



HAL
open science

Structuration de revêtements polymère photopolymérisables pour de nouvelles surfaces glissantes

Amélie Teissonnière

► **To cite this version:**

Amélie Teissonnière. Structuration de revêtements polymère photopolymérisables pour de nouvelles surfaces glissantes. Matériaux. INSA de Lyon, 2023. Français. NNT : 2023ISAL0002 . tel-04211875

HAL Id: tel-04211875

<https://theses.hal.science/tel-04211875v1>

Submitted on 20 Sep 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.



INSA

N°d'ordre NNT : 2023ISAL0002

THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON, membre de l'Université de Lyon

**Ecole Doctorale N° 34
Matériaux de Lyon**

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

Soutenue publiquement le 12/01/2023, par :
Amélie TEISSONNIERE

Structuration de revêtements polymère photopolymérisables pour de nouvelles surfaces glissantes

Devant le jury composé de :

GARDETTE Jean-Luc, Professeur Emérite, Université Clermont Auvergne

Président

GOURGON Cécile, Directrice de Recherche, Université Grenoble Alpes

Rapporteur

ROUCOULES Vincent, Professeur des Universités, Université de Haute Alsace

Rapporteur

DUCHET-RUMEAU Jannick, Professeur des Universités, INSA Lyon

Directrice de thèse

GERARD Jean-François, Professeur des Universités, INSA Lyon

Co-directeur de thèse

**Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles
Doctorales**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	Mme Sandrine CHARLES Université Claude Bernard Lyon I UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX sandrine.charles@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires(ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Bruno MILLY Université Lumière Lyon 286 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 bruno.milly@univ-lyon2.fr

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

REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, je souhaiterais remercier les membres du jury, Jean-Luc GARDETTE, Cécile GOURGON et Vincent ROUCOULES pour avoir accepté d'évaluer ce projet de thèse ainsi que pour avoir échangé sur des questions intéressantes au cours de la partie questions de la soutenance.

Je tiens également à remercier mes deux encadrants Jannick DUCHET-RUMEAU et Jean-François GERARD pour leur suivi et la confiance qu'ils m'ont accordé tout au long de ces trois années de thèse. Je les remercie de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un projet intéressant, concret et très motivant.

Dans un deuxième temps, j'aimerais remercier toutes les personnes qui ont été d'une très grande aide dans l'avancée du projet : Isabelle POLO et Geneviève GATEAUD pour toute la gestion des démarches administratives concernant les conférences ou les commandes, Laura COURTY pour son aide sur les analyses spectroscopiques IR et Raman, Raphaël BRUNEL pour sa disponibilité et son aide en DSC-UV, Vivien TRUCHOT pour l'installation des montages expérimentaux liés à la projection des formulations sur le substrat, Pierre ALCOUFFE pour son temps accordé pour les analyses microscopiques MEB, Caroline PARAJUA SEJIL pour son aide dans les dernières semaines de ma thèse sur la rhéologie et Hugo MACIEJEWSKI de la fédération française d'aviron pour son intérêt pour le projet. Je souhaiterais également remercier, tout particulièrement, Nicolas RIVIERE et Diégo LOPEZ, membres du laboratoire LMFA (Laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique) qui ont consacré de leur temps pour trouver le moyen le plus adéquat pour mesurer le coefficient du frottement des revêtements développés. J'ai apprécié les réflexions que nous avons pu avoir pour résoudre les problèmes rencontrés lors de la mise en place du montage expérimental ou pour analyser les résultats obtenus.

Enfin, je souhaiterais mentionner les personnes que j'ai rencontré au cours de cette thèse et qui m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions et une bonne ambiance au quotidien. Merci à mes amis du groupe Smelly feet (Mélissa POLONI, Guillaume ESPY, Martin JEGOU, Axelle CHAMPION, Liuyin JIANG, Xavier MORELLE, Raymond HAJJ et David RUGGI) pour tous ces week-end passés ensemble et leur soutien pendant la période de confinement. Merci au groupe Lunch et Soirées Tranquilles (Carolina FRANZON, Matheus NACHBAR, Mathieu VANGREVELYNGHE, Yiping CHEN, Gabriel PERLI, Raouhi SANAA, Victor HADDAD) pour les soirées organisées après le travail. Merci à ma colocataire et amie Valentina CAVALLO et merci à mon collègue de bureau, ami et fidèle coéquipier dans l'organisation des WE au sein du laboratoire Adrien TOPALIAN (A&A team).

Je finirai cette page de remerciements par remercier ma famille pour leur soutien et mes amis du lycée et d'école d'ingénieur qui se sont déplacés le jour de la soutenance.

