. La recherche de ces groupes hydroxyles sera poursuivie dans la première partie de ce chapitre, car leur détection pourrait permettre d'estimer une densité de greffage (s'ils sont localisés à la surface du verre). La détection de groupes hydroxyles au sein des revêtements permettrait aussi d'en déduire si les extrémités des polymères adsorbés en brosses de Guiselin sont tournées vers l'extérieur ou si elles sont directement liées au substrat par liaisons covalentes ou par liaisons hydrogène.

De plus, pour les deux échantillons après revêtement, nous ne détectons pas de signal de liaison C–O ($E_L = 286,5$ eV [4]), cela confirme une nouvelle fois que les revêtements ne sont pas composés de brosses de PDMS terminées par des groupes méthoxyles (O–CH₃). Notons que,

bien que Wang *et al.* aient proposé ce type d'organisation des polymères, leurs spectres XPS (en annexe de leur publication) ne semblent pas non plus montrer la présence de cette liaison [5].

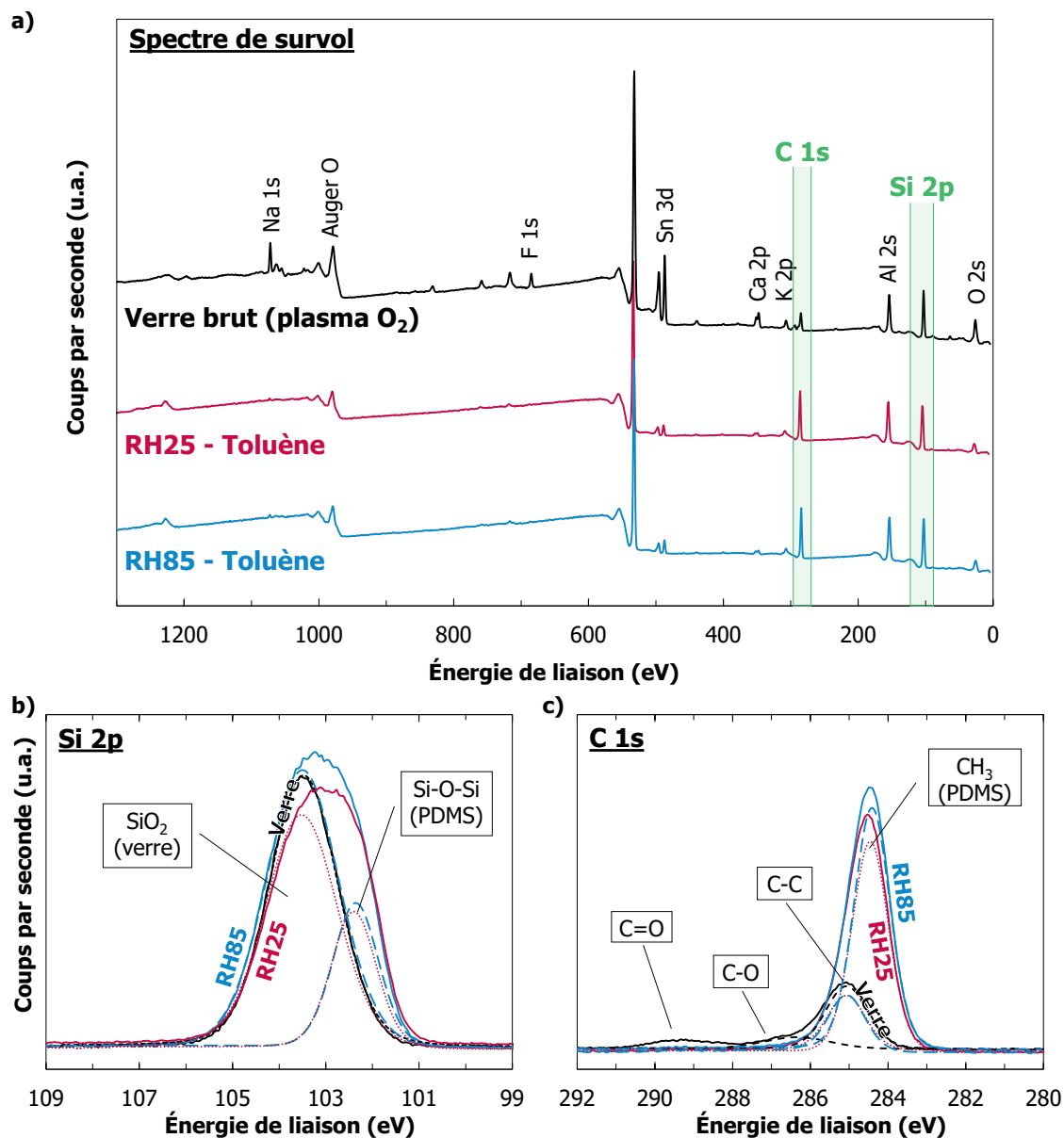


Figure 5.1. Spectres XPS **a)** de survol, **b)** Si 2p et **c)** C 1s des lames de verre avant (verre brut, nettoyé plasma O₂) et après revêtement à RH = 25 ou 85 % et rinçage H₂O+iPrOH+toluène. Les lignes en pointillés correspondent aux déconvolutions des spectres.

1.2. ANALYSE GLOBALE DES REVÊTEMENTS

1.2.i. DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

Des mesures de réflectivité spéculaire des rayons X (RRX) ont été réalisées afin de déterminer les densités électroniques ρ_e et les épaisseurs e des couches déposées sur le substrat. Ces paramètres sont accessibles après ajustement des données expérimentales selon un modèle multicouches (appelé « *fit* » et réalisé à partir du logiciel Reflex [6], détails de la procédure dans le *Chapitre 2, partie 3.3.iv*). La détermination des densités électroniques pourrait nous donner une indication qualitative sur la densité de greffage des polymères composant les deux revêtements.

La première étape de cette expérience consiste à trouver l'épaisseur e de la couche de silice sur un wafer de silicium (nettoyé au plasma O_2). Comme ce même wafer sera découpé en plusieurs parties qui seront ensuite utilisées pour déposer les revêtements et réaliser la mesure de RRX, l'épaisseur de silice initiale pourra être fixée et le *fit* sera donc plus précis. En utilisant les densités électroniques ρ_e de la silice (SiO_2) et du silicium (Si) implémentées initialement dans le logiciel [6], une épaisseur de SiO_2 de 2,1 nm est obtenue (Figure 5.2). Cette épaisseur est inférieure à celle mesurée par ellipsométrie (2,7 nm). Cependant, pour la mesure de RRX, le plasma O_2 a été réalisé peu de temps avant la mesure (1 h maximum) tandis que pour l'ellipsométrie, ce nettoyage a été réalisé la veille. Il est donc possible que de légères variations de l'épaisseur de la silice soient observées à la suite de réorganisations des fonctions chimiques à la surface (recombinaison de Si-OH en ponts siloxane, contaminations de surface).

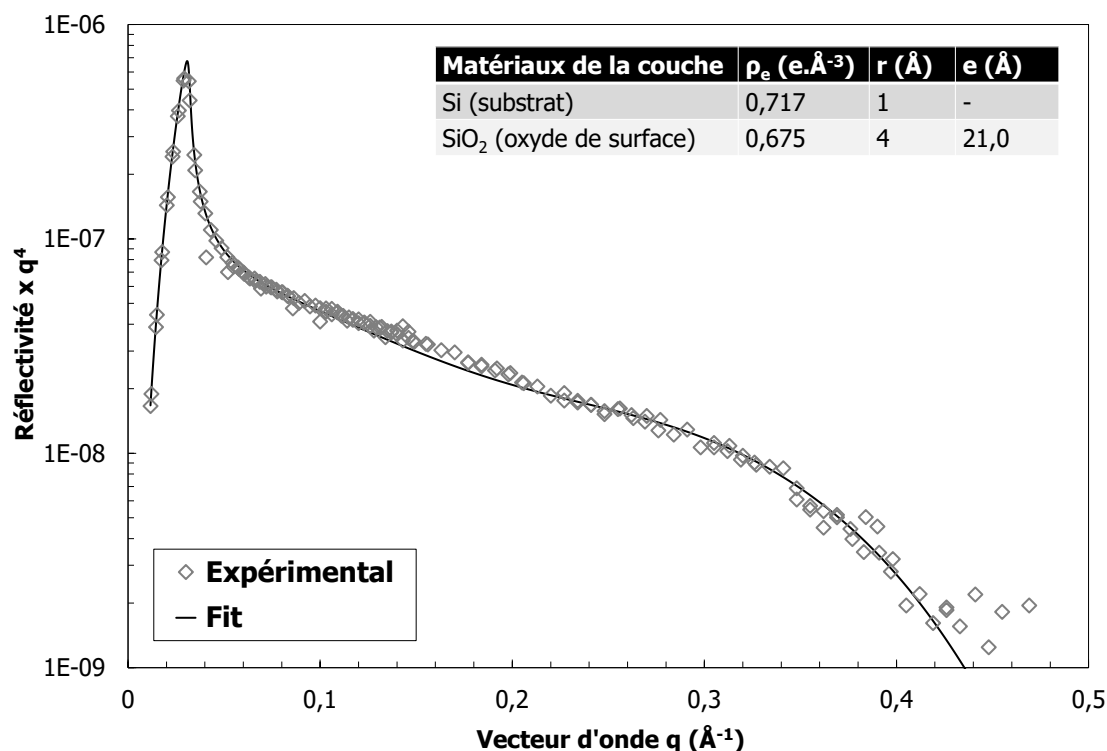


Figure 5.2. Spectre RRX d'un wafer de silicium après nettoyage au plasma O_2 , avec fit des données selon un modèle monocouche (ligne noire). Le paramètre r correspond à la rugosité à l'interface des couches.

La même mesure de RRX a été réalisée après dépôt des revêtements à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH sur deux wafers de silicium (Figure 5.3). Afin de déduire les bonnes informations de ces spectres, nous devons prendre certaines précautions. En effet, les mesures de RRX mènent à des informations plus fiables et plus facilement interprétables lorsqu'elles sont réalisées sur des couches homogènes et très minces (quelques nanomètres). Or, dans notre cas, nous avons montré, dans le chapitre précédent, qu'avec le rinçage H₂O+iPrOH, nos revêtements sont épais (3,5 – 190 nm) et hétérogènes. Nous devons donc nous appuyer sur les épaisseurs des couches déterminées par cartographie ellipsométrique afin d'en déduire les densités électroniques (*Chapitre 4, partie 2.1, Figure 4.16*).

À l'aide du logiciel Reflex [6], nous avons essayé de trouver un modèle à trois couches (fond homogène, îlots et polymères adsorbés) pouvant correspondre aux données expérimentales. Cependant, aucune combinaison de densité électronique, d'épaisseur et de rugosité ne menait à une bonne corrélation entre le modèle et l'expérience.

Après divers ajustements, nous avons donc trouvé deux modèles avec seulement une couche, dont l'épaisseur varie en fonction de l'humidité. Ces épaisseurs sont en accord avec celles des couches greffées déterminées par ellipsométrie sur les revêtements rincés H₂O+iPrOH+toluène : 15 – 20 nm pour RH = 25 % et 2 – 3 nm pour RH = 85 %. Ainsi, une densité électronique ρ_e d'environ 0,20 – 0,21 e.Å⁻³ a été déterminée pour des épaisseurs de couche de 153 Å (soit 15,3 nm) pour RH = 25 % et de 34 Å (soit 3,4 nm) pour RH = 85 % (Figure 5.3).

Dans la littérature, très peu d'études de RRX ont été menées sur des substrats secs couverts de brosses de PDMS greffées. Les seules données que nous avons trouvées ont été acquises sur des films minces de PDMS, avec une conformation de chaînes parallèles à la surface en fondu. Pour ces systèmes, ils obtiennent des densités électroniques $\rho_e = 0,31 - 0,35 \text{ e.Å}^{-3}$ [7–9]. Ces valeurs sont donc supérieures à celles que nous avons trouvées ($\rho_e = 0,20 - 0,21 \text{ e.Å}^{-3}$). Notons que, dans les films de PDMS réticulé, les polymères sont souvent composés de très longues chaînes réticulées, or dans notre étude, nos revêtements sont composés d'oligomères adsorbés en brosses de Guiselin à la surface, surplombées de chaînes adsorbées plus faiblement. Par ailleurs, comme nos revêtements sont hétérogènes, la densité électronique déterminée est une moyenne de la densité des polymères fortement adsorbés (couche interne), de ceux faiblement adsorbés (couche externe) et de l'air coincé dans les rugosités de la surface (Figure 5.4) [10]. Toutes ces approximations expliquent pourquoi la densité électronique déduite du modèle pour les deux revêtements est plus faible que celle d'un PDMS volumique.

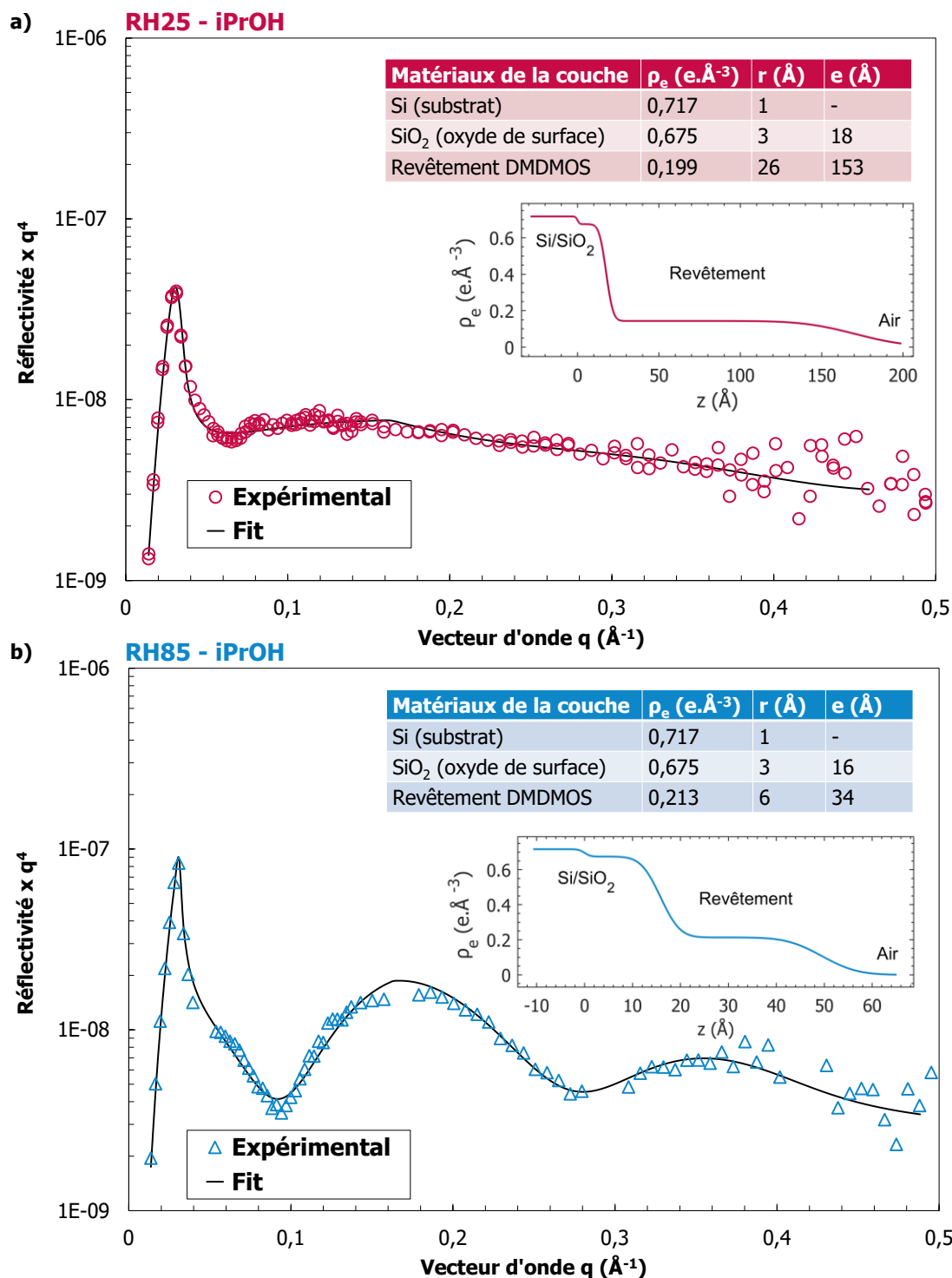


Figure 5.3. Spectres RRX des wafers de silicium après revêtement **a)** à RH = 25 % ou **b)** RH = 85 %, après rinçage H₂O+iPrOH. Les symboles représentent les données expérimentales (ronds roses pour RH = 25 %, triangles bleus pour RH = 85 %). Les lignes noires modélisent le fit de ces données par un modèle multicouche dont les paramètres sont repris en haut à droite des graphiques. Les variations de la densité électronique ρ_e en fonction de la distance z par rapport au substrat (Si) sont aussi incluses aux graphiques (l'échelle en abscisse est différente pour les deux revêtements). Le paramètre r correspond à la rugosité à l'interface des couches.

Ainsi, du fait de la rugosité importante de ces échantillons, il a été très difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de ces données de RRX. Cependant, ayant une connaissance préliminaire des épaisseurs attendues grâce à l'ellipsométrie (épaisseur du fond continu : 8 – 15 nm pour RH = 25 % et 1,4 – 1,6 nm pour RH = 85 %), nous pouvons en déduire que les densités électroniques des revêtements réalisées à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, sont très proches l'une de l'autre et donc que leurs compositions chimiques doivent être similaires. Notons tout de même que la densité électronique du revêtement réalisé à humidité élevée est légèrement supérieure à celle du revêtement réalisé à humidité faible. Ce résultat conforte notre hypothèse d'adsorption en brosses de Guiselin, dans une conformation légèrement plus dense à humidité élevée qu'à humidité faible.

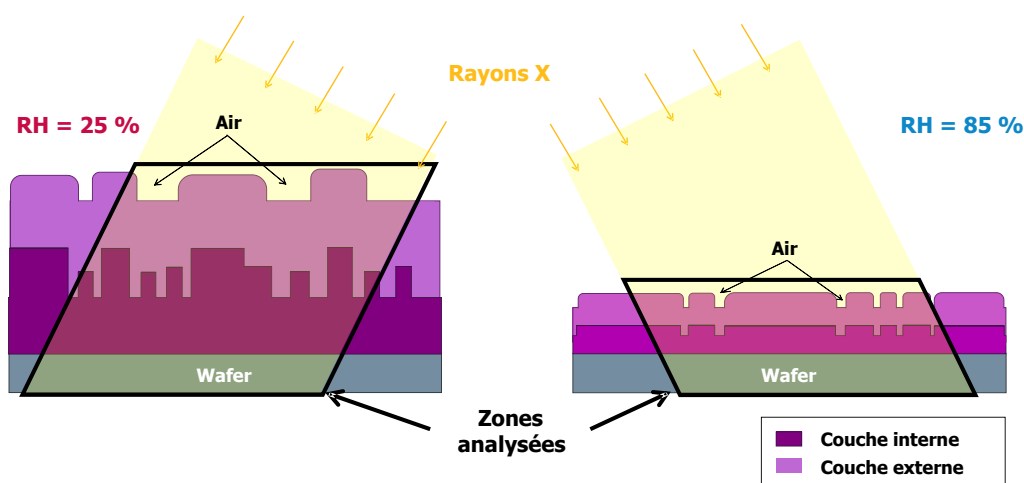


Figure 5.4. Schéma de la zone analysée en réflectivité des rayons X (RRX) pour les deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH.

1.2.ii. FONCTIONS CHIMIQUES

La composition chimique de la surface a été analysée par spectroscopie infrarouge FTIR. Ces expériences ont d'abord été réalisées avec un montage FTIR en transmission. Quatre lames de verre couvertes d'un revêtement déposé à RH = 25 ou 85 % puis rincées H₂O+iPrOH ou H₂O+iPrOH+toluène ont été placées, l'une après l'autre, devant le faisceau IR. Comme évoqué dans le *Chapitre 2 (partie 3.3.i)*, dû au comportement du verre vis-à-vis de l'infrarouge, seule une zone restreinte du spectre IR est accessible ($2500 < \sigma < 3700 \text{ cm}^{-1}$ [11]), ne permettant que la détection des signaux de l'élongation de la liaison C–H dans les CH₃ du PDMS (Si–O–CH₃ : $\sigma_v = 2963$ et 2904 cm^{-1} [12,13]).

Nous observons alors une différence d'intensité pour les pics des CH₃ des quatre échantillons (Figure 5.5). Par comparaison avec l'épaisseur de la couche en surface, mesurée par ellipsométrie, un lien peut être trouvé : plus l'épaisseur du revêtement sera élevée, plus l'intensité du pic des CH₃ sera forte.

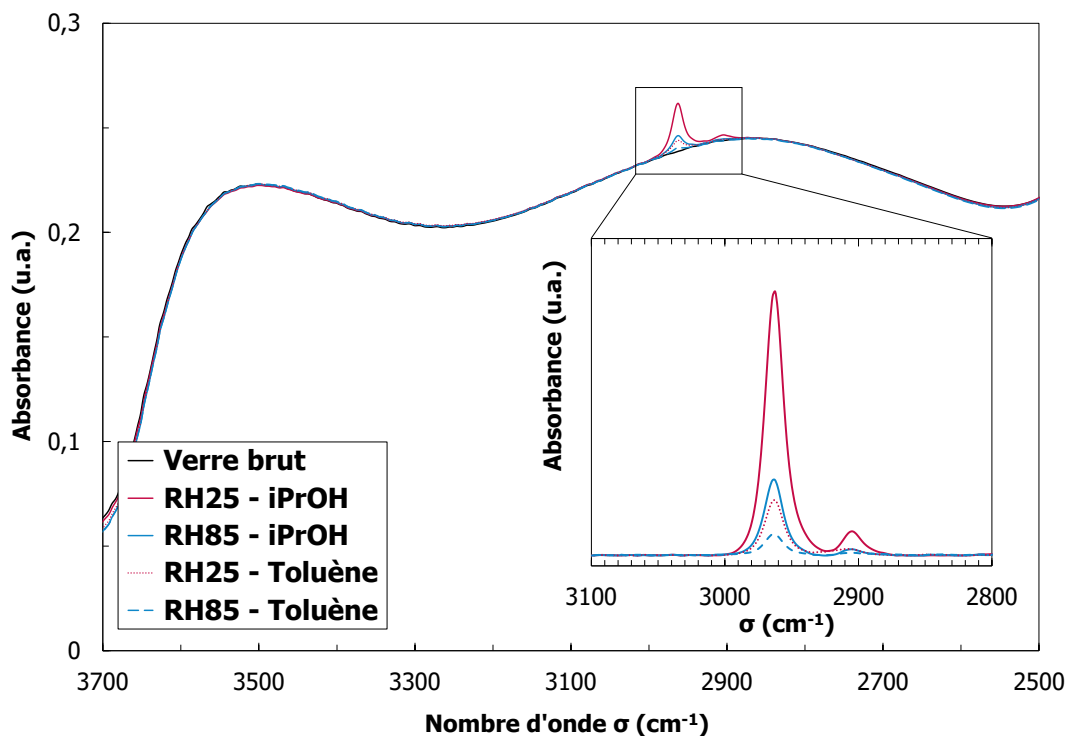


Figure 5.5. Spectres FTIR en transmission entre 2500 et 3700 cm^{-1} des lames de verre après revêtement à RH = 25 ou 85 % et rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ ou $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$. L'encart correspond aux mêmes spectres entre 2800 et 3100 cm^{-1} après traitement par soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

Cependant, comme le montage FTIR en transmission ne nous permettait pas d'accéder à l'ensemble du spectre IR, des mesures de FTIR en réflectance totale atténuée (ATR) ont été réalisées sur les mêmes échantillons que précédemment. Tout le spectre IR entre 600 et 3800 cm^{-1} a alors pu être obtenu (Figure 5.6.a). L'attribution des nombres d'onde σ aux groupes chimiques présents dans les revêtements est présentée dans le Tableau 5.1. Comme présenté dans le Chapitre 2 (partie 3.3.i), le verre possède deux pics caractéristiques à $\sigma_\delta = 760 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma_\nu = 914 \text{ cm}^{-1}$, correspondant respectivement aux SiO_2 et aux Si-OH [14]. Sur les spectres des lames de verre après revêtements (Figure 5.6.b), les pics des CH_3 du PDMS à $\sigma_\nu = 2963 \text{ cm}^{-1}$ sont une nouvelle fois détectés avec les mêmes rapports d'intensité entre les différents échantillons que dans l'expérience de FTIR précédente (en transmission). De plus, plusieurs pics apparaissent entre 600 et 1400 cm^{-1} . Nous identifions notamment le signal de la déformation des liaisons C-H dans les CH_3 à $\sigma_\delta = 1260 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 5.6.c) et le signal de la déformation des liaisons Si-O dans les Si-O-Si à $\sigma_\delta = 795 \text{ cm}^{-1}$, pour les quatre revêtements. De légers épaulements apparaissent à $\sigma_\nu = 1008$ et 1084 cm^{-1} pour le revêtement réalisé à RH = 25 %, rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$. Le fait que ces signaux n'apparaissent pas sur les autres échantillons est probablement dû à la faible épaisseur des revêtements.

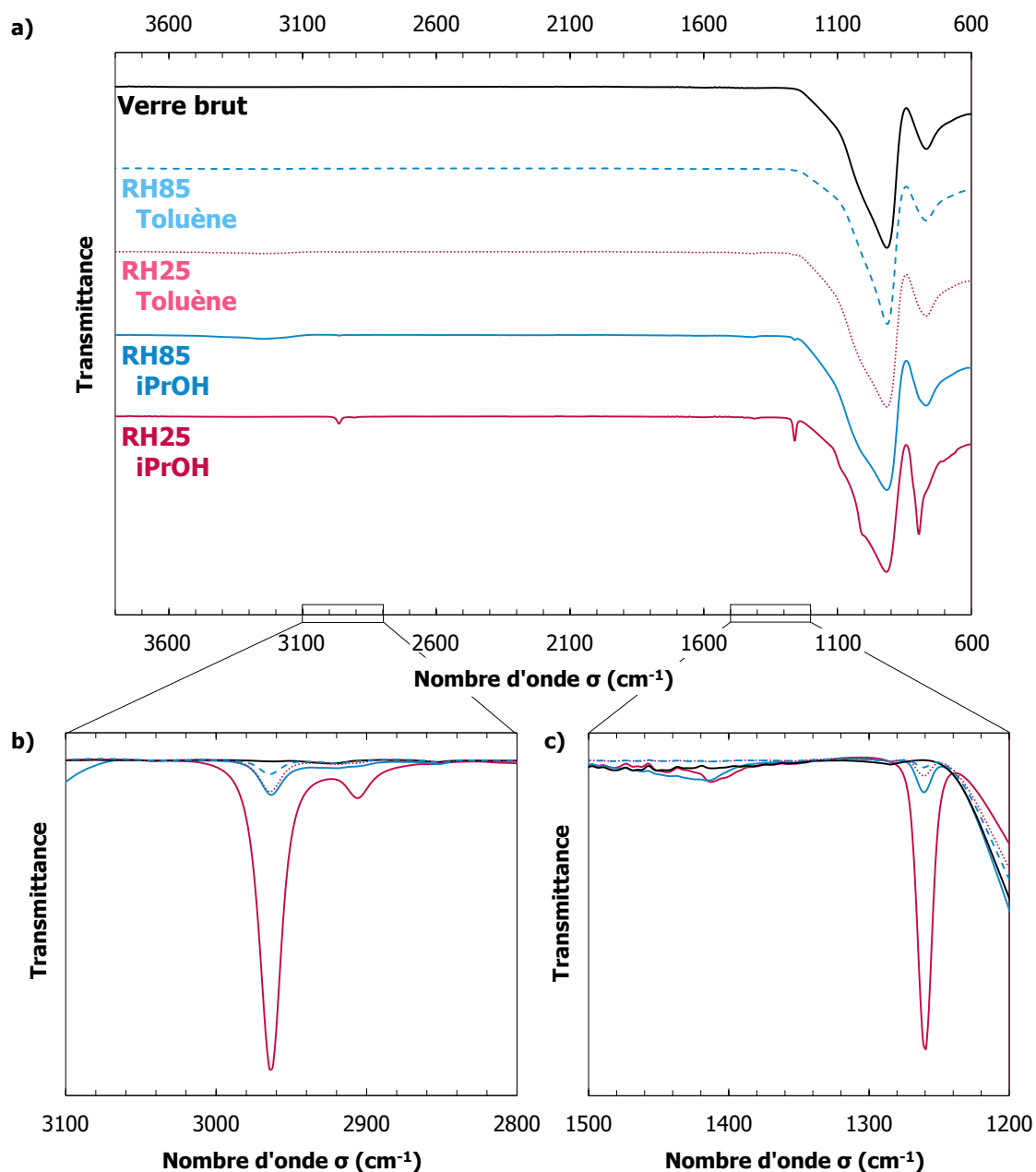


Figure 5.6. *a)* Spectres ATR-FTIR entre 600 et 3800 cm^{-1} des lames de verre avant (verre brut, nettoyé plasma O_2) et après revêtement à RH = 25 ou 85 % et rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ ou $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$. Les spectres ont été décalés selon l'axe y pour plus de visibilité. *b)* Agrandissement des spectres entre 2800 et 3100 cm^{-1} et *c)* entre 1200 et 1500 cm^{-1} . Pour ces deux figures, les spectres ont été placés sur la même ligne de base pour faciliter la comparaison. Les spectres ont tous été normalisés par rapport au signal des SiO_2 du verre à $\sigma_8 = 760 \text{ cm}^{-1}$.

Tableau 5.1. Attribution des bandes détectées en FTIR, en accord avec la littérature [12–16].

σ (cm ⁻¹)	Groupe chimique correspondant
760	σ_{δ} Si–O dans les SiO ₂ (verre)
795	σ_{ρ} Si–C dans les Si–CH ₃ (PDMS)
914	σ_{ν} Si–O dans les Si–OH (verre+PDMS)
1008	σ_{ν} sym. Si–O dans les Si–O–Si (PDMS)
1084	σ_{ν} asym. Si–O dans les Si–O–Si (PDMS)
1260	σ_{δ} sym. Si–C dans les Si–CH ₃ (PDMS)
2905	σ_{ν} sym. C–H dans les Si–CH ₃ (PDMS)
2963	σ_{ν} asym. C–H dans les Si–CH ₃ (PDMS)
3200 – 3400	σ_{ν} O–H dans les Si–OH liés par liaisons hydrogène (PDMS)
3250	H ₂ O

Nous confirmons donc bien, en ATR-FTIR, que du PDMS a été déposé à la surface du verre. Comme nous ne détectons pas de fonction méthoxyles ($\sigma_{\delta} = 820$ cm⁻¹ [17]) dans ces revêtements et que nous n'arrivons pas à discriminer de façon significative les fonctions hydroxyles du verre et celles des revêtements ($\sigma_{\nu} = 914$ cm⁻¹), ce résultat nous conforte dans le fait que les polymères sont adsorbés en brosses de Guiselin (boucles) et que les hydroxyles des bouts de chaîne des polymères doivent être principalement liés par liaisons covalentes. Cependant, nous observons ici qu'il semble difficile de pouvoir discriminer les différents revêtements du point de vue de la composition chimique en IR. Nous en concluons donc que la composition chimique varie peu en fonction du procédé.

Enfin, cette étude des fonctions chimiques des revêtements a été complétée par des expériences de spectroscopie Raman sur wafer de silicium. L'attribution des déplacements Raman aux groupes chimiques présents dans les revêtements est présentée dans le Tableau 5.2. Le revêtement réalisé à RH = 25 %, rinçage H₂O+iPrOH, a été étudié en trois parties : le spectromètre étant couplé à un microscope, différents endroits de l'échantillon ont pu être analysés. Ces positions sont identifiées par les termes « îlots » pour le sommet d'un îlot, « bord » pour le bord de l'îlot et « fond » pour le fond du revêtement (Figure 5.7). Ainsi, un signal intense est observé entre $\Delta\omega = 900$ et 1100 cm⁻¹, dû au signal du wafer de silicium (2nd ordre du Si [18]), comme présenté précédemment dans le *Chapitre 2 (partie 3.3.ii)*. De plus, l'intensité des pics correspondant aux CH₃ à $\Delta\omega = 680, 705, 780, 1261$ et 1410 cm⁻¹ augmente entre la position « fond » et la position « îlots » avec un intermédiaire pour le spectre du « bord ». Ce résultat confirme la présence de CH₃ et donc de PDMS dans les îlots, en quantité croissante du fond vers le sommet des îlots. Notons que, comme ces spectres ont été réalisées pour des durées et des puissances d'exposition variées, ce résultat peut être discutable. Néanmoins, les observations en ellipsométrie et en AFM réalisées dans le chapitre précédent (*partie 2.1*) permettent d'appuyer notre propos concernant cette structuration hétérogène de la surface.

Tableau 5.2. Attribution des déplacements Raman, en accord avec la littérature [12–15,19].

$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	Groupe chimique correspondant
620 – 670	Cycle à 3 unités Si–O (défaut des SiO ₂ dans le wafer de silicium)
680	$\Delta\omega_v$ sym. de la liaison Si–C dans les Si–CH ₃
705 – 710	$\Delta\omega_v$ asym. ou $\Delta\omega_p$ Si–C dans les Si–CH ₃
780	$\Delta\omega_v$ asym. Si–C dans les Si–CH ₃
822	$\Delta\omega_v$ Si–O dans les SiO ₂ (wafer de silicium)
910 – 1050	2 nd ordre du SiO ₂ (wafer de silicium)
1261	Déformation sym. de la liaison Si–C dans les Si–CH ₃
1410	Déformation asym. de la liaison Si–C dans les Si–CH ₃

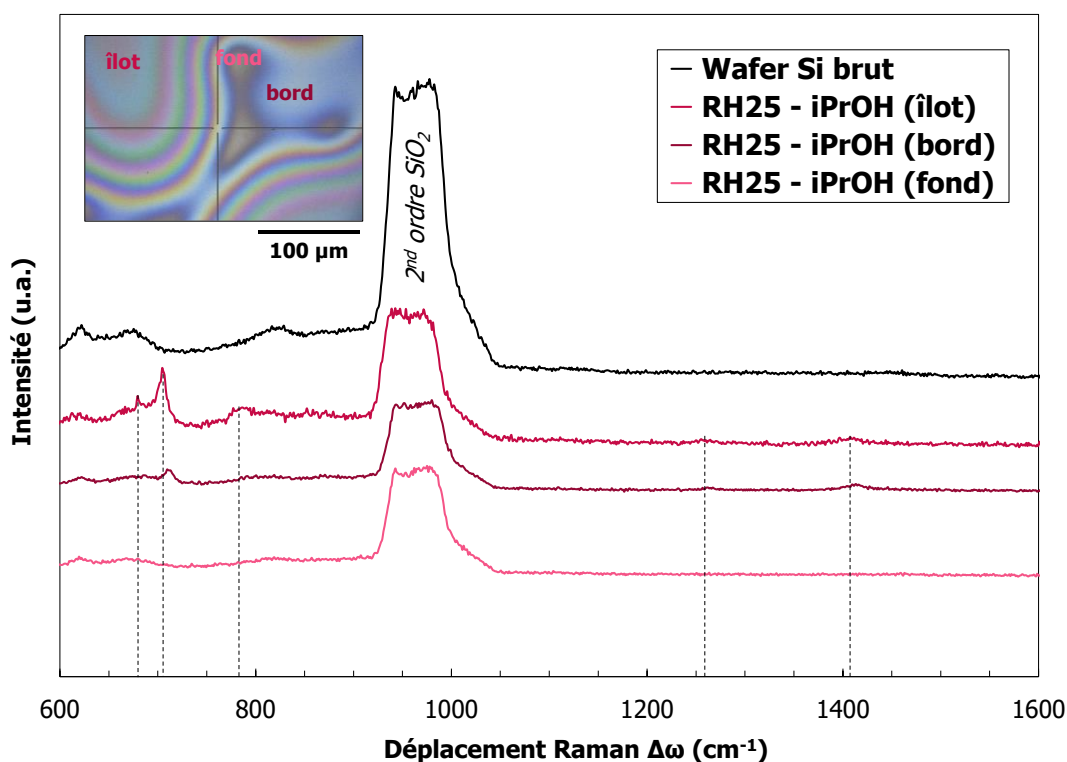


Figure 5.7. Spectres Raman entre 600 et 1600 cm⁻¹ d'un wafer de silicium avant (brut, nettoyé plasma O₂) et après revêtement à RH = 25 % et rinçage H₂O+iPrOH. Les spectres ont été décalés selon l'axe y pour plus de visibilité. Les spectres des « îlots » et du « bord » ont été réalisés avec une puissance de laser de 960 μW pendant 120 et 40 s, respectivement, tandis que le spectre « fond » a été réalisé avec une puissance de 80 μW pendant 120 s.

La même acquisition a été réalisée sur le revêtement formé à RH = 25 % et rincé H₂O+iPrOH+toluène, mais une tâche grise est alors apparue sur l'échantillon, montrant une destruction du revêtement. Seul le signal du wafer de silicium a alors été détecté (Figure 5.8). Pour le revêtement réalisé à RH = 85 % et rincé H₂O+iPrOH (Figure 5.8), nous avons donc baissé la puissance du laser à 150 μW contre 960 μW pour la mesure précédente. Ici encore, une tâche grise apparaissait et seul le signal du wafer de silicium était détecté. Cependant, en augmentant la durée d'acquisition (1 h contre 120 s) et en diminuant encore la puissance du laser à 80 μW, il a été possible de détecter enfin la trace du PDMS à la surface de ce revêtement avec trois pics caractéristiques des CH₃ à $\Delta\omega = 780, 1261$ et 1410 cm⁻¹ (Figure 5.8, spectre bleu clair

« RH85 – iPrOH (80 μ W, 1 h) »). Comme le revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène était encore plus fin que ce dernier revêtement étudié, il était encore plus sensible à l'échauffement du laser et nous n'avons pas pu réaliser l'analyser en spectroscopie Raman.

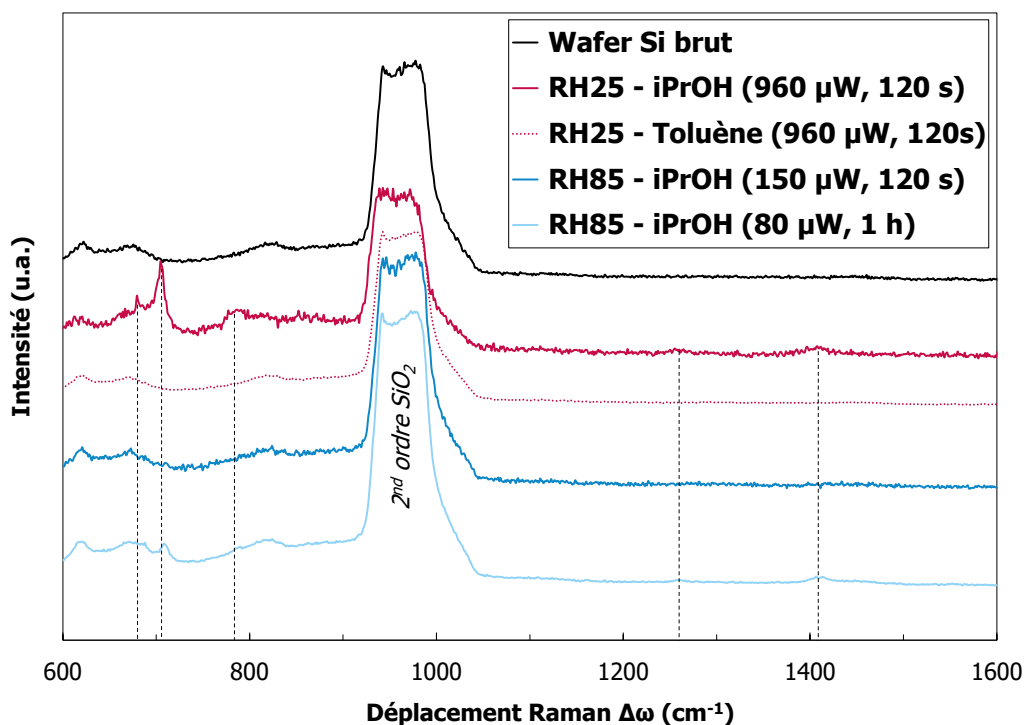


Figure 5.8. Spectres Raman entre 600 et 1600 cm^{-1} d'un wafer de silicium avant (brut, nettoyé plasma O_2) et après revêtement à RH = 25 ou 85 % et rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ ou $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$. Les spectres ont été décalés selon l'axe y pour plus de visibilité. La puissance de laser utilisé et la durée d'acquisition sont inscrites en légende.

Nous avons ainsi montré dans cette partie que l'humidité relative imposée lors de la condensation n'impactait pas de façon significative la composition chimique des revêtements et qu'ils étaient composés de polymères de type PDMS. Nous confirmons, par des analyses de spectroscopie et de réflectivité, que les revêtements sont organisés en deux couches de PDMS. Comme aucune fonction hydroxyle n'a été détectée, nous pensons que les bouts de chaînes des polymères (OH) sont liés par liaisons covalentes aux hydroxydes de la silice.

1.2.iii. SILYLATION

Comme aucune des expériences de spectroscopie n'a pu mettre en évidence la présence de groupes OH au sein du revêtement, une expérience de silylation de surface a été mise en œuvre afin de corroborer ce résultat. Trois procédés à partir de l'hexaméthylsilazane (HMDS, Figure 5.9) ont alors été sélectionnés afin d'évaluer la présence d'hydroxyles en surface des deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène. Comme nous supposons la présence de brosses de Guiselin, les molécules d'HMDS pourraient se greffer sur les hydroxyles terminaux de ces brosses ou bien sur des hydroxyles encore disponibles à la surface de la silice.

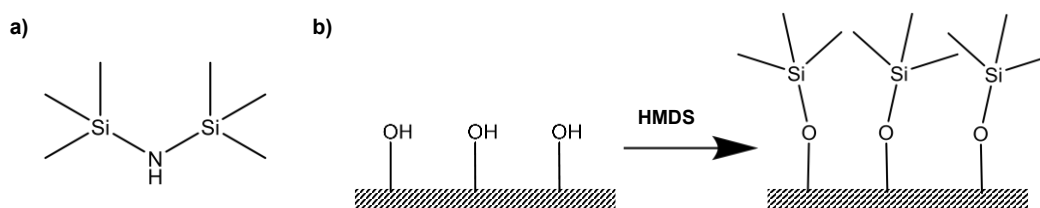


Figure 5.9. **a)** Formule semi-développée de l'hexaméthylsilazane (HMDS) et **b)** schéma réactionnel de silylation des hydroxyles sur une surface. Un mécanisme similaire peut se produire sur une molécule possédant un groupe hydroxyle.

Les deux premiers procédés sont des procédés en phase liquide, sans catalyseur, avec de l'HMDS dilué à 15 % en volume dans l'iPrOH [21] (Figure 5.10.a) ou utilisé pur [20] (Figure 5.10.b), respectivement identifiés comme « HMDS dilué » et « HMDS pur ». Le troisième est un procédé classique en phase vapeur. 5 mL d'HMDS ont été versés dans le fond d'un flacon dans lequel la surface à fonctionnaliser a été posée à la verticale (Figure 5.10.c). Le flacon a été fermé hermétiquement et laissé à réagir pendant 24 h à température ambiante (20 – 22 °C). Ce procédé sera identifié comme « HMDS vapeur ».