RESUME

Dans les travaux présentés, des revêtements polymère photopolymérisés capables de réduire la traînée des coques de bateau d'aviron ont été développés pour améliorer les performances sportives de l'équipe de France lors des Jeux Olympiques de 2024. Pour répondre à cet objectif, nous nous sommes inspirés des surfaces issues de la Nature et plus particulièrement des surfaces superhydrophobes des feuilles de lotus. Un prépolymère de type silicone réactif (méthacrylate ou époxy cycloaliphatique) photoréticulable apportant un caractère hydrophobe au revêtement final a été considéré. Afin d'atteindre une structuration de surface multi-échelles similaire, nous avons eu recours à un procédé de dépôt par pulvérisation (spray-coating) d'une formulation incluant des nanoparticules de silice pyrogénée hydrophobes et des organosilanes. La polymérisation des formulations a été étudiée à l'aide de différents méthodes d'analyse spectroscopique (IR, Raman) et calorimétrique (DSC-UV) afin de déterminer les paramètres influençant la polymérisation et d'optimiser formulation et procédé. Les surfaces ont été caractérisées quant à leur microstructure ou topographie (microscopie électronique à balayage et profilométrie) et à leur mouillabilité avec l'eau (angle de contact à l'équilibre et angle de glissement). Ces revêtements ont été mis en œuvre par photopolymérisation, un procédé de choix pour sa simplicité, sa rapidité et sa faible empreinte environnementale (pas de solvant). Avec une telle nature de polymère et un tel type de procédé de mise en œuvre, il est alors possible d'envisager de projeter et réticuler cette formulation directement sur le terrain juste avant la compétition.

SUMMARY

In the work presented, photopolymerized polymer coatings capable of reducing the drag of rowing boat hulls were developed to improve the sporting performances of the French team during the 2024 Olympic Games. To meet this objective, we were inspired by natural surfaces and more particularly by the superhydrophobic surfaces of lotus leaves. A reactive silicone prepolymer (methacrylate or cycloaliphatic epoxy) that can be photo-crosslinked and that brings a hydrophobic character to the final coating was considered. In order to achieve a similar multi-scale surface structure, we used a spray-coating process of a formulation including hydrophobic fumed silica nanoparticles and organosilanes. The polymerization of the formulations was studied using different spectroscopic (IR, Raman) and calorimetric (DSC-UV) analysis methods in order to determine the parameters influencing the polymerization and to optimize the formulation and process. The surfaces were characterized in terms of their microstructure or topography (scanning electron microscopy and profilometry) and their wettability with water (equilibrium contact angle and sliding angle). These coatings were processed by photopolymerization, a process of choice for its simplicity, application time, and low environmental footprint (no solvents used). With such a type of polymer and such a process, it is then possible to envisage projecting and cross-linking of such coating formulations directly just before sporting event.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'annonce, par le comité international Olympique CIO, en 2017, que la ville de Paris accueillera les Jeux Olympiques de 2024, une réelle volonté d'aider les athlètes à améliorer leurs performances sportives a émergé. Des fonds se sont développés pour lancer des projets de recherche dans plusieurs domaines sportifs (<https://sciences2024.polytechnique.fr/>). Ici, ce projet vise l'aviron.

L'objectif est de diminuer les forces de frottement, auxquelles la coque de bateau d'aviron est soumise lors d'une course pour améliorer les performances de glisse des bateaux d'aviron et gagner en rapidité (**Figure 1**).

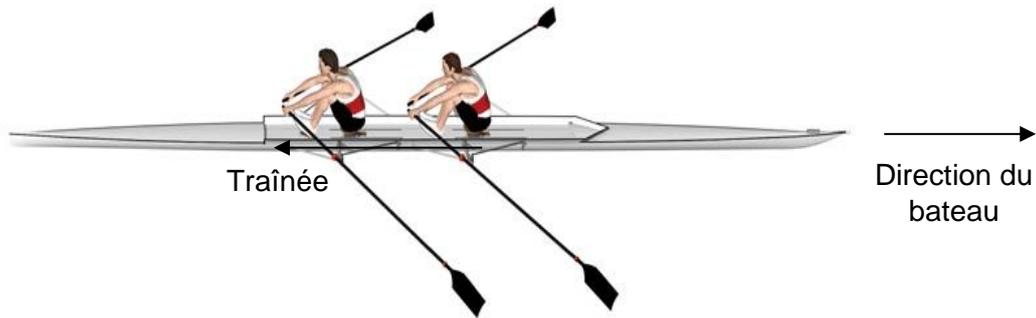


Figure 1 - Représentation de la force de traînée de frottement à laquelle la coque de bateau est soumise lors d'une course d'aviron

La stratégie choisie pour ce projet est la synthèse d'un revêtement texturé sur la surface de la coque par photopolymérisation afin de diminuer la force de traînée à l'image de la peau de requin.

A la genèse de cette thèse, la structuration envisagée était celle imitant « la peau de requin ». En effet, cette structure a déjà fait ses preuves quant à la réduction de la traînée. Nous pouvons nous rappeler, en 2008, la combinaison fournie par la société Speedo, en collaboration avec la NASA, au nageur Mickael Phelps lors des Jeux Olympiques de Pékin (**Figure 2**). Cette combinaison présentait une fibre textile texturée qui s'inspirait de celle de la peau de requin. Le nageur avait, alors, remporté huit médailles d'or. Elles ont été, ensuite, interdites. En théorie, cette combinaison pouvait contribuer à réduire la force de traînée de 5%¹.

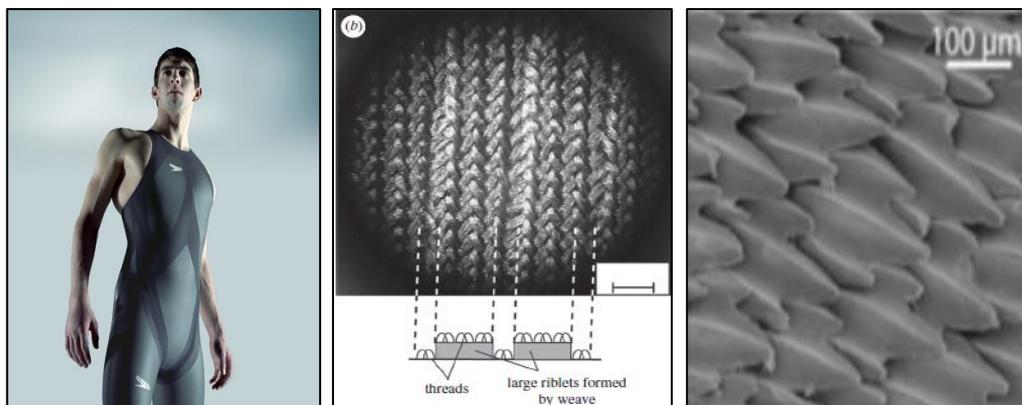


Figure 2 – Image à gauche : nouvelle combinaison LZR Racer commercialisée par la société Speedo - Image au centre : structure de la fibre textile qui compose la combinaison observée au microscope ² - Image à droite : structure d'une peau de requin observée au microscope ³

L'autre stratégie de bio-inspiration envisagée dans cette thèse s'inspire de la structure présente à la surface d'une feuille de lotus qui possède une structure capable de piéger de l'air à l'intérieur de ses rugosités sous le liquide mouillant (en l'occurrence l'eau) (**Figure 3**). Ces poches d'air représentent un très bon lubrifiant pour l'eau. Beaucoup de travaux de recherche ont été menés en ce sens au sein de la communauté scientifique. Son efficacité pour obtenir une faible adhésion de l'eau avec ce type de surface n'est plus à prouver.

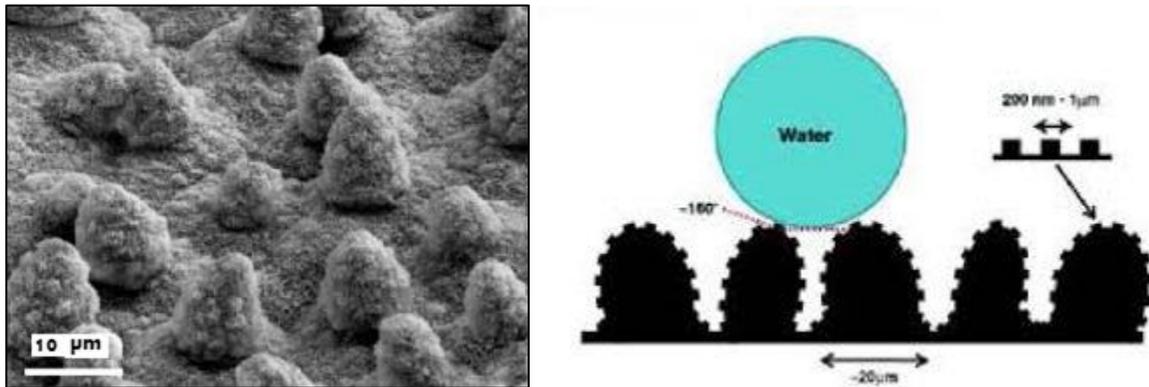


Figure 3 - Structure d'une feuille de lotus et comportement d'une goutte d'eau sur la surface structurée

Le revêtement recherché devra être mis en œuvre par photopolymérisation, pour plusieurs raisons. L'application du revêtement à la surface du bateau doit être le plus simple possible car il est nécessaire d'appliquer le revêtement directement sur le terrain avant une course. La photopolymérisation répond très bien à ce critère car c'est un procédé propre qui ne requiert pas d'équipements techniques volumineux et coûteux. Il n'est pas nécessaire de ramener le bateau en usine pour appliquer le revêtement. Une simple lampe UV est suffisante et il existe, de nos jours, des lampes UV facilement transportables. Enfin, le procédé de la photopolymérisation est rapide. Les réactions peuvent prendre quelques secondes. Il est, donc, tout à fait envisageable de revêtir un bateau quelques heures avant une course.