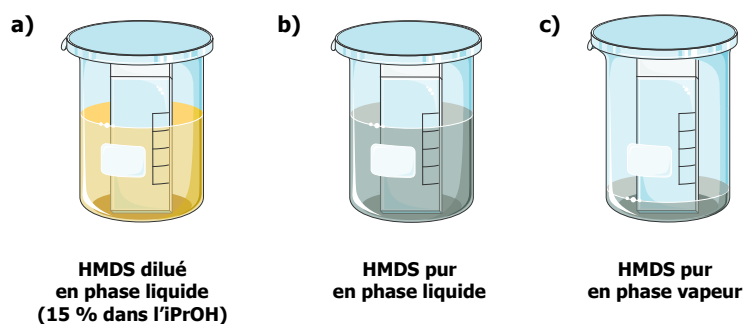


Figure 5.10. Schémas des trois procédés de silylation utilisés pour fonctionnaliser les groupes hydroxyles à partir de l'HMDS : **a)** dilué en phase liquide, **b)** pur en phase liquide et **c)** pur en phase vapeur.

La Figure 5.11 présente l'évolution de l'angle de contact CA avant (« Initial ») et après silylation des deux revêtements RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène, selon les trois procédés. Aucun effet significatif de l'HMDS n'est observé sur la valeur de CA pour les deux revêtements. Une légère augmentation de 2° peut être détectée pour la silylation de RH = 85 % en phase vapeur, mais cette augmentation n'est pas significative due aux incertitudes de mesure de CA sur le revêtement initial (CA = 106 ± 2°).

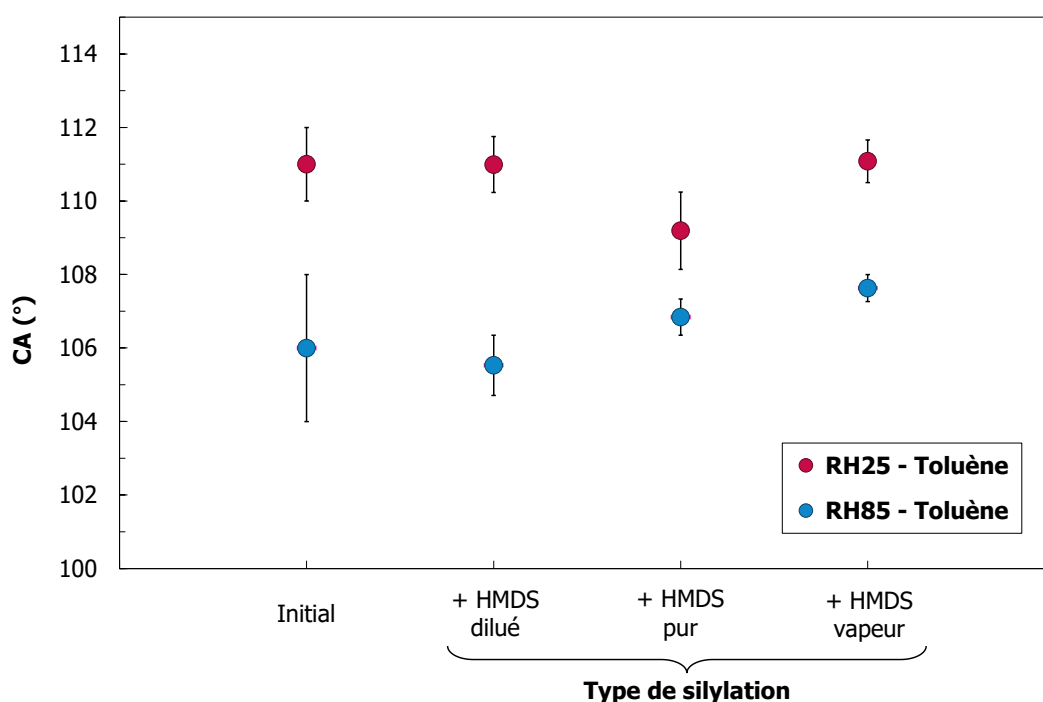


Figure 5.11. Angle de contact CA pour deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène, avant (initial) ou après silylation selon les trois procédés : dilué, pur ou vapeur.

Notons aussi qu'un effet marqué de la silylation sur le glissement est observé pour le procédé avec l'HMDS pur sur le revêtement réalisé à RH = 25 % (Tableau 5.3), augmentant l'angle de glissement de 34 ± 10° à 57 ± 4°. Cet effet peut être dû à la silylation de groupes hydroxyles localisés à l'extrémité de polymères seulement greffés unilatéralement au substrat et enchevêtrés dans les brosses de Guiselin. Cette réaction engendrerait alors un encombrement stérique plus important et diminuerait davantage la mobilité des brosses (Figure 5.12).

Tableau 5.3. Valeurs des angles de contact et angles de glissement après trois procédés de silylation par l'HMDS des revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène.

	Procédé de silylation	CA (°)	SA (°)
RH = 25 %	Sans	111 ± 1	34 ± 10
	HMDS dilué (15 %)	111 ± 1	36 ± 4
	HMDS pur	109 ± 1	57 ± 4
	HMDS vapeur	111 ± 1	25 ± 1
RH = 85 %	Sans	106 ± 1	17 ± 5
	HMDS dilué (15 %)	106 ± 1	17 ± 3
	HMDS pur	107 ± 1	24 ± 2
	HMDS vapeur	108 ± 1	16 ± 4

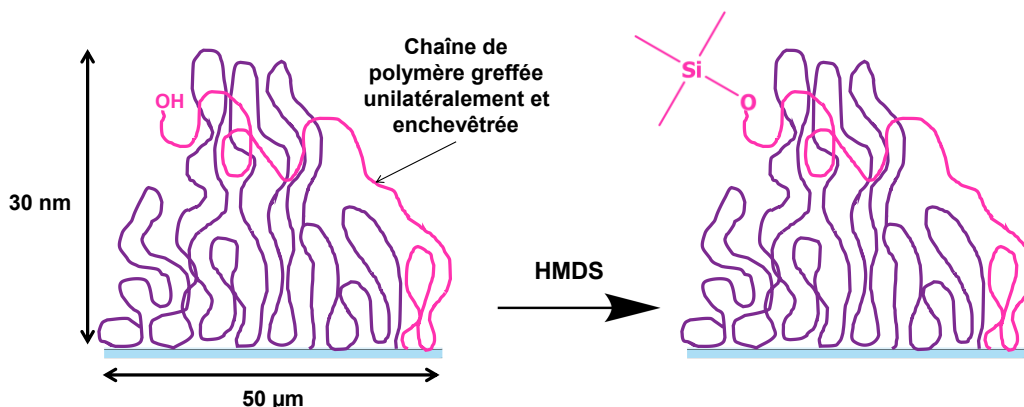


Figure 5.12. Schéma de la fonctionnalisation par l'HMDS d'éventuelles chaînes de polymères unilatéralement greffées sur le revêtement réalisé à RH = 25 %.

Afin d'approfondir ce résultat, des mesures de spectroscopie FTIR en transmission ont été réalisées sur ces mêmes revêtements, avant et après silylation (Figure 5.13). Pour les trois procédés de silylation, aucune évolution significative du pic correspondant au signal des CH₃ n'est observée ($\sigma_v = 2963 \text{ cm}^{-1}$ [12,13]). Notons, qu'un pic apparaît à $\sigma_v = 2840 \text{ cm}^{-1}$ avec l'utilisation de HMDS pur sur les deux revêtements RH = 25 ou 85 %. Ce pic correspond au signal des CH₂ ($\sigma_v = 2847 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ [22]). Deux hypothèses pourraient alors expliquer la présence de ce pic. La première serait que deux méthyles de groupes Si-CH₃ des PDMS se soient liés, formant un groupe Si-CH₂-CH₂-Si. La deuxième serait qu'une liaison se soit établie entre un Si et un CH₃, formant un groupe Si-CH₂-Si. Ces deux réactions impliqueraient des mécanismes radicalaires, cependant, nous n'arrivons pas, pour l'instant, à expliquer comment ce type de réaction a pu se produire, dans les conditions de l'expérience.

Ces expériences nous permettent d'exclure définitivement la présence de fonctions hydroxyles libres en surface de nos revêtements. Nous proposerons donc, dans la *partie 2* de ce chapitre, un schéma organisationnel des revêtements alternatif au schéma de greffage du DMDMOS en conditions acides présenté dans les travaux de Wang *et al.* [5]. En effet, d'après leurs travaux, les groupes terminaux de ces brosses seraient des méthoxyles O-CH₃ (groupe terminal du monomère DMDMOS) qui sont très facilement hydrolysables. Dans ce cas, une grande quantité de fonctions hydroxyles OH seraient donc formées en peu de temps, et l'expérience de silylation aurait donné des résultats plus marquants.

Après rinçage H₂O+iPrOH+toluène, les deux revêtements ne contiennent pas de fonctions hydroxyles libres en surface. Nous confirmons donc que les extrémités des polymères adsorbés en brosses de Guiselin doivent donc être majoritairement liées par liaisons covalentes aux hydroxyles de la silice.

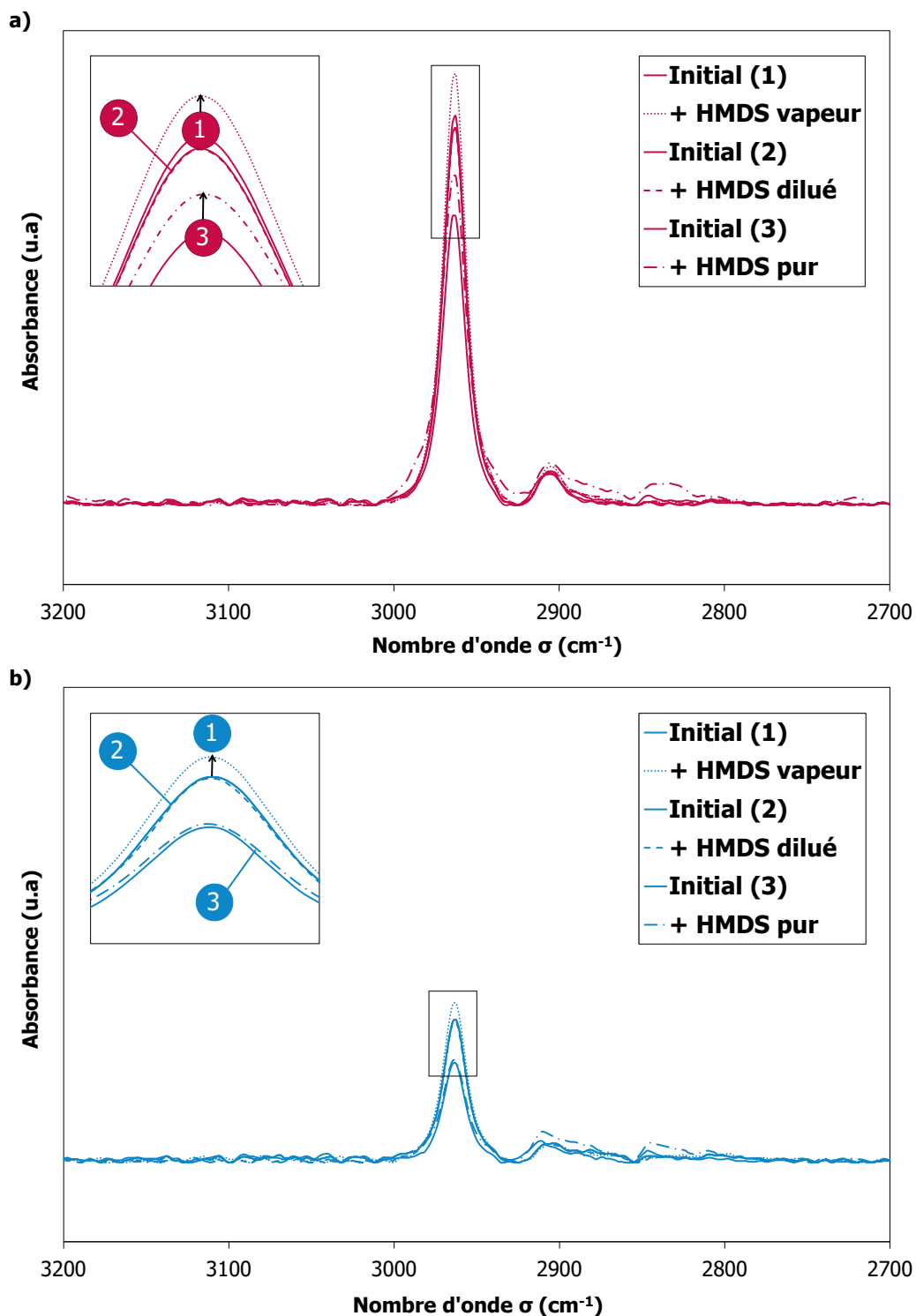


Figure 5.13. Spectres FTIR en transmission entre 2700 et 3200 cm^{-1} des lames de verre après revêtement **a)** à RH = 25 % et **b)** RH = 85 % et rinçage $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$, avant (initial) ou après silylation selon les trois procédés : dilué, pur ou vapeur. L'encart correspond à un agrandissement des spectres et les chiffres encadrés identifient les échantillons considérés avec une flèche en cas de variation de l'intensité. Les spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base. Dans les deux figures, les courbes « Initial (2) » et « + HMDS dilué » se superposent.

1.3. REVÊTEMENT AUTO-RÉGÉNÉRANT

Au cours de la mesure en spectroscopie Raman sur le revêtement réalisé à RH = 85 % et rincé H₂O+iPrOH (*partie 1.2.ii* de ce chapitre), nous avons montré qu'en utilisant une puissance de laser trop importante (150 μ W pendant 120 s), nous détériorions le revêtement en y faisant un trou (tâche grise). Cependant, nous avons constaté qu'au bout de 2 min, cette tâche grise s'était nettement atténuée (Figure 5.14). Cette expérience a donc mis en évidence un endommagement du revêtement sous faisceau laser et une reconstruction avec le temps.

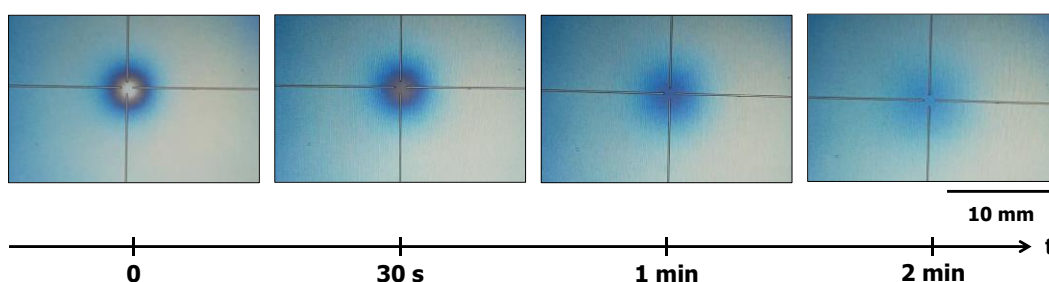


Figure 5.14. Suivi sur 2 min par microscopie du revêtement réalisé à RH = 85 % et rincé H₂O+iPrOH après avoir été soumis pendant 120 s à un laser d'une puissance de 150 μ W.

Pour confirmer cette observation, une rayure a été réalisée sur un revêtement RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH (sur une lame de verre). La présence de cette rayure a été confirmée par microscopie optique à contraste de phase (Figure 5.15.a). Nous avons alors imagé une zone au niveau de cette rayure par AFM (Figure 5.15.b). Une évolution de la surface au fil des images (toutes les 7 minutes) a été observée, montrant bien une auto-régénération du revêtement. Une propriété analogue a été mise en évidence par Ge *et al.* en 2020 sur du coton possédant un revêtement PDMS [23]. Nous en avons conclu que cette propriété surprenante d'auto-régénération est due à la grande mobilité des polymères adsorbés dans la couche externe de ce revêtement qui reforment une couche plane pour minimiser l'énergie de surface.

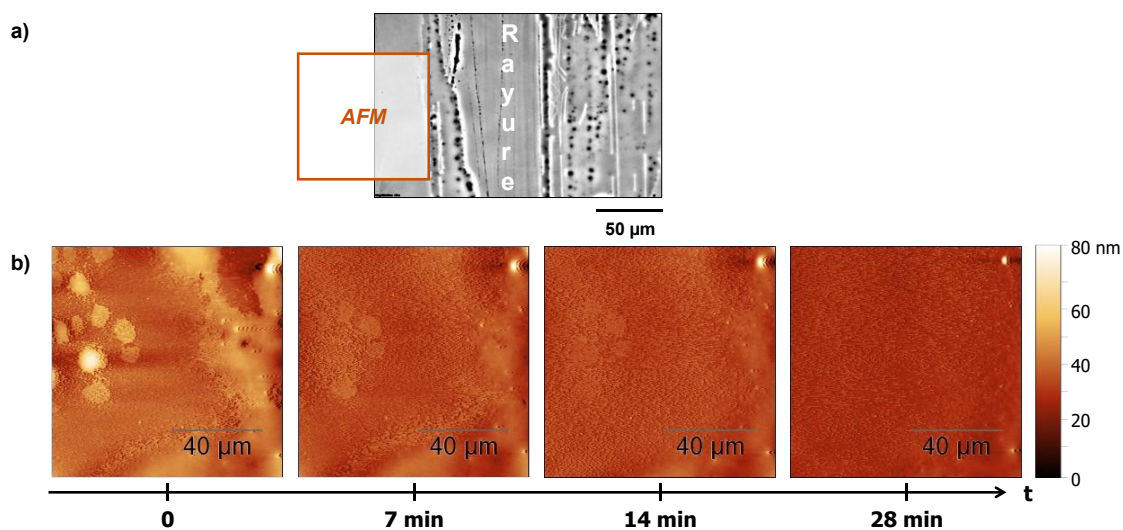


Figure 5.15. a) Images de microscopie à contraste et **b)** AFM au niveau de la rayure avec l'évolution de la surface sur 28 min, d'un revêtement réalisé à RH = 85 % et rincé H₂O+iPrOH.

2. MÉCANISME DE FORMATION DU REVÊTEMENT DÉPENDANT DE L'HUMIDITÉ

En rassemblant tous les résultats obtenus dans les deux chapitres précédents (*Chapitres 3 et 4*) avec ceux obtenus dans celui-ci, nous proposons maintenant deux mécanismes de greffage des molécules présentes dans la solution de revêtement (9 % DMDMOS et 1 % H₂SO₄ dans l'iPrOH). Ces deux mécanismes sont différenciés par l'humidité relative imposée lors de la condensation.

2.1. DÉPÔT DE LA SOLUTION SUR LE SUBSTRAT

Initialement, le revêtement est déposé sur la surface par immersion du substrat dans la solution (Figure 5.16.a). Cette couche de revêtement, encore à l'état liquide, sera ici appelée « phase continue ». Le substrat étant très hydrophile du fait du nettoyage préliminaire (plasma O₂ ou nettoyage acide), une fine couche d'eau est adsorbée à sa surface. Cette adsorption d'eau peut faciliter le dépôt du revêtement et l'adsorption, sur le substrat, des molécules en solution [24]. Elle peut aussi aider à catalyser la polymérisation.

Au cours du retrait du substrat de la solution de revêtement (5 min pour une vitesse de retrait de 0,1 mm·s⁻¹), la polymérisation des molécules débute dans la phase continue dû à la présence d'eau (adsorbée initialement sur le substrat ou dans l'humidité de l'air). Comme montré dans le *Chapitre 4 (partie 1.1)*, si le revêtement est rincé directement après retrait de la solution, des oligomères resteront adsorbés à plat ou en boucles peu épaisses (4 unités Si-O) sur les hydroxyles de la surface pour créer un tapis hétérogène de 2 à 5 Å d'épaisseur. Cette hétérogénéité est due à une séparation de phases à la surface du substrat entre les polymères et la phase continue (Figure 5.16.b). La présence d'une séparation de phases avec l'avancée de la polymérisation a été mise en évidence dans le *Chapitre 4 (partie 3.2)*. Les gouttes de polymères formées peuvent diminuer les interactions entre la phase continue et le substrat et ralentir l'adsorption des molécules. Le rinçage à temps courts du revêtement retire alors tous les polymères et oligomères qui n'ont pas eu le temps de s'adsorber fortement et totalement en monocouche sur le substrat.

Lorsque le revêtement est placé en condensation (développé à la suite de cette partie), les oligomères qui sont déjà adsorbés peuvent se déplacer et polymériser en plus longues molécules.

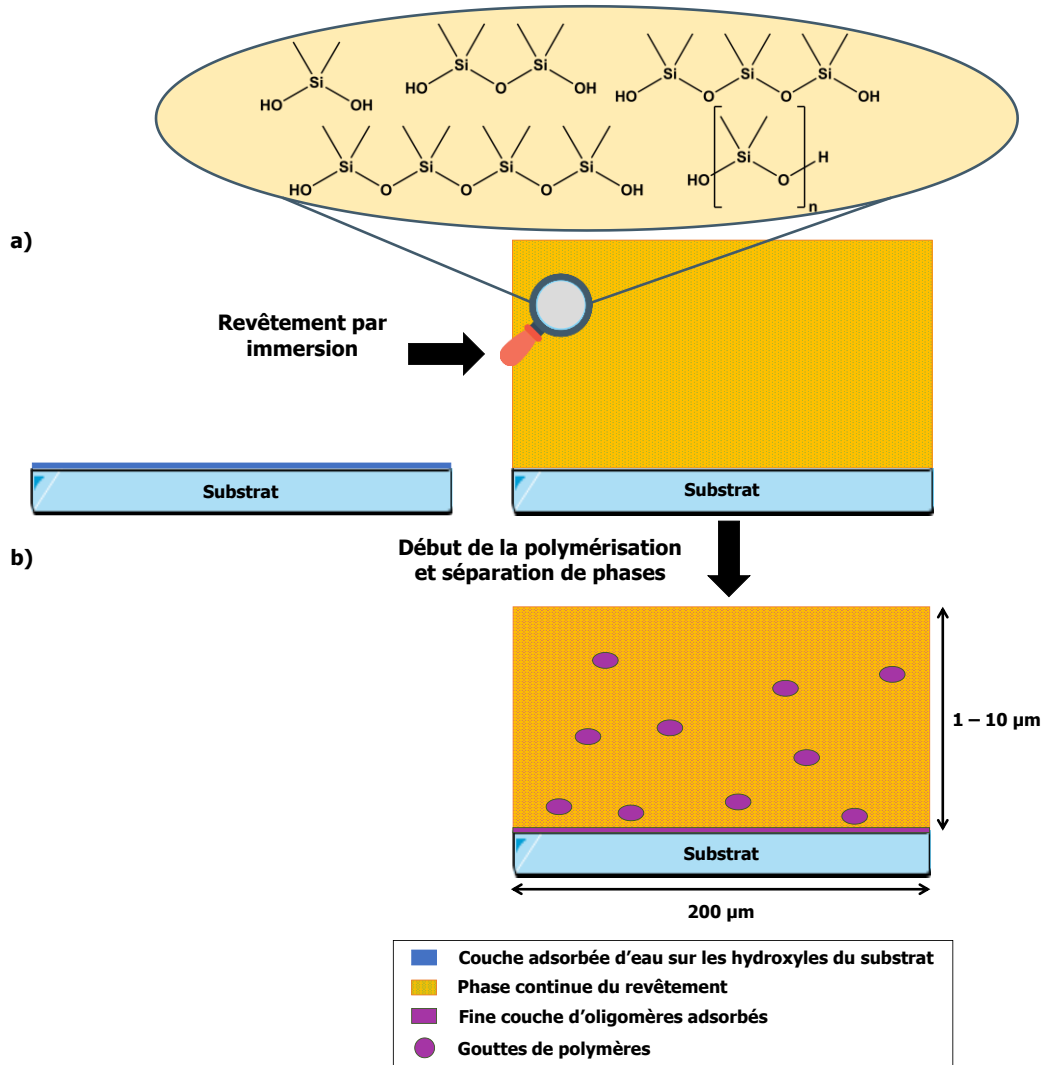


Figure 5.16. Schéma de l'évolution du revêtement sur le substrat à temps courts (pendant les premières minutes après le retrait de la solution). La bulle en haut de la figure rappelle les espèces présentes en volume au moment de l'utilisation de la solution (la proportion de ces espèces évoluant vers la formation de polymères avec le vieillissement de la solution). L'échelle verticale indique la gamme de valeurs théoriques de l'épaisseur de la phase continue pour une vitesse de retrait de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2. MÉCANISME SOL-GEL

Le revêtement est formé par un mécanisme sol-gel durant la phase de condensation (théorie décrite dans le *Chapitre 1, partie 4.2*). L'eau présente dans l'environnement (due à l'humidité relative imposée) entre en contact avec la solution déposée à la surface du substrat et permet de poursuivre le mécanisme sol-gel débuté à temps court : hydrolyse des siloxanes, polymérisation puis démixtion des molécules formées avec la phase continue (séparation de phases).

À faible humidité relative (RH = 25 %, Figure 5.17.a), l'hydrolyse et la polymérisation des siloxanes ont une cinétique lente du fait de la faible teneur en eau dans le milieu : la réaction n'est que très peu catalysée. Lorsque les polymères formés ont atteint une taille critique et ne sont plus solubles dans le mélange iPrOH+H₂O, ils enrichissent les gouttes déjà formées à temps courts (RH = 25 %, Figure 5.17.b-c). La phase majoritaire est alors composée d'oligomères, toujours solubles dans la phase iPrOH+H₂O (contenant également de l'acide). Une compétition peut se produire entre la polymérisation en volume des oligomères, et leur adsorption, en brosses de Guiselin, sur le substrat.

À haute humidité relative (RH = 85 %, Figure 5.17.a), une quantité importante d'eau pénètre dans la phase continue de la couche, plaçant le système en conditions d'excès d'eau. Comme vu dans le *Chapitre 4 (partie 4.2.iv)*, l'eau étant également un catalyseur pour la polymérisation des siloxanes [14], la formation de polymères à humidité élevée est très rapide (RH = 85 %, Figure 5.17.b). De plus, comme l'eau est un mauvais solvant du PDMS, la séparation de phases entre les oligomères et la phase continue se produit pour des tailles de chaînes plus courtes qu'à humidité faible (RH = 85 %, Figure 5.17.c). Il est probable qu'une compétition cinétique soit présente entre la séparation de phases et la polymérisation des oligomères de la phase continue. Cependant, les expériences d'immersion dans l'iPrOH que nous avons réalisées dans le *Chapitre 4 (partie 2.2.ii)* ont montré que la couche externe du revêtement réalisé à haute humidité est plus facilement solubilisée que celle du revêtement réalisé à humidité faible, car elle est composée d'oligomères ou de polymères plus courts. La polymérisation n'a donc généré que très peu de longues molécules à humidité élevée. Nous en concluons que la cinétique de séparation de phases doit être, à cette humidité, plus rapide que la cinétique de polymérisation.

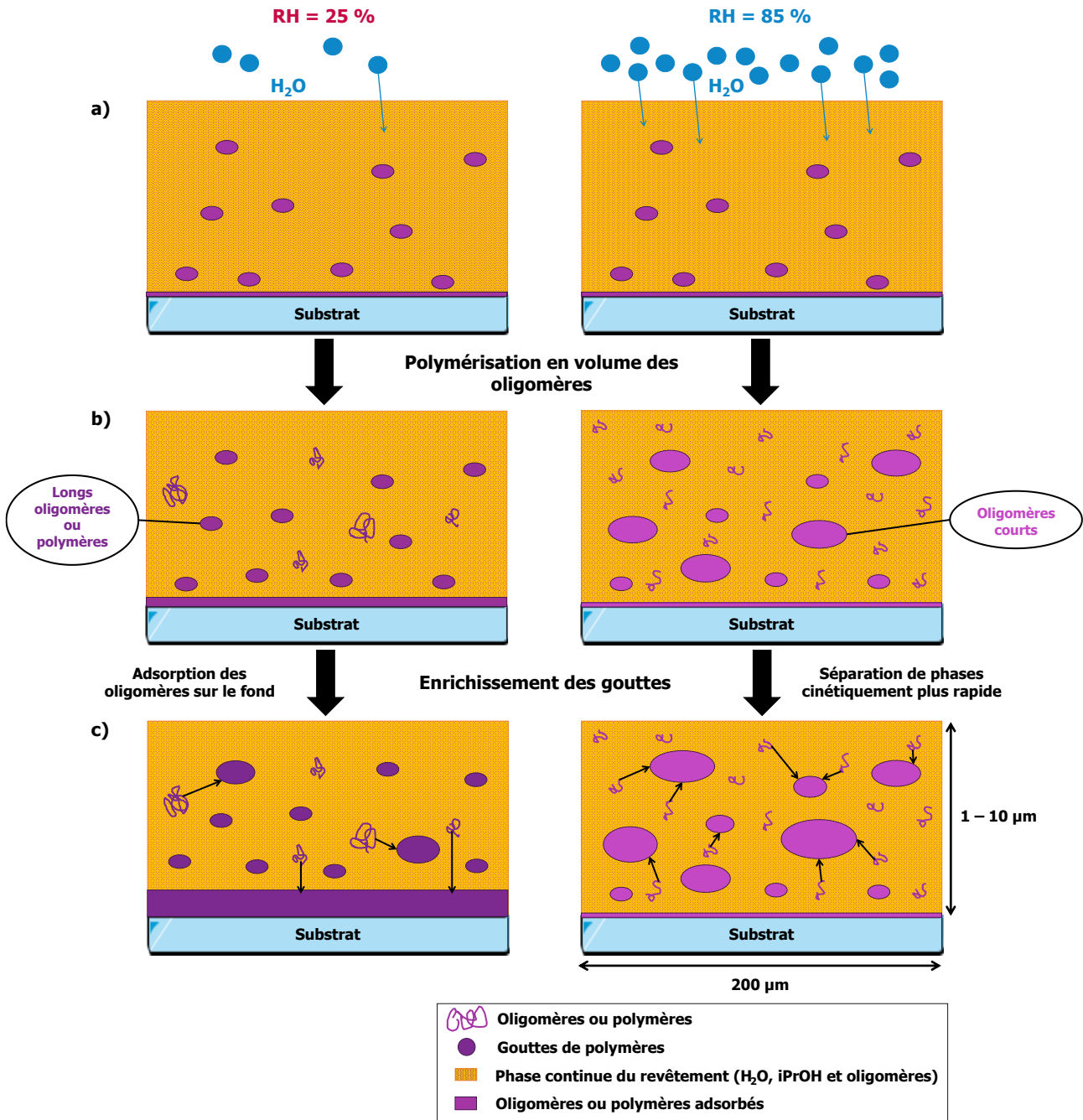


Figure 5.17. Schéma de la première partie de la formation du revêtement sur le substrat en fonction des deux humidités relatives ($RH = 25$ ou 85%) : hydrolyse et polymérisation dans la phase continue. L'échelle verticale indique la gamme de valeurs théoriques de l'épaisseur de la phase continue pour une vitesse de retrait de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Par ailleurs, à ce stade, la phase continue du revêtement à $RH = 25\%$ est riche en longs oligomères tandis que la phase continue à $RH = 85\%$ est riche en oligomères de plus petite taille (Figure 5.18.a). Les solvants (iPrOH et eau), constituant la majeure partie de la phase continue, commencent à s'évaporer, induisant une augmentation de la concentration en oligomères et en acidité. Cette évaporation est plus rapide à humidité faible qu'à humidité élevée dû à la sécheresse de l'environnement. La concentration élevée de la phase continue sur le substrat favorise alors l'adsorption des oligomères en brosses de Guiselin (boucles) comme démontré par Auvray *et al.*

[25]. Ils sont alors liés par liaisons hydrogène entre les hydroxyles de la silice et les atomes d'oxygène des polymères et par liaisons covalentes aux extrémités des chaînes. Les oligomères présents dans la phase continue à RH = 25 % étant plus longs que ceux à RH = 85 %, le fond formé est donc plus épais à RH = 25 % qu'à RH = 85 % [26,27], comme nous l'avons montré dans le *Chapitre 4 (partie 1.3)* (Figure 5.18.b).

L'évaporation des solvants induit également un dépôt des gouttes de polymères sur le fond déjà adsorbé en brosses de Guiselin (Figure 5.18.c). Les polymères des gouttes coalescent avec ces brosses, supprimant l'interface brosses de Guiselin/phase continue au niveau des zones de dépôt. Ces gouttes de polymères limitent ainsi l'hydrolyse des polymères physisorbés au substrat en inhibant les interactions avec l'eau de la phase continue. En-dehors de ces zones, l'eau peut hydrolyser les boucles, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur du revêtement (Figure 5.18.d), et permet de former les structures caractéristiques que nous avons observées dans le *Chapitre 4 (partie 1.3)*. En effet, en dehors des gouttes, la phase continue est riche en eau et en acidité (l'iPrOH s'étant déjà majoritairement évaporé). Une hydrolyse des liaisons Si–O–Si des boucles peut donc être possible, les scindant en deux brosses terminées OH (Figure 5.19.a). Cette hydrolyse est alors plus importante et plus homogène à humidité élevée qu'à humidité faible, expliquant les différences de structuration que nous avons observées. Les boucles ainsi scindées peuvent se replier aussitôt sur la surface pour reformer une liaison covalente avec la silice (si des hydroxyles libres subsistent) ou bien s'associer à un siloxane libre dans le milieu, allongeant la chaîne du polymère greffé.

Ces nouvelles chaînes peuvent à leur tour se replier sur la surface ou s'enchevêtrer aux autres molécules (Figure 5.19.b) comme l'a montré l'expérience de silylation, plus tôt dans ce chapitre. Lors de nos analyses de surface (IR, Raman, XPS), nous n'avions pas détecté de fonction hydroxyles dans les revêtements. Ces résultats vont dans le sens où une grande majorité des fonctions terminales des polymères sont engagées dans des liaisons, principalement covalentes. Notons aussi que si quelques traces d'acidité ou d'eau restent au sein des gouttes, une hydrolyse des boucles pourrait aussi se produire sous les gouttes. Néanmoins, ces réactions seraient très minoritaires en comparaison à celles à l'extérieur des gouttes.

Lorsque l'hydrolyse est terminée et que les îlots sont formés, les polymères contenus dans les gouttes ainsi que les oligomères restants dans la phase continue se stabilisent par des interactions de Van der Waals ou par liaisons hydrogène. Ces liaisons, combinées à la fin de l'évaporation des solvants de la phase continue, mènent à la formation d'un gel. Cette évolution de liquide à gel est représentée par le passage de la couleur jaune à violette/rose sur la Figure 5.18.d. Le gel formé est constitué de longs polymères à RH = 25 % et de polymères plus courts à RH = 85 %. Les revêtements sont alors composés de deux couches : une couche interne de polymères fortement adsorbés et greffés en brosses de Guiselin, et une couche externe de polymères faiblement adsorbés (Figure 5.18.e).

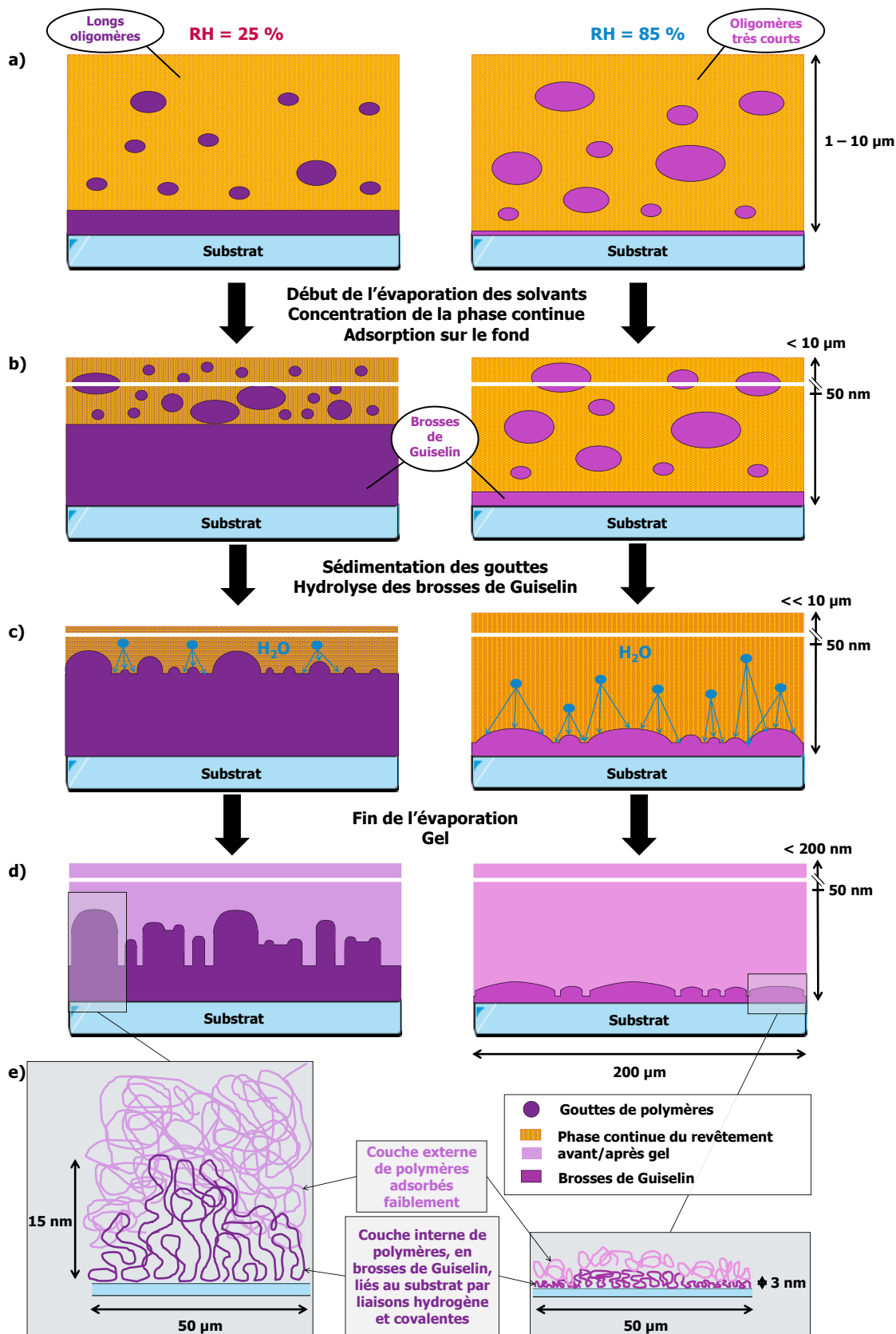


Figure 5.18. Schéma de la deuxième partie de la formation du revêtement sur le substrat en fonction des deux humidités relatives ($RH = 25$ ou 85%) : évaporation des solvants la phase continue et adsorption des polymères. Plus la phase continue tend vers le violet, plus elle est concentrée en longs polymères. À l'inverse, plus la phase continue tend vers le rose, plus elle est concentrée en petits oligomères. L'échelle verticale indique la gamme de valeurs théoriques de l'épaisseur de la phase continue pour une vitesse de retrait de $0,1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette épaisseur évolue avec l'évaporation des solvants. La ligne horizontale blanche représente une rupture de l'échelle.

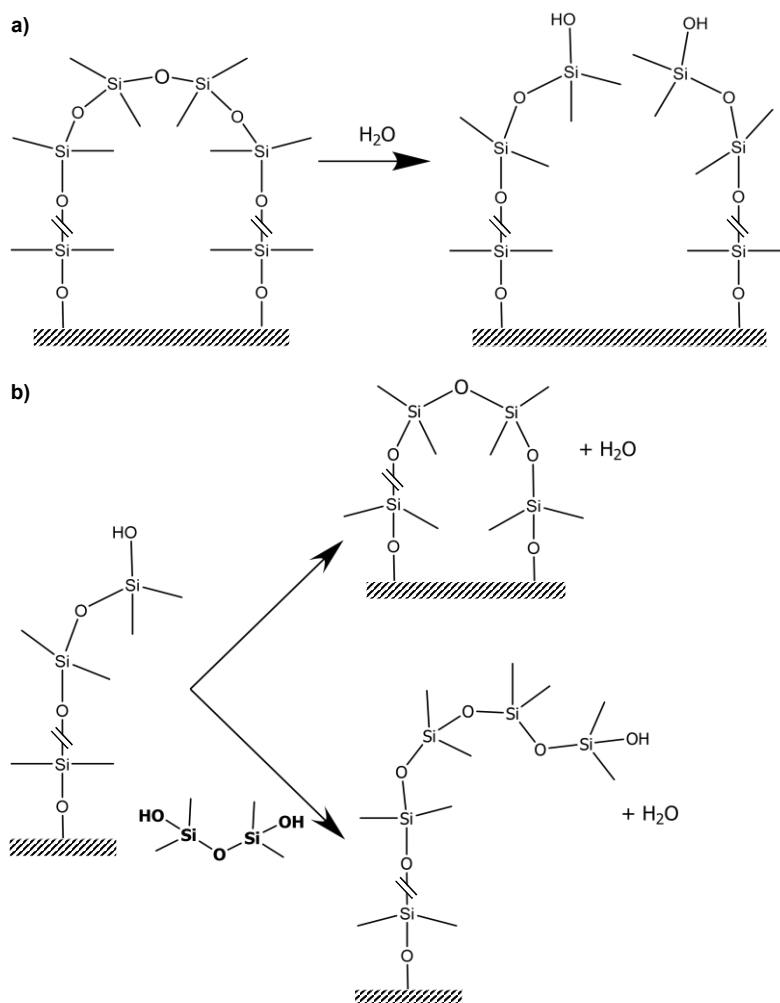


Figure 5.19. Schémas réactionnels **a)** de la scission des boucles en présence d'eau et **b)** des deux possibilités de réorganisation des chaînes après scission : replié vers la surface pour former une nouvelle boucle ou réaction avec un autre siloxane du milieu et allongement de la chaîne.

2.3. RINÇAGE

Après condensation, plusieurs étapes de rinçage sont réalisées. Elles permettent de retirer progressivement la couche externe des revêtements (Figure 5.20.a).

Le rinçage H_2O (Figure 5.20.b) a pour principal intérêt de diluer et éliminer l'acidité du revêtement et donc d'arrêter la polymérisation. Ce rinçage n'enlève que très peu de matière de la surface pour le revêtement réalisé à faible humidité (réseau dense, grands oligomères) tandis que pour celui réalisé à haute humidité, la phase continue est composée de petits oligomères qui sont plus facilement rincés.

Le rinçage $iPrOH$ (Figure 5.20.c) solubilise ensuite les chaînes courtes adsorbées, qui constituent une partie importante de la couche adsorbée à humidité élevée, comme expliqué précédemment. Pour les deux revêtements réalisés à $RH = 25$ ou 85% , ce rinçage laisse une couche d'oligomères de plus ou moins longues chaînes sur la surface. Cette couche faiblement adsorbée recouvre la couche interne (fortement adsorbée) et suit sa topographie en laissant

apparaître les îlots. Pour le revêtement réalisé à faible humidité, les chaînes de cette couche externe étant plus longues, elles sont plus enchevêtrées et plus difficilement désorbées.

Le rinçage toluène (Figure 5.20.d) enlève le reste des molécules adsorbées dans la couche externe de par sa compatibilité avec les longues chaînes de PDMS (solubilisation). Cependant, si des chaînes libres de polymères sont enchevêtrées aux chaînes fortement adsorbées, elles peuvent subsister dans le revêtement après ce rinçage, comme montré par Teisala *et al.* [28].