Cette thèse se divise, donc, en cinq chapitres. Le premier chapitre recensera les travaux de recherche déjà effectués par la communauté scientifique qui portent sur le développement de surfaces texturées destinées à réduire la force de traînée et sur les procédés expérimentaux de la photopolymérisation. Le deuxième chapitre énumérera les matériaux et outils utilisés en vue d'élaborer et de caractériser le revêtement texturé, développé au cours de cette thèse. Le troisième chapitre portera sur l'étude de la chimie des polymères avec le développement d'une formulation photopolymérisable qui sera alors optimisée. Le matériau de base sélectionné est un prépolymère constitué d'oligomères PDMS fonctionnalisés avec des groupements photopolymérisables. Le quatrième chapitre consiste à définir et optimiser une structure adéquate pour atteindre la superhydrophobie, caractéristique de la feuille de lotus. Enfin, le dernier chapitre portera sur la mesure de la force de traînée et la durabilité de ces revêtements.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I – ETAT DE L'ART

I- FORCES DE TRAINEE	25
II- STRATEGIES PRINCIPALES DE TEXTURATION DE SURFACE POUR REDUCTION DE LA TRAINEE	28
1-SURFACE STRUCTUREE DE TYPE « PEAU DE REQUIN »	28
a-Mécanisme de réduction de la traînée	28
b-Effet de la géométrie et du dimensionnement sur la traînée	29
i-Géométrie.....	29
ii-Dimensionnement.....	30
2- SURFACE STRUCTUREE DE TYPE « FEUILLE DE LOTUS », UN LUBRIFIANT PIEGE	30
a- Une surface hydrophobe... ..	30
b-... et structurée	31
c-La réduction de la traînée.....	33
d-Influence de la géométrie et du dimensionnement de la structure de surface	33
e- Lubrifiant, autre que l'air, pouvant être piégé dans la structure	36
3- METHODES D'OBTENTION DE SURFACES STRUCTUREES	37
a- Moulage.....	38
b- Photolithographie	38
c- Electrospinning	39
d- Gravure.....	39
e- Pulvérisation	40
4- CONCLUSION.....	41
III- LA PHOTOPOLYMERISATION	42
1-PHOTOPOLYMERISATION VIA UN MECANISME RADICALAIRE	43
a-Photoamorceurs	43
i-Photoamorceur unimoléculaire.....	43
ii-Photoamorceur bimoléculaire	43
b-Mécanisme de polymérisation radicalaire	44
2-PHOTOPOLYMERISATION VIA UN MECANISME DE TYPE CATIONIQUE	47
a-Photoamorceur	47
i-Activation directe	47
ii-Activation indirecte.....	49

b-Mécanisme de polymérisation cationique	52
3-SYSTEMES HYBRIDES.....	55
4-CONCLUSION.....	55
IV- REVETEMENTS SUPERHYDROPHOBES PHOTOPOLYMERISABLES.....	56

CHAPITRE II – MATERIAUX ET TCHNIQUES EXPERIMENTALES

I- PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES	65
1-SUBSTRAT POLYMERE.....	65
2-PREPOLYMERE FONCTIONNEL SILICONE	65
3-PHOTOAMORCEUR	66
4-NANOPARTICULES DE SILICE PYROGENEE.....	67
5-SILANES	68
a-Silane fluoré – Triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane.....	68
b-Silane époxy – Triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane.....	68
II- PROTOCOLE EXPERIMENTAL	70
1-FORMULATION	70
2-DISPERSION DE LA SILICE	70
3-PROCEDE DE DEPOT	71
4-EXPOSITION AU RAYONNEMENT UV	71
a-Lampe LED – 365nm	71
b-Lampe au mercure	74
c-Rayonnement naturel	74
III- TECHNIQUES D'ANALYSES.....	76
1-ANALYSES SPECTRALES.....	76
a-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	76
b-Spectroscopie Raman	76
c-Spectroscopie UV-Vis.....	77
2-ANALYSES THERMIQUES.....	78
a-Calorimétrie différentielle à balayage	78
b-Calorimétrie différentielle à balayage- UV.....	79

3-ANALYSE DE LA STRUCTURATION DE SURFACE.....	80
a-Microscopie électronique à balayage.....	80
b-Profilométrie.....	80
4-MESURES DE MOUILLABILITE.....	81
a- Angle de contact.....	82
b- Angle de glissement.....	82
c- Hystérésis de mouillage.....	83