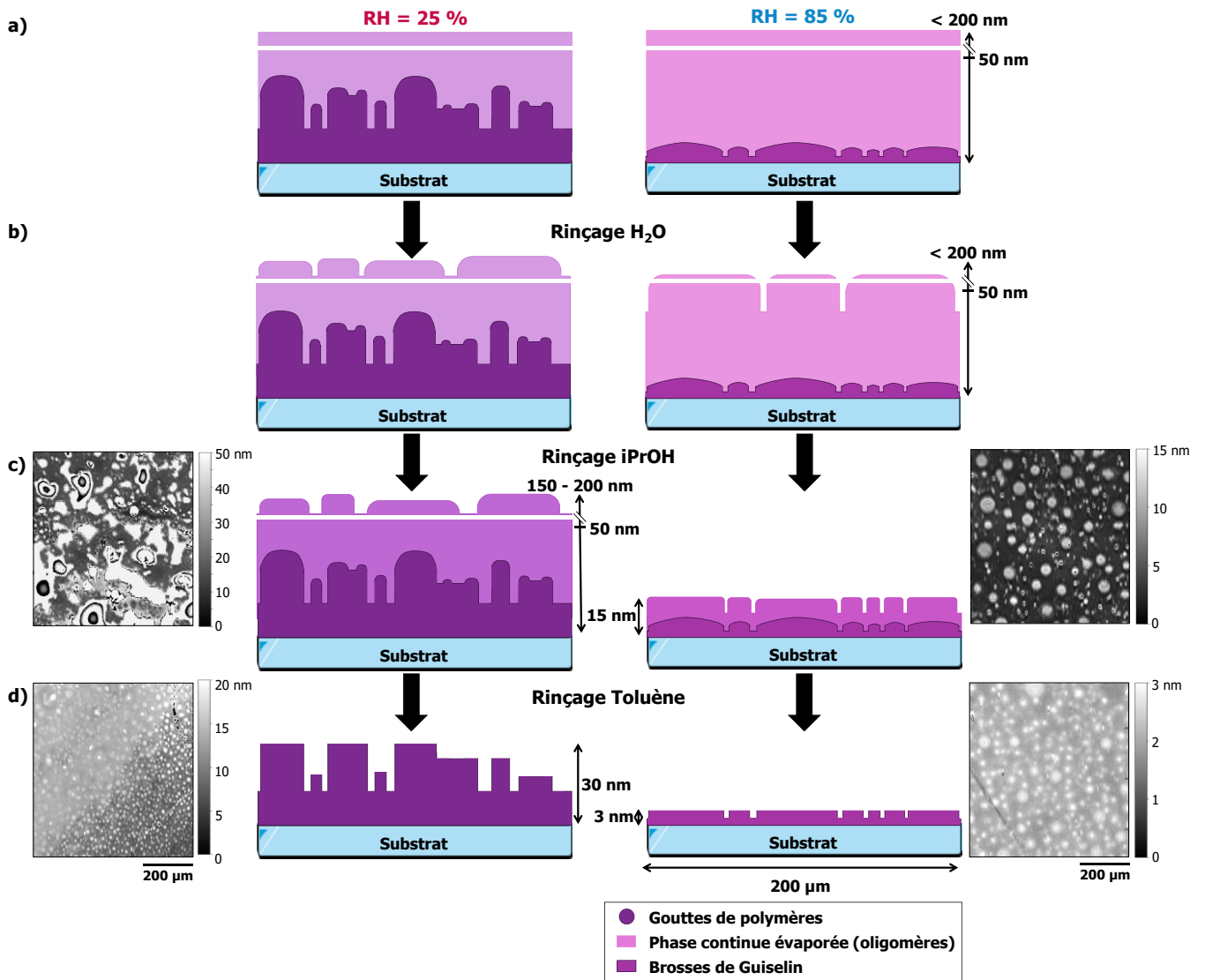


Figure 5.20. Schéma de l'évolution du revêtement après chaque rinçage H₂O, iPrOH et toluène, en fonction des deux humidités relatives (RH = 25 ou 85 %). Plus la phase continue est sombre, plus elle est concentrée en polymères. À l'inverse, plus la phase continue est claire, plus elle est concentrée en oligomères. Les créneaux modélisent les structures observées au fil des rinçages. L'échelle verticale indique la gamme de valeurs de l'épaisseur des revêtements, en accord avec les données obtenues en ellipsométrie. La ligne horizontale blanche représente une rupture de l'échelle. Les images d'ellipsométrie des revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 % après rinçage H₂O+iPrOH et H₂O+iPrOH+toluène comme présentées dans le Chapitre 4, Figure 4.17 ont été ajoutées pour comparaison avec les schémas.

3. CONCLUSION

Pour conclure sur ce chapitre, des analyses par réflectivité spéculaire des rayons X, spectroscopie photoélectronique X, spectroscopie infrarouge, ou encore par spectrométrie Raman ont été réalisées, permettant d'obtenir des informations quant à la composition chimique des revêtements sur la totalité de l'épaisseur et en surface. Nous avons ainsi montré dans cette partie que l'humidité relative imposée lors de la condensation n'influe pas de façon significative sur la composition chimique de la surface.

Au regard de tous les éléments mis en lumière dans les chapitres 3, 4 ainsi que dans celui-ci, nous proposons alors deux mécanismes de type sol-gel (hydrolyse, condensation, séparation de phases) permettant de modéliser la formation du revêtement. Ces mécanismes sont fortement dépendants de l'humidité et mènent à une structuration spécifique des polymères à la surface du substrat. Cette structuration de la surface est à la fois spécifique par sa dépendance à l'humidité relative de condensation et étonnante par le glissement qu'elle induit. Les revêtements sont ainsi composés de polymères de type PDMS, organisés en deux couches.

La couche interne est composée de brosses de Guiselin (boucles) fortement physisorbées sur le substrat par liaisons hydrogène entre les hydroxyles de la surface et les atomes d'oxygène des polymères. Ces polymères sont également liés aux hydroxyles de la silice par liaisons covalentes aux extrémités des chaînes. Ces boucles de polymères forment un tapis dans le fond du revêtement dont l'épaisseur est d'autant plus élevée que l'humidité utilisée est faible. Des îlots sont aussi formés par ces boucles. Cette structuration est due à une séparation de phases, induite à la surface du revêtement par la polymérisation des siloxanes et par l'évaporation des solvants. La phase riche en polymère n'étant plus miscible avec la phase solvant restante, les deux phases se séparent. Des gouttes d'oligomères sont donc formées, elles se déposent sur le fond de polymères déjà adsorbés et protègent les boucles de la couche inférieure d'une hydrolyse ultérieure (dépolymérisation). Les brosses de Guiselin non protégées subissent une hydrolyse, dépendante de l'humidité, qui entraîne une diminution de l'épaisseur du fond : les îlots sont ainsi formés.

Cette couche interne est surmontée d'une couche externe d'oligomères/polymères, faiblement adsorbés. Pour le revêtement réalisé à faible humidité, les polymères sont longs et leur densité dans la couche externe est élevée : des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogène entre les différentes molécules permettent donc de stabiliser les PDMS en eux à la surface. De plus, des chaînes de polymères de la couche externe peuvent s'enchevêtrer aux chaînes adsorbées de la couche interne, rigidifiant la couche. Le revêtement réalisé à humidité faible possédant aussi des boucles plus longues dans la couche interne, elles peuvent s'enchevêtrer entre elles. Ces deux phénomènes peuvent expliquer le glissement difficile des gouttes sur ce revêtement. Pour le revêtement réalisé à humidité élevée, les polymères de la couche externe étant moins longs, moins denses et plus mobiles, le revêtement est très glissant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.C. Burrell, J.J. Chera, Charge correction of the binding energy scale in XPS analysis of polymers using surface deposition of PDMS, *Surf. Interface Anal. An Int. J. Devoted to Dev. Appl. Tech. Anal. Surfaces, Interfaces Thin Film.* 27 (1999) 811–815.
- [2] P. Louette, F. Bodino, J.-J. Pireaux, Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra, *Surf. Sci. Spectra.* 12 (2005) 38–43. <https://doi.org/10.1116/11.20050908>.
- [3] J. Chastain, R.C. King Jr, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. 40 (1992) 221.
- [4] P.W. Wang, S. Bater, L.P. Zhang, M. Ascherl, J.H. Craig, XPS investigation of electron beam effects on a trimethylsilane dosed Si(100) surface, *Appl. Surf. Sci.* 90 (1995) 413–417. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00181-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00181-6).
- [5] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.
- [6] G. Vignaud, A. Gibaud, REFLEX: A program for the analysis of specular X-ray and neutron reflectivity data, *J. Appl. Crystallogr.* 52 (2019) 201–213. <https://doi.org/10.1107/S1600576718018186>.
- [7] G. Freychet, R. Tiron, M. Fernandez-regulez, P. Gergaud, A. Gharbi, C. Nicolet, Morphology of poly (lactide) - block -poly (dimethylsiloxane) - block -polylactide high- χ triblock copolymer film studied by grazing incidence small-angle X-ray scattering, (2020) 2041–2050. <https://doi.org/10.1002/pol.20200196>.
- [8] G. Evmenenko, S.W. Dugan, J. Kmetko, P. Dutta, Molecular ordering in thin liquid films of polydimethylsiloxanes, *Langmuir.* 17 (2001) 4021–4024. <https://doi.org/10.1021/la0017734>.
- [9] B.H. Hwang, C.J. Choi, M.K. Jo, J.B. Kim, H.M. Choe, S.S. Chae, Y.S. Kim, H.K. Baik, Delicate Modification of Poly (dimethylsiloxane) Ultrathin Film by Low-Energy Ion Beam Treatment for Durable Intermediate Liquid Crystal Crystal Pretilt Angles, 26 (2010) 5072–5076. <https://doi.org/10.1021/la903535c>.
- [10] S.R. Wasserman, G.M. Whitesides, I.M. Tidswell, B.M. Ocko, P.S. Pershan, J.D. Axe, The Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkylsiloxanes on Silicon: A Comparison of Results from Ellipsometry and Low-Angle X-ray Reflectivity, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5852–5861. <https://doi.org/10.1021/ja00197a054>.
- [11] S.I. Amma, S.H. Kim, C.G. Pantano, Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 128–134. <https://doi.org/10.1111/jace.13856>.
- [12] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H.M. Heise, Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials, *J. Mol. Struct.* 976 (2010) 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.03.054>.
- [13] F.A.B. Silva, F.A. Chagas-Silva, F.H. Florenzano, F.L. Pissetti, Poly(dimethylsiloxane) and poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] based cross-linked organic-inorganic hybrid adsorbent for copper(II) removal from aqueous solutions, *J. Braz. Chem. Soc.* 27 (2016) 2181–2191. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160110>.
- [14] A.A. Issa, A.S. Luyt, Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: A review, *Polymers (Basel).* 11 (2019) 1–41. <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
- [15] V. Borjanović, L. Bistričić, I. Vlasov, K. Furić, I. Zamboni, M. Jakšić, O. Shenderova, Influence of proton irradiation on the structure and stability of poly (dimethylsiloxane) and poly (dimethylsiloxane)-nanodiamond composite, *J. Vac. Sci. & Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 27 (2009) 2396–2403.
- [16] J.P. Matinlinna, S. Areva, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu, Characterization of siloxane films on titanium substrate derived from three aminosilanes, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1314–1322. <https://doi.org/10.1002/sia.1910>.

- [17] T. Oh, C.K. Choi, Comparison between SiOC thin films fabricated by using plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ thin films by using fourier transform infrared spectroscopy, *J. Korean Phys. Soc.* 56 (2010) 1150–1155.
- [18] S. Vishwakarma, S.K. Dubey, R. Dubey, Structural and Optical Investigations of SiO₂ Layers Implanted with 100 keV Silicon Negative Ions, (2019).
- [19] M. Yoshikawa, K. Iwagami, N. Morita, T. Matsunobe, H. Ishida, Characterization of fluorine-doped silicon dioxide film by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films.* 310 (1997) 167–170.
- [20] Y. Jing, W. Chao, L. Chenyang, C. Danfeng, D. Liuyue, M. Xiantao, Catalyst-free and Highly Efficient O-Silylation of Alcohols and Phenols, *Chem. J. CHINESE Univ.* 43 (2022).
- [21] K. Jeevajothi, D. Crossiya, R. Subasri, Non-fluorinated, room temperature curable hydrophobic coatings by sol-gel process, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2971–2976. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.075>.
- [22] W.M. Munief, F. Heib, F. Hempel, X. Lu, M. Schwartz, V. Pachauri, R. Hempelmann, M. Schmitt, S. Ingebrandt, Silane Deposition via Gas-Phase Evaporation and High-Resolution Surface Characterization of the Ultrathin Siloxane Coatings, *Langmuir.* 34 (2018) 10217–10229. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01044>.
- [23] M. Ge, C. Cao, F. Liang, R. Liu, Y. Zhang, W. Zhang, T. Zhu, B. Yi, Y. Tang, Y. Lai, A “pDMS-in-water” emulsion enables mechanochemically robust superhydrophobic surfaces with self-healing nature, *Nanoscale Horizons.* 5 (2020) 65–73. <https://doi.org/10.1039/c9nh00519f>.
- [24] G. Graffius, F. Bernardoni, A.Y. Fadeev, Covalent functionalization of silica surface using “inert” poly(dimethylsiloxanes), *Langmuir.* 30 (2014) 14797–14807. <https://doi.org/10.1021/la5031763>.
- [25] L. Auvray, M. Cruz, P. Auroy, Irreversible adsorption from concentrated polymer solutions, *J. Phys. II.* 2 (1992) 1133–1140.
- [26] O. Guiselin, Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution, *EPL (Europhysics Lett.* 17 (1992) 225.
- [27] J.P. Cohen-Addad, Silica-siloxane mixtures. Structure of the adsorbed layer: Chain length dependence, *Polymer (Guildf).* 30 (1989) 1820–1823.
- [28] H. Teisala, P. Baumli, S.A.L. Weber, D. Vollmer, H.J. Butt, Grafting Silicone at Room Temperature-a Transparent, Scratch-resistant Nonstick Molecular Coating, *Langmuir.* 36 (2020) 4416–4431. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03223>.

CHAPITRE 6

STABILITÉ ET STABILISATION DE LA COUCHE EXTERNE DE REVÊTEMENTS À BASE DE DMDMOS

Maintenant que nous comprenons l'effet de l'humidité et du rinçage sur la composition du revêtement déposé à partir de la solution de DMDMOS et d'isopropanol en milieu acide, et que nous savons que la présence d'une couche externe de polymères faiblement adsorbés à la surface du revêtement favorise le glissement des gouttes, nous avons voulu évaluer la stabilité de cette couche.

Pour cela, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH (réalisés par immersion pendant 60 s dans la solution âgée de t = 24 h minimum, puis retirés à une vitesse de 0,1 mm·s⁻¹). La stabilité en conditions ambiante de ces revêtements a été suivie sur 1 an. Nous avons aussi étudié l'effet du roulement des gouttes d'eau sur la surface. La stabilité de la couche externe de ces échantillons a été évaluée par mesure d'angle de contact, hystérèse et angle de glissement pour des gouttes d'eau, ainsi que par microscopie optique à contraste de phase, avant et après chaque type de dégradation. Il est alors montré que la couche externe du revêtement réalisé à RH = 25 % est plus stable que celle du revêtement RH = 85 %.

Cependant, la couche externe du revêtement réalisé à RH = 85 % étant la plus prometteuse en matière de glissement, nous nous sommes concentrés sur cet échantillon et nous avons cherché des voies de stabilisation de cette couche, notamment pas des procédés de réticulation (thermique, photochimique, radiochimique). Les propriétés de mouillage, la topographie des revêtements et la quantité de matière de PDMS en surface ont alors été étudiées avant réticulation (état initial), après réticulation et après réticulation puis rinçage abondant au toluène (afin d'évaluer l'efficacité de la réticulation). Le procédé de réticulation radiochimique s'est avéré être le plus prometteur en termes de réticulation des polymères faiblement adsorbés. Cependant, le glissement n'est pas conservé, il est même nettement dégradé. Cette étude doit donc être approfondie.

TABLE DES MATIÈRES

1. Stabilité des couches faiblement adsorbées des revêtements réalisés à faible et haute humidités	238
1.1. Effet du vieillissement en conditions ambiantes	238
1.1.i. Revêtement réalisé à humidité faible.....	238
1.1.ii. Revêtement réalisé à humidité élevée	239
1.2. Effet du glissement des gouttes d'eau à la surface	241
2. Stabilisation par réticulation de la couche externe du revêtement réalisé à haute humidité	244
2.1. Réticulation par irradiation (radiochimie).....	244
2.2. Réticulation thermique et photochimique.....	251
3. Conclusion.....	252
Bibliographie	253

1. STABILITÉ DES COUCHES FAIBLEMENT ADSORBÉES DES REVÊTEMENTS RÉALISÉS À FAIBLE ET HAUTE HUMIDITÉS

1.1. EFFET DU VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS AMBIANTES

Afin d'étudier la stabilité des revêtements et notamment de la couche faiblement adsorbée (couche externe), deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH ont été entreposés en conditions ambiantes. L'évolution du glissement et de la topographie de la surface de ces revêtements a été suivie sur un an.

1.1.i. REVÊTEMENT RÉALISÉ À HUMIDITÉ FAIBLE

Dans un premier temps, les propriétés d'une lame de verre couverte d'un revêtement dont la condensation a été réalisée à humidité relative faible (RH = 25 %) avec un rinçage H₂O+iPrOH ont été suivies. Ainsi, la Figure 6.1 montre que les propriétés de mouillage (angle de contact CA, hystérèse CAH, angle de glissement SA) pour des gouttes d'eau, tout comme la topographie de ce revêtement restent stables sur toute la durée de notre étude (1 an), en conditions ambiantes (température et humidité relative ambiantes).

La variation de contraste observée entre t = 0 et t = 24 h est probablement due à un artefact optique causé par un résidu d'iPrOH sur les îlots, suite au rinçage. Après 24 h en conditions ambiantes, ce résidu s'est évaporé.

De plus, aucune variation des propriétés n'est observée après 2 h de chauffage à 90 °C (*Annexe A.5*). La couche faiblement adsorbée à cette humidité est donc stable vis-à-vis de l'oxydation de l'air.

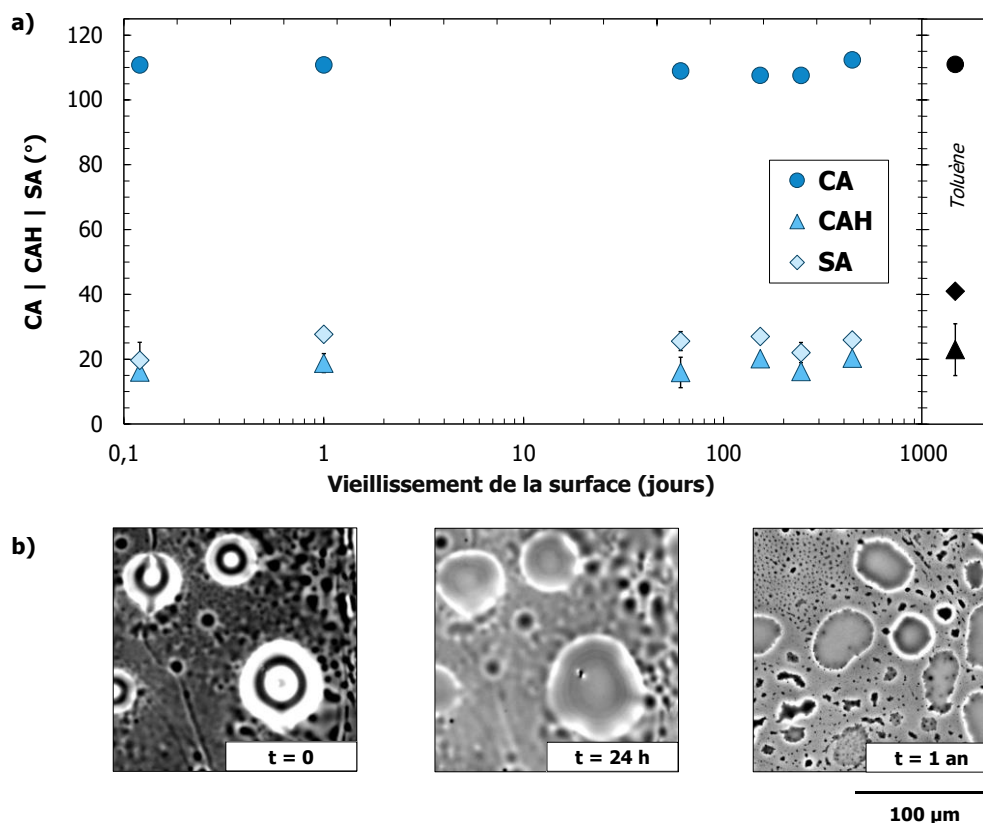


Figure 6.1. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau ; **b)** Images de microscopie à contraste de phase, pour un revêtement réalisé à RH = 25 % puis rincé H₂O+iPrOH, en fonction de la durée de vieillissement en conditions ambiantes (indiquée en abscisse du graphique ou en bas à droite des images). Les valeurs de CA, CAH et SA en noir (à droite du graphique) représentent les valeurs obtenues après rinçage toluène du revêtement initial, utilisées comme données de référence pour un revêtement sans couche externe. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

1.1.ii. REVÊTEMENT RÉALISÉ À HUMIDITÉ ÉLEVÉE

Dans un second temps, le vieillissement sur un an d'une lame de verre couverte d'un revêtement dont la condensation a été réalisée à humidité relative élevée (RH = 85 %) avec un rinçage H₂O+iPrOH a été étudié. En microscopie optique à contraste de phase, nous observons une légère évolution de la topographie de la surface à partir de t = 5 mois jusqu'à t = 1 an, corrélée à une légère augmentation de la valeur de l'hystérèse et de l'angle de glissement mesurés pour des gouttes d'eau : CAH = 4 ± 2° et SA = 5 ± 2° à t = 0 contre CAH = 9° et SA = 7° à t = 1 an (Figure 6.2). La couche externe, faiblement adsorbée, est donc moins stable si la condensation est réalisée à RH = 85 % qu'à RH = 25 %. Comme présenté dans le chapitre précédent, lorsque le revêtement est réalisé à humidité élevée, les polymères de la couche externe sont moins denses et plus petits que ceux présents dans la couche externe du revêtement réalisé à humidité faible. Les interactions entre les polymères de la couche externe du revêtement RH = 85 % sont donc plus faibles et cette couche est moins stable.

Cependant, même si les valeurs de l'angle de glissement et de l'hystérèse se dégradent avec le vieillissement à l'air pour RH = 85 %, elles restent inférieures à celles mesurées sur RH = 25 %. Ainsi, comme ces deux revêtements (RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH) ne subissent que très peu de dégradation après 1 an de vieillissement à l'air, nous en concluons que la couche adsorbée protège d'un éventuel changement d'état de surface (réorganisation des chaînes de polymères due à l'humidité ou à la lumière).

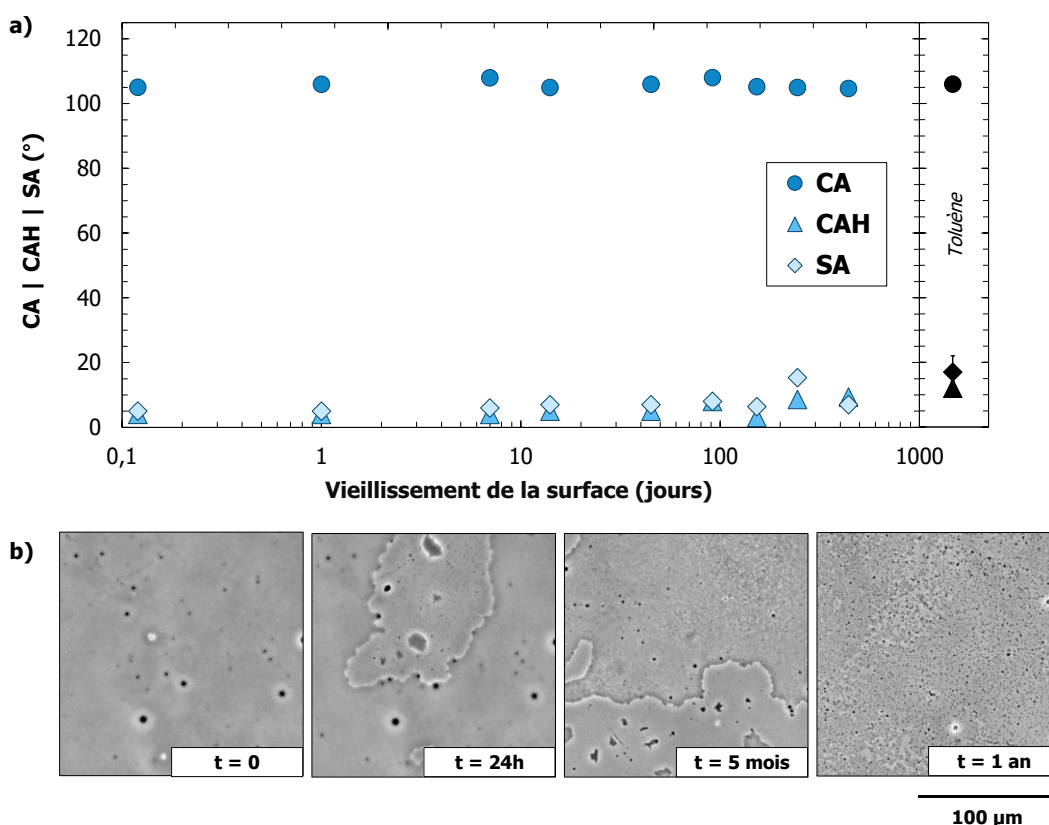


Figure 6.2. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau ; **b)** Images de microscopie à contraste de phase, pour un revêtement réalisé à RH = 85 % puis rincé H₂O+iPrOH, en fonction de la durée de vieillissement en conditions ambiantes (indiquée en abscisse du graphique ou en bas à droite des images). Les valeurs de CA, CAH et SA en noir (à droite du graphique) représentent les valeurs obtenues après rinçage toluène du revêtement, utilisées comme données de référence pour un revêtement sans couche externe. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie que l'écart-type est faible et qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

Bien que le revêtement réalisé à humidité élevée soit plus glissant que celui réalisé à humidité faible, il semble moins stable en conditions ambiantes : les interactions entre les polymères présents dans la couche adsorbée de ce revêtement (RH = 85 %) sont moins fortes. Cependant, même après 1 an de vieillissement en conditions ambiantes, le revêtement réalisé à humidité relative élevée possède toujours de meilleures propriétés glissantes que celui réalisé à humidité faible.

1.2. EFFET DU GLISSEMENT DES GOUTTES D'EAU À LA SURFACE

Nous ne nous attarderons pas ici à définir précisément si les gouttes d'eau glissent ou roulent sur la surface (par effet Marangoni de diffusion de molécules) car ce n'est pas l'objet de notre étude. Notre objectif ici est d'analyser le comportement et l'évolution de la topographie des deux revêtements RH = 25 et 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, face au glissement répété de gouttes d'eau sur la surface. En effet, Hourlier-Fargette *et al.* ont réalisé des études sur le comportement d'une goutte d'eau déposée sur une surface de PDMS faiblement réticulé [1]. Ils ont montré qu'en présence d'une ligne de contact H₂O/air/PDMS, les chaînes de PDMS libres migrent à l'interface H₂O/air jusqu'à saturation de l'interface. Dans le cas d'une goutte en mouvement, les chaînes de PDMS présentes à l'interface H₂O/air sont ainsi évacuées avec le glissement de la goutte.

Afin de vérifier cet effet sur nos revêtements, une zone a été délimitée sur la surface des deux échantillons et a été observée en microscopie optique à contraste de phase afin d'imager l'état initial de ces revêtements. Ensuite, une goutte d'eau de 20 µL a été déposée sur cette zone et l'échantillon a été incliné à 1°·s⁻¹. La Figure 6.3 montre alors que le revêtement réalisé à RH = 25 % ne subit pas de dégradation de la surface après glissement de 20 gouttes d'eau, tandis que pour RH = 85 %, la topographie de la surface change dès le glissement de la 2^e goutte d'eau. Ce changement induit alors une augmentation des valeurs d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA mesurés pour des gouttes d'eau, jusqu'à quasiment atteindre les mêmes propriétés qu'en rinçage H₂O+iPrOH+toluène à partir de la 6^e goutte (Figure 6.4). Pour le revêtement réalisé à RH = 25 %, la stabilité de la topographie est aussi liée à la stabilité des valeurs d'hystérèse et de glissement (*Annexe A.6.1*). Nos résultats sont en accord avec les observations de Hourlier-Fargette *et al.* : en rinçage H₂O+iPrOH, comme la couche externe du revêtement RH = 85 % est moins dense que celle de RH = 25 %, les chaînes de PDMS libres, adsorbée à la surface de ce revêtement RH = 85 % sont plus facilement évacuées par le glissement des gouttes d'eau.

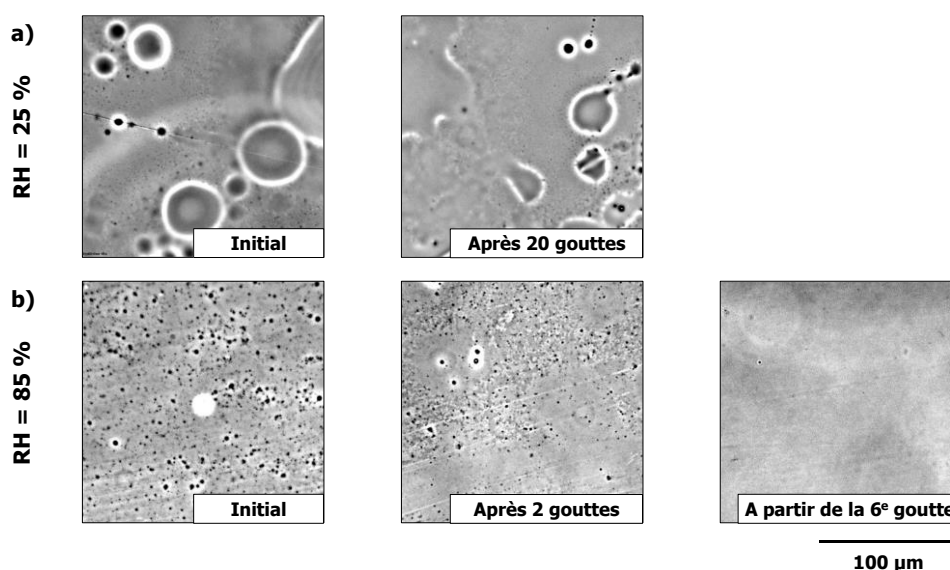


Figure 6.3. Images de microscopie à contraste de phase, pour un revêtement réalisé à **a)** RH = 25 % ou **b)** RH = 85 %, puis rincé H₂O+iPrOH, après roulement de plusieurs gouttes d'eau sur la surface. Le nombre de gouttes est indiqué en bas de chaque image. L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

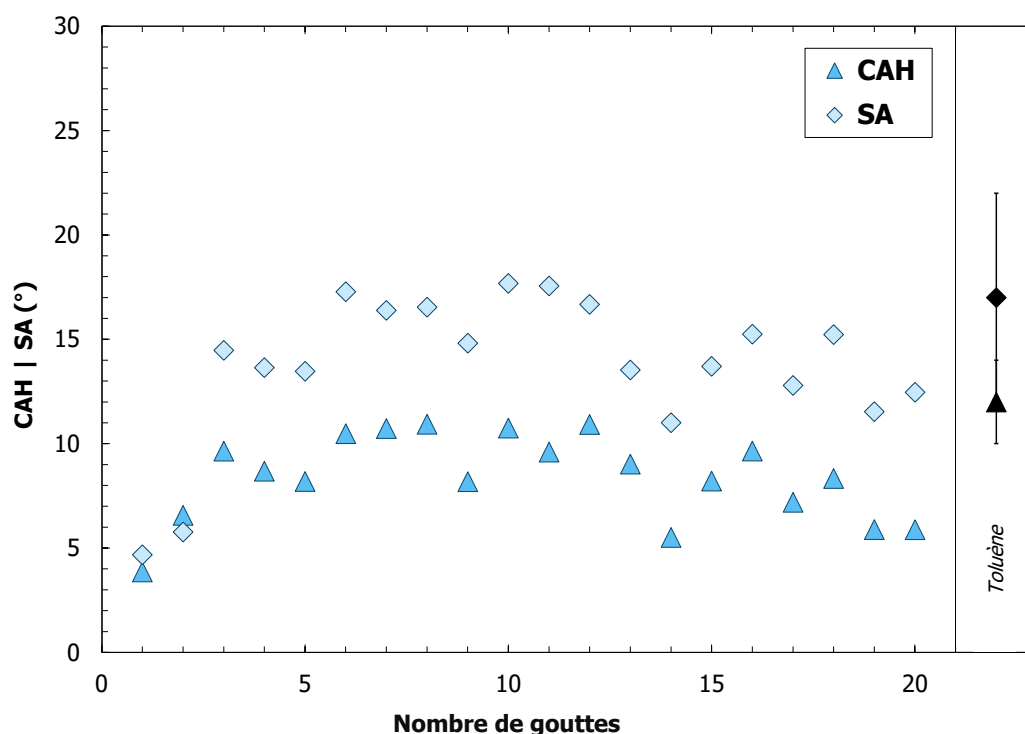


Figure 6.4. Hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement réalisé à RH = 85 % puis rincé H₂O+iPrOH, en fonction du nombre de gouttes d'eau qui ont roulé sur la surface. Les valeurs de CA, CAH et SA en noir (à droite du graphique) représentent les valeurs obtenues après rinçage toluène du revêtement.

Le revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH a aussi été observé par cartographie ellipsométrique après glissement de trois gouttes d'eau. Sur la Figure 6.5, deux zones sont identifiables : en haut de l'image, le revêtement est dans sa configuration initiale avec des îlots d'environ 10 – 15 nm d'épaisseur et un fond de 3 nm d'épaisseur (comme étudié dans le *Chapitre 4, partie 2.1*), tandis qu'en bas de l'image, nous observons que l'épaisseur des îlots et du fond a diminué. Cette partie de l'image, correspondant à la zone de glissement des gouttes d'eau, montre que les polymères de la couche externe du revêtement, faiblement adsorbés, ont été retirés par le passage des gouttes, menant aux épaisseurs caractéristiques de la surface réalisée à RH = 85 % et rincée H₂O+iPrOH+toluène (fond de 1,4 nm d'épaisseur et îlots de 2,4 nm). La partie du haut de cette image d'ellipsométrie est alors comparable à l'image obtenue dans le *Chapitre 4 (partie 2.1, Figure 4.16)* pour un revêtement réalisé à RH = 85 %, après rinçage H₂O+iPrOH (mêmes conditions de procédé que celles utilisées ici), tandis que la partie du bas est comparable à ce même revêtement après rinçage H₂O+iPrOH+toluène. Notons que, dans la Figure 4.16, pour le rinçage H₂O+iPrOH+toluène, l'échelle était différente, expliquant que nous n'observions pas les mêmes contrastes.

Cet effet de rinçage par glissement de gouttes est accentué par l'utilisation d'une goutte de liquide dans lequel le PDMS est soluble comme le tétradécane ou le toluène (*Annexe A.6.2*). Pour ces liquides, une seule goutte suffit à retirer la couche adsorbée : le même effet de rinçage est alors observé entre le glissement d'une goutte et l'immersion dans ces solvants.

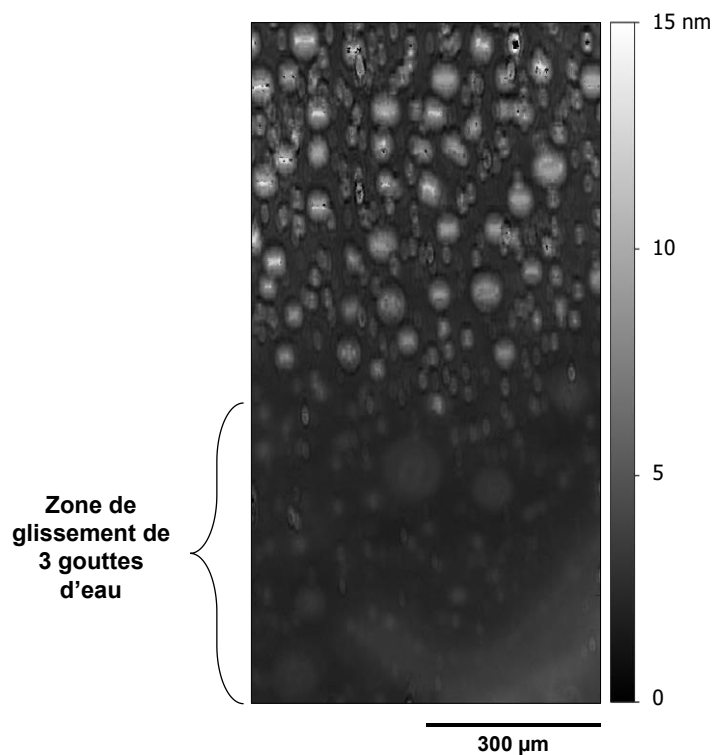


Figure 6.5. Image de cartographie ellipsométrique ($700 \times 1200 \mu\text{m}$) d'un revêtement réalisé à $RH = 85 \%$ puis rincé $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH}$. Trois gouttes d'eau ont été déposées sur la zone en bas de l'image (identifiée par l'accolade) et ont été éliminées par glissement. L'échelle est inscrite en bas à droite.

Comme les interactions entre les polymères présents dans la couche adsorbée du revêtement réalisé à $RH = 85 \%$ sont moins fortes que dans celui réalisé à $RH = 25 \%$, la couche externe du revêtement réalisé à humidité élevée est moins stable face au glissement des gouttes d'eau. En présence d'eau, les chaînes libres de PDMS migrent à l'interface eau/air et sont ainsi évacuées par le glissement des gouttes.

2. STABILISATION PAR RÉTICULATION DE LA COUCHE EXTERNE DU REVÊTEMENT RÉALISÉ À HAUTE HUMIDITÉ

La couche externe du revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH étant la plus prometteuse en matière de glissement, nous nous sommes concentrés sur cet échantillon et nous avons cherché des voies de stabilisation de cette couche, notamment par réticulation partielle des chaînes libres de PDMS. Dans l'industrie, l'irradiation est un procédé de réticulation des polymères bien connu et largement utilisé. Son utilisation s'est développée suite à la découverte par Charlesby, en 1952, de la formation d'un gel insoluble de polyéthylène après irradiation [2]. Depuis, la polymérisation par irradiation est utilisée en industrie pour de nombreuses applications comme l'agroalimentaire [3], la biomédecine [4] ou encore l'automobile [5]. Ce procédé améliore les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et la résistance chimique des polymères. Il est simple, rapide, économique et écologique [6]. De plus, la réticulation du PDMS par voie radiochimique est un procédé connu depuis des dizaines d'années [7]. Nous avons donc souhaité utiliser un procédé de réticulation par irradiation (radiochimie) afin de stabiliser la couche externe de notre revêtement.

2.1. RÉTICULATION PAR IRRADIATION (RADIOCHIMIE)

Pour réaliser la réticulation par irradiation (radiochimie), le revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, a été placé devant un faisceau d'électrons. Ce procédé a l'avantage d'être relativement rapide (quelques minutes suffisent) et il ne nécessite l'ajout d'aucune molécule. Pour cette étude, nous avons utilisé l'accélérateur linéaire d'électrons (LINAC) Titan Beta, Inc. ALIENOR (Accélérateur Linéaire d'Electrons NanOseconde pour l'étude de la Radiolyse) (Figure 6.6.a) [8]. Cet appareil génère des électrons pulsés avec une énergie de 10 MeV pour une durée de 10 ns. Un canon à électrons génère le faisceau d'électrons par effet thermo-ionique (filament chauffé par un courant électrique). Ce faisceau est ensuite accéléré dans un guide d'ondes alimenté par un klystron [9] et entouré par des bobines magnétiques de focalisation. Le faisceau d'électrons traverse enfin une fine feuille de titane avant d'atteindre l'échantillon. Cette barrière métallique est assez fine pour permettre aux électrons de la traverser, mais assez résistante pour contenir le vide à l'intérieur du guide d'ondes (10⁻⁸ mbar). Nous avons travaillé à une fréquence de 5 Hz. Comme nos échantillons ne sont pas sensibles à l'échauffement, cette fréquence permettait de diminuer la durée de mesure (30 min à 1 Hz contre 8 min à 5 Hz pour une dose de 40 kGy). L'échantillon est placé devant le faisceau d'électrons à l'aide d'adhésif (Figure 6.6.b). La surface d'irradiation est de 1 cm².



Figure 6.6. a) Photographie du LINAC ALIENOR et **b)** lame de verre, après revêtement réalisé à $RH = 85\%$, rinçage $H_2O+iPrOH$, placée devant le faisceau d'électrons.

L'efficacité de la réticulation de la couche adsorbée suite à différentes doses d'irradiation par faisceau d'électrons (entre 20 et 100 kGy) a été évaluée. En effet, la dose correspond à la quantité d'énergie de rayonnement absorbée par unité de masse, par le matériau. Une dose équivalente permet de comparer des expériences d'irradiation réalisées à partir de différents instruments et de différentes sources d'irradiation (rayonnement gamma, X, faisceau d'électrons ou d'ions).

Après irradiation, une coloration marron de la lame de verre apparaît, dont l'intensité croît avec la dose irradiée (Figure 6.7.a). Ce phénomène est bien connu dans les études d'irradiation du verre [10]. Une étude de Brow en 1994 a notamment montré que cette coloration était due à la production de sodium métallique (Na^0) et à la transformation d'oxygènes non-liés ($Si-O^\cdot$) en oxygènes liés ($Si-O-Si$), à l'intérieur du verre [11]. Pour plus de clarté et afin de pallier cette coloration, la luminosité des images de microscopie à contraste de phase des revêtements après irradiation, a été augmentée de 50 % (Figure 6.7.b).

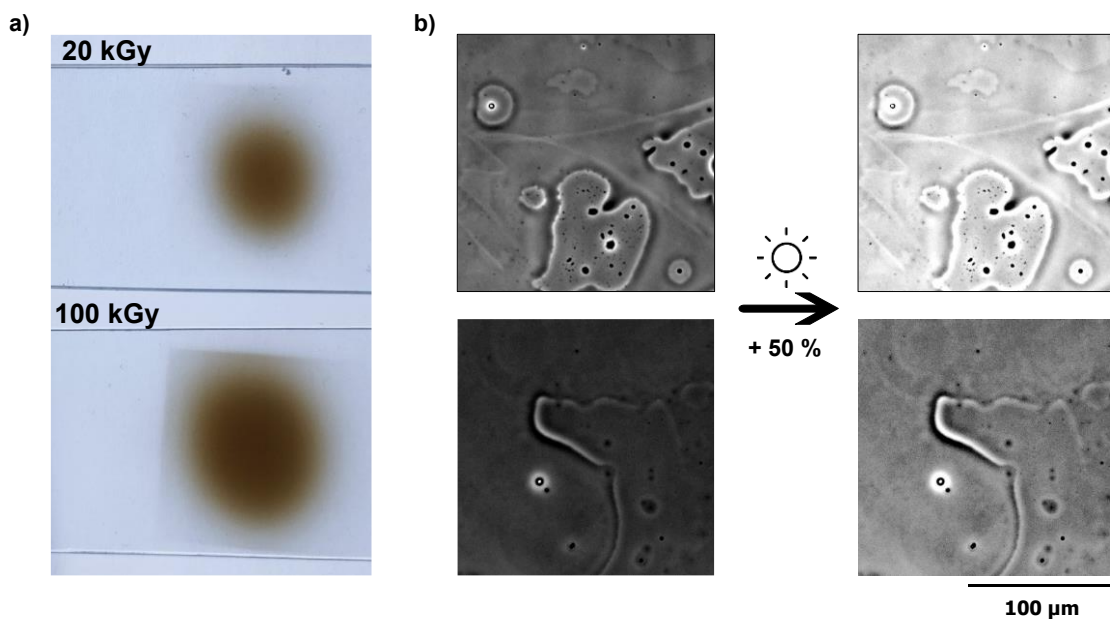


Figure 6.7. a) Photo de deux lames de verre avec un revêtement réalisé à $RH = 85\%$, rinçage $H_2O+iPrOH$, après irradiation sous faisceau d'électrons à 20 kGy (haut) ou 100 kGy (bas) ; **b)** Microscopie à contraste de phase de ces deux mêmes échantillons avant (gauche) et après (droite) augmentation de la luminosité de 50 %.

Les images de microscopie à contraste de phase du revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, après irradiation et après irradiation puis rinçage abondant au toluène montrent que la couche externe (faiblement adsorbée) a bien été réticulée à partir d'une dose d'irradiation de 20 kGy (Figure 6.8). En effet, après rinçage au toluène des revêtements, la présence de la couche externe est légèrement visible sur les images pour une dose de 20 kGy d'irradiation et plus nettement pour une dose plus importante.

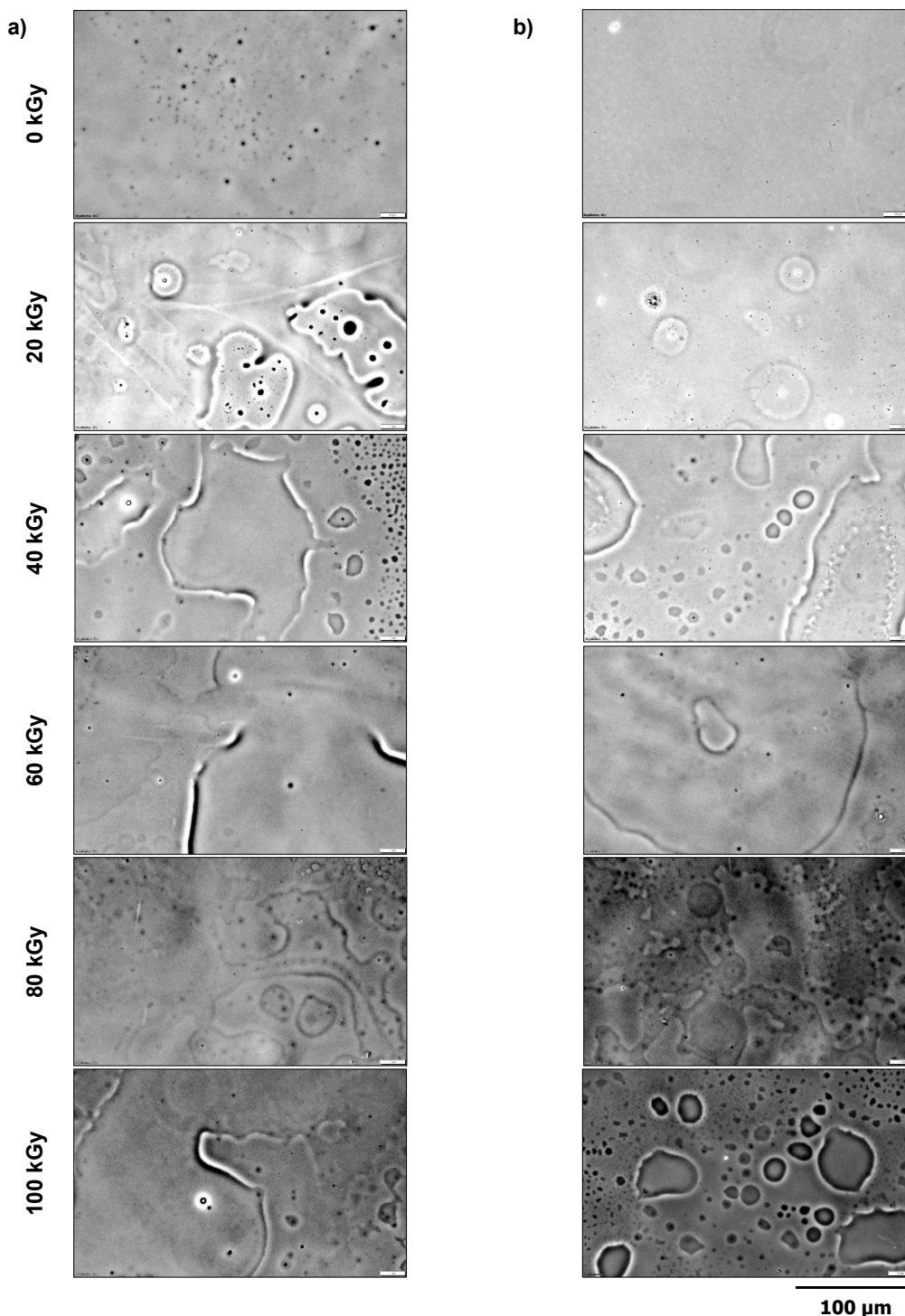


Figure 6.8. Images de microscopie à contraste de phase d'un revêtement réalisé à RH= 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, avant (0 kGy) et après irradiation sous un faisceau d'électrons à une dose de 20, 40, 60, 80 ou 100 kGy. Ces observations sont réalisées **a)** après irradiation et **b)** après irradiation puis rinçage au toluène.

Les propriétés macroscopiques du revêtement ont ensuite été évaluées. Les valeurs des angles de contact CA, des hystérèses CAH et des angles de glissement SA pour des gouttes d'eau ne varient que très peu, avant (Figure 6.9.a) et après rinçage au toluène (Figure 6.9.b), pour une même dose irradiée. Par exemple, pour une dose de 40 kGy, CA = $101 \pm 2^\circ$, CAH = $24 \pm 5^\circ$ et SA = $47 \pm 9^\circ$ après irradiation, contre CA = $101 \pm 2^\circ$, CAH = $24 \pm 5^\circ$ et SA = $39 \pm 3^\circ$ après irradiation puis rinçage au toluène. De plus, la valeur de l'angle de contact CA diminue de $107 \pm 1^\circ$ à $95 \pm 2^\circ$ avec l'augmentation de la dose d'irradiation (Figure 6.9).

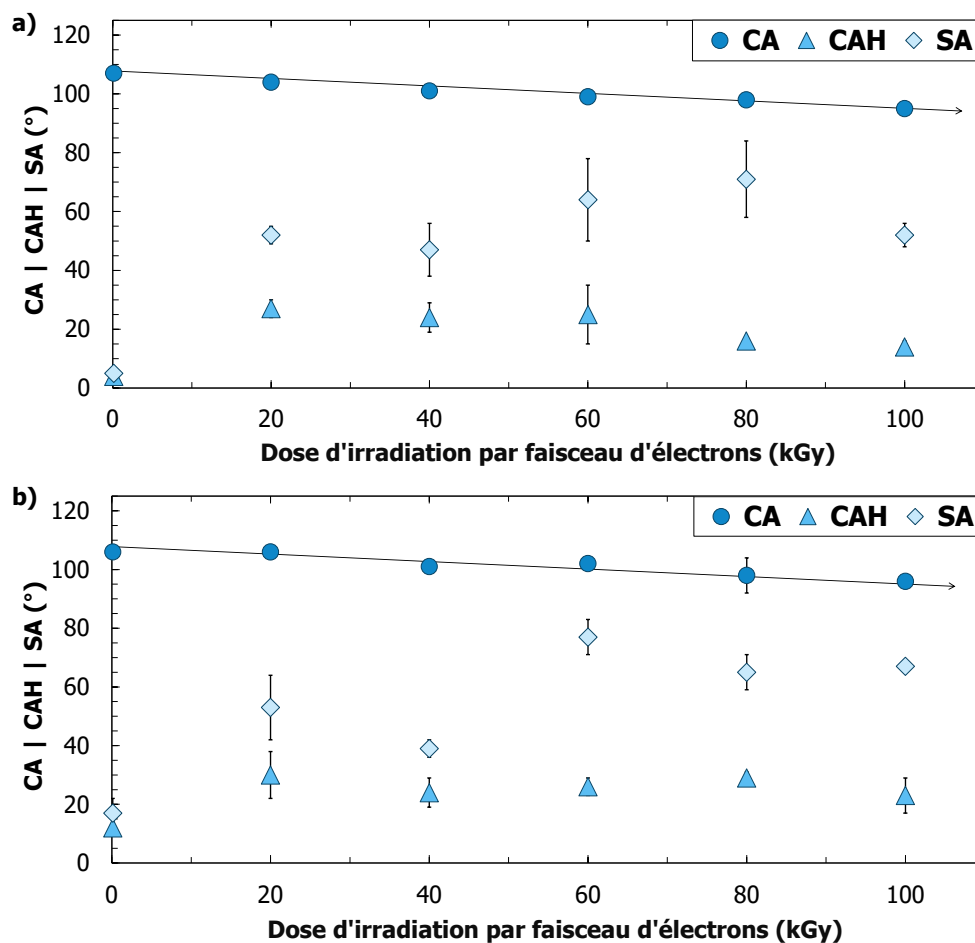


Figure 6.9. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau mesurés après irradiation des revêtements réalisés à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH par différentes doses sous un faisceau d'électrons, **a)** avant et **b)** après rinçage au toluène. Les flèches noires indiquent la tendance de variation de CA en fonction de la dose irradiée.

En effet, l'irradiation du PDMS peut induire une réticulation et une scission des chaînes [12], rendant la distribution de taille des polymères plus large et l'apparition éventuelle de groupes hydroxyles. La diminution de CA en fonction de l'augmentation de la dose irradiée a aussi été observée par Huszank *et al.* suite à l'irradiation de PDMS par un faisceau d'ions ⁴He⁺ [13]. Ils ont alors montré que l'irradiation avait provoqué la formation de groupes Si-OH, qui rendent donc le revêtement plus hydrophile. Cet effet d'oxydation du PDMS avait été mis en lumière par St Pierre *et al.* en 1960 suite à l'irradiation par faisceau d'électrons du PDMS à 464 kGy [14]. Aussi, l'augmentation de la quantité de Si-OH dans le PDMS en fonction de l'augmentation de la dose

irradiée par rayons gamma (dose comprise entre 250 et 400 kGy), en conditions ambiante, a été prouvée par Meléndez-Zamudio *et al.* [15]. Ils ont alors montré que l'oxygène présent dans l'air participait à la transformation d'un groupe Si-CH₃ en Si-OH. Ces résultats permettent donc d'en déduire que, dans notre système, l'augmentation de la dose d'irradiation a probablement généré une quantité croissante de groupes Si-OH dans le revêtement, même si les doses d'irradiation que nous utilisons sont inférieures à celles des études auxquelles nous faisons référence.

La diminution de CA est accompagnée d'une nette augmentation des valeurs de SA. Deux raisons peuvent alors expliquer ce résultat. La première hypothèse serait que la réticulation ait rigidifié les chaînes du fait de la création d'un réseau. Le revêtement aurait perdu de sa mobilité et ne présenterait plus un comportement « type-liquide ». La seconde hypothèse serait directement liée à la formation de groupes OH : la surface serait alors plus hétérogène chimiquement, ce qui expliquerait l'augmentation de l'hystérèse et de l'angle de glissement avec l'irradiation (Figure 6.9). La valeur de l'angle de glissement la plus faible, après irradiation puis rinçage au toluène, est obtenue pour une dose de 40 kGy (SA = 39 ± 1°).

Ces revêtements, après irradiation par faisceau d'électrons puis rinçage toluène, ont été analysés en spectroscopie FTIR. Les spectres obtenus nous permettent donc de confirmer la réticulation d'une partie de la couche adsorbée : la quantité de PDMS réticulé (pic correspondant au signal de l'élongation de la liaison C-H dans les CH₃ à $\sigma_v = 2963 \text{ cm}^{-1}$) croît avec la dose d'irradiation (Figure 6.10.a). Nous constatons également un effet singulier pour une dose d'irradiation de 60 kGy, pour laquelle la présence de CH₂ est détectée dans le revêtement ($\sigma_v = 2850 \text{ cm}^{-1}$). Cet effet à 60 kGy n'a cependant pas pu être expliqué.

Afin de confirmer l'augmentation de la quantité de groupes hydroxyles en fonction de la dose d'irradiation, nous nous sommes intéressés plus en détails à la zone IR comprise entre 3300 et 3800 cm⁻¹ (Figure 6.10.b). Cependant, aucun effet significatif n'a été détecté sur les spectres entre 3720 et 3750 cm⁻¹ (encadré en pointillés sur la Figure 6.10.b), c'est-à-dire dans la zone correspondant au signal de l'élongation de la liaison O-H dans les Si-OH ($\sigma_v = 3745 \text{ cm}^{-1}$ [16,17]). En effet, le substrat (verre) coupe une grande partie du signal IR pour $\sigma > 3600 \text{ cm}^{-1}$ donc il peut être difficile de détecter le signal de la vibration d'une liaison au-dessus de cette valeur. Aussi, l'irradiation induisant une polymérisation (perte d'OH) et une scission des chaînes (création de OH) [12], un équilibre dans la quantité de OH totale présente au sein du revêtement peut être maintenu. La détection de ces variations dans la quantité d'hydroxyles en IR sera donc difficile.

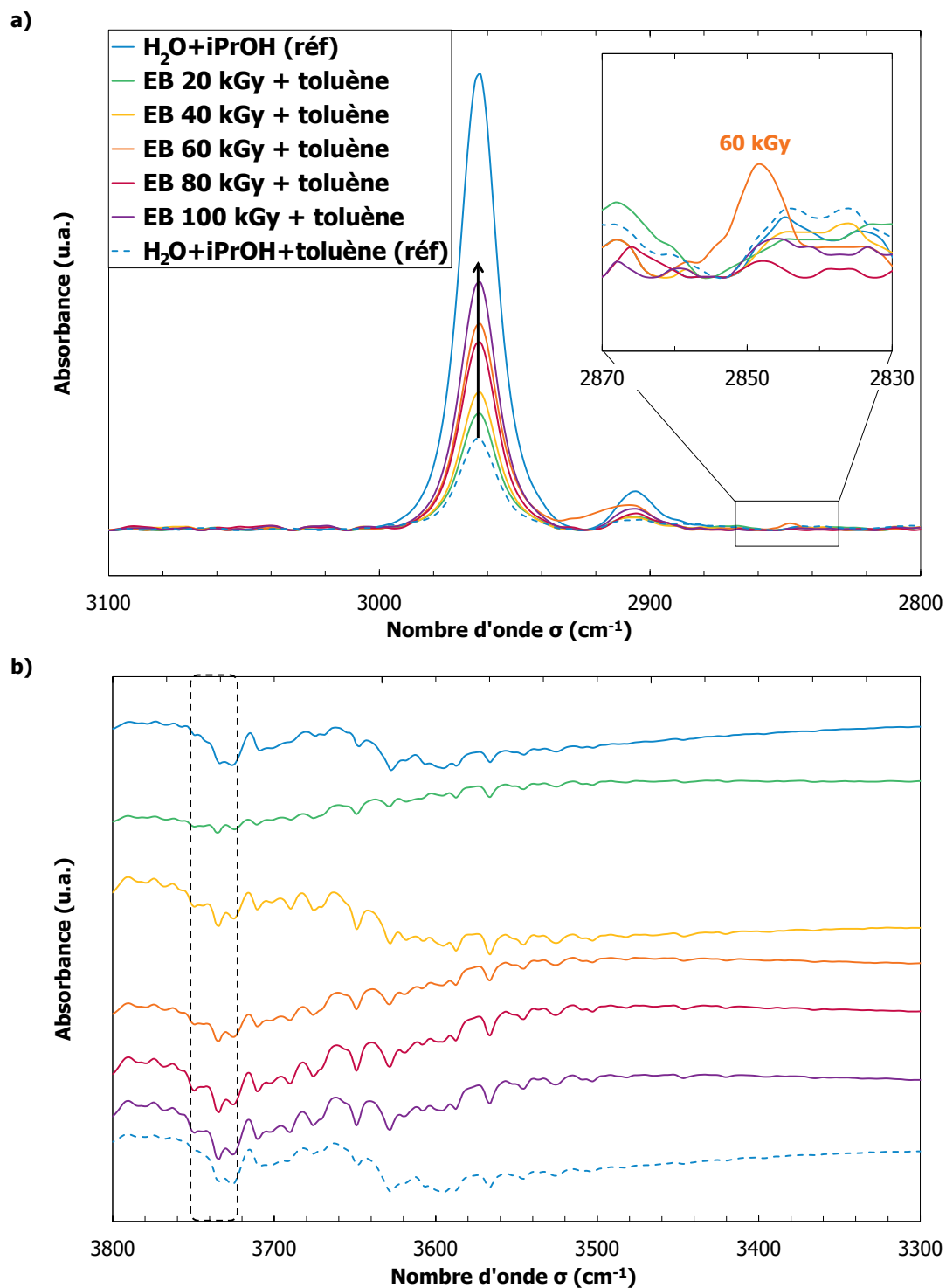


Figure 6.10. Spectres FTIR en transmission mesurés après irradiation des revêtements réalisés à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH par différentes doses sous faisceau d'électrons puis rinçage au toluène **a)** entre 2800 et 3100 cm⁻¹ et **b)** entre 3300 et 3800 cm⁻¹. La flèche noire sur la figure a) indique le sens de variation de l'intensité du pic en fonction de l'augmentation de la dose irradiée. L'insert correspond à un agrandissement de la zone entre 2830 et 2870 cm⁻¹. Les spectres en b) ont été décalés selon l'axe y pour plus de visibilité. Tous les spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut.

Par analyse de l'aire sous la courbe des pics correspondant au signal des CH₃ ($\sigma_v = 2963 \text{ cm}^{-1}$), nous avons pu calculer le pourcentage de molécules adsorbées réticulées par l'irradiation par la formule suivante :

$$\% \text{ réticulé} = 100 \times \frac{\text{Aire avant réticulation} - \text{Aire après rinçage toluène sans réticulation}}{\text{Aire après réticulation et rinçage toluène} - \text{Aire après rinçage toluène sans réticulation}}$$

avec Aire après rinçage toluène sans réticulation = 0,042.

Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau 6.1. Nous confirmons donc bien que la quantité de PDMS réticulé croît avec la dose d'irradiation.

Tableau 6.1. Pourcentage de molécules adsorbées réticulées après irradiation sous un faisceau d'électrons, en fonction de la dose irradiée.

Dose d'irradiation (kGy)	Aire sous le pic des CH ₃ avant irradiation	Aire sous le pic des CH ₃ après irradiation et rinçage au toluène	% réticulé
0	0,215	0,042	-
20	0,175	0,052	7,5
40	0,169	0,061	15,0
60	0,181	0,094	37,4
80	0,175	0,082	30,1
100	0,166	0,108	53,2

Ainsi, nous proposons en Figure 6.11 deux mécanismes de réticulation dits de type H (par liaison Si-C-Si) et de type Y (par liaison Si-O-Si). En conditions ambiantes (présence de O₂ et de H₂O due à l'humidité), la réticulation de type Y est favorisée [16]. Les Si-CH₃ peuvent être transformés, via un intermédiaire peroxyde, en Si-O* seulement à la condition que l'environnement contienne des molécules de dioxygène ou d'eau. Cette condition est donc validée si l'expérience est réalisée en conditions ambiantes. Afin d'apporter une confirmation plus rigoureuse sur la présence des hydroxyles, nous pourrions réaliser une expérience de silylation de surface avec de l'HMDS comme dans le chapitre précédent (*Chapitre 5, partie 1.2.iii*). Cette expérience pourrait même permettre de savoir si l'angle de glissement est dégradé à cause de la présence de ces groupes OH (dans ce cas, la silylation permettrait d'améliorer le glissement) ou si cette dégradation est bien directement liée à la réticulation du revêtement. Pour s'affranchir de l'action de l'oxygène de l'air, la réticulation de la couche adsorbée par irradiation pourrait aussi être réalisée en enceinte fermée, sous azote ou argon.

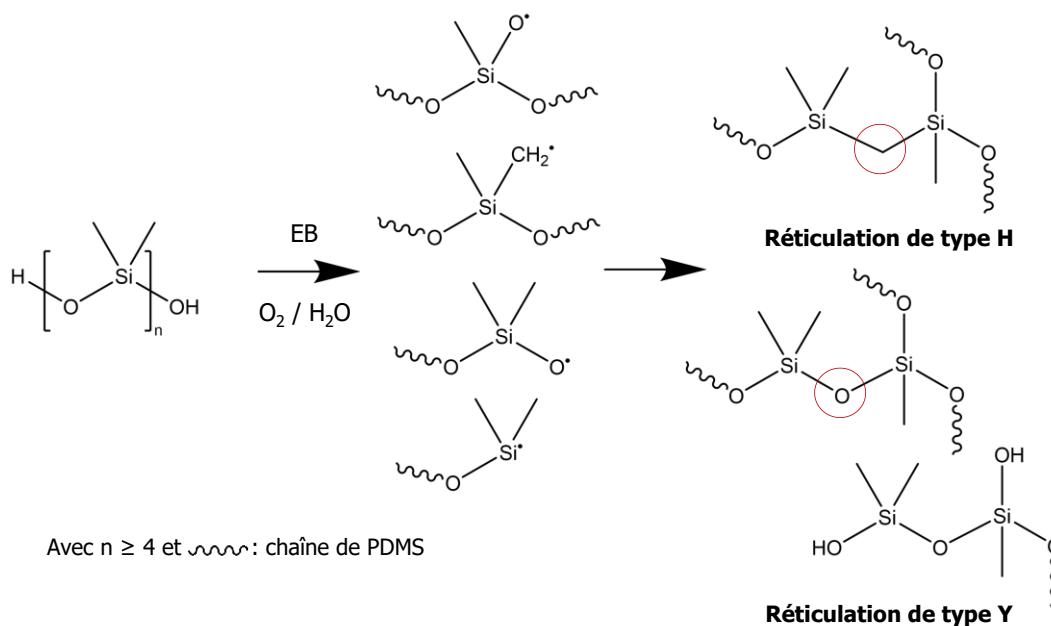


Figure 6.11. Proposition de schémas réactionnels de réticulation par irradiation sous un faisceau d'électrons (EB pour electron beam) envisageables à partir d'oligomères du DMDMOS, en conditions ambiantes (adapté de [16]).

Le procédé de réticulation radiochimique par irradiation par faisceau d'électrons (10 MeV) est efficace, car il permet de stabiliser la couche externe, faiblement adsorbée, du revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH. Cependant, le glissement est nettement dégradé à la suite de l'irradiation. Des études plus approfondies doivent être menées pour savoir si cette dégradation est seulement due à la présence de groupes hydroxyles ou à la rigidification du revêtement.

2.2. RÉTICULATION THERMIQUE ET PHOTOCHEMIQUE

Deux autres procédés de réticulation ont été étudiés afin de stabiliser la couche externe du revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH. Le premier est un procédé de réticulation par voie thermique (2 h à 90 °C). Le deuxième est un procédé de réticulation par voie photochimique (exposition UV, $\lambda = 365$ nm, jusqu'à 10 min à une puissance de 49,2 mW·cm⁻²). Cependant, aucun de ces deux procédés n'a permis de stabiliser la couche externe : après rinçage au toluène, les polymères faiblement adsorbés en surface sont tous évacués. Les résultats détaillés de ces études sont disponibles en *Annexe A.7*. Ces résultats étaient attendus, car les polymères présents dans la couche adsorbée du revêtement ne comportent pas de groupes chimiques thermosensibles ou photosensibles (vinyles ou acrylates). Or, ces groupes sont nécessaires à l'activation de la réticulation par un procédé thermique ou photochimique [18–21].

Cependant, ces expériences nous permettent d'en déduire la stabilité au chauffage (au moins jusqu'à 2 h à 90 °C) et aux UV (au moins jusqu'à 10 min à une puissance de 49,2 mW·cm⁻²) du revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, et de ses propriétés.

3. CONCLUSION

Pour conclure sur ce chapitre, la stabilité de la couche externe, faiblement adsorbée à la surface des revêtements à base de DMDMOS, réalisés à RH = 25 ou 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, a été évaluée en conditions ambiantes. La robustesse de cette couche a aussi été évaluée face au glissement des gouttes d'eau. Nous avons montré que la couche externe sur le revêtement réalisé à RH = 25 % est plus stable que celle sur le revêtement RH = 85 %. Les deux revêtements sont stables en conditions ambiantes au moins jusqu'à 1 an de vieillissement. Cependant, la couche externe du revêtement réalisé à RH = 85 % peut facilement être enlevée par action d'un solvant (adapté à la solubilité du PDMS, comme le toluène) ou même par l'action mécanique du roulement de gouttes d'eau. Lorsque le revêtement est réalisé à faible humidité, les chaînes de PDMS adsorbées dans la couche externe forment un réseau fort et dense à la surface tandis que, lorsque le revêtement est réalisé à haute humidité, les chaînes de PDMS restent plus mobiles, facilitant le glissement, mais diminuant la stabilité.

Afin de stabiliser le revêtement réalisé à RH = 85 % (rinçage H₂O+iPrOH) tout en conservant le glissement de la surface, trois procédés de réticulation douce de la couche externe faiblement adsorbée ont été évalués. Nous avons montré l'efficacité du procédé de réticulation par irradiation par faisceau d'électrons sur notre système (la réticulation des polymères faiblement adsorbés est observée à partir d'une dose d'irradiation de 20 kGy). Cependant, cette réticulation détériore le glissement de la surface. Des expériences de silylation de surface ou d'irradiation en enceinte fermée, sans oxygène, pourraient être réalisées afin de conclure sur le lien entre la présence de groupes hydroxyles en surface et la détérioration du glissement. Les procédés de réticulation thermique (2 h à 90 °C) et photochimique (exposition UV, $\lambda = 365$ nm, pendant 10 min à une puissance de 49,2 mW·cm⁻²) n'ont montré aucun effet significatif. Des températures plus élevées ou des durées d'exposition UV plus importantes pourraient être étudiées.

Cependant, nous pensons que les trois techniques de réticulation évaluées mèneront à une réticulation sur la totale de la profondeur du revêtement et pas seulement de la couche externe. D'autres voies de réticulation plutôt chimiques pourraient alors être investiguées (utilisation de réticulant, traitement acide) afin de cibler les polymères présents dans les premiers nanomètres du revêtement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Hourlier-fargette, J. Dervaux, A. Antkowiak, A. Hourlier-fargette, J. Dervaux, A. Antkowiak, S. Neukirch, A. Hourlier-fargette, J. Dervaux, A. Antkowiak, *Extraction of Silicone Uncrosslinked Chains at Air – Water – Polydimethylsiloxane Triple Lines*, 2018.
- [2] A. Charlesby, *Cross-linking of polythene by pile radiation*, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 215 (1952) 187–214.
- [3] M.A. Salem, A. Hussein, M.A. El-Ahdal, *Study of the effect of gamma irradiation on carbon black loaded low-density polyethylene films*, *J. Polym. Mater.* 20 (2003) 361–365.
- [4] C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. Gonzalez, M. Brito, D. Moronta, *Analysis of the mechanical, thermal and morphological behaviour of polypropylene compounds with sisal fibre and wood flour, irradiated with gamma rays*, *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 191–203.
- [5] R. Sonnier, E. Leroy, L. Clerc, A. Bergeret, J.M. Lopez-Cuesta, *Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties*, *Polym. Test.* 26 (2007) 274–281.
- [6] V. Rao, *Radiation processing of polymers*, *Adv. Polym. Process.* 3 (2009) 402–437.
- [7] C.D. Bopp, O. Sisman, *Radiation Stability of Plastics and Elastomers (Supplement to ORNL-928)*, 1953.
- [8] J.-C. Mialocq, B. Hickel, G. Baldacchino, M. Juillard, *The radiolysis project of CEA*, *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* 96 (1999) 35–43.
- [9] R.H. Varian, S.F. Varian, *A high frequency oscillator and amplifier*, *J. Appl. Phys.* 10 (1939) 321–327. <https://doi.org/10.1063/1.1707311>.
- [10] G. Onay, R. Şahin, *Optical properties of electron and gamma ray irradiated glass samples*, *Sak. Univ. J. Sci.* 22 (2018) 1–1. <https://doi.org/10.16984/soaufenbilder.330029>.
- [11] R.K. Brow, *Electron beam reduction of sodium-containing glass surfaces*, *J. Non. Cryst. Solids.* 175 (1994) 155–159. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90007-8).
- [12] D.J.T. Hill, C.M.L. Preston, D.J. Salisbury, A.K. Whittaker, *Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly (dimethyl siloxane) on gamma radiolysis*, *Radiat. Phys. Chem.* 62 (2001) 11–17.
- [13] R. Huszank, D. Szikra, A. Simon, S.Z. Szilasi, I.P. Nagy, *4He+ ion beam irradiation induced modification of poly(dimethylsiloxane). Characterization by infrared spectroscopy and ion beam analytical techniques*, *Langmuir.* 27 (2011) 3842–3848. <https://doi.org/10.1021/la200202u>.
- [14] L.E.S. Pierre, H.A. Dewhurst, *The effect of oxygen on the radiolysis of silicones*, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1060–1062.
- [15] M. Meléndez-Zamudio, A. Villegas, J.A. González-Calderón, R. Meléndrez, M. Meléndez-Lira, J. Cervantes, *Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by γ Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value)*, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27 (2017) 622–632. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0503-2>.
- [16] J.P. Matinlinna, S. Areva, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu, *Characterization of siloxane films on titanium substrate derived from three aminosilanes*, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1314–1322. <https://doi.org/10.1002/sia.1910>.
- [17] D.B. Mawhinney, J.A. Glass, J.T. Yates, *FTIR study of the oxidation of porous silicon*, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 1202–1206. <https://doi.org/10.1021/jp963322r>.
- [18] K. Berean, J.Z. Ou, M. Nour, K. Latham, C. McSweeney, D. Paull, A. Halim, S. Kentish, C.M. Doherty, A.J. Hill, K. Kalantar-Zadeh, *The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation*, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.006>.
- [19] M. Juchniewicz, D. Stadnik, K. Biesiada, A. Olszyna, M. Chudy, Z. Brzózka, A. Dybko, *Porous crosslinked PDMS-microchannels coatings*, *Sensors Actuators, B Chem.* 126 (2007) 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.041>.

- [20] Z. Si, J. Li, L. Ma, D. Cai, S. Li, J. Baeyens, J. Degève, J. Nie, T. Tan, P. Qin, The Ultrafast and Continuous Fabrication of a Polydimethylsiloxane Membrane by Ultraviolet-Induced Polymerization, *Angew. Chemie.* 131 (2019) 17335–17339. <https://doi.org/10.1002/ange.201908386>.
- [21] Y.C. Yeh, E.A. Corbin, S.R. Caliri, L. Ouyang, S.L. Vega, R. Truitt, L. Han, K.B. Margulies, J.A. Burdick, Mechanically dynamic PDMS substrates to investigate changing cell environments, *Biomaterials.* 145 (2017) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.08.033>.

CHAPITRE 7

SILOXANES CYCLIQUES ET FORMULES ALTERNATIVES

Dans ce chapitre, nous utiliserons les connaissances acquises dans les chapitres précédents sur le système DMDMOS – H₂SO₄ – iPrOH afin d'étudier l'efficacité (glissement, angle de contact) de nouvelles formules de revêtement.

Nous tenterons tout d'abord de transposer le procédé optimisé dans le *Chapitre 3* pour le DMDMOS à des siloxanes cycliques (hexaméthylcyclotrisiloxane (D3), octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) ou décaméthylcyclopentasiloxane (D5), en conditions acides dans l'iPrOH). Ces siloxanes cycliques présentent un intérêt pratique indéniable puisqu'ils sont plus accessibles industriellement et moins chers que le DMDMOS. Cependant, nous montrerons que cette transposition n'est pas directe. De nouvelles études d'optimisation seront menées afin de pouvoir atteindre des propriétés de glissement intéressantes avec ces solutions de siloxanes cycliques. Des résultats encourageants seront obtenus.

Enfin, nous réaliserons deux nouvelles formules de revêtement avec, d'un côté, la substitution du DMDMOS par du diméthyl-diéthoxysilane (DMDEOS) et, de l'autre, la substitution de l'iPrOH par de l'éthanol (EtOH) dans le système classique DMDMOS – H₂SO₄ – iPrOH. Nous comparerons les propriétés de mouillage (angle de contact, hystérèse, glissement) obtenues sur des lames de verre après revêtement réalisé à partir de ces nouvelles solutions et de la solution initiale, pour un même procédé.

Ces divers essais nous permettront de proposer des formules alternatives à la solution initiale de revêtement, qui permettent d'atteindre des propriétés de surface similaires à celles obtenues avec la solution initiale. Cependant, ces nouveaux systèmes nécessitent des analyses plus approfondies afin d'être mieux compris.

TABLE DES MATIÈRES

1. Du DMDMOS aux siloxanes cycliques	258
1.1. Intérêts et préoccupations : de nouveaux enjeux.....	258
1.2. Transposition du procédé optimisé pour une solution de DMDMOS à une solution de D4.....	259
1.3. DMDMOS, D3, D4 et D5 : des siloxanes différents, mais une polymérisation identique.....	261
1.3.i. Étude de la polymérisation	261
1.3.ii. Nouveaux paramètres d'optimisation.....	263
2. Formules alternatives : utilisation du diméthyl-diéthoxysilane ou de l'éthanol.....	266
3. Conclusion.....	268
Bibliographie	269

1. DU DMDMOS AUX SILOXANES CYCLIQUES

1.1. INTÉRÊTS ET PRÉOCCUPATIONS : DE NOUVEAUX ENJEUX

L'utilisation des siloxanes cycliques comme l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3), l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) ou le décaméthylcyclopentasiloxane (D5), dont les formules développées ont été présentées dans le *Chapitre 2 (partie 1.1.ii)*, présente un fort intérêt pour l'industrie et la fabrication des revêtements omnifuges. En effet, ils possèdent les mêmes propriétés physico-chimiques que leurs homologues linéaires : faibles énergies de surface, propriétés hydrophobes, stabilités thermique et aux UV, transparence [1]. Le D4 et le D5 ont aussi l'avantage d'être largement utilisés dans les industries cosmétiques [2] et médicales. Ainsi, chaque année, des quantités importantes de D3, D4 et D5 sont produites en Europe (environ 230 000 tonnes en 2019 d'après INERIS, l'Institut National de l'Environnement industriel et des RISques). De ce fait, ces siloxanes sont facilement accessibles et leurs tarifs peuvent souvent être négociés, ce qui constitue deux atouts majeurs pour l'industrie.

Toutefois, de nombreuses études sont apparues au cours des dernières années, décrivant les siloxanes cycliques, et en particulier le D4 et le D5, pour leurs impacts sur la santé (possibles perturbateurs endocriniens, effet sur la peau ou le système nerveux [1,3]) et sur l'environnement (composés persistants et bio-accumulables [3–5]). Des études antérieures ont également signalé une demi-vie longue dans les sédiments pour le D4 (588 jours à 25 °C) et le D5 (3100 jours à 25 °C) [6]. Notons aussi que, ces siloxanes cycliques étant volatils ($P_{vap,D4} = 1,3$ hPa à 20 °C et $P_{vap,D5} = 0,3$ hPa à 25 °C), ils sont rejetés en grande quantité dans l'atmosphère. Compte tenu de ces éléments, le D4 et le D5 suscitent donc de nouvelles préoccupations.

À cet effet, le D4 a été classé comme toxique pour la reproduction par le règlement (CE) dès 2008 [7]. En 2015, le Comité des États membres de l'ECHA (*European Chemical Agency*) a déclaré que le D4 et le D5 répondent tous deux aux critères vPvB (très persistant/très bio-accumulable) de l'Annexe XIII de REACH. Finalement, depuis 2018, le D4 et le D5 sont classés comme « substances extrêmement préoccupantes, candidates en vue d'une autorisation » dans l'annexe XVII de REACH. Ainsi, leur utilisation a été interdite dans les produits cosmétiques utilisés ou éliminés avec de l'eau dans des concentrations égales ou supérieures à 0,1 % en poids de chacune des substances [7].

Pour notre étude, l'objectif est d'ouvrir ces siloxanes cycliques afin de déclencher une réaction de polymérisation. Par conséquent, nous pourrions bénéficier de leur faible coût et de leur accessibilité tout en se soustrayant aux problématiques environnementales et de toxicité : les cycles seraient transformés en chaînes linéaires, adsorbées ou greffées sur nos substrats (Figure 7.1). De plus, notons que, dans l'état actuel des connaissances, le D3 n'est pas suspecté comme peuvent l'être le D4 et le D5, ce qui est un atout pour notre étude.

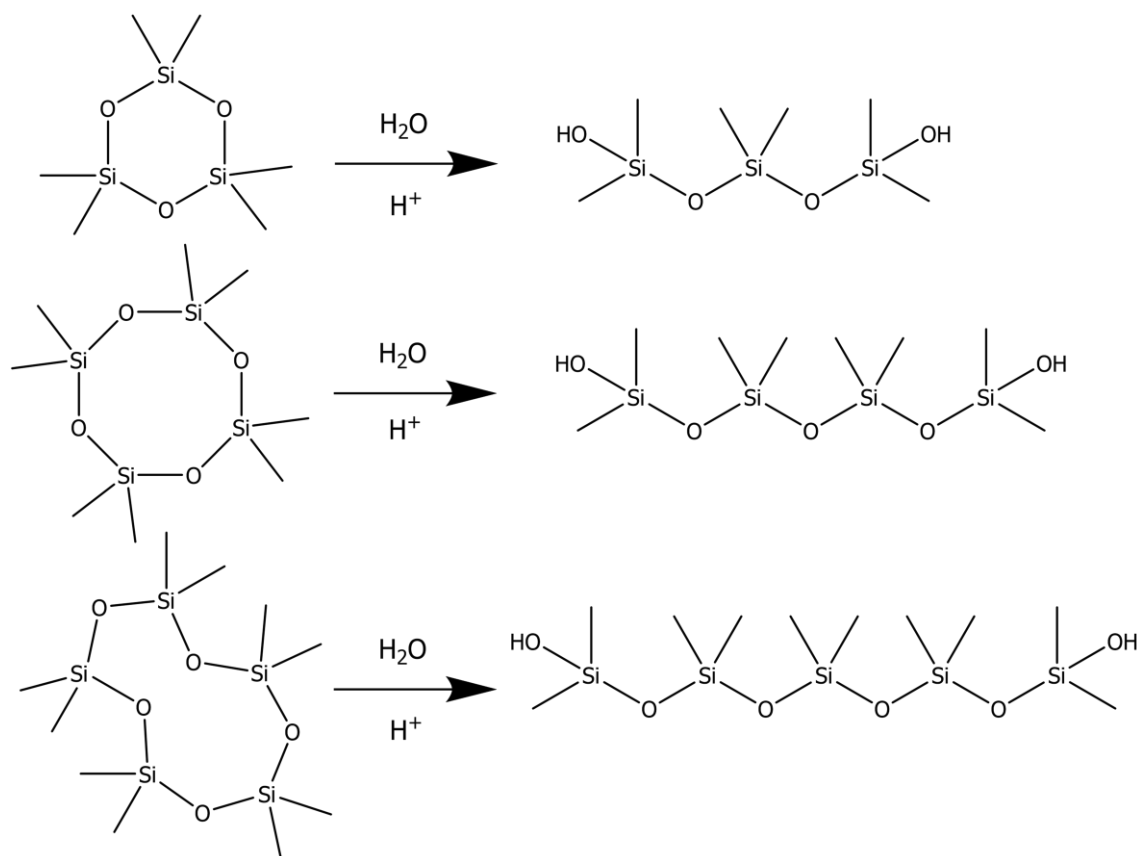


Figure 7.1. Schémas réactionnels d'ouverture de cycle pour le D3, le D4 et le D5 (de haut en bas), en présence d'eau et d'un acide fort.

1.2. TRANSPOSITION DU PROCÉDÉ OPTIMISÉ POUR UNE SOLUTION DE DMDMOS À UNE SOLUTION DE D4

Le point de départ de cette étude a été de transposer le procédé de revêtement optimisé pour une solution de DMDMOS à une solution de siloxane cyclique, ici le D4. Une solution composée de 9 % D4 (en masse) et de 1 % H₂SO₄ dans l'iPrOH a donc été formulée puis laissée au repos en conditions ambiantes pendant 24 heures. Ce revêtement a été déposé sur une lame de verre dans les conditions optimisées dans le *Chapitre 3* de ce manuscrit : la lame a préalablement subi un nettoyage au plasma O₂ puis a été immergée pendant 60 s dans la solution, retirée à une vitesse de 0,1 mm·s⁻¹, mise en condensation pendant 30 min à RH = 85 % et enfin rincée H₂O+iPrOH.

Cependant, avec le D4, ce procédé ne mène pas à de bons résultats. Pour des gouttes d'eau, nous obtenons un angle de contact CA = 92 ± 1° et une hystérèse CAH = 28 ± 7°. Les gouttes restent alors totalement accrochées à la surface après une inclinaison de 90°. Comme l'angle de contact est relativement faible par rapport aux revêtements habituels (105 – 111°) et que nous n'observons pas de glissement, nous pouvons supposer que le revêtement formé est hétérogène et que l'eau de la goutte peut interagir avec les hydroxyles de la silice, induisant un angle de contact plus faible que dans les études précédentes et une perte du glissement.

Rappelons que, pour ce même procédé, la solution formulée à partir du DMDMOS permettait d'obtenir un angle de contact $CA = 105 \pm 1^\circ$, une hystérèse $CAH = 4 \pm 2^\circ$ et un angle de glissement $SA = 5 \pm 2^\circ$. En microscopie à contraste de phase, nous n'arrivons pas à discerner la présence éventuelle du revêtement ni d'une couche externe de polymères, comme c'était le cas avec le DMDMOS (Figure 7.2). Nous constatons ainsi que, pour le procédé de revêtement optimisé pour le DMDMOS, les propriétés sont fortement dégradées par la substitution du DMDMOS par le D4.

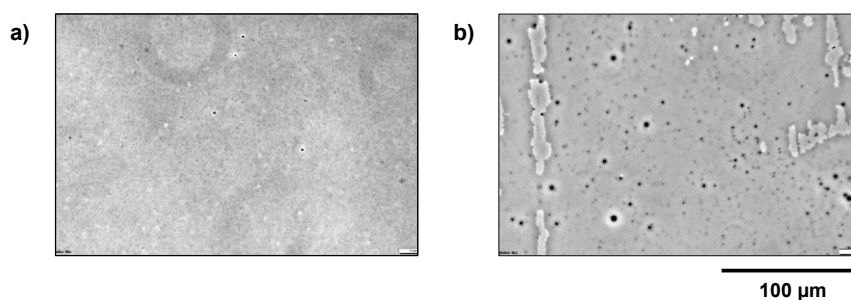


Figure 7.2. Images de microscopie à contraste de phase de deux revêtements réalisés à $RH = 85\%$, après rinçage $H_2O+iPrOH$, à partir d'une solution âgée de $t = 24$ h et composée de **a)** D4, ou **b)** DMDMOS, tous deux à 9 % dans l'iPrOH avec 1 % H_2SO_4 . L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour les deux images.