CHAPITRE III – PHOTOPOLYMERISATION DES REVETEMENTS SILICONE

I- PHOTOPOLYMERISATION RADICALEIRE DE REVETEMENTS SILICONE FONCTIONNALISES METHACRYLATE	91
1-PHOTOPOLYMERISATION DE LA FORMULATION DE REFERENCE	91
2-INFLUENCE DE LA COMPOSITION	93
a-Ajout d'un co-amorceur	93
b-Concentration de photoamorceur.....	95
c- Nature du photoamorceur.....	96
d- Structure chimique de la matrice polymère.....	97
3-CONCLUSION.....	99
II- PHOTOPOLYMERISATION CATIONIQUE DE REVETEMENTS SILICONE FONCTIONNALISES EPOXY	100
1-SUIVI DE LA POLYMERISATION DE LA FORMULATION DE REFERENCE IN SITU VIA DSC-UV.....	101
2-SUIVI DE POLYMERISATION DE LA FORMULATION DE REFERENCE DANS LES CONDITIONS D'USAGE.....	103
a-Caractérisation par spectroscopie infrarouge	104
b-Caractérisation par spectroscopie Raman	108
c-Caractérisation par calorimétrie.....	111
3-INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES LIES A LA FORMULATION	112
a-Influence de la nature du photoamorceur	112
i-Suivi de la conversion par spectroscopie IR.....	113
ii-Suivi de la conversion par spectroscopie Raman	114
b-Influence de la concentration de photoamorceur dans la formulation	115
i-Suivi de la conversion par DSC-UV.....	115
c-Influence de la présence d'une charge minérale.....	116
i- Suivi de la conversion par spectroscopie IR.....	116
ii-Suivi de la conversion par DSC-UV	117

4-INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES LIES AU PROCEDE	119
a-Puissance UV	119
i-Suivi de la conversion par spectroscopie IR	119
ii-Suivi de la conversion par spectroscopie Raman	120
iii-Suivi de la conversion par DSC-UV	122
b-Influence de la longueur d'onde	123
i-Suivi de la conversion par spectroscopie IR	123
ii-Suivi de la conversion par spectroscopie Raman	124
c-Influence de la température du milieu réactif	125
i-Suivi de la conversion par DSC-UV	125
III-CONCLUSION	127

CHAPITRE IV – LA SUPERHYDROPHOBIE

I-NOMENCLATURE	135
II-METHODOLOGIE D'OBTENTION DE LA SUPERHYDRPHOBIE	136
1-PRE-TEXTURATION DU REVETEMENT POLYMERE	136
2-POST-TEXTURATION DU REVETEMENT POLYMERE	137
3- AJOUT DE PARTICULES DE SILICE DANS LA FORMULATION	139
4- CONCLUSION	145
III- STRATEGIE POUR AMELIORER LA DURABILITE	146
1- MODIFICATION DES PARAMETRES DU PROCEDE	146
a-Effet du nombre de couches pulvérisées	146
b-Effet du temps de séchage après pulvérisation et avant photopolymérisation	149
c-Effet d'un lavage de la surface photopolymérisée avec un solvant	150
2- MODIFICATION DE LA FORMULATION	151
a- Effet de la nature de la surface de la charge de silice	151
b- Effet de la combinaison de différentes charges	154
c-Effet du greffage de la surface des charges de silice	160
d- Effet d'additifs de type silane	164
3- CONCLUSION	168

IV- DESIGN DE REVETEMENTS SUPERHYDROPHOBES OPTMISES.....	169
1-OPTIMISATION DE LA FORMULATION	169
a-Influence de la concentration en fluorosilane.....	169
b-Influence de la concentration en silane fonctionnalisé époxy	171
i-Silane fonctionnalisé époxy	171
ii- Silane fonctionnalisé époxy cycloaliphatique.....	172
c- Influence de la fraction massique en silane réactif et fluoré	174
d- Influence de la fraction massique de silice hydrophobe H18.....	179
e- Influence de la nature du solvant de pulvérisation	181
2- INTERVENTION DES PARAMETRES PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS PHOTOPOLYMERISABLES	183
a- Structuration du revêtement en différentes couches	183
b- Influence de la distance de projection spray	186
c- Influence de la pression de projection	187
d- Influence du temps de séchage après pulvérisation et avant polymérisation.....	189
e- Influence de la méthode de mélangeage	192
f- Influence de la température lors de l'étape de séchage	194
3- CONCLUSION.....	197
 V- CONCLUSION.....	 198

CHAPITRE V – REDUCTION DE LA TRAINÉE ET DURABILITE

I- REDUCTION DE LA TRAINÉE	204
1- MONTAGE EXPERIMENTAL	204
2- CALCUL DU COEFFICIENT DE TRAINÉE.....	206
3- RESULTATS	207
4- INTERPRETATION	210
5- CONCLUSION.....	215
 II- DURABILITE DU REVETEMENT.....	 216
1-MESURES D'ABRASION.....	216
2-TEST D'IMMERSION DES REVETEMENTS	217
a-Comportement du revêtement immergé	217
b-Influence de la profondeur d'immersion	218

c-Influence du temps de contact avec l'eau de la surface du revêtement	219
3-CONCLUSION.....	221
III- CONCLUSION	222
CONCLUSION & PERSPECTIVES	223
BIBLIOGRAPHIE	227
LISTE DES FIGURES	239
LISTE DES TABLEAUX	251
ANNEXE 1 – EXPLICATIONS DU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES AU COURS DE CETTE THESE	255
ANNEXE 2 – CALCUL DES INCERTITUDES.....	258

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

L'objectif de ce chapitre est de donner les clefs nécessaires à la compréhension du sujet de cette thèse et de ses objectifs.