Nous avons ensuite comparé, par des mesures de RMN [^{29}Si], les compositions en volume des solutions de D4 et de DMDMOS (à 9 % avec 1 % H_2SO_4 dans l'iPrOH) à $t = 24$ h. Les deux spectres RMN obtenus sont alors drastiquement différents. Comme montré dans le *Chapitre 3 (partie 1.3)* et reproduit en Figure 7.3, à $t = 24$ h, la solution de DMDMOS est composée de monomères mono-hydrolysés ($\delta = -4,5$ ppm [8,9]), de D3 ($\delta = -8,4$ ppm [10–12]), de dimères mono-hydrolysés ($\delta = -11,3$ ppm [8,13,14]), de dimères bi-hydrolysés ($\delta = -14,9$ ppm [8,11,13]) et de tétramères linéaires ($\delta = -15,3$ ppm [13]), tandis que la solution de D4 est en grande majorité composée de D4 ($\delta = -19,4$ ppm [10,11,15,16]) et d'une très faible quantité de tétramères linéaires ($\delta = -15,3$ et $-22,1$ ppm), formés par l'ouverture du D4. Dans la solution de D4, la proportion de ces tétramères ne doit alors pas être suffisante pour polymériser en surface et former un revêtement de polymères adsorbés et greffés en brosses de Guiselin, comme le permettaient les dimères, trimères et tétramères dans la solution de DMDMOS.

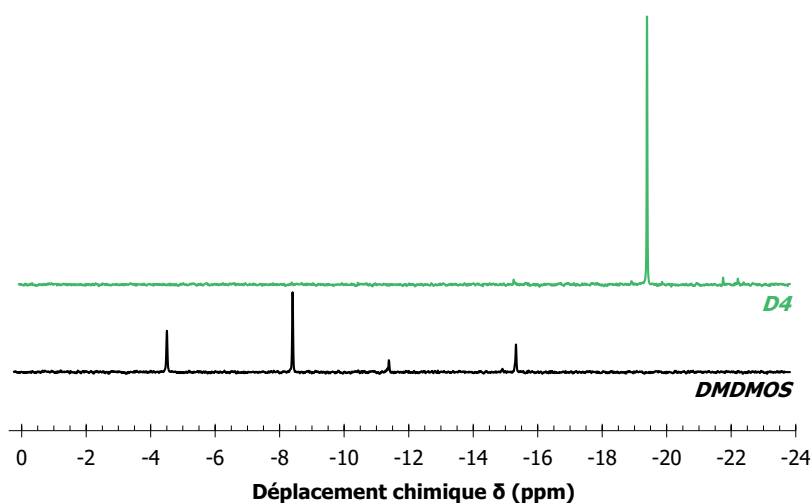


Figure 7.3. Spectres RMN [^{29}Si] à $t = 24$ h pour une solution formulée avec le DMDMOS ou le D4 à 1 % H_2SO_4 dans l'iPrOH. Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0$ ppm).

Le procédé optimisé pour le DMDMOS ne mène pas à des propriétés de revêtement optimales s'il est appliqué, dans les mêmes conditions, à une solution formulée à partir d'un siloxane cyclique (D4). Cette différence semble liée à l'état d'hydrolyse et de polymérisation du siloxane : à $t = 24$ h, le siloxane cyclique n'est que très peu hydrolysé et polymérisé tandis que le DMDMOS est totalement hydrolysé.

1.3. DMDMOS, D3, D4 ET D5 : DES SILOXANES DIFFÉRENTS, MAIS UNE POLYMÉRISATION IDENTIQUE

1.3.i. ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION

Nous avons alors étudié le vieillissement par RMN [^{29}Si] de trois solutions formulées à partir du D3, du D4 et du D5 à 9 % dans l'iPrOH et avec 1 % H_2SO_4 , afin d'évaluer les différences de polymérisation en volume de ces trois siloxanes cycliques. Pour le D3 (à l'état solide en conditions ambiantes), une première étape de dissolution du siloxane dans l'iPrOH, sous agitation, a été réalisée avant l'ajout de H_2SO_4 (début du décompte du vieillissement). Cette dissolution peut être accélérée par un chauffage doux (40 – 50 °C). Le tableau complet des déplacements chimiques en RMN [^{29}Si] avec les formules développées de toutes les molécules est disponible en *Annexe A.2*. Nous rappelons que ces expériences ont été réalisées dans une configuration RMN DEPTQ, permettant d'avoir une détection plus fine des signaux en termes de déplacements chimiques, mais rendant impossible l'intégration précise des pics les uns par rapport aux autres, sur un même spectre, afin de réaliser une étude quantitative (*Chapitre 2, partie 1.3*).

La Figure 7.4 présente les spectres à $t = 0$ et à $t = 6$ mois de ces solutions. Nous observons alors qu'avec le vieillissement, les siloxanes cycliques polymérisent en volume et que cette polymérisation mène à un équilibre qui semble indépendant du siloxane initial. Notons qu'à $t = 6$ mois, le D3, le D4 et le D5 mènent à une composition en volume de la solution de revêtement qui se rapproche de celle formulée avec le DMDMOS (Figure 7.4.b). Les solutions sont alors composées majoritairement de D4 ($\delta = -19,4$ ppm [10,11,15,16]), de polymères ($\delta > -22,0$ ppm [12,16]) et éventuellement de D5 (le signal à $\delta = -21,7$ ppm pouvant correspondre aux trimères [8,11,13] comme au D5 [12]). Un pic à $\delta = -22,7$ ppm différencie néanmoins les solutions de siloxanes cycliques et celle du DMDMOS. Ce pic est probablement dû à de longs polymères [12,16]. Comme les siloxanes cycliques sont constitués de plus d'unités Si-O initialement (3 à 5) que le DMDMOS (1), à l'équilibre de la polymérisation, les polymères doivent probablement être plus longs dans les solutions de siloxanes cycliques. Ces compositions de solutions à l'équilibre sont en accord avec une étude de Lebrun *et al.* de suivi par chromatogramme de la polymérisation du D4 par perméation de gel en conditions acides (1 mmol·L⁻¹ de D4 avec 6 mmol·L⁻¹ de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans du dichlorométhane) [17]. Ils concluent alors que, à l'équilibre, leur milieu est constitué de 32 % de D4, de 24 % de petits oligomères cycliques (D5 à D9), de 17 % de polymères de petite taille ($M_w = 700$ à 22 000 g·mol⁻¹) et de 27 % de polymères de plus grande taille ($M_w = 97\ 000$ g·mol⁻¹).

Le spectre RMN [^{29}Si] de suivi dans le temps des solutions formulées à partir du D4 et du D5 peuvent être trouvés en *Annexe A.8*. Ils montrent alors que cet équilibre peut être atteint avant 6 mois en fonction de la réactivité du siloxane initial (entre 2 semaines et 1 mois typiquement). Malheureusement, nous n'avons pas de données sur ces suivis pour la solution formulée à partir du D3, dû à une panne de la sonde du spectromètre RMN.

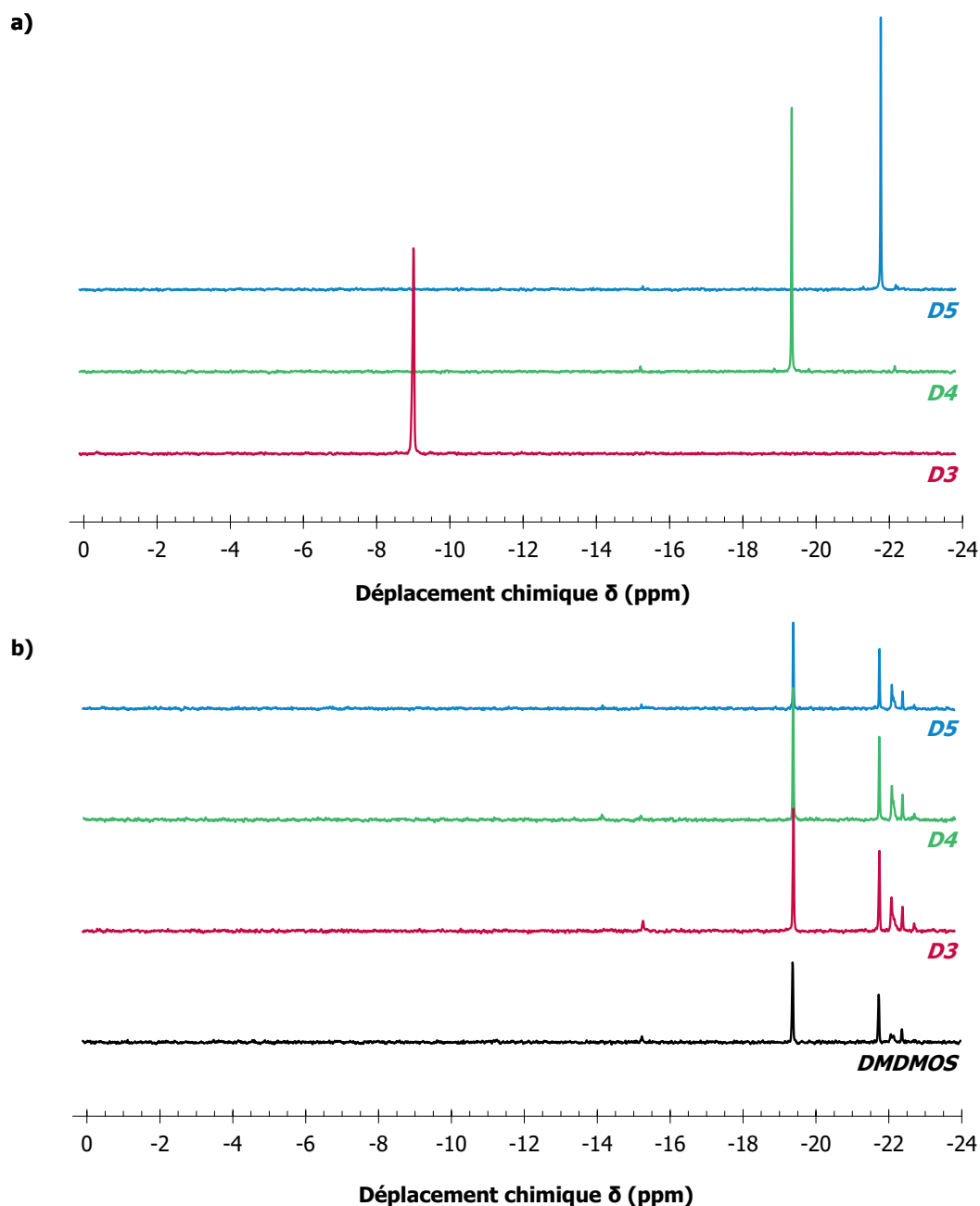


Figure 7.4. Spectres RMN [^{29}Si] des solutions composées de D3, D4 ou D5 avec 1 % H_2SO_4 dans l'iPrOH, âgées de **a)** $t = 0$ et **b)** $t = 6$ mois. Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0$ ppm).

À l'équilibre, la polymérisation du D3, du D4 et du D5 en conditions acides dans l'iPrOH mène à une composition de la solution similaire en volume, qui se rapproche également de celle du DMDMOS, dans les mêmes conditions.

1.3.ii. NOUVEAUX PARAMÈTRES D'OPTIMISATION

Comme avec les solutions de siloxanes cycliques nous venons de montrer que nous n'étions pas en présence des mêmes espèces en volume que dans la solution de DMDMOS à $t = 24$ h, nous comprenons pourquoi nous n'obtenons pas les mêmes propriétés des revêtements après transposition du procédé optimisé pour le DMDMOS à ces solutions de siloxanes cycliques. Nous avons alors dû réaliser une nouvelle étude d'optimisation du procédé de revêtement.

Nous ne reprendrons pas en détails l'optimisation de chacune des étapes et leur rôle dans la fabrication du revêtement, comme ces éléments ont déjà été bien développés dans les *Chapitre 3* et *4*. Nous avons ici utilisé la solution de D4 étudiée en RMN [^{29}Si] précédemment (car ce siloxane était le plus disponible au laboratoire) et notre méthodologie d'optimisation a été la même que celle appliquée avec la solution de DMDMOS dans le *Chapitre 3*. Les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA obtenues pour des gouttes d'eau sur les revêtements déposés à partir de la solution de D4, en fonction de la variation des divers paramètres du procédé de revêtement peuvent être trouvées en *Annexe A.9*.

À ce jour, les paramètres de procédé nous permettant d'atteindre les meilleures propriétés à partir de la solution de D4 en conditions acides dans l'iPrOH sont donc : une immersion du substrat (nettoyé plasma O_2) pendant 60 s dans la solution, un retrait à $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 30 min de condensation à RH = 65 % et un rinçage à l'eau (H_2O).

La Figure 7.5 présente les valeurs de CA, CAH et SA, obtenues pour des gouttes d'eau déposées sur des lames de verre, après application du procédé détaillé ci-dessus en fonction du vieillissement de la solution de D4. Nous remarquons que les propriétés de mouillage commencent à s'améliorer (augmentation de CA et diminution de CAH), pour un vieillissement compris entre $t = 24$ h et $t = 7$ jours (168 h). Ces propriétés se stabilisent ensuite entre $t = 14$ jours (336 h) et $t = 21$ jours (504 h) et ce jusqu'à $t = 6$ mois. Nous obtenons alors, pour des gouttes d'eau, $\text{CA} = 106 \pm 1^\circ$, $\text{CAH} = 12 \pm 6^\circ$ et $\text{SA} = 15 \pm 4^\circ$ en moyenne. Notons qu'avec le D5, après 6 mois de vieillissement de la solution, le revêtement mène à des valeurs de $\text{CA} = 106 \pm 1^\circ$, $\text{CAH} = 12 \pm 6^\circ$ et $\text{SA} = 17 \pm 4^\circ$. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues avec le D4, ce qui confirme bien la possibilité de transposer les résultats obtenus avec le D4 aux autres siloxanes, à la condition que la polymérisation soit à l'équilibre. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette transposition à une solution formulée à partir du D3.

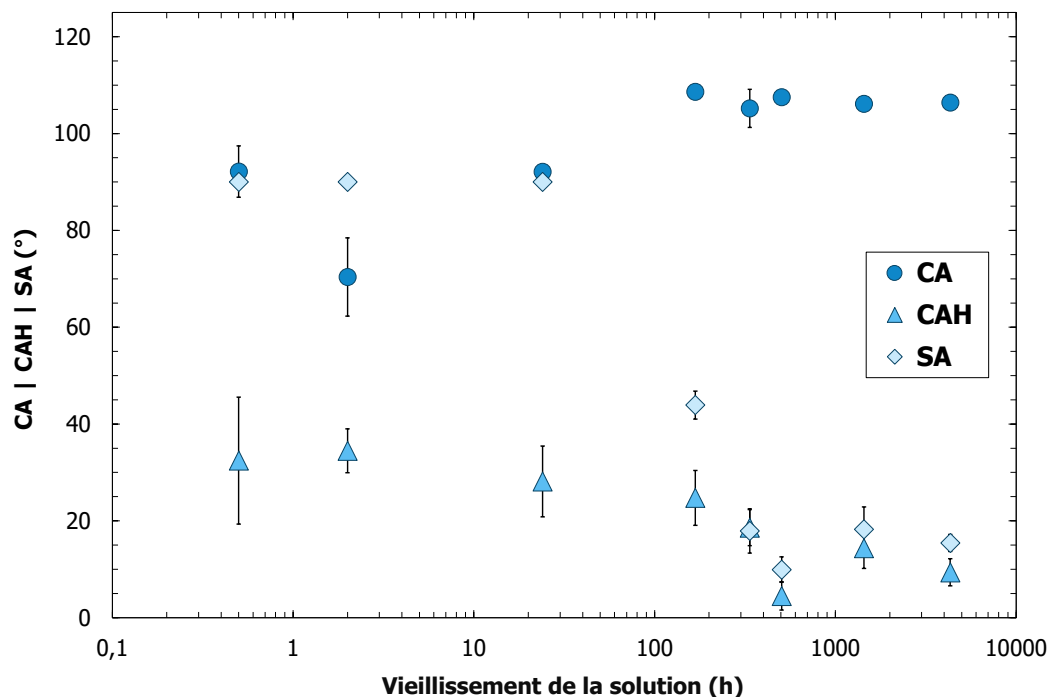


Figure 7.5. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau en fonction du vieillissement de la solution. Le revêtement a été réalisé à partir d'une solution de D4, avec une condensation à RH = 65 % suivi d'un rinçage H₂O. Les barres d'erreur sont indiquées sur la figure.

Notons aussi que ce revêtement réalisé à partir du D4 dans les nouvelles conditions de revêtement est stable en conditions ambiantes jusqu'à 6 mois, au minimum (Figure 7.6).

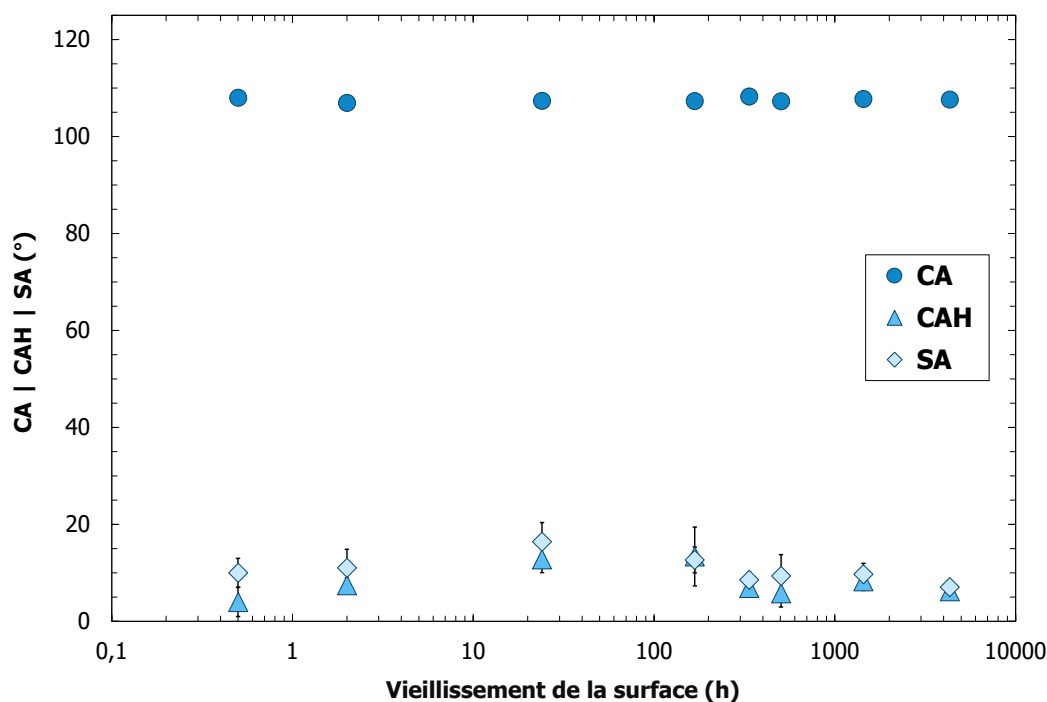


Figure 7.6. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau déposées sur un revêtement réalisé à partir d'une solution de D4, avec une condensation à RH = 65 % suivi d'un rinçage H₂O, en fonction vieillissement de la surface. Les barres d'erreur sont indiquées sur la figure.

Afin de catalyser l'ouverture des siloxanes cycliques, de favoriser le greffage ou l'adsorption des molécules et ainsi d'améliorer le glissement, l'ajout d'eau pourrait être considéré. L'augmentation de la densité de greffage du D3 sur une surface de silice en présence d'eau a notamment été montrée par Graffius *et al.* [18]. Le chauffage [18] ou l'utilisation des ultrasons [19] peuvent aussi permettre d'atteindre plus rapidement le point d'équilibre et ainsi améliorer les propriétés du revêtement. Le chauffage (3 h à 80 °C) a notamment été utilisé par Wang *et al.* pour réaliser un revêtement à partir du D4 dans les mêmes conditions que nos expériences (à 9 % avec 1 % H₂SO₄ dans l'iPrOH) [9]. Ils obtiennent alors des valeurs de CA = 104 ± 1° et CAH = 5° pour une épaisseur de couche de 2,3 ± 0,2 nm, soit la moitié de ce qu'ils obtenaient sur le revêtement à base de DMDMOS. Cependant, ils ne précisent pas le rinçage qu'ils utilisent.

Par ailleurs, ces nouveaux paramètres d'optimisation semblent montrer que dans ces conditions, le revêtement doit être principalement composé de molécules faiblement adsorbées plutôt que greffées, car les propriétés sont nettement dégradées par l'utilisation d'un rinçage à l'iPrOH ou au toluène (comme montré en *Annexe A.9*).

Cependant, le glissement des gouttes d'eau n'étant pour l'instant obtenu que pour des angles d'inclinaison de 15 ± 4°, des études complémentaires doivent être réalisées sur ces siloxanes cycliques afin d'optimiser totalement les paramètres du procédé. La topographie et la chimie de surface doivent également être étudiées afin de clarifier les mécanismes de formation des revêtements de siloxanes cycliques, car ils sont probablement différents de ceux présentés pour le DMDMOS dans le *Chapitre 5 (partie 2)*. En effet, nous ne sommes actuellement pas en mesure de déterminer si les revêtements de siloxanes cycliques sont formés par polymérisation puis greffage des siloxanes à la surface, comme nous l'avons montré pour les revêtements de DMDMOS, ou bien si les siloxanes cycliques sont seulement ouverts puis greffés à la surface, formant des petites boucles (3 à 5 unités Si-O). Le D4 pourrait également s'adsorber à plat sur le substrat, occupant les groupes hydroxyles de la silice et empêchant un éventuel greffage ou une adsorption en brosses de Guiselin.

Le procédé de revêtement a dû être adapté aux solutions formulées à partir de siloxanes cycliques en conditions acides dans l'iPrOH. Nous avons réussi à trouver des paramètres permettant d'améliorer les propriétés finales de ces revêtements. Cependant, des études complémentaires doivent être menées sur ces systèmes, car le lien entre la composition en volume de la solution et les propriétés macroscopiques résultantes ainsi que les mécanismes de formation des revêtements ne sont pas encore bien compris.

2. FORMULES ALTERNATIVES : UTILISATION DU DIMÉTHYLDIÉTHOXYLANE OU DE L'ÉTHANOL

Afin d'ouvrir de mieux comprendre les mécanismes généraux de formation des revêtements à partir de siloxanes, nous avons décliné le procédé du DMDMOS à un autre siloxane (diméthyl-diéthoxysilane (DMDEOS)) et à un autre solvant (éthanol (EtOH)). En généralisant le procédé de revêtement à des molécules voisines de celles utilisées dans la solution initiale, nous espérons pouvoir comprendre comment se forment ces revêtements dans leur ensemble en identifiant quel est l'impact du groupe partant du siloxane (groupe hydrolysé) ou du type de solvant utilisé.

Le même procédé que celui optimisé pour le DMDMOS dans le *Chapitre 3* a été utilisé ici : les lames de verre ont préalablement subi un nettoyage acide (10 % H_2SO_4 dans l'iPrOH) puis ont été immergées pendant 60 s dans la solution, retirées à une vitesse de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, mises en condensation pendant 30 min à RH = 85 % et enfin rincées $H_2O+iPrOH$ (ou $H_2O+EtOH$ si le solvant de la solution est l'EtOH).

Ainsi, nous avons comparé trois solutions de revêtement : la solution classique formulée à partir du DMDMOS (9 % DMDMOS – 1 % H_2SO_4 – iPrOH), la solution après substitution de l'iPrOH par l'EtOH (9 % DMDMOS – 1 % H_2SO_4 – EtOH) et la solution après substitution du DMDMOS par le DMDEOS (9 % DMDEOS – 1 % H_2SO_4 – iPrOH). Les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA obtenues pour des gouttes d'eau déposées sur ces revêtements sont présentées en Figure 7.7. Nous observons que, pour un même rinçage, des valeurs similaires de CA, CAH et SA sont obtenues sur ces trois revêtements.

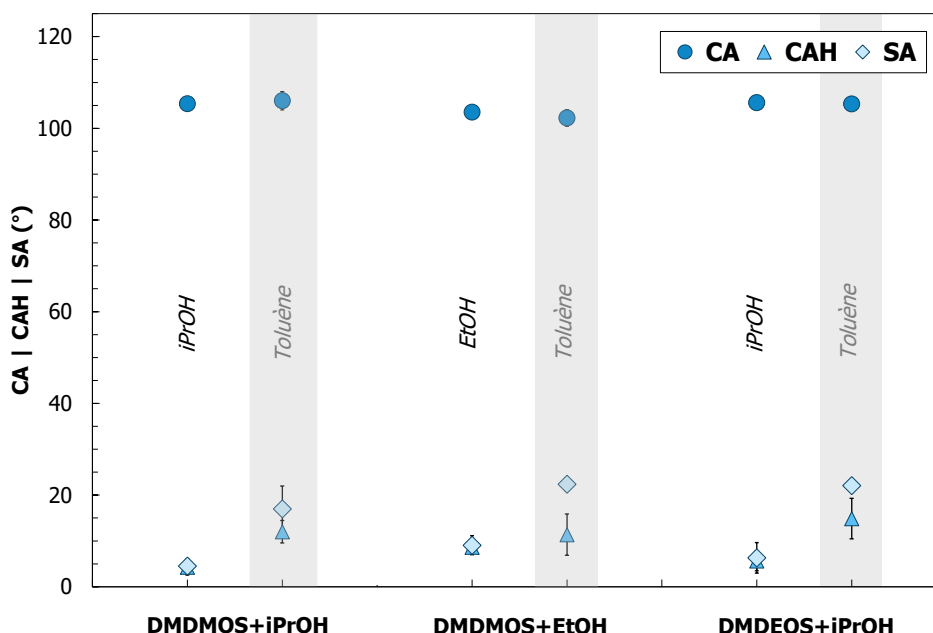


Figure 7.7. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau en fonction du rinçage, après condensation à RH = 85 % pour des solutions composées de 9 % DMDMOS dans l'iPrOH, 9 % DMDEOS dans l'EtOH, ou 9 % DMDEOS dans l'iPrOH. Chaque solution contient aussi 1 % H_2SO_4 . Pour chaque échantillon, le premier trio de valeurs CA/CAH/SA correspond à l'échantillon rincé eau et iPrOH ou EtOH (noté iPrOH ou EtOH) et le deuxième à l'échantillon rincé eau, iPrOH et toluène (encadré gris, noté Toluène). Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure. Si elles ne sont pas visibles, cela signifie qu'elles sont plus petites que la taille des symboles utilisés.

De plus, comme démontré dans les chapitres précédents, ici encore l'usage du toluène dégrade les propriétés. Des mesures de spectroscopie FTIR en transmission nous permettent de confirmer que le toluène enlève de la matière sur la surface (Figure 7.8) et que l'organisation des molécules au sein du revêtement est probablement similaire à celle que nous avons développée dans les chapitres précédents pour le DMDMOS en conditions acides dans l'iPrOH. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires afin de comprendre mieux pourquoi ces solutions, différentes dans leur composition en siloxane ou en solvant, mènent à des propriétés macroscopiques similaires.

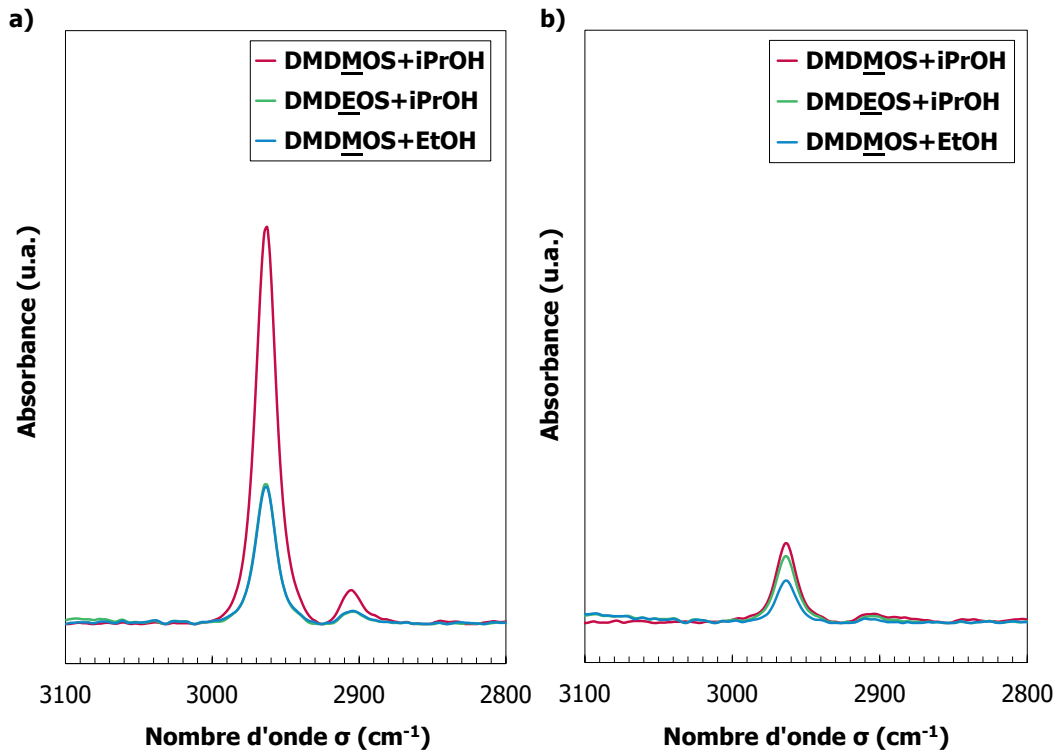


Figure 7.8. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm^{-1} des lames de verre après condensation à RH = 85 % de revêtements déposés à partir de solutions composées de 9 % DMDMOS dans l'iPrOH, 9 % DMDEOS dans l'EtOH, ou 9 % DMDEOS dans l'iPrOH. Chaque solution contient aussi 1 % H_2SO_4 en fonction du rinçage. Les lames de verre ont été rincées **a)** $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}$ ou EtOH, et **b)** $\text{H}_2\text{O}+\text{iPrOH}+\text{toluène}$. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base. Notons que sur la figure a) les spectres « DMDEOS+iPrOH » et « DMDMOS+EtOH » se superposent.

Il est possible de remplacer le DMDMOS par du DMDEOS ou l'iPrOH par de l'EtOH en conservant des propriétés de glissement similaires à celles obtenues avec le DMDMOS et l'iPrOH, pour un même procédé de revêtement. Néanmoins, davantage d'analyses sont nécessaires afin de déterminer quels sont les mécanismes intervenant dans la formation de ces revêtements.

3. CONCLUSION

Pour conclure sur ce chapitre, nous avons transposé les connaissances acquises dans les chapitres précédents sur le système DMDMOS – H₂SO₄ – iPrOH à un système composé de siloxanes cycliques (D3, D4 ou D5 – H₂SO₄ – iPrOH). Ces siloxanes cycliques peuvent alors présenter un intérêt industriel puisqu'ils sont plus accessibles et moins chers que le DMDMOS. Les conditions de revêtement optimisées pour le DMDMOS ne permettent pas d'atteindre un glissement aussi performant si elles sont appliquées à une solution de siloxanes cycliques. En effet, à l'inverse du DMDMOS, les siloxanes cycliques ne sont que très peu hydrolysés et polymérisés à t = 24 h après l'ajout de H₂SO₄. La formation du revêtement est donc plus compliquée, car le déclenchement de la réaction d'ouverture des siloxanes cycliques (et donc leur hydrolyse) nécessite davantage de temps ou une catalyse de la réaction plus importante (eau, chauffage, ultrasons), par rapport à l'hydrolyse du DMDMOS. Une nouvelle étude d'optimisation du procédé a été réalisée, mais elle nécessite davantage de recherches afin d'atteindre des propriétés optimales de glissement. Nous n'arrivons, pour le moment, qu'à observer un glissement de gouttes d'eau pour un angle d'inclinaison de $15 \pm 4^\circ$.

À l'équilibre de la polymérisation de ces siloxanes cycliques, la composition en volume semble alors indépendante du siloxane initialement utilisé (D3, D4, D5). Dans ces conditions d'équilibre, nous avons montré que les revêtements déposés à partir des solutions de D4 et de D5 mènent à des propriétés de glissement similaires. Ce résultat peut présenter un intérêt conséquent puisque nous supposons que nous pourrions alors utiliser une solution de D3 (siloxane cyclique actuellement non suspecté pour son impact environnemental ou sa toxicité), dans les mêmes conditions que nous l'avons réalisé avec le D4 et le D5, et former des revêtements omnifuges performants.

Nous avons également montré qu'il est possible de remplacer le DMDMOS par du DMDEOS ou l'iPrOH par de l'EtOH dans le système initial DMDMOS – H₂SO₄ – iPrOH et d'atteindre des propriétés de glissement similaires à celles obtenues avec ce système (CA = $106 \pm 1^\circ$, CAH = $4 \pm 2^\circ$, SA = $5 \pm 2^\circ$), pour un même procédé de revêtement.

Ces nouvelles perspectives de solutions de revêtement doivent être davantage étudiées, car nous n'avons pas eu le temps d'analyser la chimie de surface ni d'observer la topographie. Nous ne savons donc pas si les siloxanes cycliques, le DMDEOS ou encore l'utilisation de l'EtOH mènent aux mêmes structurations spécifiques qu'avec la solution initiale de DMDMOS et nous ne sommes pas non plus actuellement en mesure d'expliquer les mécanismes de formation des revêtements mis en jeu.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Mojsiewicz-Pieńkowska, D. Krenczkowska, Evolution of consciousness of exposure to siloxanes—review of publications, *Chemosphere*. 191 (2018) 204–217.
- [2] T. Dudzina, N. Von Goetz, C. Bogdal, J.W.H. Biesterbos, K. Hungerbühler, Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment, *Environ. Int.* 62 (2014) 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.10.002>.
- [3] D.G. Wang, W. Norwood, M. Alaei, J.D. Byer, S. Brimble, Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, *Chemosphere*. 93 (2013) 711–725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.041>.
- [4] W.J. Hong, H. Jia, C. Liu, Z. Zhang, Y. Sun, Y.F. Li, Distribution, source, fate and bioaccumulation of methyl siloxanes in marine environment, *Environ. Pollut.* 191 (2014) 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.033>.
- [5] J. Kim, D. Mackay, M.J. Whelan, Predicted persistence and response times of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in global and local environments, *Chemosphere*. 195 (2018) 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.071>.
- [6] D.-G. Wang, M. Alaei, H. Steer, T. Tait, Z. Williams, S. Brimble, L. Svoboda, E. Barresi, M. DeJong, J. Schachtschneider, others, Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in water, sediment, soil, biota, and biosolid using large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry, *Chemosphere*. 93 (2013) 741–748.
- [7] H. Fromme, *Cyclic volatile methylsiloxanes: Occurrence and exposure*, 2nd ed., Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11241-2>.
- [8] S.E. Wolf, U. Schlossmacher, A. Pietuch, B. Mathiasch, H.C. Schröder, W.E.G. Müller, W. Tremel, Formation of silicones mediated by the sponge enzyme silicatein- α , *Dalt. Trans.* 39 (2010) 9245–9249. <https://doi.org/10.1039/b921640e>.
- [9] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.
- [10] T.M. Obey, B. Vincent, Novel monodisperse" silicone oil"/water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 454–463.
- [11] Z. Zhang, B.P. Gorman, H. Dong, R.A. Orozco-Teran, D.W. Mueller, R.F. Reidy, Investigation of polymerization and cyclization of dimethyldiethoxysilane by ^{29}Si NMR and FTIR, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 28 (2003) 159–165. <https://doi.org/10.1023/A:1026098729993>.
- [12] J. Brus, J. Dybal, Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl(diethoxy)silane studied by ^{29}Si NMR and ab initio calculations of ^{29}Si NMR chemical shifts, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 6933–6945. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00095-6).
- [13] S. De Monredon, *Interaction Organosilanes / Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*, (2006).
- [14] E.A. Williams, Recent advances in silicon- 29 NMR spectroscopy, *Annu. Reports NMR Spectrosc.* 15 (1984) 235–289.
- [15] C.I. Zoldesi, C.A. Van Walree, A. Imhof, Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating, *Langmuir*. 22 (2006) 4343–4352. <https://doi.org/10.1021/la060101w>.
- [16] I.P. Kim, A. V. Chernyak, V.A. Benderskii, Polycondensation Kinetics: 2. Time-Dependent ^{29}Si NMR Spectra of Poly-Dimethyldimethoxysilane, *High Energy Chem.* 54 (2020) 155–163. <https://doi.org/10.1134/S001814392003008X>.
- [17] J.-J. Lebrun, G. Sauvet, P. Sigwalt, Polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane initiated by a superacid, *Die Makromol. Chemie. Rapid Commun.* 3 (1982) 757–763. <https://doi.org/10.1002/marc.1982.030031101>.
- [18] G. Graffius, F. Bernardoni, A.Y. Fadeev, Covalent functionalization of silica surface using "inert" poly(dimethylsiloxanes), *Langmuir*. 30 (2014) 14797–14807. <https://doi.org/10.1021/la5031763>.

- [19] G.J. Price, M.P. Hearn, E.N.K. Wallace, A.M. Patel, Ultrasonically assisted synthesis and degradation of poly (dimethyl siloxane), *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 2303–2308.

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

Aux prémices de ce projet de thèse, s'inscrivait une demande forte au sein du laboratoire visant à trouver un procédé, simple et facile d'utilisation, de dépôt de revêtements permettant d'empêcher l'accroche de liquides variés sur une surface. Ces revêtements sont qualifiés d'omnifuges. Dans le contexte actuel écologique et sociétal, il était également nécessaire que ces revêtements soient respectueux de l'environnement et qu'ils ne présentent pas de risque pour l'Homme, à l'inverse des revêtements fluorés actuellement existants. Par conséquent, nos recherches se sont axées sur les siloxanes et notamment sur le diméthylidiméthoxysilane (DMDMOS). Cette molécule a démontré des caractéristiques prometteuses, en matière de glissement, lorsqu'elle est déposée sur un substrat de silice, selon un procédé spécifique, après avoir été mise en solution dans de l'isopropanol en présence d'acide sulfurique [1]. Cependant, de nombreux aspects autour des conditions optimales de dépôt, des mécanismes de formation de ce revêtement, de la topographie ou encore de l'organisation des polymères à la surface demeuraient incertains ou n'avaient pas encore été étudiés.

Par une étude approfondie de chacune des étapes de ce procédé de revêtement par immersion (*dip-coating*), appliqué à des surfaces de silice, nous avons identifié un procédé simple et précis permettant de fabriquer, de façon reproductible, un revêtement très glissant à base de DMDMOS en conditions acides dans l'isopropanol. Pour ce faire, le vieillissement de la solution est le premier paramètre important à contrôler. Après l'ajout de l'acide sulfurique dans la solution, le DMDMOS s'hydrolyse et polymérise rapidement en volume pour former des oligomères hydrolysés ($n = 2$ à 4) qui se transforment, avec le temps, en oligomères de plus grande taille puis en polymères. Une durée minimale de 24 heures de repos de la solution avant utilisation est donc nécessaire afin de permettre l'hydrolyse d'une quantité suffisante de DMDMOS. L'utilisation de l'eau, en très faible quantité (moins de 5 % de la solution), peut également accélérer l'hydrolyse et la polymérisation. La présence de fonctions hydroxyles sur le DMDMOS et sur les oligomères formés suite à sa polymérisation permet d'accroître l'efficacité des réactions de greffage et d'adsorption entre les molécules de la solution et les groupes hydroxyles de la silice. Ces groupes hydroxyles sont générés sur le substrat, avant revêtement, par un nettoyage au plasma O_2 ou dans une solution concentrée en acide. Une durée suffisante en immersion (1 min) et une faible vitesse de retrait du substrat de la solution de revêtement ($v = 0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) sont aussi à privilégier afin d'optimiser l'homogénéité du dépôt.

Dans la suite du manuscrit, il a été montré que la phase de condensation constitue l'étape critique du procédé de revêtement à base de DMDMOS. La durée de cette phase, ainsi que l'humidité relative utilisée orientent les propriétés finales du revêtement : une humidité élevée ($RH = 85 \%$) et une durée de réaction suffisante (20 – 30 min) permettent d'optimiser le glissement des gouttes. Comme la formation du revêtement intervient au cours de cette étape de condensation, une durée de réaction trop courte ne permettra de former que des oligomères de petite taille, trop courts pour atteindre une mobilité optimale (à partir de 1 nm d'épaisseur). L'humidité relative imposée lors de la condensation a été identifiée comme étant l'un des paramètres clés de ce procédé de revêtement. À ce titre, un des résultats originaux de ce projet

a été la découverte d'une structuration multi-échelles très dépendante de cette humidité. À humidité élevée, des îlots de faible épaisseur (3 nm) sont formés sur un fond peu épais de polymères (1 – 2 nm), tandis qu'à humidité faible, les îlots et le fond sont plus épais (10 – 50 nm pour les îlots et 8 – 15 nm pour le fond).

Nous proposons que cette structuration étonnante résulte de l'adsorption et du greffage de polymères de type PDMS en brosses de Guiselin, de différentes tailles, sur la surface. Ces polymères sont fortement adsorbés par liaisons hydrogène et liés par liaisons covalentes aux hydroxyles de la silice. Cette couche de brosses de Guiselin, que nous avons nommée « couche interne », se décompose alors en deux parties : un fond continu de polymères et des îlots, constitués de polymères plus longs. L'épaisseur de ces deux parties est ainsi liée à la taille des polymères formés au cours de la condensation.

À humidité faible, le système est dans des conditions normales de polymérisation. De longs oligomères sont formés dans la phase continue, expliquant l'épaisseur importante de ce revêtement.

À humidité élevée, le système est en excès d'eau et, en s'allongeant, les molécules démangent rapidement de la phase continue, entraînant une séparation de phases. Les oligomères restants dans cette phase sont alors plus courts qu'à humidité faible et le revêtement est moins épais.

Nous suggérons que les îlots pourraient provenir d'un mécanisme complexe en trois étapes se produisant au cours de la condensation. À la suite de la séparation de phases entre les polymères et la phase continue (isopropanol, eau, acide, petits oligomères), des gouttes de polymères sont formées. Avec l'évaporation des solvants de la phase continue, ces gouttes se déposent sur les polymères déjà adsorbés sur la silice et coalescent avec eux. En-dehors des zones de dépôt des gouttes, l'eau contenue dans la phase continue poursuit l'hydrolyse des boucles de polymères sur le fond du revêtement qui peuvent ensuite se relier à la surface, diminuant leur taille. Les gouttes de polymère sur la couche interne protègent les boucles de l'hydrolyse par l'eau. Le fond continu est donc creusé en dehors des gouttes et les îlots sont formés. Dans le cas du revêtement réalisé à humidité faible, la faible teneur en eau de la phase continue induit une hydrolyse très hétérogène des boucles, ce qui génère des hétérogénéités conséquentes sur la surface. La taille importante des boucles peut également induire des enchevêtrements et diminuer la mobilité des chaînes de PDMS. Ces deux éléments (hétérogénéité du revêtement et taille des boucles) peuvent expliquer les valeurs plus élevées d'hystérèses et d'angles de glissement à humidité faible.

Après la condensation, les revêtements sont rincés rapidement avec de l'eau (pour retirer l'acidité et arrêter la polymérisation) et de l'isopropanol (pour solubiliser les chaînes de polymères adsorbées les plus courtes). Ce procédé de rinçage permet d'optimiser le glissement par la conservation d'une couche externe (i.e. surmontant la couche interne) de polymères faiblement adsorbés. Ces polymères sont très mobiles à la surface du revêtement et permettent un déplacement facile des gouttes de liquide. Leur mobilité est telle qu'ils confèrent une propriété auto-régénérante à la surface.

En suivant les conditions optimisées, ce procédé permet finalement de fabriquer un revêtement composé de polydiméthylsiloxanes de petites tailles. L'énergie de surface de ce revêtement est très faible ($20 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$), ce qui lui permet d'augmenter les angles de contact des gouttes déposées sur cette surface, en comparaison avec le substrat brut, pour des liquides de tensions de surface variées (entre $26,7$ et $72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Les angles de glissement ainsi que les hystérèses de ces gouttes de liquides sont également grandement minimisés par la mobilité accrue des polymères faiblement adsorbés au-dessus des petites brosses de Guiselin : ils sont tous les deux inférieurs à 5° .

En dépit de ces propriétés intéressantes, la stabilité de la couche externe, très glissante, demande encore à être assurée. Bien que ce revêtement soit stable en conditions ambiantes (sur un an) et en immersion dans l'eau (sur 7 jours), l'utilisation d'un bon solvant pour le PDMS (toluène, tétradécane), une immersion prolongée dans un solvant intermédiaire (isopropanol) ou même le roulement/glissement des gouttes d'un mauvais solvant (eau) peuvent détériorer la couche externe et évacuer ces polymères. Le glissement est alors dégradé. Afin de stabiliser ce revêtement tout en conservant le glissement de la surface, des procédés de réticulation ont été évalués. Le procédé de réticulation par irradiation par faisceau d'électrons s'avère être le plus efficace pour accroître la résistance de la couche externe au rinçage par le toluène. Néanmoins, actuellement, cette réticulation détériore le glissement de la surface. Des expériences de silylation de surface ou d'irradiation en enceinte fermée, sans oxygène, pourraient être réalisées afin de savoir si cette détérioration est liée à la formation de groupes hydroxyles en surface ou si ce traitement a totalement réticulé les brosses de Guiselin entre elles, inhibant la mobilité des chaînes. D'autres voies de réticulation pourraient être employées afin de cibler les polymères présents dans les premiers nanomètres du revêtement (utilisation de réticulant, traitement acide ou plasma O_2).

Finalement, le développement de ce projet et l'élaboration d'un procédé optimisé pour le revêtement à base de DMDMOS en conditions acides dans l'isopropanol ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives au sein de notre laboratoire.

Pour un intérêt industriel (coût, accessibilité), des essais de transposition de cette étude du DMDMOS ont été réalisés sur des formules composées de siloxanes cycliques. Cependant, le procédé optimisé pour le DMDMOS n'était pas efficace, dans les mêmes conditions, avec ces nouvelles solutions. Une nouvelle étude d'optimisation du procédé a alors été initiée, mais elle nécessite encore des ajustements afin d'atteindre un glissement efficace : nous ne sommes actuellement parvenus qu'à une valeur d'angle de glissement d'environ 15° pour une solution d'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4). Notons que, même si certains siloxanes cycliques, comme notamment le D4 et le D5 (décaméthylcyclopentasiloxane), sont actuellement suspectés pour leur impact environnemental et pour leur toxicité, nous avons montré qu'il serait théoriquement possible d'obtenir des propriétés similaires avec du D3 (hexaméthylcyclotrisiloxane), qui n'est pas concerné, pour le moment, par ces préoccupations. De plus, comme nous supposons que ces molécules pourraient se greffer au substrat après ouverture des cycles, il ne devrait plus y avoir de siloxanes cycliques sur la surface après revêtement. Pour s'en assurer, nous pourrions chauffer les revêtements à $180 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'évaporer les éventuels résidus de siloxanes cycliques (point d'ébullition du D4 à $174 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$). De rapides essais de transposition ont également été menés sur des systèmes composés de diméthyl-diéthoxysilane en conditions acides dans l'isopropanol et

de DMDMOS en conditions acides dans l'éthanol. Ces essais ont été concluants. Cependant, pour ces deux études de transpositions, un travail complémentaire et plus approfondi est nécessaire afin de comprendre les nouveaux mécanismes mis en jeu. Ces connaissances permettront d'approfondir la maîtrise de ces procédés de revêtement à base de siloxanes et d'établir des conditions précises de formulation et de procédé en fonction des composés utilisés dans la solution (solvant, siloxane).

Une nouvelle étude a également débuté au sein du laboratoire, portant sur l'extension de ce projet de thèse sur le DMDMOS à des tissus destinés à être utilisés dans les équipements de protection individuelle (EPI) des pompiers et d'autres acteurs de lutte contre les risques chimiques ou biologiques. Pour les applications textiles, l'angle de glissement attendu est moins critique et semble facilement atteignable avec nos systèmes puisque les normes de glissement sont établies pour des angles de 45°. Notre procédé ayant été optimisé pour une application sur des surfaces de silice, afin de le transposer à un autre matériau, il est possible d'envisager le dépôt d'une première couche de SiO₂ par sol-gel [2,3]. Afin d'améliorer le caractère durable et écoresponsable de nos systèmes, nous envisageons également de remplacer l'acide sulfurique par de l'acide citrique. Cet acide étant plus naturel mais moins fort, il pourrait être nécessaire d'utiliser une source d'énergie supplémentaire comme des ultrasons ou de la chaleur. Nous avons aussi montré que l'eau pouvait jouer un rôle important de catalyseur.

Par ailleurs, pour des applications en microfluidique, des revêtements sont couramment recherchés afin d'inhiber l'accroche de particules ou de cristaux le long des canaux de la puce. En effet, les puces microfluidiques sont souvent utilisées pour le suivi de la croissance d'objets *in-situ*. Cependant, en l'absence de modification chimique des parois internes de la puce, ces expériences conduisent à de la nucléation hétérogène aux parois (grand rapport surface/volume), ce qui perturbe l'observation des phénomènes de nucléation homogène en volume et finit toujours par induire un bouchage de la puce. Ce phénomène rend alors nécessaire le changement de puce après chaque expérience, car aucun nettoyage ne permet d'assurer l'absence totale de germe cristallin en vue d'une nouvelle expérience. La fabrication des puces microfluidiques étant très chronophage (il faut typiquement deux jours pour fabriquer cinq puces), la possibilité d'inhiber la nucléation hétérogène aux parois est extrêmement attrayante. Un exemple a été développé au laboratoire dans le cadre de l'ANR TITANS (ANR-21-CE06-0032). Des puces microfluidiques en résine polymère (OSTE+ pour *Off-Stoichiometric Thiol-Ene-epoxy*) ont été développées afin de permettre le mélange de fluides sur des temps de l'ordre de quelques microsecondes et d'observer *in-situ*, par diffusion de rayons X, les processus de nucléation de cristaux d'oxalate de cérium. Les tests de précipitation minérale conduits après avoir réalisé le revêtement des parois internes de la puce avec la solution de DMDMOS selon le procédé optimisé semblent indiquer que ce revêtement inhibe en effet la nucléation hétérogène aux parois. Au-delà de permettre l'étude non biaisée des phénomènes de nucléation homogène, un tel revêtement ouvre la possibilité de réutiliser un même dispositif microfluidique sur un grand nombre d'expériences sans craindre de contamination entre expériences. À notre connaissance, il n'existe actuellement aucun revêtement permettant de garantir un tel résultat avec une telle simplicité de mise en œuvre.

Enfin, le revêtement formé à partir du DMDMOS a pu être utilisé pour des applications en spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). L'objectif ici est de créer un

spray à très bas débit de liquide à l'aide d'un nébuliseur pneumatique. Dans ce type de dispositif, un canal de liquide est déchiré par un gaz afin de créer un aérosol. Aux très faibles débits, le liquide a tendance à créer une goutte à la sortie du dispositif (capillaire). Lorsque la goutte atteint une certaine taille, celle-ci est arrachée par le gaz et un spray peu stable est formé. Pour masquer ce phénomène, il faut augmenter le débit. En traitant le dispositif avec la solution de DMDMOS, l'interaction entre le liquide et la surface du capillaire est diminuée : le liquide est arraché dès qu'il atteint l'extrémité du capillaire et le spray est stable même à de très faibles débits. Il a ainsi été possible de travailler entre 1 et 20 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ quand le débit minimal est habituellement de 20 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le traitement est également stable même en travaillant en milieu très acide (HCl, 1 mol·L⁻¹). Ces résultats devraient permettre de coupler le nébuliseur à une puce microfluidique, ce qui n'est actuellement pas possible de façon simple. De plus, une fois le spray formé, les gouttes sont triées dans une chambre. Les phénomènes observés sont divers : coalescence des gouttes, impact sur les parois, sédimentation, etc. Le traitement des parois de la chambre par la solution de DMDMOS permet également de diminuer les temps de lavage entre deux échantillons.

Au terme de ce projet, de nombreuses perspectives d'application et de recherche se dessinent, permettant ainsi d'ouvrir la voie à la fabrication de revêtements omnifuges, plus respectueux de l'environnement, économiques, durables et sans danger pour l'Homme.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.
- [2] H. Zhao, S. Khodakarami, C.A. Deshpande, J. Ma, Q. Wu, S. Sett, N. Miljkovic, Scalable Slippery Omniphobic Covalently Attached Liquid Coatings for Flow Fouling Reduction, (2021).
- [3] Y. Wang, H. Zhang, X. Liu, Z. Zhou, Slippery liquid-infused substrates: A versatile preparation, unique anti-wetting and drag-reduction effect on water, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2524–2529. <https://doi.org/10.1039/c5ta09936f>.



ANNEXES

TABLE DES MATIÈRES

A.1. Comparaison des valeurs d’hystérèse par deux méthodes de mesure pour des revêtements formés à partir d’une solution de DMDMOS.....	279
A.2. Tableau de correspondance des pics RMN [²⁹Si]	286
A.3. Calcul de l’énergie de surface des revêtements formés à partir d’une solution de DMDMOS, rinçage H₂O+iPrOH.....	289
A.4. Apport d’eau via l’hydrophilie du substrat dans la solution formulée à partir du DMDMOS.....	291
A.4.1. Suivi à temps courts.....	291
A.4.2. Suivi à temps longs : apport d’eau progressif	294
A.5. Résistance thermique des îlots dans un revêtement formé à partir d’une solution de DMDMOS à RH = 25 %, rinçage H₂O+iPrOH.....	296
A.6. Effet du glissement de divers solvants sur des revêtements formés à partir d’une solution de DMDMOS.....	297
A.6.1. RH = 25 %, rinçage H ₂ O+iPrOH	297
A.6.2. RH = 85 %, rinçage H ₂ O+iPrOH	297
A.7. Réticulation de la couche externe du revêtement formé à partir d’une solution de DMDMOS à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH.....	299
A.7.1. Réticulation thermique	299
A.7.2. Réticulation photochimique.....	302
A.8. Suivi en RMN [²⁹Si] de la polymérisation des siloxanes cycliques en milieu acide.....	307
A.9. Optimisation des propriétés d’un revêtement formé à partir d’une solution de D4.....	308
Bibliographie	310

A.1. COMPARAISON DES VALEURS D'HYSTÉRÈSE PAR DEUX MÉTHODES DE MESURE POUR DES REVÊTEMENTS FORMÉS À PARTIR D'UNE SOLUTION DE DMDMOS

L'hystérèse d'une goutte de liquide sur une surface peut être mesurée de deux façons différentes : par inclinaison de la surface ou par gonflement/aspiration du liquide de la goutte à vitesse constante (le gonflement permet d'obtenir l'angle d'avancée et l'aspiration l'angle de reculée). L'hystérèse CAH est alors calculée par soustraction de l'angle de reculée θ_r à l'angle d'avancée θ_a tel que $CAH = \theta_a - \theta_r$.

Cependant, à l'inverse du procédé par inclinaison de la surface où les deux angles d'avancée et de reculée sont relevés au moment du glissement de la goutte, il n'existe pas de procédé réellement bien établi pour la méthode de mesure de CAH par gonflement/aspiration de la goutte. Par exemple, afin de réaliser des mesures de CAH par gonflement/aspiration de goutte sur des films minces de 60 μm de PDMS, Wong *et al.* ont utilisé deux méthodes différentes en fonction de la vitesse de gonflement/aspiration de liquide qu'ils ont imposée [2]. À faible vitesse (50 $\text{nL}\cdot\text{s}^{-1}$), ils ont débuté la mesure par le dépôt d'une goutte de 3 μL qu'ils ont gonflé jusqu'à 8 μL puis aspirée pour revenir au volume initial. À vitesse élevée (500 $\text{nL}\cdot\text{s}^{-1}$), ils ont débuté la mesure par le dépôt d'une goutte de 5 μL qu'ils ont gonflé jusqu'à 25 μL puis aspirée pour revenir au volume initial. Le calcul de CAH est ensuite réalisé par soustraction de l'angle de reculée θ_r (relevé à la fin de l'aspiration) à l'angle d'avancée θ_a (relevé au début du gonflement). La même année, Barrio-Zhang *et al.* ont réalisé des mesures de CAH par cette même technique de gonflement/aspiration sur des revêtements similaires aux nôtres [3]. Ils ont débuté leurs mesures par le dépôt d'une goutte d'eau de 8 μL , gonflée ensuite jusqu'à 12 μL à trois vitesses différentes (0,2 ; 0,1 et 0,02 $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) puis aspirée jusqu'au volume initial, à la même vitesse. Après la phase de gonflement ainsi qu'après la phase d'aspiration, une étape d'équilibrage (repos) à volume constant est imposée pendant 2 min. Ils montrent alors que l'incertitude de mesure sur CAH est plus faible si la valeur des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r est relevée après l'étape d'équilibrage suite au gonflement et à l'aspiration, respectivement.

Pour notre étude, comme développé dans le *Chapitre 2 (partie 3.1.iv)*, nous avons fait le choix de débiter la mesure avec le dépôt d'une goutte de 2 μL (correspondant au volume que nous utilisons pour la mesure d'angle de contact statique). 20 μL de liquide sont ensuite ajoutés à cette goutte à une vitesse de 0,2 $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ (étape de gonflement), suivi d'une phase d'équilibrage de l'angle à volume constant (80 s). 20 μL de liquide sont ensuite retirés de la goutte à une vitesse de 0,2 $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ (étape d'aspiration), suivi d'une nouvelle phase d'équilibrage (80 s). Nous relevons alors la valeur des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r après chaque étape d'équilibrage. Le volume de 20 μL a été fixé ainsi par soucis de comparaison, car il correspond au volume utilisé pour les mesures de CAH par inclinaison de la surface.

La Figure A.1.i représente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau au cours de la mesure de l'hystérèse CAH par gonflement/aspiration sur deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 % puis rincés H₂O+iPrOH. Sur la figure, les lignes verticales en pointillés verts et en pointillés rouges correspondent au moment où la ligne de contact se met en mouvement respectivement à l'avancée ($\theta_{a,mouv}$) et au recul ($\theta_{r,mouv}$) de la goutte. Ces valeurs sont identifiables par la variation du point de contact gauche et/ou droit de la goutte. Les flèches identifient le début du gonflement $\theta_{a,début}$ (en vert) et la fin de l'aspiration $\theta_{r,fin}$ (en rouge). Les encadrés en trait plein correspondent à l'angle d'avancée $\theta_{a,stab}$ (en vert) et à l'angle de reculée $\theta_{r,stab}$ (en rouge) après équilibrage.

Nous remarquons alors que la méthode choisie pour mesurer CAH influe sur la valeur finale (Tableau A.1.i). Ainsi, en relevant les valeurs au moment du mouvement de la ligne de contact ($CAH = \theta_{a,mouv} - \theta_{r,mouv}$, appelée « Méthode « classique » »), nous obtenons $CAH = 13^\circ$ pour RH = 25 % et $CAH = 5^\circ$ pour RH = 85 %. Si nous utilisons la méthode de Wong *et al.* ($CAH = \theta_{a,début} - \theta_{r,fin}$), nous obtenons $CAH = 21^\circ$ pour RH = 25 % et $CAH = 14^\circ$ pour RH = 85 %. Enfin, si nous utilisons la méthode de Barrio-Zhang *et al.* ($CAH = \theta_{a,stab} - \theta_{r,stab}$), nous obtenons $CAH = 9^\circ$ pour RH = 25 % et $CAH = 7^\circ$ pour RH = 85 %. En utilisant la méthode de mesure de CAH par inclinaison de la surface (méthode détaillée dans le *Chapitre 2, partie 3.1iv*), nous obtenons $CAH = 16 \pm 2^\circ$ pour RH = 25 % et $CAH = 4 \pm 2^\circ$ pour RH = 85 %.

Tableau A.1.i. Valeurs d'hystérèse CAH obtenues pour des gouttes d'eau par différentes méthodes de mesure pour deux échantillons réalisés à RH = 25 et 85 %, rincés H₂O+iPrOH.

Échantillon	CAH par gonflement/aspiration de goutte (°)			CAH par inclinaison de la surface (°)
	Méthode « classique » $CAH = \theta_{a,mouv} - \theta_{r,mouv}$	Wong [2] $CAH = \theta_{a,début} - \theta_{r,fin}$	Barrio-Zhang [3] $CAH = \theta_{a,stab} - \theta_{r,stab}$	
RH25 - iPrOH	13	21	9	16 ± 2
RH85 - iPrOH	5	14	7	4 ± 2

Les valeurs de CAH obtenues par les deux méthodes de mesure pour deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 % avec un rinçage H₂O+iPrOH sont présentées en Figure A.1.ii.a. Les résultats obtenus pour ces revêtements avec rinçage H₂O+iPrOH+toluène sont présentés en Figure A.1.ii.b. Pour les mesures de CAH des gouttes de tétradécane sur les échantillons rincés H₂O+iPrOH, la méthode par gonflement/aspiration n'a pas pu être appliquée du fait de la mouillabilité trop importante du liquide sur le substrat : le tétradécane forme un angle de contact de 17° (image incluse sur la Figure A.1.ii.a). Si l'aiguille est insérée dans la goutte pour réaliser la mesure par gonflement/aspiration, la goutte sera trop déformée pour obtenir une mesure fiable. Pour les autres échantillons, les valeurs de CAH obtenues par la méthode de gonflement/aspiration de goutte ne sont pas en accord avec celles obtenues par la méthode d'inclinaison de la surface. Elles sont en général plus faibles, sauf pour l'échantillon réalisé à RH = 85 % et rincé H₂O+iPrOH pour lequel l'hystérèse obtenue par gonflement/aspiration est plus élevée que celle obtenue par inclinaison.

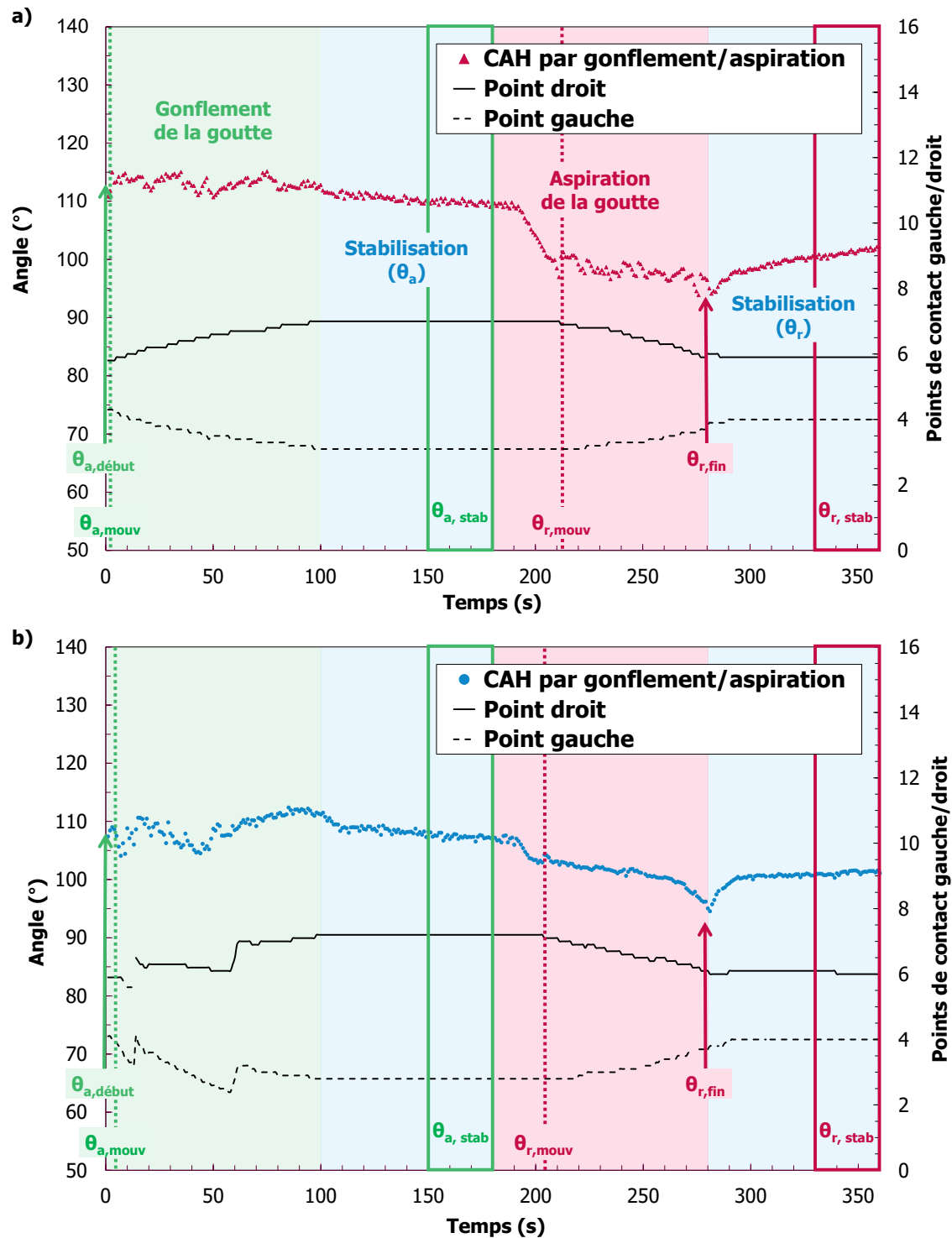


Figure A.1.i. Évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau au cours de la mesure de l'hystérèse CAH par gonflement/aspiration de la goutte pour un revêtement réalisé à **a)** RH = 25 % et **b)** RH = 85 %, puis rincé H₂O+iPrOH. Les différentes étapes du procédé utilisé pour la mesure de CAH sont inscrites sur les graphiques et représentées selon différentes couleurs : vert pour le gonflement de la goutte, rouge pour l'aspiration et bleu pour la phase d'équilibrage de l'angle (stabilisation). Les lignes verticales en pointillés identifient le moment où la ligne de contact entre le liquide et la surface bouge (en vert à l'avancée $\theta_{a,mouv}$ et en rouge au recul $\theta_{r,mouv}$). Les encadrés en traits pleins identifient la zone de mesure des angles stabilisés (en vert à l'avancée $\theta_{a,stab}$ et en rouge au recul $\theta_{r,stab}$). Les flèches identifient le début du gonflement ($\theta_{a,début}$, en vert) et la fin de l'aspiration ($\theta_{r,fin}$, en rouge).

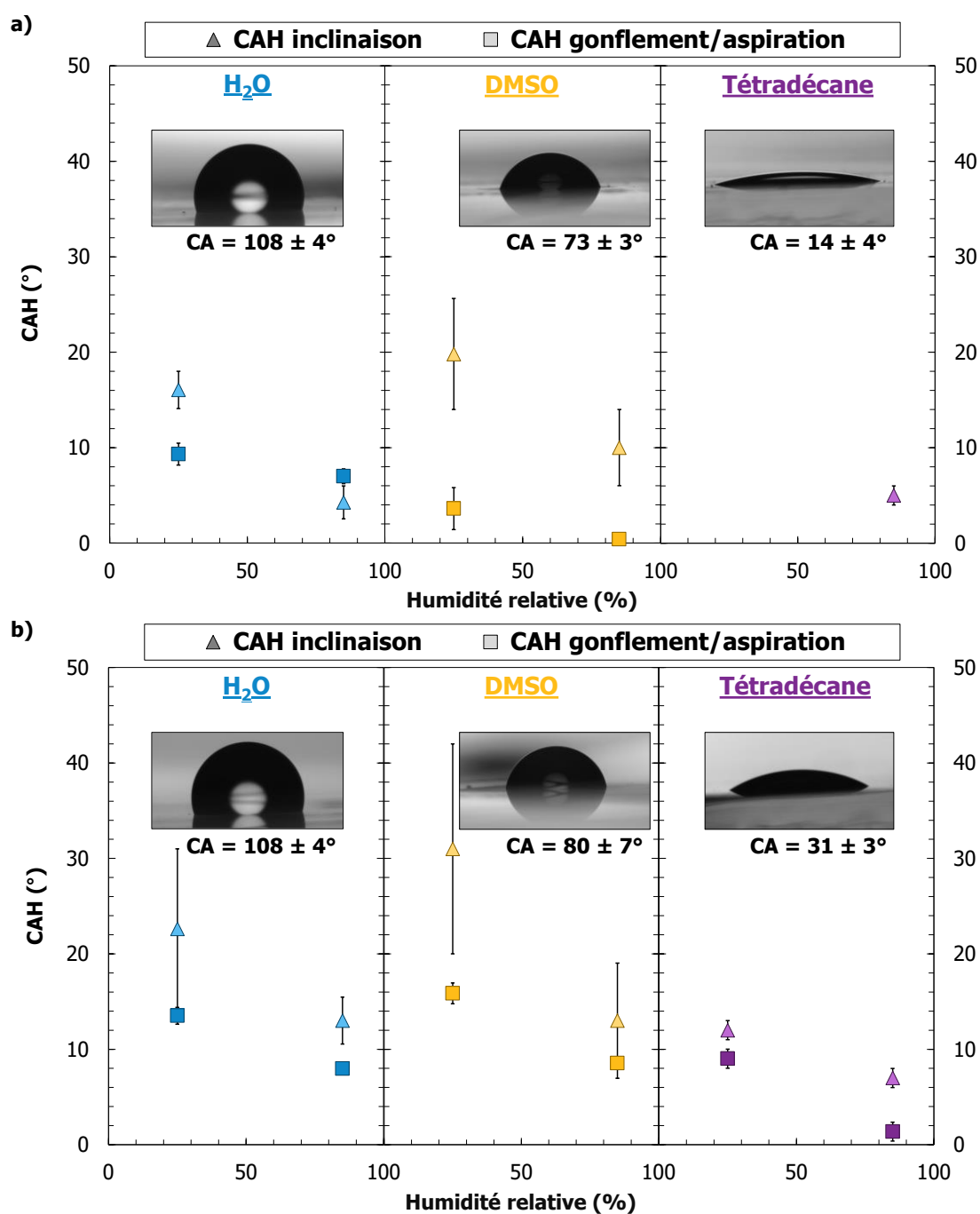


Figure A.1.ii. Hystérèse (CAH) mesurée par inclinaison de la surface ou par gonflement/aspiration de la goutte en fonction de l'humidité relative imposée lors de l'étape de condensation et après rinçage **a)** H₂O+iPrOH et **b)** H₂O+iPrOH+toluène. Les images incluses dans les graphiques correspondent à une goutte du liquide considéré, déposée sur un revêtement réalisé à RH = 85 %. Les valeurs des angles de contact CA inscrites sur les images correspondent à la moyenne des CA à RH = 25 et 85 %.

Ces valeurs sont donc différentes de celles que nous obtenons avec la méthode par inclinaison de la surface. Afin de sélectionner une méthode de mesure, nous avons calculé les angles de glissement théoriques résultants de ces valeurs mesurées d'hystérèse, en utilisant l'équation de Furmidge reliant l'angle de glissement SA aux angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r que nous avons introduite dans la *Chapitre 1 (partie 2.2.i)* et dont nous rappelons l'équation ici :

$$\sin(SA) = \frac{\omega \gamma_{LV}}{mg} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad \text{Équation A.15}$$

avec ω , le diamètre de la ligne de contact entre le liquide de la goutte et le substrat, m , la masse de la goutte, γ_{LV} , la tension de surface du liquide déposé sur la surface (ici, l'eau donc $\gamma_{LV, 20^\circ C} = 72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [4]) et g , l'accélération gravitationnelle ($g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$).

Afin d'utiliser cette équation, il nous faut donc déterminer la valeur de ω , en fonction de l'angle de contact statique CA de telle façon que :

$$\frac{\omega}{2} = R \cos \left(CA - \frac{\pi}{2} \right) = R \sin CA \leftrightarrow \omega = 2 R \sin CA \quad \text{Équation A.16}$$

avec R , le rayon de la sphère formée par la goutte sur la surface, dépendant du volume de la goutte. La Figure A.1.iii montre le modèle et les notations utilisés pour la démonstration qui suit.

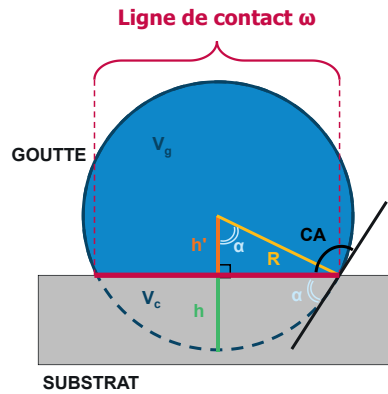


Figure A.1.iii. Illustration d'une goutte posée sur un substrat avec la représentation du diamètre ω de la ligne de contact et de l'angle de contact CA.

Posons d'abord V_g , le volume de la goutte que nous déposons à la surface comme étant la différence entre le volume total V_{tot} de la sphère de rayon R et le volume V_c de la calotte sphérique :

$$V_g = V_{tot} - V_c \leftrightarrow V_g = \frac{4}{3} \pi R^3 - V_c \quad \text{Équation A.17}$$

Nous devons alors déterminer l'expression du volume V_c de la calotte sphérique. Ce volume dépend de l'aire A_c de la base de cette calotte sphérique de rayon $\frac{\omega}{2}$ et de hauteur h :

$$V_c = \int_0^h A_c \leftrightarrow V_c = \int_0^h \pi \left(\frac{\omega}{2} \right)^2 \quad \text{Équation A.18}$$

Déterminons ensuite l'expression de $\frac{\omega}{2}$ en fonction de h.

Notons que le rayon R de la sphère peut être exprimé par le théorème de Pythagore :

$$R^2 = h'^2 + \left(\frac{\omega}{2}\right)^2 \quad \text{Équation A.19}$$

De plus :

$$R = h + h' \leftrightarrow h' = R - h \quad \text{Équation A.20}$$

Si l'Équation A.20 est réinjectée dans l'Équation A.19 :

$$R^2 = (R - h)^2 + \left(\frac{\omega}{2}\right)^2 \leftrightarrow \frac{\omega}{2} = \sqrt{2Rh - h^2} \quad \text{Équation A.21}$$

Nous pouvons alors revenir à l'expression du volume de la calotte sphérique (Équation A.18) en y injectant l'Équation A.21 :

$$V_c = \int_0^h \pi(2Rh - h^2) \quad \text{Équation A.22}$$

En posant $h = x$, nous pouvons intégrer cette équation entre 0 et h :

$$V_c = \int_0^h \pi(2Rx - x^2) dx \leftrightarrow V_c = \frac{\pi h^2(3R - h)}{3} \quad \text{Équation A.23}$$

Or, notons que l'Équation A.20 peut aussi s'écrire :

$$h = R - h' \quad \text{Équation A.24}$$

Et d'après la trigonométrie :

$$h' = R \cos \alpha = R \cos(\pi - CA) = -R \cos CA \quad \text{Équation A.25}$$

D'où :

$$h = R(1 + \cos CA) \quad \text{Équation A.26}$$

Le volume V_c de la calotte sphérique s'écrit alors :

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{\pi(R(1 + \cos CA))^2(3R - R(1 + \cos CA))}{3} \\ &\leftrightarrow V_c = \frac{\pi R^3(1 + \cos CA)^2(2 - \cos CA)}{3} \end{aligned} \quad \text{Équation A.27}$$

Ainsi, en revenant à l'Équation A.17, nous obtenons :

$$\begin{aligned} V_g &= \frac{\pi R^3}{3}(4 - (1 + \cos CA)^2(2 - \cos CA)) \\ &\leftrightarrow R = \sqrt[3]{\frac{3V_g}{\pi(4 - (1 + \cos CA)^2(2 - \cos CA))}} \end{aligned} \quad \text{Équation A.28}$$

Finalement, en réinjectant cette équation à l'Équation A.16, nous arrivons à l'équation finale :

$$\frac{\omega}{2} = R \cos\left(CA - \frac{\pi}{2}\right) = R \sin CA$$

$$\leftrightarrow \omega = 2 \sin CA \sqrt[3]{\frac{3V_g}{\pi(4 - (1 + \cos CA)^2(2 - \cos CA))}}$$

Équation A.29

Ainsi, cette équation a été utilisée pour calculer les valeurs des angles de glissement théoriques à l'aide de l'équation de Furmidge et en fonction des différentes techniques de mesures d'hystérèse (Tableau A.1.ii). Nous constatons donc que les valeurs de SA* théoriques les plus proches des valeurs de SA expérimentales sont celles calculées en utilisant les valeurs de CAH obtenues par la méthode d'inclinaison de la surface. Ces conclusions ne sont pas en accord avec celles de Krasovitski *et al.* puisqu'ils déconseillent l'utilisation de cette méthode pour déterminer la valeur de l'hystérèse [7]. En effet, leurs travaux montrent que, pour des angles de contact élevés, mesurer un angle d'avancée en analysant la forme d'une goutte sur une surface inclinée ne correspond pas à la valeur limite calculée de l'angle maximal que peut former cette goutte. Néanmoins, leur étude porte sur des angles de glissement très élevés et des hétérogénéités chimiques en surface très importantes, ce qui n'est pas le cas dans nos expériences, ce qui suggère que leur modèle ne doit probablement pas être applicable à nos résultats.

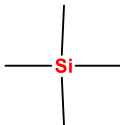

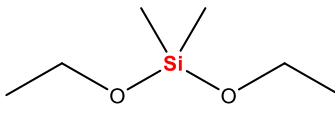
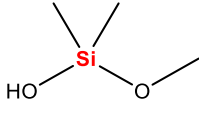
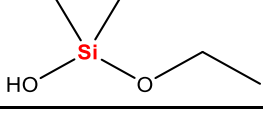
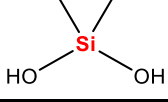
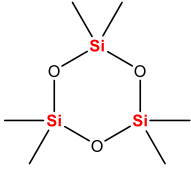

Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser la méthode de mesure d'hystérèse par inclinaison de la surface tout au long de ce projet de thèse.

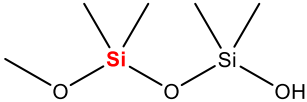
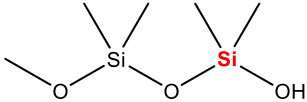

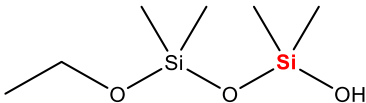
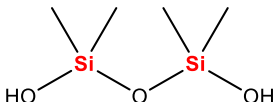
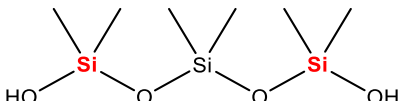
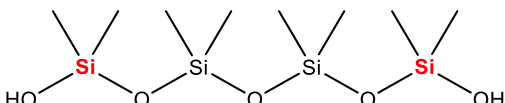
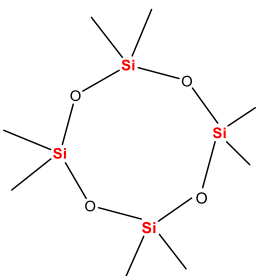
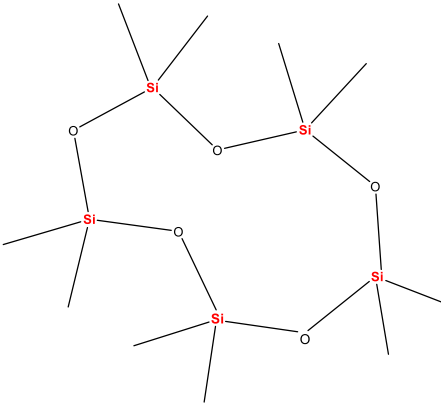
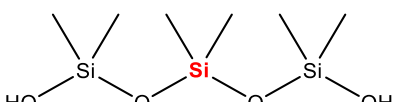
Tableau A.1.ii. Valeurs d'angles de glissement théoriques SA* calculées à partir des valeurs d'hystérèse mesurées par différentes méthodes et expérimentales SA pour deux échantillons réalisés à RH = 25 et 85 %, rincés H₂O+iPrOH.

Échantillon	SA* pour les valeurs de CAH par gonflement/aspiration de goutte (°)			SA* pour les valeurs de CAH par inclinaison (°)	SA expérimental (°)
	Méthode « classique »	Wong [2]	Barrio-Zhang [3]		
RH25 - iPrOH	16	27	11	20	20 ± 6
RH85 - iPrOH	7	19	9	5	5 ± 2

A.2. TABLEAU DE CORRESPONDANCE DES PICS RMN [^{29}Si]

Les atomes de Silicium (Si) correspondant aux déplacements chimiques δ répertoriés ci-dessous sont identifiés en rouge. La nomenclature utilisée pour identifier ces atomes de Si est décrite dans le *Chapitre 1 (partie 4.1)*. La valeur de déplacement chimique δ associée à chaque atome de Si n'est valable que pour des mesures réalisées dans l'iPrOH et est donnée par rapport au TMS ($\delta = 0$ ppm). Si le solvant change, un déplacement de cette valeur peut être observé selon le *Gutmann Donor number (GDN)* correspondant au solvant utilisé [8,9] comme développé dans le *Chapitre 2 (partie 1.3)*. Ce déplacement est lié à l'écrantage du champ magnétique, et donc à la solvation. Nous avons interprété les déplacements chimiques de RMN [^{29}Si] par analogie avec les données trouvées dans la littérature, en prenant en compte les variations de solvants et de températures d'expérience (sonde) variant usuellement entre 20 et 25 °C.

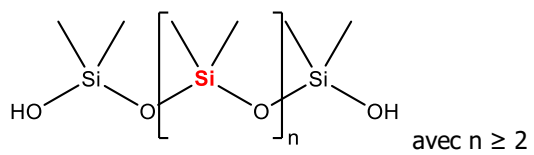
δ (ppm)	Type de Si identifié		Réf
	Nom	Formule	
0	TMS		-
-0,6	D ₀ ⁰ (DMDMOS)		[10,11]
-4,4	D ₀ ⁰ (DMDEOS)		[12–15]
-4,5	D ₀ ¹ (DMDMOS)		[10,11]
-5,2	D ₀ ¹ (DMDEOS)		[12,14–16]
-6,4	D ₀ ²		[11,14,16]
-8,4	3D ₂ ⁰ (D3 : hexaméthylcyclotrisiloxane)		[13–15]
-11,2	2D ₁ ⁰ (DMDMOS) dans dimères		[10,17,18]

-11,3	D_1^0 (DMDMOS) dans <i>n</i> -mères*		[11,18,19]
-11,4	D_1^1 (DMDMOS) dans <i>n</i> -mères*		[11,18,19]
-12,7	D_1^0 (DMDEOS) dans <i>n</i> -mères*		[13,14,16]
-12,8	D_1^1 (DMDEOS) dans <i>n</i> -mères*		[13,14,16]
-14,9	$2D_1^1$ dans dimères		[11,14,19]
-15,2	$2D_1^1$ dans trimères		[14,19]
-15,3	$2D_1^1$ dans tétramères		[19]
-19,4	$4D_2^0$ (D4 : octamethylcyclotetrasiloxane)		[13,14,16,17]
-21,7	$5D_2^0$ (D5 : decamethylcyclopentasiloxane)		[15]
-21,7	D_2^0 dans trimères		[14,15,17]

-22,1

-22,3 D_2^0 dans n -mères*

* n -mères avec $n \geq 2$



A.3. CALCUL DE L'ÉNERGIE DE SURFACE DES REVÊTEMENTS FORMÉS À PARTIR D'UNE SOLUTION DE DMDMOS, RINÇAGE H₂O+iPROH

Afin de calculer l'énergie de la surface, le modèle OWRK (détaillés précisément dans le *Chapitre 2 (partie 3.1.iii)*) a été appliqué aux deux revêtements réalisés à RH = 25 et 85 % après un rinçage H₂O+iPrOH. Pour cela, des mesures d'angle de contact CA ont été réalisées avec des gouttes d'H₂O, de DMSO et de tétradécane (Figure A.3.i).

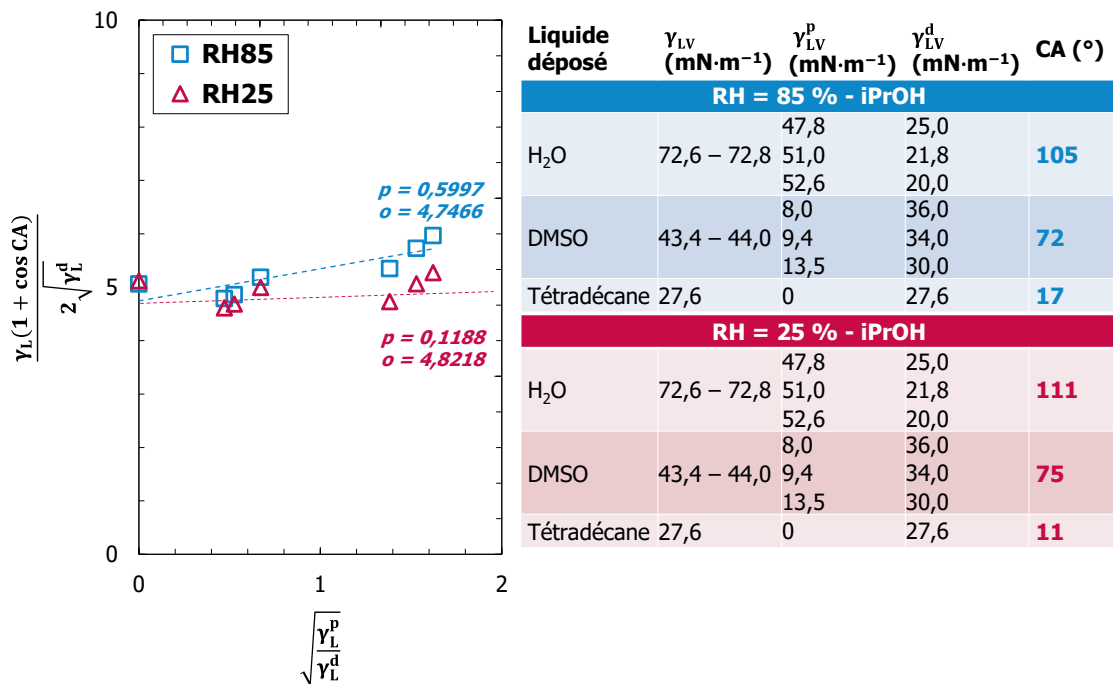


Figure A.3.i. Modèle OWRK appliqué aux données expérimentales obtenues sur deux revêtements réalisés à RH = 25 et 85 % et rincés H₂O+iPrOH. Les lignes en pointillés représentent les régressions linéaires pour chaque échantillon avec les valeurs du coefficient directeur « p » et de l'ordonnée à l'origine « o ». Les liquides utilisés pour le calcul des énergies de surface et leurs tensions de surface associées décomposées en composantes polaires et dispersives sont indiqués à droite de la figure. Ces données sont issues de la littérature [20–23]. Les valeurs d'angle de contact CA mesurées sont indiquées sur la dernière colonne des tableaux.