Nous recenserons, de la manière la plus exhaustive, les travaux effectués dans le passé par la communauté scientifique en lien avec le sujet.

TABLE DES MATIERES

I- FORCES DE TRAINEE	25
II- STRATEGIES PRINCIPALES DE TEXTURATION DE SURFACE POUR REDUCTION DE LA TRAINEE	28
1-SURFACE STRUCTUREE DE TYPE « PEAU DE REQUIN »	28
a-Mécanisme de réduction de la traînée	28
b-Effet de la géométrie et du dimensionnement sur la traînée	29
2- SURFACE STRUCTUREE DE TYPE « FEUILLE DE LOTUS », UN LUBRIFIANT PIEGE	30
a-Une surface hydrophobe... ..	30
b-... et structurée	31
c-La réduction de la traînée	33
d-Influence de la géométrie et du dimensionnement de la structure de surface	33
e- Lubrifiant, autre que l'air, pouvant être piégé dans la structure	36
3- METHODES D'OBTENTION DE SURFACES STRUCTUREES	37
a- Moulage	38
b- Photolithographie	38
c- Electrospinning	39
d- Gravure	39
e- Pulvérisation	40
4- CONCLUSION	41
III- LA PHOTOPOLYMERISATION	42
1-PHOTOPOLYMERISATION VIA UN MECANISME RADICALAIRE	43
a-Photoamorceurs	43
b-Mécanisme de polymérisation radicalaire	44
2-PHOTOPOLYMERISATION VIA UN MECANISME DE TYPE CATIONIQUE	47
a-Photoamorceur	47
b-Mécanisme de polymérisation cationique	52
3-SYSTEMES HYBRIDES	55
4-CONCLUSION	55
IV- REVETEMENTS SUPERHYDROPHOBES PHOTOPOLYMERISABLES	56

I- FORCES DE TRAINÉE

Lorsqu'un objet, en mouvement, est déposé à la surface de l'eau, cet objet est soumis à plusieurs formes de forces de traînée.

- **La traînée de pression.** Lorsque le fluide entre en contact avec l'objet, sa vitesse augmente et il se divise pour ensuite revenir à sa position d'origine à l'arrière de l'objet, à une vitesse moindre. La pression est donc différente entre l'avant et l'arrière du bateau. C'est la traînée de pression ^{2,4,5}.
- **La traînée de frottement.** Elle est due aux interactions entre le fluide et la surface de l'objet, à l'origine de son ralentissement ⁴.

Dans le cadre de ce projet de thèse, l'objectif est de diminuer au maximum la traînée de frottement. Par la suite, cette dernière sera mentionnée par seulement le mot « traînée ».

L'intensité de la force de traînée sera différente en fonction du régime dans lequel le fluide s'écoule. Deux régimes différents sont possibles, laminaire ou turbulent.

La nature du régime est déterminée par le calcul du nombre de Reynolds. Le régime turbulent est atteint pour une vitesse du flux d'eau ou une vitesse de l'objet dans l'eau élevée c'est-à-dire pour un nombre de Reynolds Re supérieur ou égal à 5000 ².

$$Re = \frac{\rho V L}{\mu}$$

ρ = densité du fluide (ici l'eau) (kg/m³)
 V = vitesse du fluide (m/s)
 L = longueur de l'objet (m)
 μ = viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

A faible allure du bateau, le flux d'eau est constitué d'une succession de couches qui se déplacent à des vitesses décroissantes à partir de la surface du bateau ². La couche en contact avec la coque de bateau possède une vitesse proche de celle du bateau ^{6,7}. D'après la deuxième loi de Newton, la couche d'eau en contact avec la coque accélérera la couche suivante via des liaisons intermoléculaires entre les couches ⁶, et, ainsi de suite, jusqu'à atteindre une vitesse d'équilibre (**Figure 4**) ⁶. Un gradient de vitesse se forme ainsi ^{2,6}.

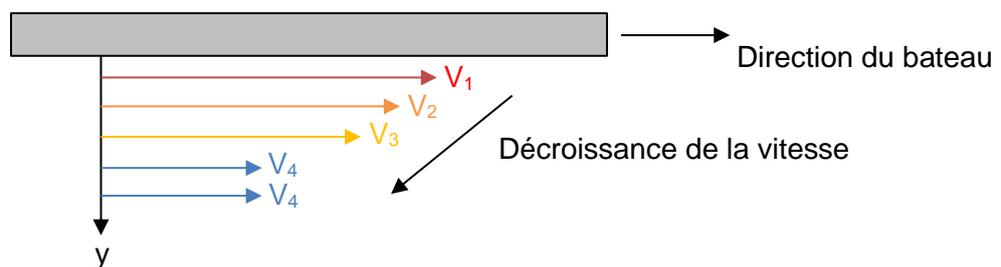


Figure 4- Schématisation du comportement du flux d'eau dans un régime laminaire ^{6,7}

Un transfert d'énergie, perpendiculaire à la coque de bateau, s'effectue entre les différentes couches ^{2,6}. La force de traînée est alors proportionnelle à cette quantité d'énergie transférée.

Lorsque la vitesse du bateau augmente, la couche d'eau la plus proche du bateau gagne en vitesse augmentant alors le gradient de vitesse et les forces de cisaillement. La traînée augmente.

Lorsque la vitesse du bateau augmente davantage, des vortex se créent dans la couche visqueuse, translatent et entrent en collision avec la surface et entre eux. En s'entrechoquant, ces vortex sont éjectés de la couche visqueuse. C'est le **régime chaotique turbulent**^{2,6}. Dans ce régime, un transport de matière prend place entre les couches successives : le flux d'eau des couches les plus lentes migre dans les couches les plus rapides ralentissant ces dernières et inversement. Ceci renforce le mouvement chaotique du fluide en rajoutant une instabilité^{8,9}.

La formation des vortex entraîne l'apparition d'un flux perpendiculaire à la surface, qui vient s'ajouter au flux longitudinal (**Figure 5**)^{2,10}. Une composante normale à la direction du flux d'eau s'ajoute à l'expression de la vitesse⁶.

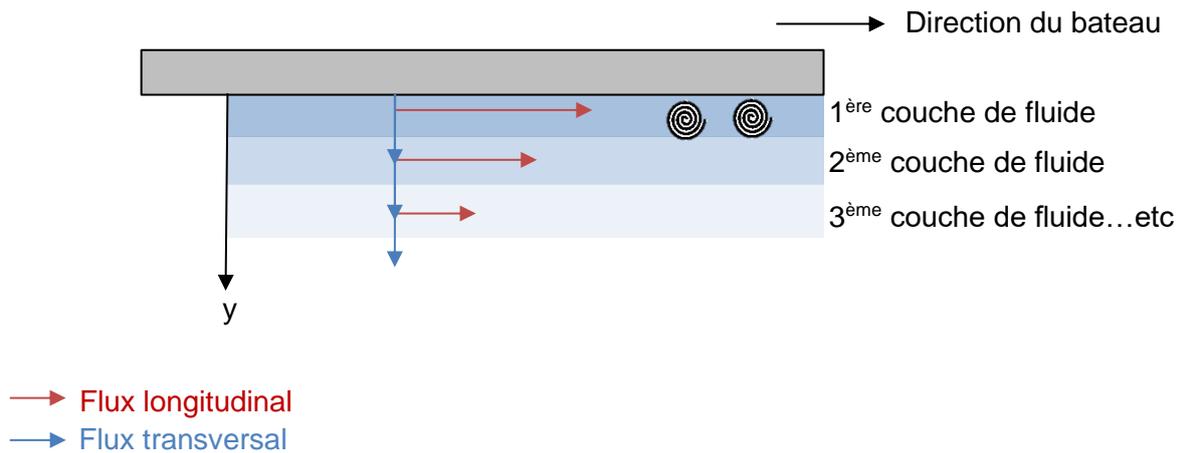


Figure 5- Profil de vitesse du flux d'eau en régime turbulent⁶

Ce flux transversal augmente le transfert d'énergie entre les différentes couches, les forces de cisaillement et provoque ainsi l'augmentation de la traînée^{6,9}.

Lors d'une course d'aviron, le bateau peut atteindre une vitesse de 5 m/s environ. Le flux d'eau en contact avec la coque de bateau se retrouve dans un régime turbulent. Dans le cas de ce projet, l'objectif est de minimiser l'effet du régime turbulent⁶.

Il existe, dans la littérature, deux stratégies principales pour réduire la traînée et qui s'inspirent de la Nature (**Figure 6**)¹¹ :

- des surfaces structurées de type « peau de requin », impliquant la pénétration de l'eau dans la structure
- des surfaces structurées impliquant le piège d'un lubrifiant dans les cavités de la structure. L'eau ne pénètre pas dans la structure. Nous pouvons recenser dans cette catégorie les surfaces de type « feuille de lotus » et les surfaces dites LIS « Liquid Impregnated Surfaces »

Quelle que soit la stratégie adoptée, elles font toutes appel à une texturation de surface. La communauté scientifique s'accorde à dire que c'est un critère important pour observer une réduction de la traînée. La structuration est réalisée à l'échelle micrométrique dans la plupart des cas.

Dans le cas de la surface structurée de type « peau de requin », cette dernière présente de petits canaux dans lequel l'eau va pénétrer et s'écouler le long des parois (**Figure 6**).