Ainsi, l'énergie de surface des revêtements rincés H₂O+iPrOH a pu être calculée et les résultats sont présentés dans le Tableau A.3.i. Les valeurs des énergies de surface obtenues pour les revêtements rincés H₂O+iPrOH+toluène ont été ajoutées pour comparaison dans le tableau. Le détail de leur calcul est présenté dans le *Chapitre 3 (partie 1.2)*. Nous constatons donc une légère différence entre les deux rinçages : en rinçage H₂O+iPrOH, l'énergie de surface se rapproche davantage de celle du PDMS réticulé qu'en rinçage H₂O+iPrOH+toluène. La couche rincée par le toluène est donc plus proche chimiquement du PDMS réticulé que la couche non rincée.

Tableau A.3.i. Énergies de surface calculées via le modèle OWRK pour du verre brut, du PDMS réticulé et deux revêtements réalisés à RH = 25 ou 85 %, rincés H₂O+iPrOH (« iPrOH ») ou H₂O+iPrOH+toluène (« Toluène »).

Échantillon	OWRK			Référence ^{a)} γ _{SV} (mN·m ⁻¹)
	γ _{SV} ^p (mN·m ⁻¹)	γ _{SV} ^d (mN·m ⁻¹)	γ _{SV} = γ _{SV} ^p + γ _{SV} ^d (mN·m ⁻¹)	
Verre	42,10	18,30	60,40	63,9 65 – 68
RH25 - iPrOH	0,014	23,25	23,26	
RH25 - Toluène	0,202	18,25	18,45	
RH85 - iPrOH	0,360	22,53	22,89	
RH85 - Toluène	0,510	19,57	20,08	
PDMS	-	-	-	22,1 22,6 20,7 – 24

^{a)} Valeurs tirées de la littérature [24–28]

A.4. APPORT D'EAU VIA L'HYDROPHILIE DU SUBSTRAT DANS LA SOLUTION FORMULÉE À PARTIR DU DMDMOS

Comme décrit dans le procédé de fabrication (*Chapitre 2, partie 2*), avant revêtement, les substrats subissent un pré-traitement (plasma O₂ ou acide) afin de les rendre hydrophiles. L'humidité relative ambiante étant typiquement comprise entre 30 et 60 %, un substrat hydrophile peut donc condenser des molécules d'eau présentes dans l'air à sa surface, résultant en la formation d'une fine couche d'eau adsorbée [30,31]. D'après une étude de Chen *et al.*, cette couche d'eau fait entre 0,5 et 0,7 nm d'épaisseur en fonction de l'humidité relative (entre 30 et 60 %) [31]. Ainsi, l'immersion du substrat dans la solution pour réaliser le dépôt du revêtement entraîne l'ajout d'eau dans cette solution. Lors de nos expériences, l'adsorption des molécules d'eau ayant lieu sur les deux faces du substrat (verre avec une surface active de 2,6 x 5 cm), nous introduisons, à chaque immersion, environ 0,015 µL d'eau dans un volume de 30 mL de solution, ce qui correspond à une concentration en eau de 2,53 µmol·L⁻¹ (concentration calculée à partir du volume supposé d'eau ajouté à la solution après une immersion).

Dans cette annexe, nous présenterons l'effet de l'ajout d'eau sur la composition de la solution et sur les propriétés du revêtement après dépôt à temps courts (revêtements réalisés à 15 min d'intervalle dans la même solution) et à temps longs (revêtements réalisés à plusieurs jours/semaines d'intervalle dans la même solution). Le dépôt a été réalisé dans les conditions optimisées dans le *Chapitre 3* : immersion pendant 60 s dans la solution iPrOH - DMDMOS - H₂SO₄ âgée de t = 24 h puis retrait à une vitesse de 0,1 mm·s⁻¹ avant condensation pendant 30 min à RH = 85 % puis rinçage H₂O+iPrOH.

A.4.1. SUIVI À TEMPS COURTS

Tout d'abord, l'effet de l'apport d'eau par l'hydrophilie du substrat sur la polymérisation dans la solution de revêtement a été étudié par RMN [²⁹Si]. Huit revêtements ont donc été réalisés dans un même volume de solution (30 mL), à 15 min d'intervalle, ce qui correspond approximativement à l'ajout d'environ 0,15 µL d'eau au total (soit une concentration finale de 20,3 µmol·L⁻¹). Un échantillon de cette solution a été prélevé avant utilisation (solution âgée de t = 24 h), après le 3^e revêtement, après le 6^e revêtement et après le 8^e revêtement, pour analyse en RMN [²⁹Si]. Les spectres enregistrés par RMN sont présentés en Figure A.4.i. Le tableau complet des déplacements chimiques en RMN ²⁹Si pour nos systèmes avec les formules développées de toutes les molécules est disponible dans une annexe précédente (*Annexe A.2*).

Ainsi, la polymérisation en volume est accélérée avec l'utilisation répétée de la solution (Figure A.4.i.a) : l'intensité des pics des monomères (δ = -4,5 ppm), dimères, trimères et tétramères (δ = -8,4 ; -11,4 ; -14,9 ; -15,3 ppm) diminue et celle des pics du D4 (δ = -19,4 ppm) et des oligomères augmente (δ < -22,1 ppm). Cette accélération devient significative à partir du 6^e revêtement : la concentration en eau dans la solution est alors de 15,2 µmol·L⁻¹. Après le 8^e revêtement, la composition de la solution peut être apparentée à celle mesurée sur une solution DMDMOS – iPrOH – H₂SO₄, avant utilisation et après 2 mois de vieillissement en conditions ambiantes (Figure A.4.i.a).

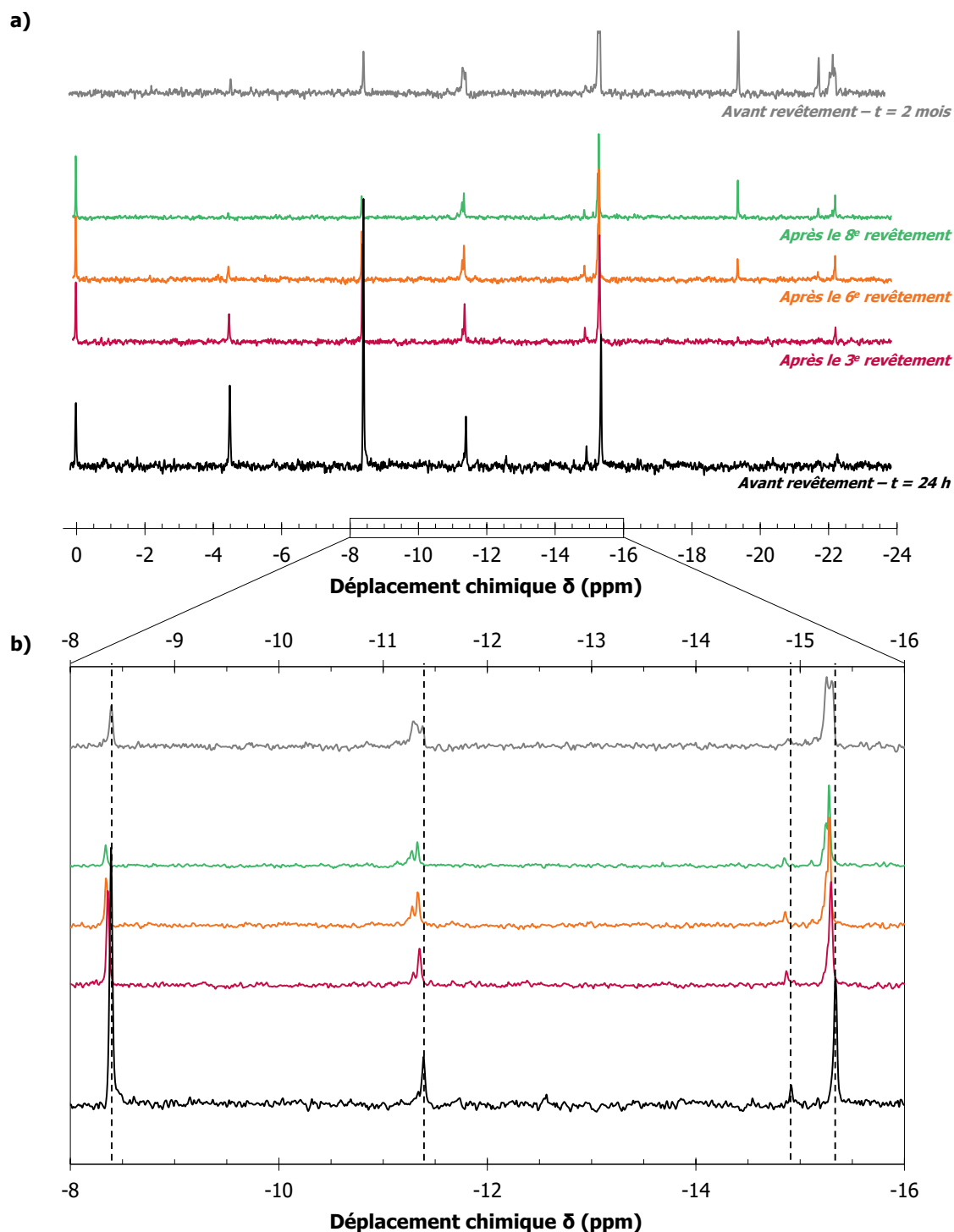


Figure A.4.i. a) Spectres RMN [^{29}Si] pour une solution de 9 % DMDMOS et 1 % H_2SO_4 dans l'iPrOH, pour différentes durées de vieillissement et après plusieurs utilisations avec **b)** l'agrandissement des spectres entre $\delta = -8$ et -16 ppm (zone encadrée sur le premier graphique). Les lignes en pointillés noirs marquent la position des pics de l'échantillon « Avant revêtement – t = 24 h » afin de rendre le décalage des pics plus visible.

Nous remarquons aussi que les pics sont légèrement décalés vers des valeurs de déplacements chimiques plus élevées au fil de l'utilisation de la solution (vers la gauche du spectre, Figure A.4.i.b). En effet, la valeur des déplacements chimiques des molécules en RMN est impactée par le solvant utilisé et notamment par le *Gutmann Donor Number* (GDN) de ce solvant [9]. Plus le GDN d'un solvant est élevé, plus les déplacements chimiques seront décalés

vers de plus petites valeurs (vers la droite du spectre) [18]. Nous pouvons donc en conclure, que le décalage des déplacements chimiques observé en Figure A.4.i.b doit être dû à un ajout d'eau dans la solution, car le GDN de l'eau vaut 18 tandis que celui de l'iPrOH vaut 21,1 [9]. L'ajout d'eau diminue donc le GDN total de la phase solvant et induit le décalage des pics vers de plus grandes valeurs (vers la gauche du spectre). Ce décalage est aussi dû à un effet de solvation des siloxanes en solution par des molécules d'eau. L'accélération de la polymérisation ainsi que le décalage des déplacements chimiques confirment donc l'apport d'eau, en petite quantité, par immersion du substrat hydrophile dans la solution.

Cependant, aucun effet de cette accélération de la polymérisation n'est observé ici, à temps courts, sur les propriétés macroscopiques du revêtement après dépôt (angle de contact CA, hystérèse CAH et glissement SA, Figure A.4.ii). Comme nous venons de montrer qu'après le 8^e revêtement, la composition de la solution pouvait s'apparenter à celle d'une solution âgée de $t = 2$ mois, ce résultat est en accord avec ce que nous avons observé dans le *Chapitre 3 (partie 1.3)* : les propriétés de mouillage sont stables entre $t = 24$ h et $t = 6$ mois minimum.

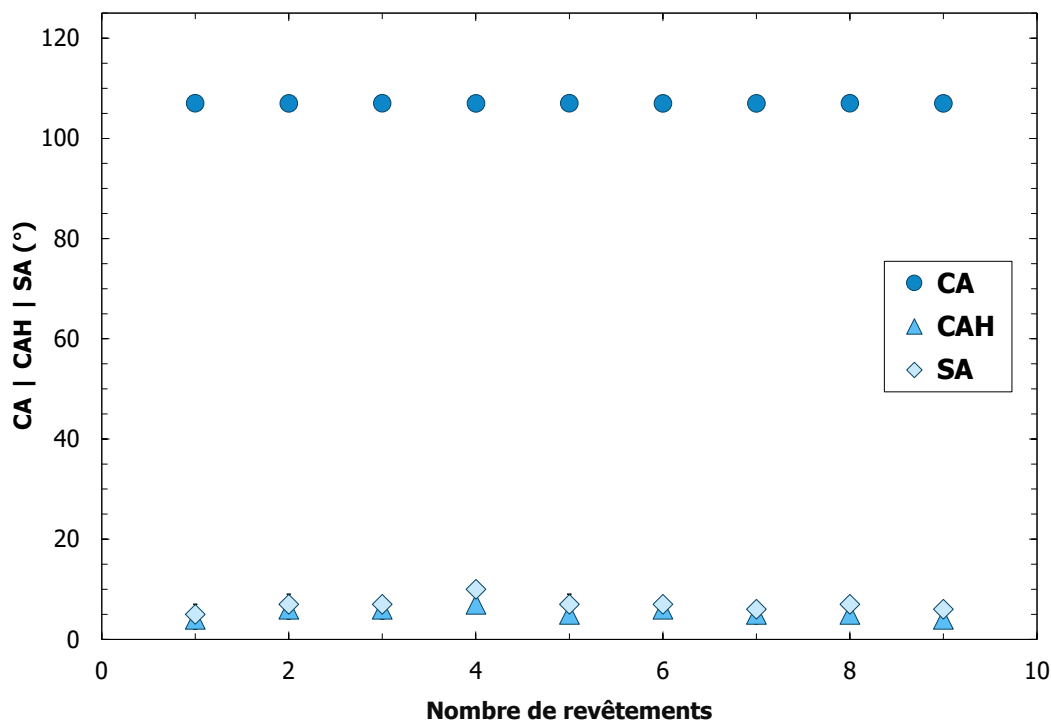


Figure A.4.ii. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour un revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, en fonction du vieillissement de la solution. Chaque revêtement sur cette figure a été réalisé dans la même solution (30 mL).

A.4.2. SUIVI À TEMPS LONGS : APPORT D'EAU PROGRESSIF

L'effet de l'apport d'eau par l'hydrophilie du substrat dans la solution de revêtement a été étudié à temps plus longs. Pour cette étude, les revêtements (RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH) ont été réalisés dans un même volume de solution (30 mL), à t = 24 h, 7 jours, 14 jours, 21 jours, 1 mois, 2 mois et 3 mois. Additionnées, ces immersions successives totalisent l'ajout de 0,09 à 0,13 µL d'eau à la solution, sur une période de trois mois. Contrairement à l'étude du vieillissement de la solution réalisée dans le *Chapitre 3 (partie 1.3)*, ici, le même volume de solution a été utilisé pour réaliser tous les revêtements. Sur la Figure A.4.iii, nous pouvons donc évaluer l'effet de la polymérisation (vieillissement de la solution) ainsi que de l'apport progressif d'eau, sur la topographie et les propriétés macroscopiques du revêtement (angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau). Ainsi, un effet significatif est mis en évidence à partir de t = 21 jours : CAH et SA augmentent de CAH = 4 ± 1° et SA = 5 ± 1° pour t = 14 jours à CAH = 20 ± 1° et SA = 32 ± 2° pour t = 21 jours (Figure A.4.iii.a). Cette augmentation est corrélée à l'apparition de structures visibles en microscopie à contraste de phase (Figure A.4.iii.b). Avec la poursuite des revêtements à t = 1, 2 et 3 mois (et donc l'augmentation de la quantité d'eau), les propriétés continuent de se dégrader jusqu'à perdre totalement le glissement du revêtement (SA = 83 ± 7° pour t = 3 mois). En microscopie à contraste de phase, de très petites structures circulaires d'environ 1 µm sont alors observées.

Nous n'avons malheureusement pas de donnée de RMN [²⁹Si] à confronter à ces résultats. Cependant, avec les connaissances dont nous disposons sur la composition de la solution après trois mois de vieillissement en conditions ambiantes (*Chapitre 3, partie 1.3*) et sur l'effet de l'apport d'eau suite à 7 immersions successives (vu précédemment dans cette annexe), nous pouvons supposer que la combinaison de ces deux paramètres (vieillissement et immersions successives) a un effet synergique sur la polymérisation des molécules en solution. Ainsi, à t = 3 mois et après 7 revêtements dans le même volume de solution, la polymérisation des siloxanes mène probablement à la formation de très longues chaînes de PDMS, ce qui n'est pas favorable à la formation de liaisons hydrogène ou covalentes, servant à stabiliser les polymères sur le substrat. La stabilisation des polymères au niveau de la couche externe est donc plus difficile du fait de la faible proportion de groupes hydroxyles disponibles (comme les polymères sont plus longs, le ratio extrémité/boucle diminue). La surface n'est donc plus glissante.

Il est ainsi primordial d'éviter l'utilisation répétée d'une même solution : l'immersion des substrats dans la solution pour réaliser les dépôts induit un ajout de molécules d'eau dans cette solution par adsorption sur la surface hydrophile. Cet apport d'eau catalyse la polymérisation des siloxanes en volume et si cette polymérisation est trop avancée, la solution n'est plus efficace et les revêtements ne sont plus glissants.

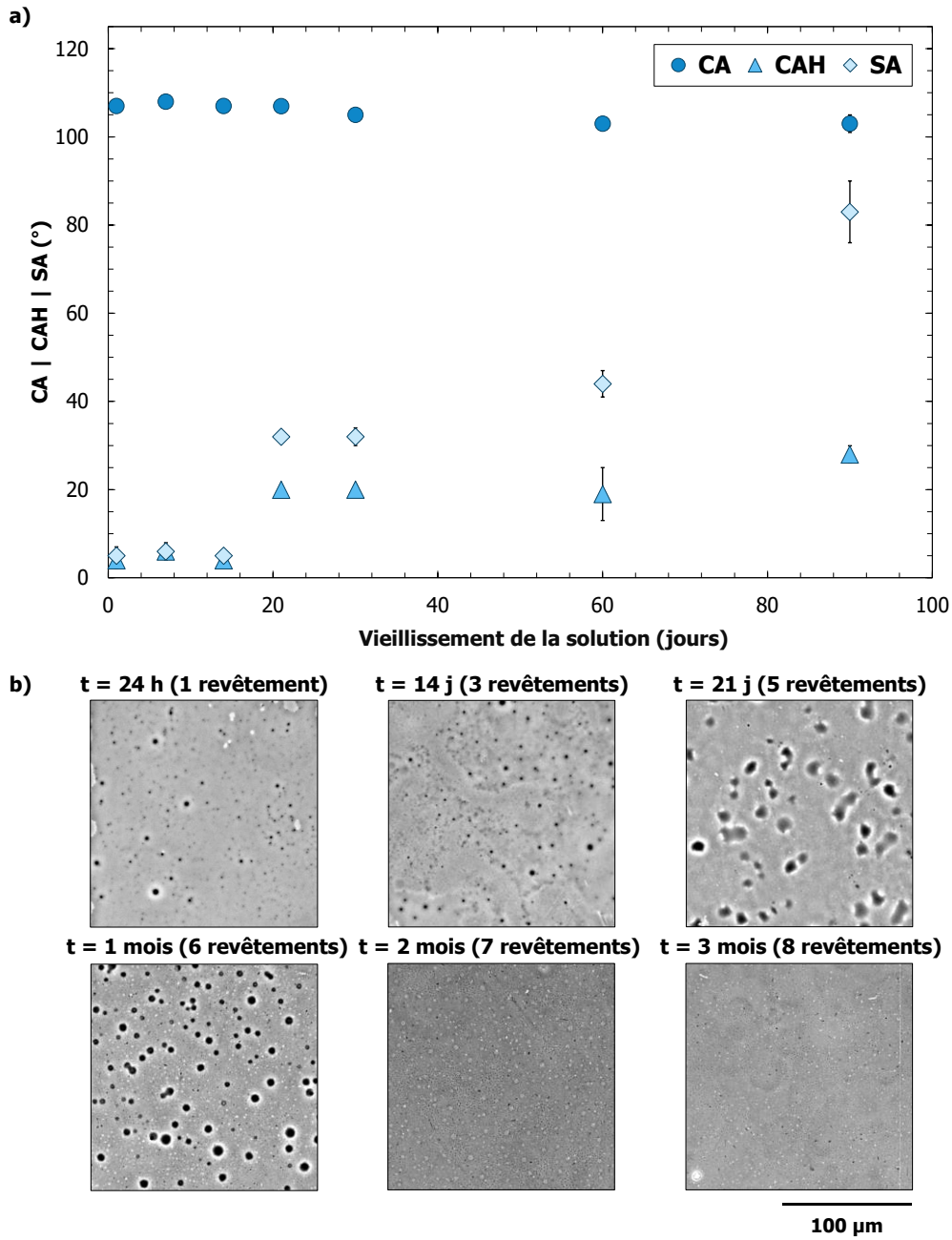


Figure A.4.iii. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau et **b)** images de microscopie à contraste de phase, d'un revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, en fonction du vieillissement de la solution. Chaque revêtement a été réalisé dans la même solution (30 mL). Le vieillissement ainsi que le décompte du nombre de revêtements réalisés dans la solution sont inscrits au-dessus des images en b). L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

A.5. RÉSISTANCE THERMIQUE DES ÎLOTS DANS UN REVÊTEMENT FORMÉ À PARTIR D'UNE SOLUTION DE DMDMOS À RH = 25 %, RINÇAGE H₂O+IPROH

Une lame de verre couverte d'un revêtement réalisé à RH = 25 % suivi d'un rinçage H₂O+iPrOH a été placée dans une étuve à une température de 90 °C pour une durée comprise entre 0 et 120 min. La Figure A.5.i.a montre l'effet de ce chauffage sur les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA pour des gouttes d'eau. La Figure A.5.i.b présente l'évolution de la topographie de la surface, observée par microscopie optique à contraste de phase, en fonction de la durée de ce chauffage. Ainsi, jusqu'à 120 min de chauffage à 90 °C, aucune évolution n'est constatée que ce soit au niveau des propriétés macroscopiques (CA, CAH, SA), qu'au niveau des propriétés microscopique (topographie). Les îlots perdurent et la couche externe, faiblement adsorbée aussi, mettant en évidence une bonne stabilité thermique de ce revêtement, pour la température et les durées étudiées.

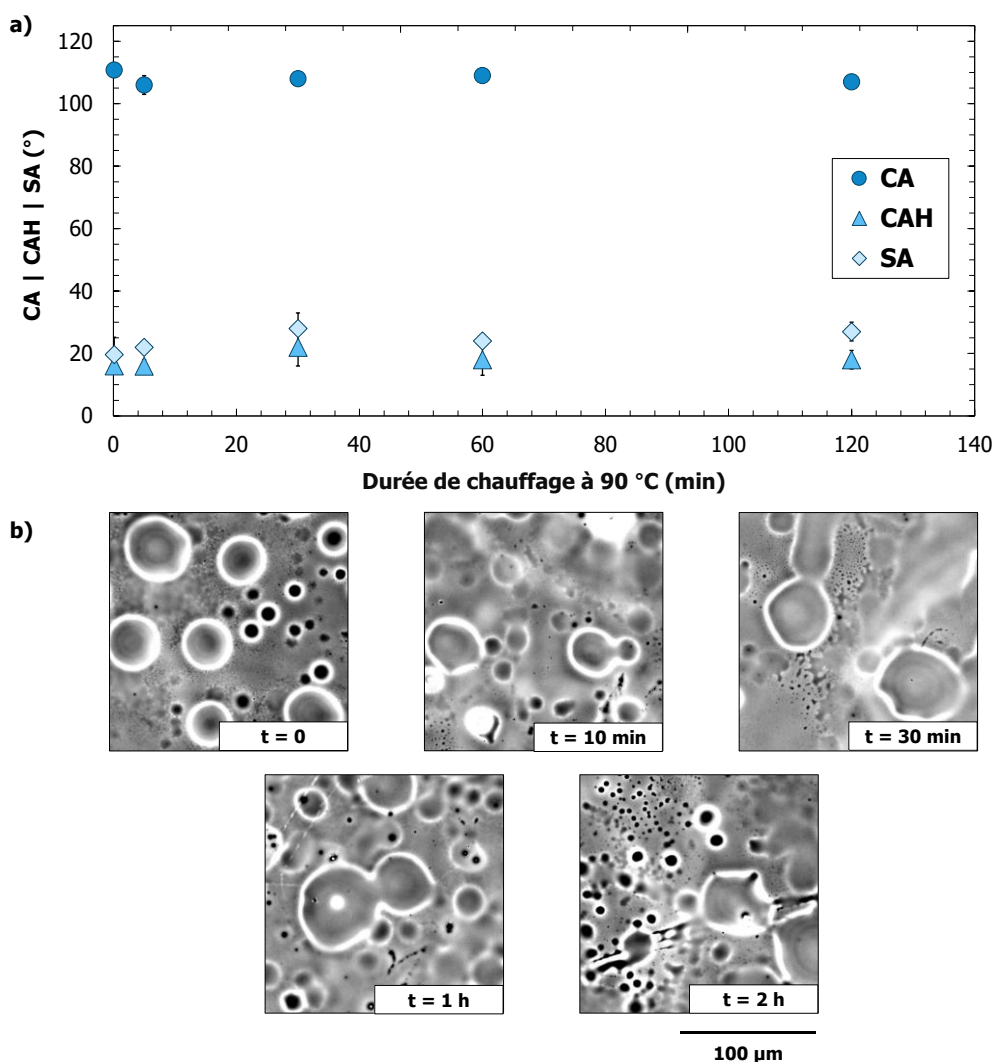


Figure A.5.i. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau et **b)** images de microscopie à contraste de phase, d'un revêtement réalisé à RH = 25 % puis rincé H₂O+iPrOH, en fonction de la durée de chauffage à 90 °C (indiquée en abscisse du graphique ou en bas à droite des images). L'échelle est inscrite en bas à droite et est identique pour toutes les images.

A.6. EFFET DU GLISSEMENT DE DIVERS SOLVANTS SUR DES REVÊTEMENTS FORMÉS À PARTIR D'UNE SOLUTION DE DMDMOS

A.6.1. RH = 25 %, RINÇAGE H₂O+iPROH

Une goutte d'eau a été déposée sur une lame de verre couverte d'un revêtement réalisé à RH = 25 % suivi d'un rinçage H₂O+iPrOH. La lame a été inclinée à 1°.s⁻¹, afin de permettre à la goutte de glisser. Cette opération a été répétée 20 fois et aucune variation de la valeur de l'hystérèse CAH, ni de l'angle de glissement SA n'a été observée (Figure A.6.i).

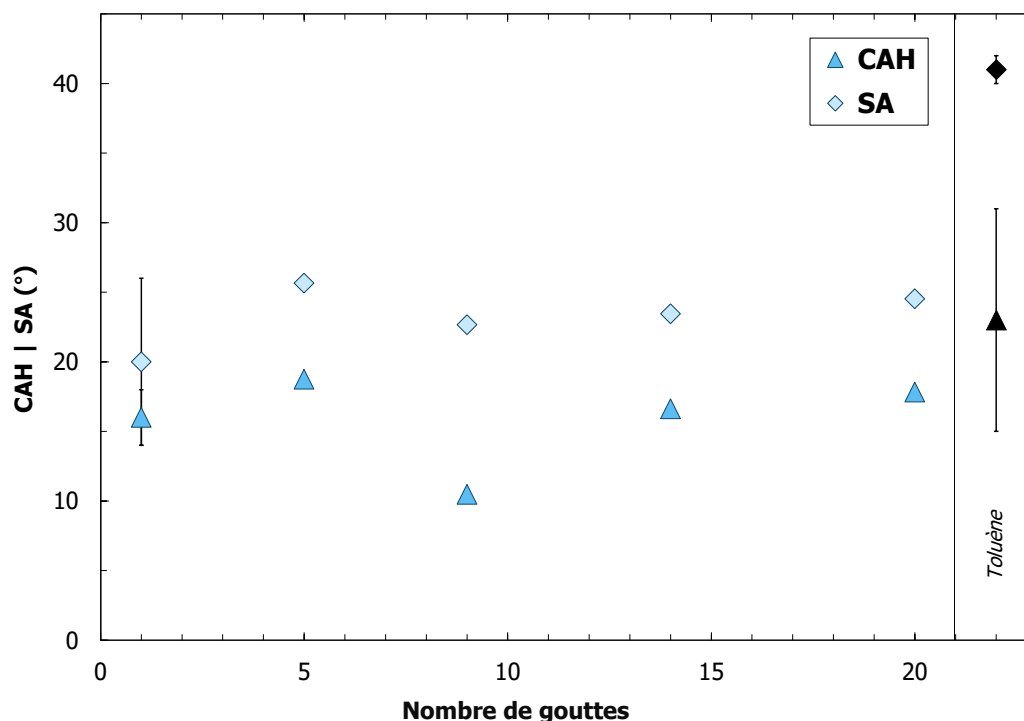


Figure A.6.i. Hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement réalisé à RH = 25 % puis rincé H₂O+iPrOH, en fonction nombre de gouttes d'eau qui ont roulé sur la surface. Les valeurs de CA, CAH et SA en noir (à droite du graphique) représentent les valeurs obtenues après rinçage H₂O+iPrOH+toluène du revêtement.

A.6.2. RH = 85 %, RINÇAGE H₂O+iPROH

Une goutte de divers liquides (toluène, H₂O, DMSO, EtOH et tétradécane) a été déposée sur une lame de verre couverte d'un revêtement réalisé à RH = 85 % suivi d'un rinçage H₂O+iPrOH. La lame a été inclinée à 1°.s⁻¹, afin de permettre à la goutte de glisser. La surface du revêtement a ensuite été observée en microscopie optique à contraste de phase (Figure A.6.ii). L'image en haut à gauche montre la surface dans son état initial (rinçage H₂O+iPrOH). Nous

observons alors que le glissement d'une goutte d' H_2O , de DMSO ou d'EtOH induit un léger démoillage du revêtement. À l'inverse, le glissement d'une goutte de toluène ou de tétradécane retire la totalité de la couche externe : la surface semble plus lisse et homogène.

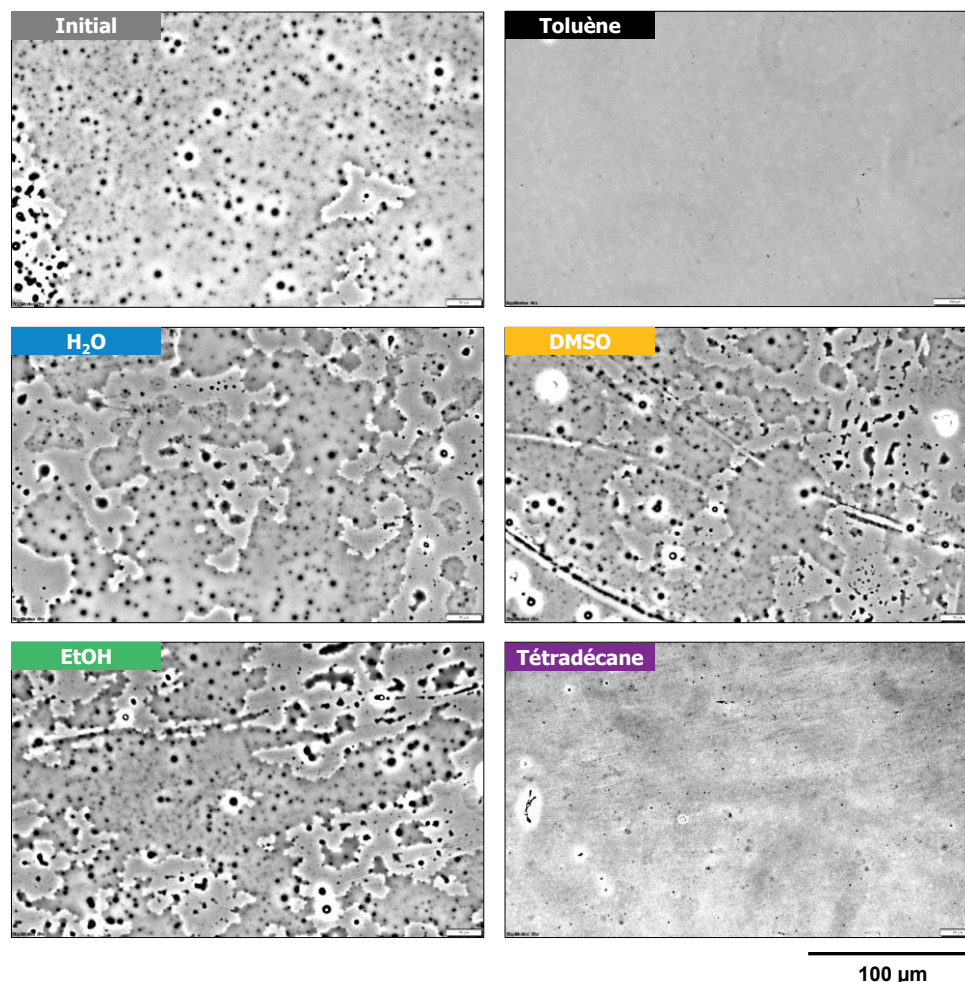


Figure A.6.ii. Images de microscopie à contraste de phase d'un revêtement à base de DMDMOS réalisé à $RH = 85\%$ et rincé $\text{H}_2\text{O} + i\text{PrOH}$, avant (« Initial ») et après le passage d'une goutte de **Toluène**, d'**H₂O**, de **DMSO**, d'**EtOH** ou de **tétradécane**.

Lee *et al.* ont aussi étudié la solubilité du PDMS dans divers solvants pour des applications microfluidiques et ils sont arrivés aux mêmes conclusions que nous [29]. Comme évoqué dans le *Chapitre 3 (partie 1.2)*, pour qu'un solvant rince efficacement une molécule, ils doivent avoir tous les deux des paramètres de solubilité similaires. Dans notre étude, le toluène et le tétradécane ayant les paramètres de solubilité les plus proches de celui du PDMS (*Chapitre 3, partie 1.2, Tableau 3.5*), cela explique qu'il ne suffit que d'une seule goutte pour retirer la matière faiblement adsorbée à la surface de nos revêtements puisque le PDMS en surface va aussitôt se solubiliser dans le solvant.

A.7. RÉTICULATION DE LA COUCHE EXTERNE DU REVÊTEMENT FORMÉ À PARTIR D'UNE SOLUTION DE DMDMOS À RH = 85 %, RINÇAGE H₂O+iPrOH

A.7.1. RÉTICULATION THERMIQUE

Quatre lames de verre couvertes du revêtement RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH, ont été placées dans une étuve afin de réticuler la couche externe de PDMS (faiblement adsorbée) par un procédé thermique. Comme l'objectif de ce travail est de réticuler faiblement la couche externe afin de la stabiliser, mais de conserver la mobilité des chaînes (et donc les propriétés glissantes du revêtement), la température a été fixée à 90 °C afin de ne pas dégrader les polymères. Différentes durées d'exposition ont aussi été évaluées (entre 0 et 120 min).

La Figure A.7.i.a montre l'effet de ce chauffage sur les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA pour des gouttes d'eau. La Figure A.7.i.b présente l'évolution de la topographie de la surface, observée par microscopie optique à contraste de phase, en fonction de la durée de ce chauffage. Comme pour le revêtement réalisé à RH = 25 % (*Annexe A.5*), les propriétés macroscopiques (CA, CAH, SA, Figure A.7.i.a) et microscopiques (topographie, Figure A.7.i.b) du revêtement réalisé à RH = 85 % sont stables jusqu'à 120 min de chauffage à 90 °C.

Après rinçage au toluène de ces échantillons (Figure A.7.ii), aucun effet du chauffage n'est détecté : la couche externe du revêtement est rincée, de la même façon, indépendamment de la durée de chauffage.

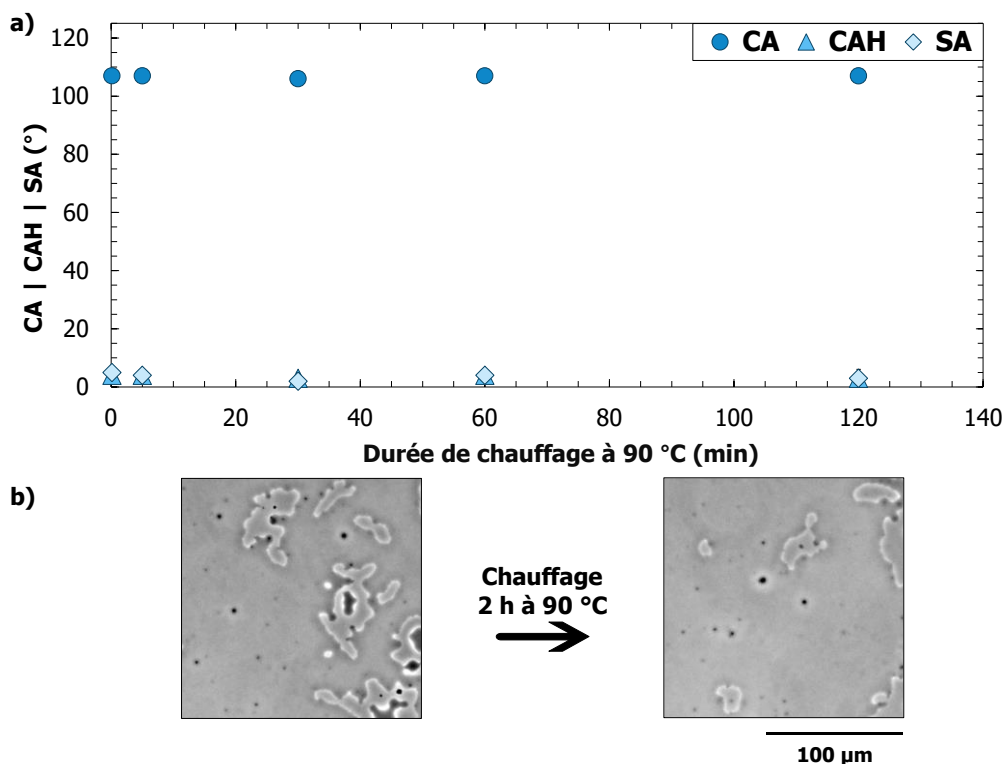


Figure A.7.i. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement réalisé à RH = 85 % puis rincé H₂O+iPrOH, en fonction de la durée de chauffage à 90 °C et **b)** images de microscopie à contraste de phase de la surface avant (à gauche) et après 2 h de chauffage à 90 °C (à droite).

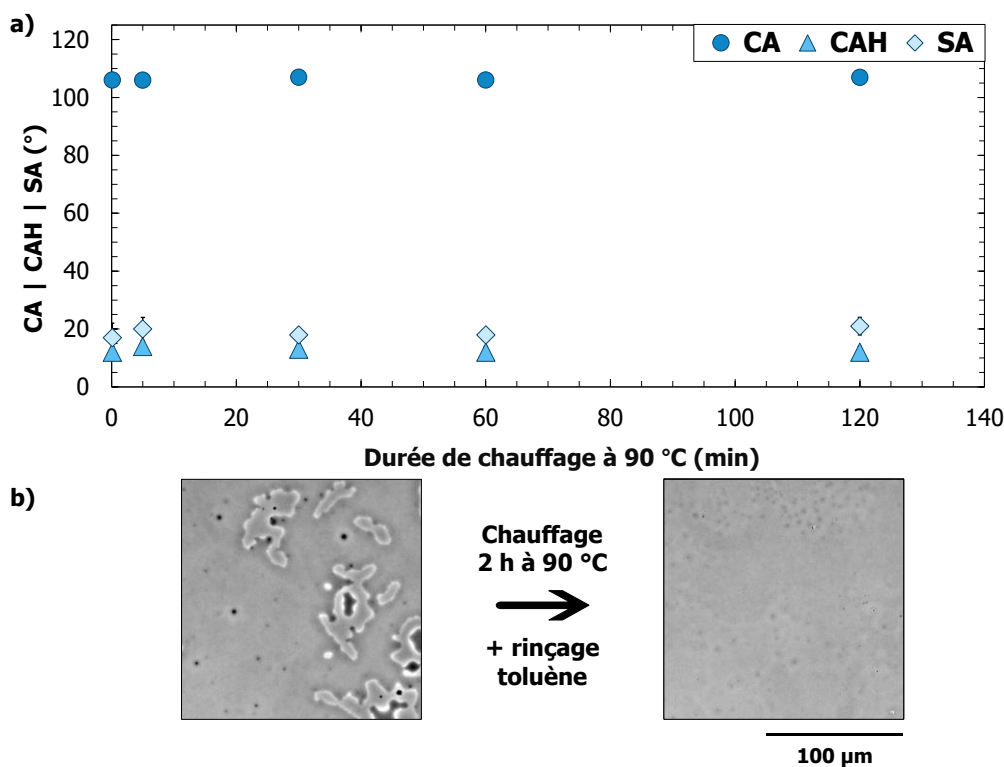


Figure A.7.ii. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau mesurés après chauffage à 90 °C pendant différentes durées puis rinçage au toluène des revêtements réalisés à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH et **b)** images de microscopie à contraste de phase de la surface avant (à gauche) et après 2 h de chauffage à 90 °C suivi d'un rinçage au toluène (à droite).

Des mesures de spectroscopie FTIR en transmission sur ces revêtements, après chauffage, confirment ces observations puisque, après rinçage au toluène, le chauffage ne permet pas de retenir davantage de quantité de PDMS sur la surface (Figure A.7.iii). La réticulation, dans ces conditions, n'est donc pas efficace.

Ces résultats pouvaient être attendus. En effet, dans la littérature, les procédés de réticulation thermique du PDMS sont habituellement réalisés à partir de kits commerciaux de PDMS composés d'une base et d'un réticulant (*Sylgard[®] 184 Silicone Elastomer*) [35,36]. La réticulation est alors réalisée par hydrosilylation catalysée de la base (PDMS terminés vinyl (-CH=CH₂)) et du réticulant (co-polymères PMHS/PDMS (polyméthylhydrosilane/polydiméthylsilane), Figure A.7.iv.a). Dans notre cas, les polymères faiblement adsorbés à la surface du revêtement ne possèdent pas de fonction vinyle, ni de groupe Si-H. Le traitement thermique, à ces températures n'est donc pas suffisant pour induire la création de radicaux Si-CH₂^{*} ou Si-O^{*} (Figure A.7.iv.b). Pour ce type de réaction, des températures plus élevées sont généralement nécessaires (> 250 °C [37,38]). Des études plus approfondies, à températures plus élevées et durées plus longues pourraient donc être menées afin de savoir s'il est possible ou non d'améliorer la stabilité de la couche externe, faiblement adsorbée, par un procédé thermique.

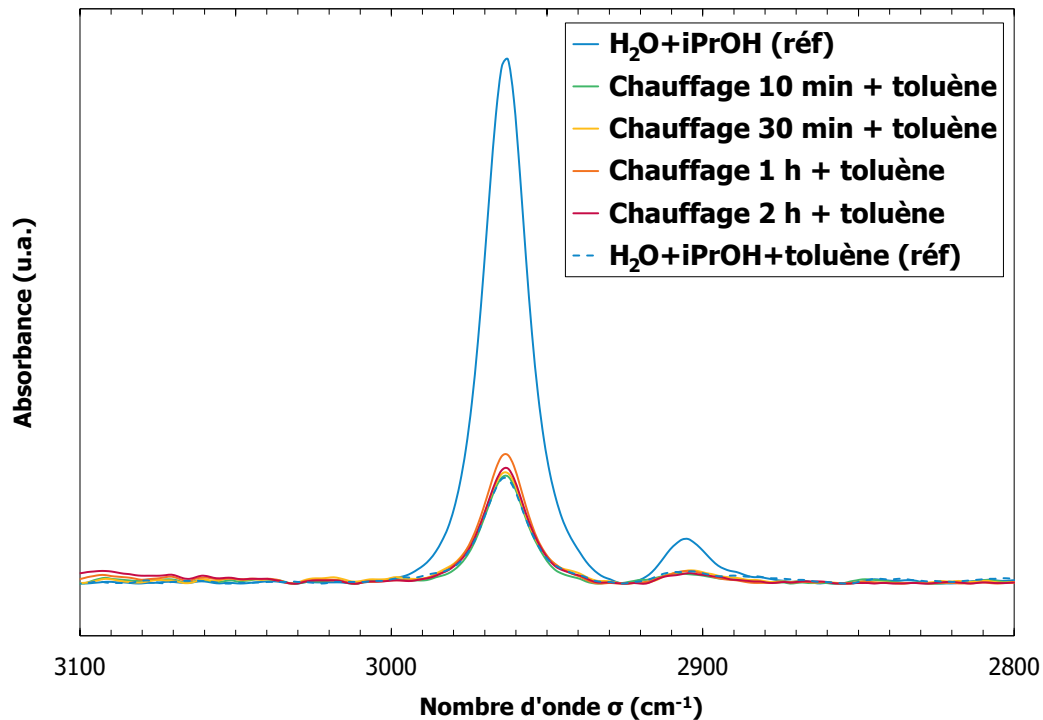


Figure A.7.iii. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm^{-1} mesurés après chauffage à 90 °C pendant différentes durées puis rinçage au toluène sur des revêtements réalisés à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base.

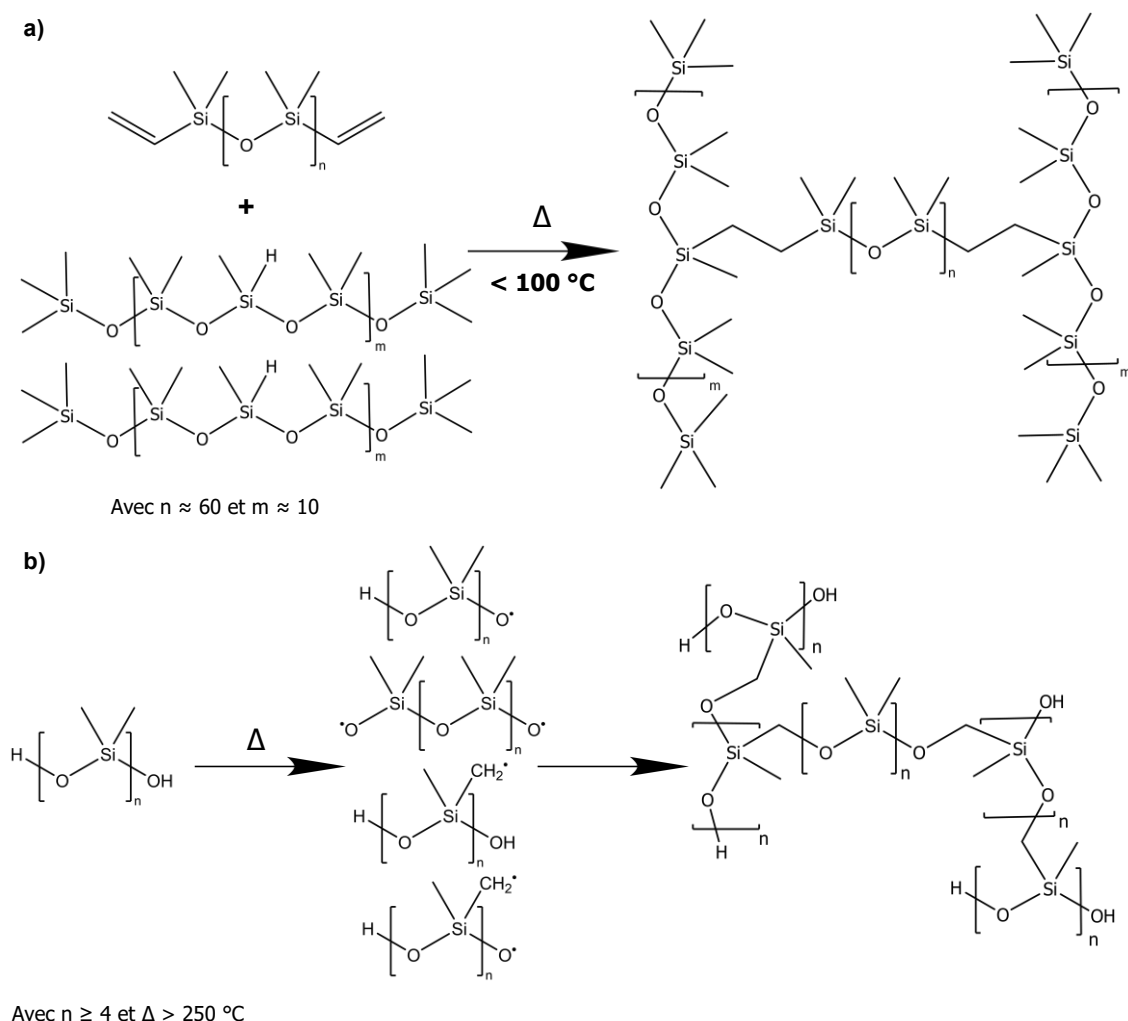


Figure A.7.iv. a) Mécanismes de réticulation thermique du PDMS à partir d'un kit commercial (Sylgard® 184) et **b)** proposition de mécanismes de réticulation thermique envisageables à partir de PDMS terminé OH à haute température (> 250 °C). Notons qu'une réaction peut également être possible entre deux Si-CH_2^* , formant des liaisons $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$.

A.7.2. RÉTICULATION PHOTOCHEMIQUE

Un procédé de réticulation photochimique par UV a été appliqué à quatre nouvelles lames de verre couvertes du revêtement $\text{RH} = 85\%$, rinçage $\text{H}_2\text{O} + \text{iPrOH}$. Pour cela, un insolateur UV UV-KUB 2 (KLOÉ) a été utilisé (Figure A.7.v). Il génère des UV froids à partir de LED UV, avec une longueur d'onde $\lambda = 365$ nm, à une puissance de $49,2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Notons que cette puissance est nettement inférieure à celle qui avait détruit la couche externe lors de l'expérience de spectroscopie Raman dans le *Chapitre 5 (partie 1.2.ii)*. La puissance du laser utilisé était alors $150 \mu\text{W}$ sur un spot circulaire de 6 mm, ce qui donnait une puissance surfacique de $1326 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (pour une longueur d'onde $\lambda = 532$ nm). Il est donc peu probable que la puissance utilisée ici dégrade la couche externe, faiblement adsorbée.

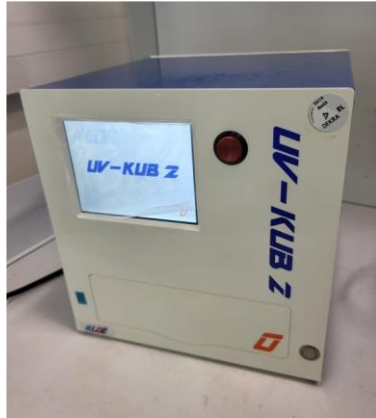


Figure A.7.v. Photographie de l'insolateur UV utilisé pour l'expérience de réticulation photochimique (UV-KUB 2).

Différentes durées d'exposition ont alors été évaluées (entre 0 et 10 min). Comme pour le procédé précédent de réticulation thermique, aucune évolution n'est constatée au niveau des propriétés macroscopiques (angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA pour des gouttes d'eau, Figure A.7.vi.a) après une exposition UV (jusqu'à 10 min). Concernant la topographie de la surface, observée par microscopie optique à contraste de phase, les images montrent une réorganisation de la surface avec l'apparition d'îlots (Figure A.7.vi.b).

Après rinçage au toluène de ces échantillons (Figure A.7.vii), le même effet est relevé : par comparaison des échantillons avant (durée = 0) et après exposition UV, aucune évolution n'est constatée au niveau des valeurs de CA, CAH et SA, cependant, des îlots apparaissent en microscopie à contraste de phase, après 10 min d'exposition UV.

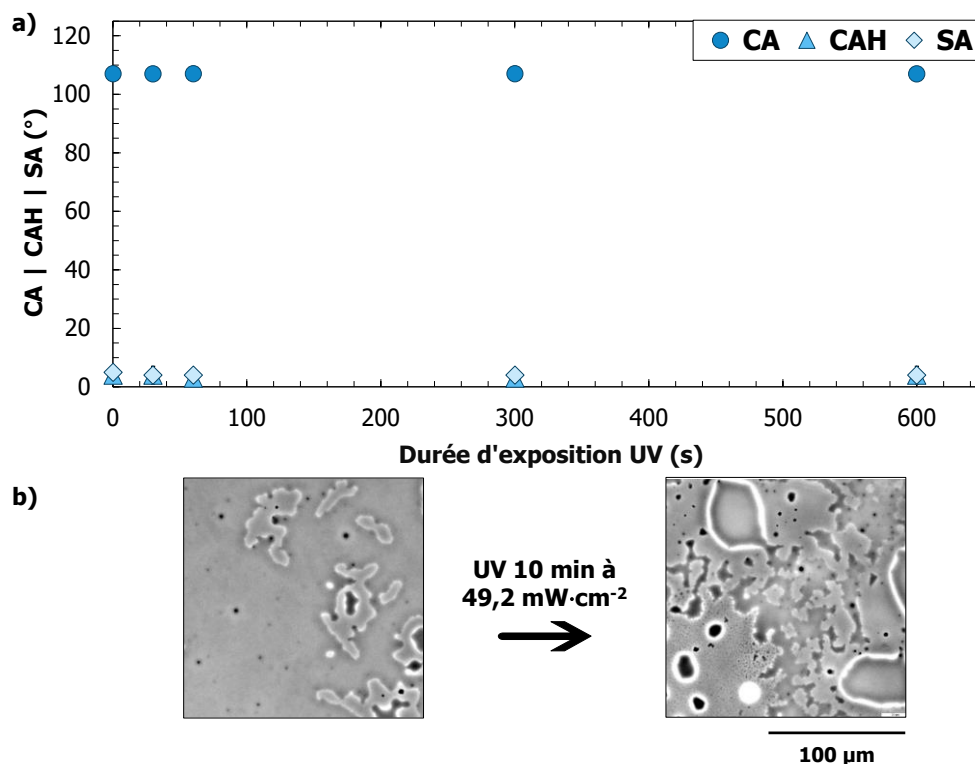


Figure A.7.vi. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement réalisé à RH = 85 % puis rincé H₂O+iPrOH, en fonction de la durée d'exposition sous UV et **b)** images de microscopie à contraste de phase de la surface avant (à gauche) et après 10 min d'exposition sous UV (à droite).

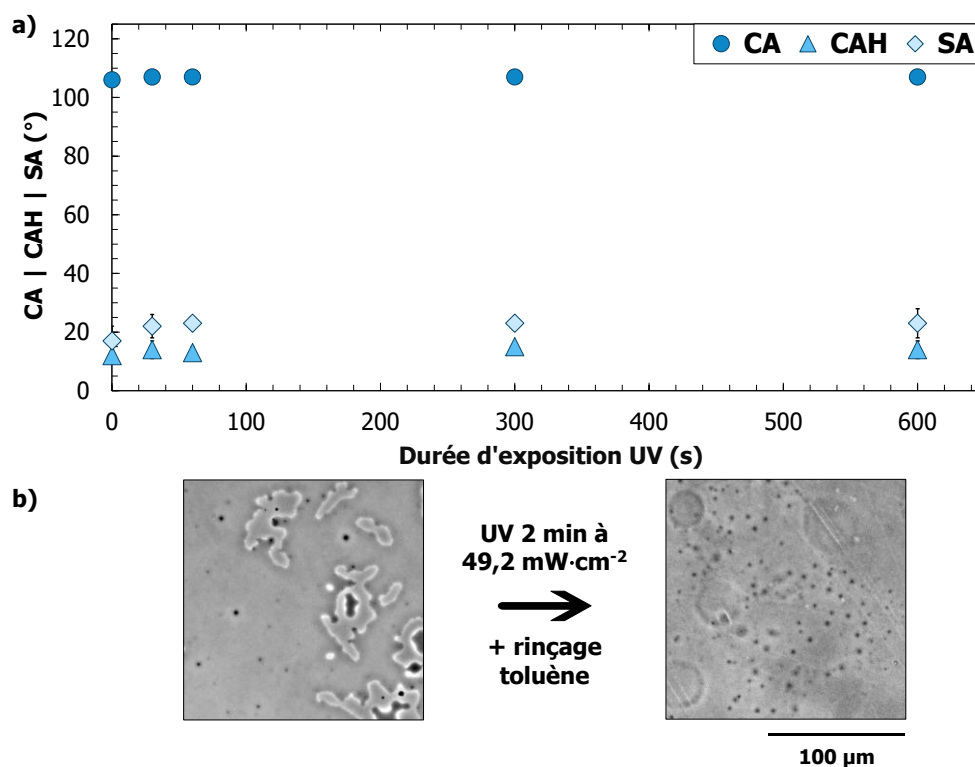


Figure A.7.vii. a) Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau mesurés revêtement réalisé à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH après exposition sous UV pendant différentes durées et rinçage au toluène et **b)** images de microscopie à contraste de phase de la surface avant (à gauche) et après 10 min d'exposition sous UV suivi d'un rinçage au toluène (à droite).

Ces revêtements ont ensuite été analysés par spectroscopie FTIR en transmission (Figure A.7.viii). Il apparaît que, après une exposition UV puis un rinçage au toluène, le pic correspondant au signal des CH₃ ($\sigma = 2963 \text{ cm}^{-1}$) pour chaque durée d'exposition UV se confond avec celui enregistré sur le revêtement RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH+toluène, sans exposition UV. Nous pouvons donc en conclure que ce procédé n'a pas permis de stabiliser la couche adsorbée, même si l'illumination UV a probablement réorganisé les chaînes à la surface avec l'apparition des îlots. Notons que les réticulations photochimiques sont généralement produites à partir de trois éléments : 1) des oligomères contenant des groupes vinyliques (C=C) ou acrylates (CH₂=CHCOO), 2) des monomères contenant eux aussi des groupes vinyliques ou acrylates et 3) un photoinitiateur capable de réagir rapidement avec la lumière absorbée pour former un composé très réactif (Figure A.7.ix.a) [39,40]. Contrairement aux procédés de réticulation du PDMS par exposition UV publiés dans la littérature [41,42], dans notre cas, les polymères adsorbés ne possèdent pas de groupes photosensibles (vinyliques ou acrylates), ce qui explique donc que nous n'observons pas de réticulation. Cependant, l'intensité du pic correspondant au signal des CH₂ ($\sigma = 2847 - 2850 \text{ cm}^{-1}$) augmente après 10 min d'exposition UV. Nous pouvons donc supposer que des Si-CH₃ ont été transformés en Si-CH₂^{*}, mais que l'énergie apportée aux polymères n'est pas suffisante pour induire une réticulation entre ces Si-CH₂^{*} et les éventuels Si-O^{*} également formés (Figure A.7.ix.b). Il pourrait être intéressant de pousser cette étude sur des durées d'exposition UV plus importantes afin de savoir s'il est possible ou non d'améliorer la stabilité de la couche externe, faiblement adsorbée, par un procédé photochimique.

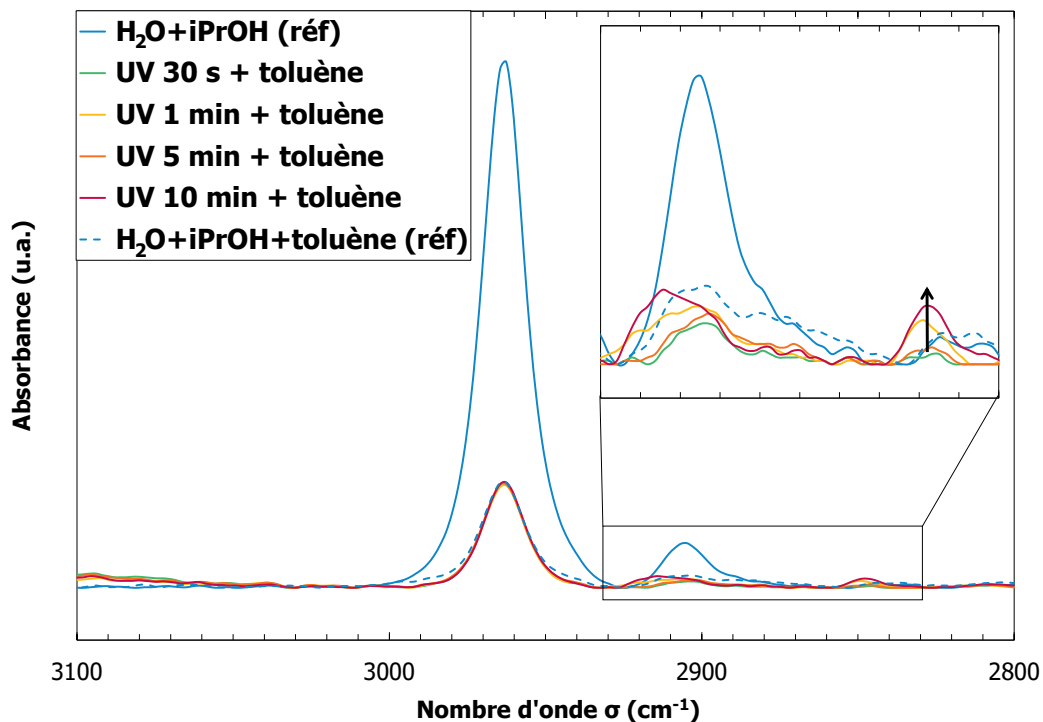


Figure A.7.viii. Spectres FTIR en transmission entre 2800 et 3100 cm^{-1} mesurés après exposition UV pendant différentes durées puis rinçage au toluène sur des revêtements réalisés à RH = 85 %, rinçage H₂O+iPrOH. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre du verre brut et correction de la ligne de base. L'insertion dans la figure correspond à l'agrandissement des spectres entre 2830 et 2930 cm^{-1} . Les flèches noires représentent la tendance d'évolution des pics avec l'augmentation de la durée d'exposition UV.

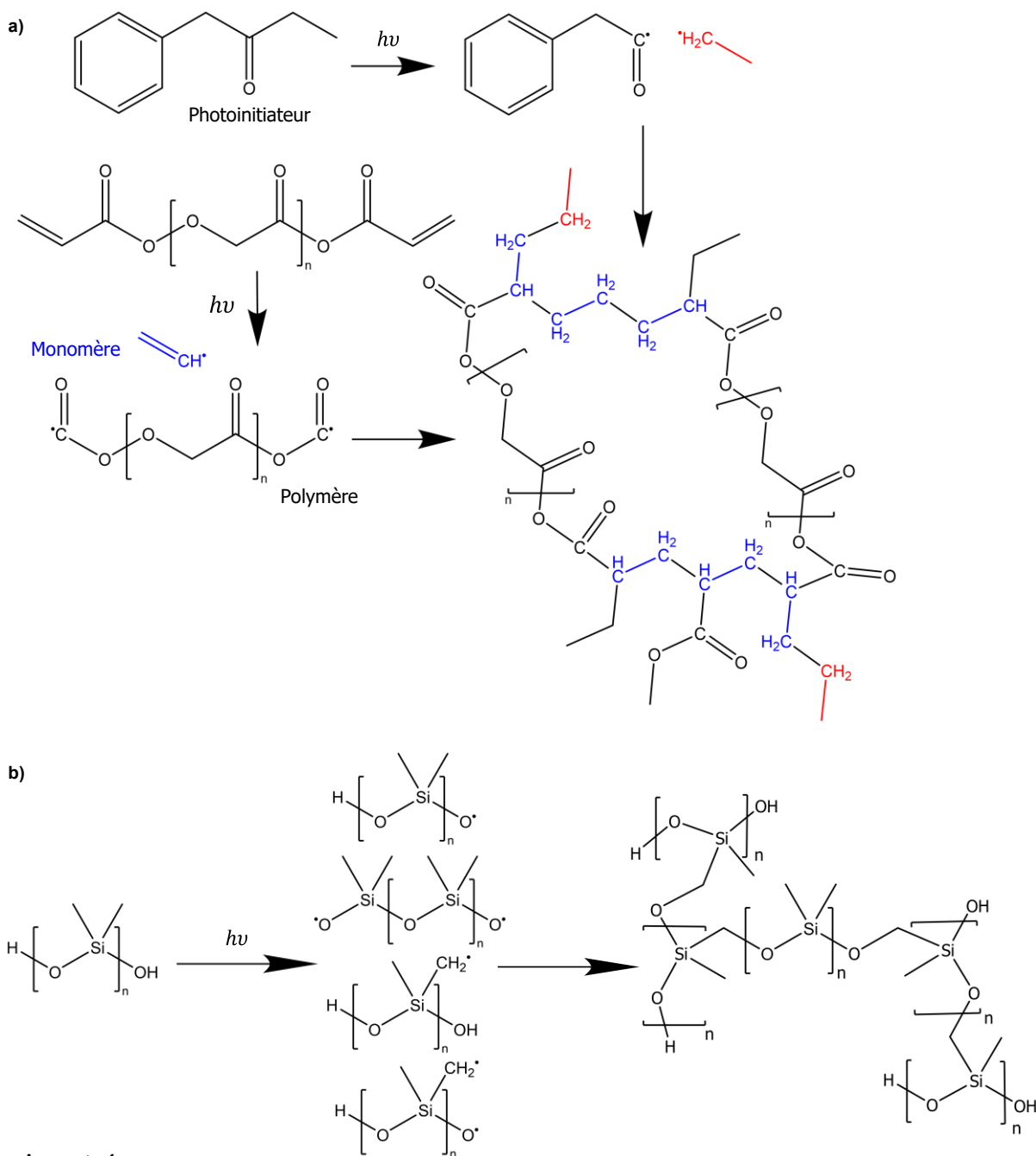


Figure A.7.ix. a) Exemple de mécanismes de réticulation photochimique classique, et **b)** proposition de mécanismes de réticulation photochimique envisageables à partir d'oligomères du DMDMOS. Ce mécanisme est le même que celui proposé pour la réticulation thermique. Notons ici aussi qu'une réaction peut également être possible entre deux $\text{Si}-\text{CH}_2^{\bullet}$, formant des liaisons $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$.

A.8. SUIVI EN RMN [^{29}Si] DE LA POLYMÉRISATION DES SILOXANES CYCLIQUES EN MILIEU ACIDE

Comme le montrent les spectres RMN [^{29}Si] en Figure A.8.1, la polymérisation du D4 et du D5 en milieu acide dans l'iPrOH mène à un équilibre identique de la composition de la solution entre $t = 14$ jours et $t = 1$ mois.

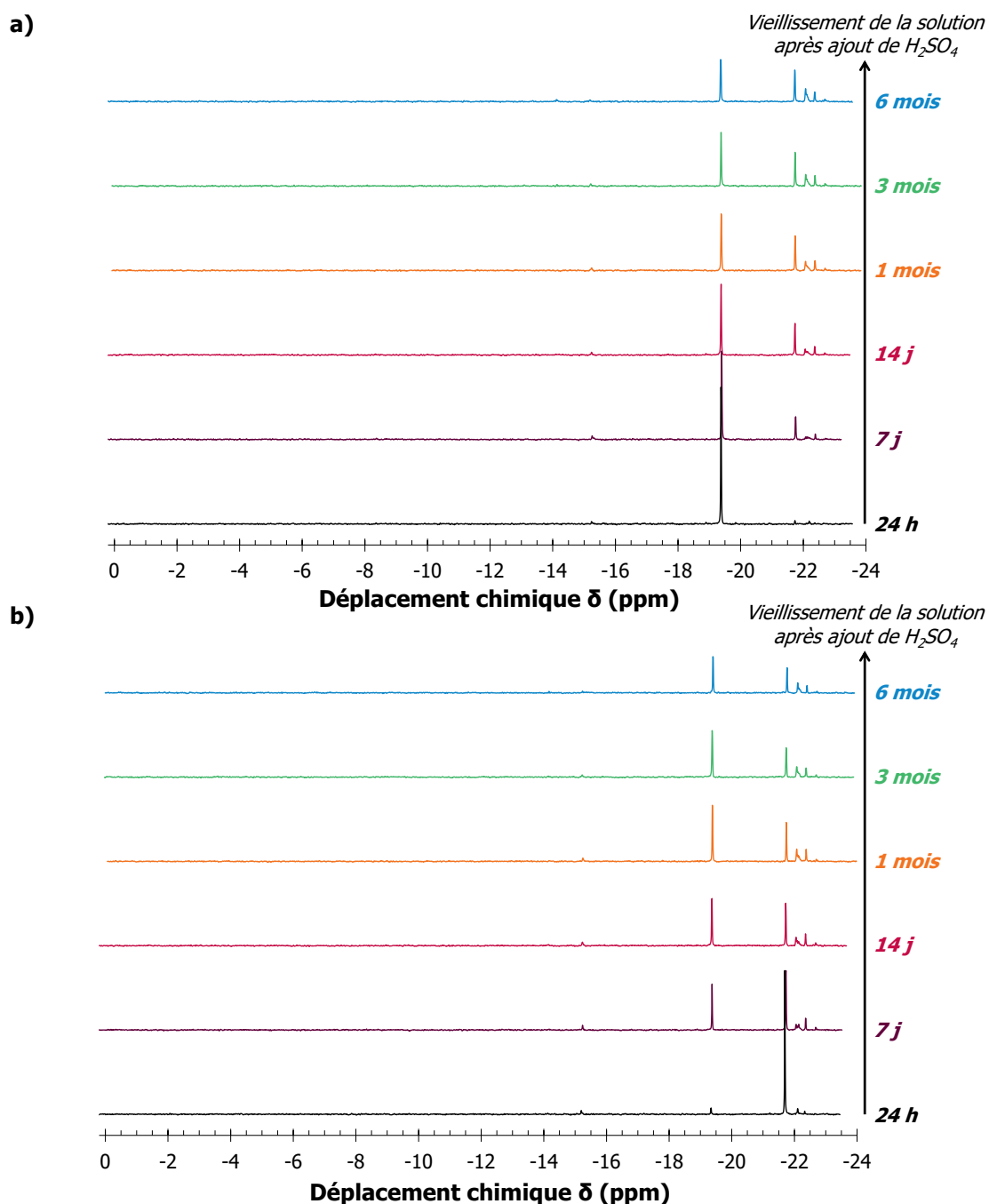


Figure A.8.1. Spectres RMN [^{29}Si] des solutions composées de D4 ou D5 avec 1 % H_2SO_4 dans l'iPrOH, en fonction du vieillissement. Les spectres ont été calibrés selon le pic du TMS ($\delta = 0$ ppm).

A.9. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS D'UN REVÊTEMENT FORMÉ À PARTIR D'UNE SOLUTION DE D4

Nous présentons ici les valeurs d'angle de contact CA, d'hystérèse CAH et d'angle de glissement SA obtenues pour des gouttes d'eau sur un revêtement formé à partir d'une solution de D4 en conditions acides dans l'iPrOH, en fonction de la variation des divers paramètres du procédé de revêtement. Les effets de la vitesse de retrait du substrat de la solution et de la durée de l'étape de condensation sur les valeurs de CA, CAH et SA sont exposés en Figure A.9.1. Les effets de l'humidité relative imposée pendant la condensation et du solvant de rinçage sont présentés en Figure A.9.2.

Les paramètres de procédé menant aux meilleures propriétés du revêtement (CA élevé, CAH et SA faibles) sont donc : une immersion pendant 60 s, une vitesse de retrait de 1 mm·s⁻¹, une condensation à RH = 65 % et un rinçage H₂O. Pour ces paramètres, nous obtenons un revêtement pour lequel CA = 106 ± 1°, CAH = 12 ± 6° et SA = 15 ± 4°, pour des gouttes d'eau.

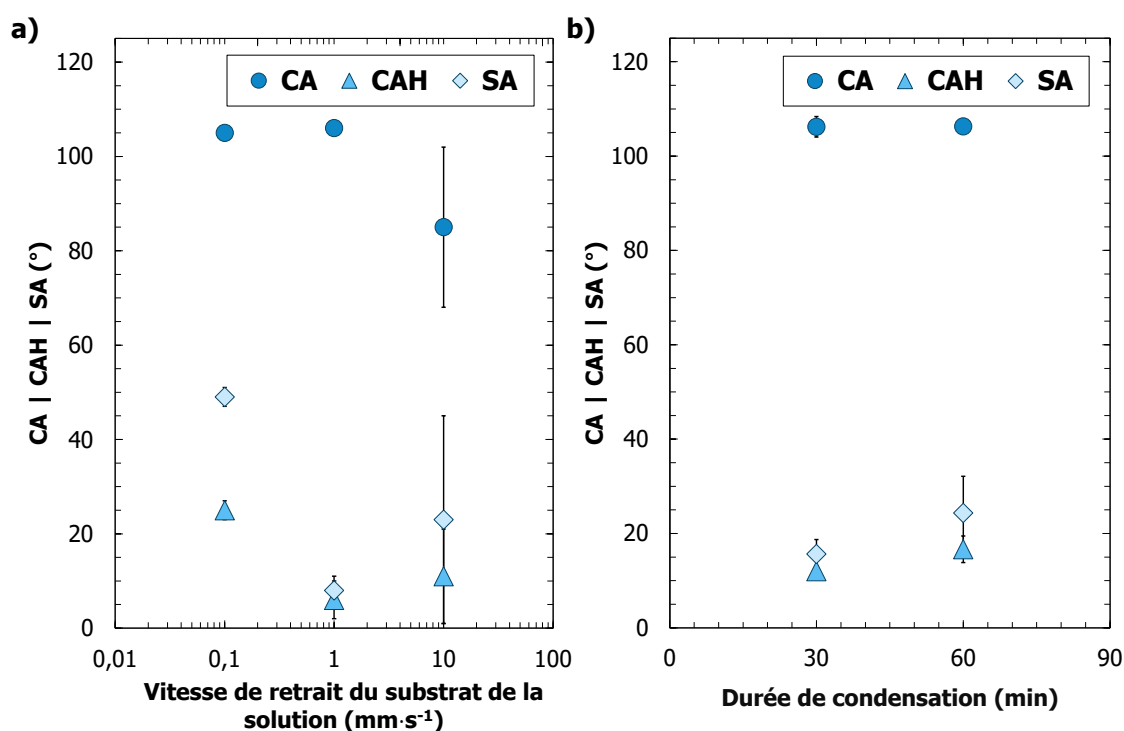


Figure A.9.1. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement de D4 avec 1 % H₂SO₄ dans l'iPrOH en fonction **a)** de la vitesse de retrait du substrat de la solution de revêtement et **b)** de la durée de la condensation. Les autres étapes du revêtement ont été réalisées dans les conditions optimisées dans cette partie : 60 s d'immersion, condensation à RH = 65 % et rinçage H₂O. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure.

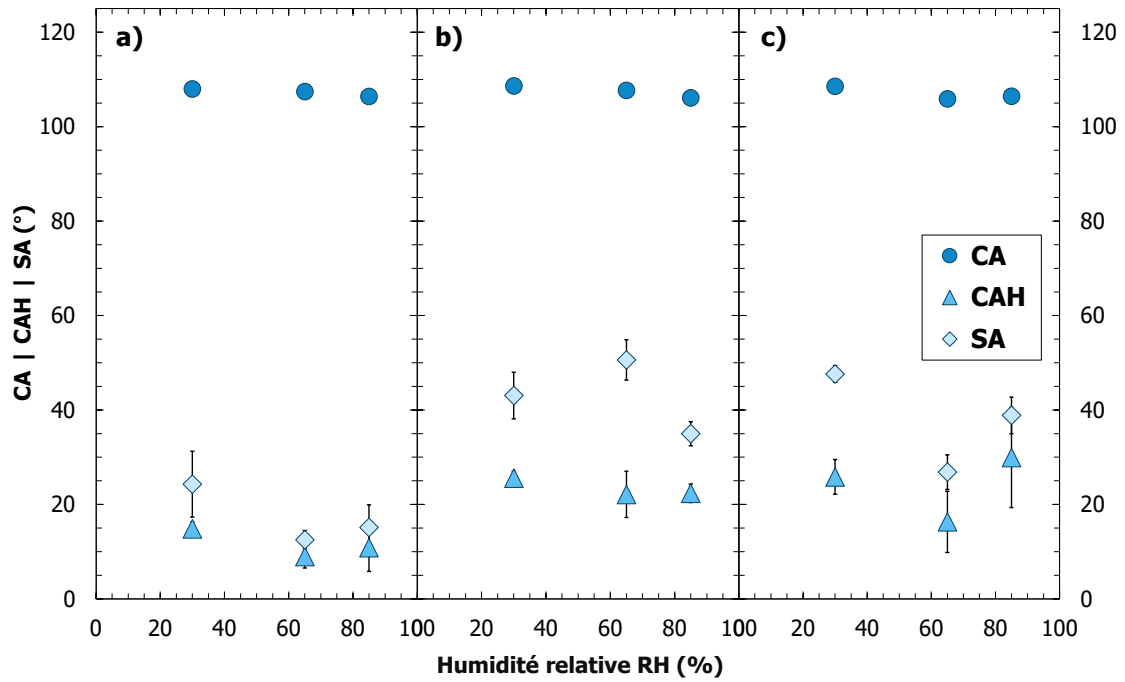


Figure A.9.2. Angle de contact CA, hystérèse CAH et angle de glissement SA pour des gouttes d'eau sur un revêtement de D4 avec 1 % H_2SO_4 dans l'iPrOH en fonction de l'humidité relative imposée pendant la condensation et du solvant de rinçage : **a)** H_2O , **b)** $H_2O+iPrOH$ et **c)** $H_2O+iPrOH+toluène$. Les autres étapes du revêtement ont été réalisées dans les conditions optimisées dans cette partie : 60 s d'immersion, 30 min de condensation et retrait à une vitesse de $1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les barres d'erreur sont indiquées pour chacune des mesures sur la figure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.J. Butt, J. Liu, K. Koynov, B. Straub, C. Hinduja, I. Roismann, R. Berger, X. Li, D. Vollmer, W. Steffen, M. Kappl, Contact angle hysteresis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 59 (2022) 101574. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101574>.
- [2] W.S.Y. Wong, L. Hauer, A. Naga, A. Kaltbeitzel, P. Baumli, R. Berger, M. D'Acunzi, D. Vollmer, H.J. Butt, Adaptive Wetting of Polydimethylsiloxane, *Langmuir*. 36 (2020) 7236–7245. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00538>.
- [3] H. Barrio-Zhang, É. Ruiz-Gutiérrez, S. Armstrong, G. McHale, G.G. Wells, R. Ledesma-Aguilar, Contact-Angle Hysteresis and Contact-Line Friction on Slippery Liquid-like Surfaces, *Langmuir*. 36 (2020) 15094–15101. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02668>.
- [4] Z. Zhang, W. Wang, A.N. Korpacz, C.R. Dufour, Z.J. Weiland, C.R. Lambert, M.T. Timko, Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy, *Langmuir*. 35 (2019) 12317–12325. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01252>.
- [5] C.W. Extrand, A.N. Gent, Retention of liquid drops by solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 138 (1990) 431–442.
- [6] R. Tadmor, Approaches in wetting phenomena, *Soft Matter*. 7 (2011) 1577–1580.
- [7] B. Krasovitski, A. Marmur, Drops down the hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate, *Langmuir*. 21 (2005) 3881–3885. <https://doi.org/10.1021/la0474565>.
- [8] E.A. Williams, J.D. Cargioli, R.W. Larochelle, Silicon-29 NMR. Solvent effects on chemical shifts of silanols and silylamines, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 153–158. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82135-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82135-X).
- [9] V. Gutmann, V. Gutmann, *The donor-acceptor approach to molecular interactions*, Springer, 1978.
- [10] L. Wang, T.J. McCarthy, Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 244–248. <https://doi.org/10.1002/anie.201509385>.
- [11] S.E. Wolf, U. Schlossmacher, A. Pietuch, B. Mathiasch, H.C. Schröder, W.E.G. Müller, W. Tremel, Formation of silicones mediated by the sponge enzyme silicatein- α , *Dalt. Trans.* 39 (2010) 9245–9249. <https://doi.org/10.1039/b921640e>.
- [12] Y. Sugahara, ^{29}Si -NMR study of hydrolysis and initial polycondensation, *Langmuir*. 10 (1994) 21–28.
- [13] T.M. Obey, B. Vincent, Novel monodisperse" silicone oil"/water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 454–463.
- [14] Z. Zhang, B.P. Gorman, H. Dong, R.A. Orozco-Teran, D.W. Mueller, R.F. Reidy, Investigation of polymerization and cyclization of dimethyldiethoxysilane by ^{29}Si NMR and FTIR, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 28 (2003) 159–165. <https://doi.org/10.1023/A:1026098729993>.
- [15] J. Brus, J. Dybal, Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl(diethoxy)silane studied by ^{29}Si NMR and ab initio calculations of ^{29}Si NMR chemical shifts, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 6933–6945. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00095-6).
- [16] C.I. Zoldesi, C.A. Van Walree, A. Imhof, Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating, *Langmuir*. 22 (2006) 4343–4352. <https://doi.org/10.1021/la060101w>.
- [17] I.P. Kim, A. V. Chernyak, V.A. Benderskii, Polycondensation Kinetics: 2. Time-Dependent ^{29}Si NMR Spectra of Poly-Dimethyldimethoxysilane, *High Energy Chem.* 54 (2020) 155–163. <https://doi.org/10.1134/S001814392003008X>.
- [18] E.A. Williams, Recent advances in silicon-29 NMR spectroscopy, *Annu. Reports NMR Spectrosc.* 15 (1984) 235–289.
- [19] S. De Monredon, Interaction Organosilanes / Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux, (2006).
- [20] M. Saito, A. Yabe, Dispersion and polar force components of surface tension of oily soils, *Text. Res. J.* 54 (1984) 18–22.

- [21] F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1 (1987) 7–27.
- [22] R.J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 1269–1302.
- [23] C.J. Van Oss, L. Ju, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels, *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989) 313–319.
- [24] A. Kowalski, Z. Czech, Ł. Byczyński, How does the surface free energy influence the tack of acrylic pressure-sensitive adhesives (PSAs)?, *J. Coatings Technol. Res.* 10 (2013) 879–885. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9522-2>.
- [25] J. Perumal, T.H. Yoon, H.S. Jang, J.J. Lee, D.P. Kim, Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography--an investigative approach., *Nanotechnology.* 20 (2009) 55704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055704>.
- [26] S.C. Weng, A.Y.G. Fuh, F.C. Tang, K.T. Cheng, Effect of surface condition on liquid crystal photoalignment by light-induced azo dye adsorption phenomena, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 1221–1229. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1163740>.
- [27] M.J. Owen, Silicone Surface Fundamentals, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1002/marc.202000360>.
- [28] M. Soltani, K. Golovin, Lossless, Passive Transportation of Low Surface Tension Liquids Induced by Patterned Omniphobic Liquidlike Polymer Brushes, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107465>.
- [29] J.N. Lee, C. Park, G.M. Whitesides, Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, *Anal. Chem.* 75 (2003) 6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>.
- [30] M.L. Hair, W. Hertl, Adsorption on hydroxylated silica surfaces, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 4269–4276. <https://doi.org/10.1021/j100846a039>.
- [31] L. Chen, X. He, H. Liu, L. Qian, S.H. Kim, Water Adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 11385–11391. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01821>.
- [32] S. De Monredon, Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux, (2004).
- [33] R.K. Harris, M.L. Robins, ²⁹Si nuclear magnetic resonance studies of oligomeric and polymeric siloxanes: 4. Chemical shift effects of end-groups, *Polymer (Guildf).* 19 (1978) 1123–1132. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90057-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90057-5).
- [34] P.A. Klonos, O. V Goncharuk, E.M. Pakhlov, D. Sternik, A. Dery, A. Kyritsis, V.M. Gun, P. Pissis, Morphology, Molecular Dynamics, and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00155>.
- [35] K. Berean, J.Z. Ou, M. Nour, K. Latham, C. McSweeney, D. Paull, A. Halim, S. Kentish, C.M. Doherty, A.J. Hill, K. Kalantar-Zadeh, The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.006>.
- [36] M. Juchniewicz, D. Stadnik, K. Biesiada, A. Olszyna, M. Chudy, Z. Brzózka, A. Dybko, Porous crosslinked PDMS-microchannels coatings, *Sensors Actuators, B Chem.* 126 (2007) 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.041>.
- [37] W. Fang, X. Zeng, X. Lai, H. Li, W. Chen, Y. Zhang, Thermal degradation mechanism of addition-cure liquid silicone rubber with urea-containing silane, *Thermochim. Acta.* 605 (2015) 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.02.011>.
- [38] M.Y. Wong, A.F. Schneider, G. Lu, Y. Chen, M.A. Brook, Autoxidation: Catalyst-free route to silicone rubbers by crosslinking Si-H functional groups, *Green Chem.* 21 (2019) 6483–6490. <https://doi.org/10.1039/c9gc03026c>.

- [39] V. Shukla, M. Bajpai, D.K. Singh, M. Singh, R. Shukla, Review of basic chemistry of UV-curing technology, *Pigment Resin Technol.* 33 (2004) 272–279. <https://doi.org/10.1108/03699420410560461>.
- [40] C. Decker, Contributed papers UV-radiation curing chemistry, *Pigment Resin Technol.* 30 (2001) 278–286.
- [41] Z. Si, J. Li, L. Ma, D. Cai, S. Li, J. Baeyens, J. Degève, J. Nie, T. Tan, P. Qin, The Ultrafast and Continuous Fabrication of a Polydimethylsiloxane Membrane by Ultraviolet-Induced Polymerization, *Angew. Chemie.* 131 (2019) 17335–17339. <https://doi.org/10.1002/ange.201908386>.
- [42] Y.C. Yeh, E.A. Corbin, S.R. Caliri, L. Ouyang, S.L. Vega, R. Truitt, L. Han, K.B. Margulies, J.A. Burdick, Mechanically dynamic PDMS substrates to investigate changing cell environments, *Biomaterials.* 145 (2017) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.08.033>.

CONGRÈS & PUBLICATION

CONGRÈS

POSTER

Journée GFP (groupe français des polymers) d'Ile-de-France – Fluorine-free omniphobic slippery surfaces made of PDMS-like molecules: surface structure and wetting properties – 22 septembre 2021, Thiais.

GDR SLAMM 2021 – Fluorine-free omniphobic slippery surfaces made of PDMS-like molecules: surface structure and wetting properties – 3-5 novembre 2021, Biarritz.

International CBRNE Conference – Siloxane-based slippery omniphobic surfaces: surface structure and wetting properties – 3-6 mai 2022, Lille.

ORAL

SurfCoat Korea 2021 – Fluorine-free omniphobic slippery surfaces made of PDMS-like molecules: surface structure and wetting properties – 26-28 mai 2021, visioconférence.

PUBLICATION

Un article est en cours de révision et devrait paraître prochainement.