Pour les autres structures, les surfaces reposent toutes sur le même principe du piégeage d'un lubrifiant, qu'il soit naturel (air) ou synthétique (huile silicone par exemple) dans la structure (Figure 6). Ces surfaces présentent une structure de base différente de celle de la peau de requin. En effet, elles ont tendance à être composées de petits piliers plutôt que de canaux et peuvent inclure une deuxième échelle de structuration, une échelle nanométrique.

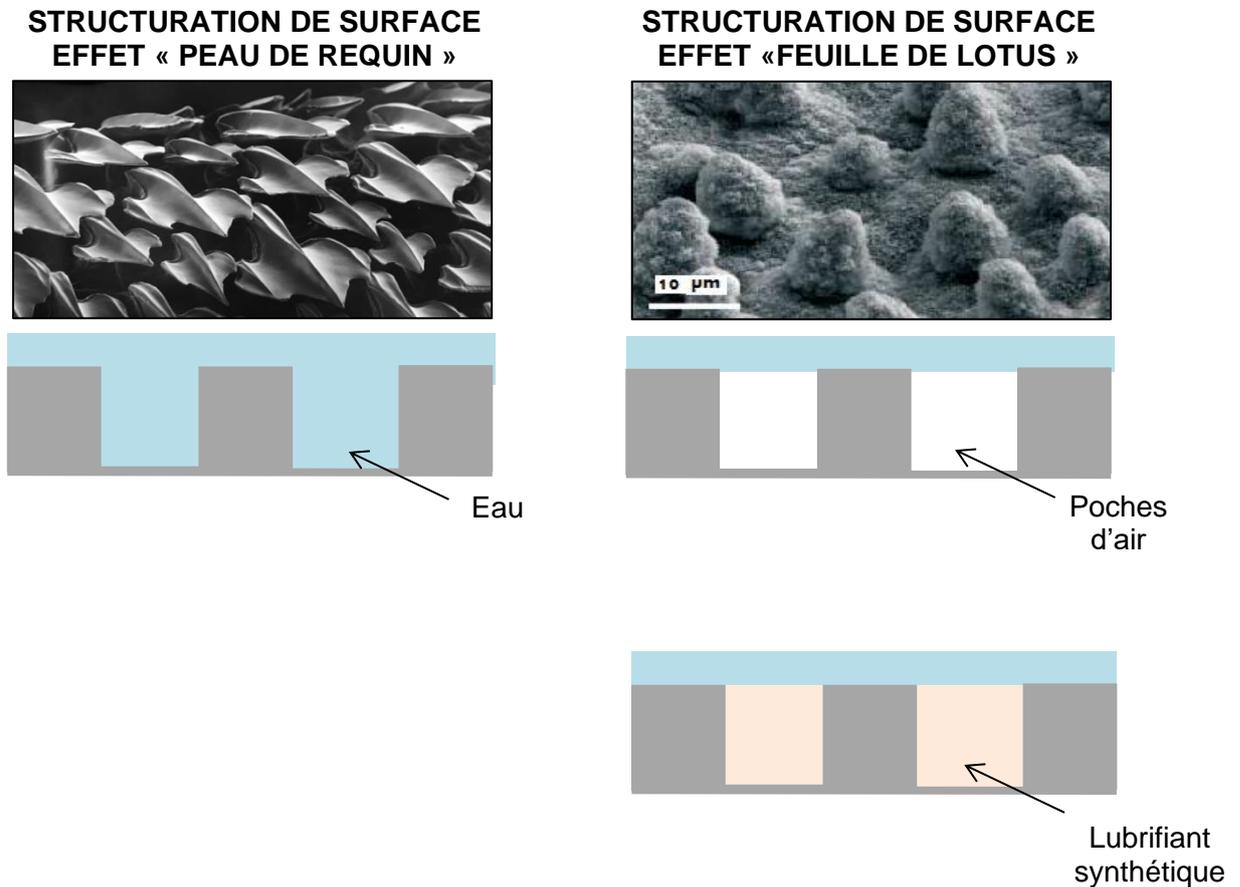


Figure 6- Récapitulatif des deux stratégies principales pour réduire la force de traînée ^{6,12-16}

Ces deux stratégies réduisent, alors, la force de traînée selon des mécanismes différents qui seront décrits dans la partie qui suit.

II- STRATEGIES PRINCIPALES DE TEXTURATION DE SURFACE POUR REDUCTION DE LA TRAINEE

1-Surface structurée de type « peau de requin »

a-Mécanisme de réduction de la traînée

Une des structures les plus citées dans la littérature est inspirée de la Nature, celle de la peau de requin (**Figure 7**)¹⁷⁻¹⁹. Cette peau, composée d'écaillés structurées de manière rectiligne dans l'alignement du flux d'eau²⁰, peut ainsi conduire à une diminution de la traînée de 5 à 10% en comparaison avec une surface lisse^{10,21}.

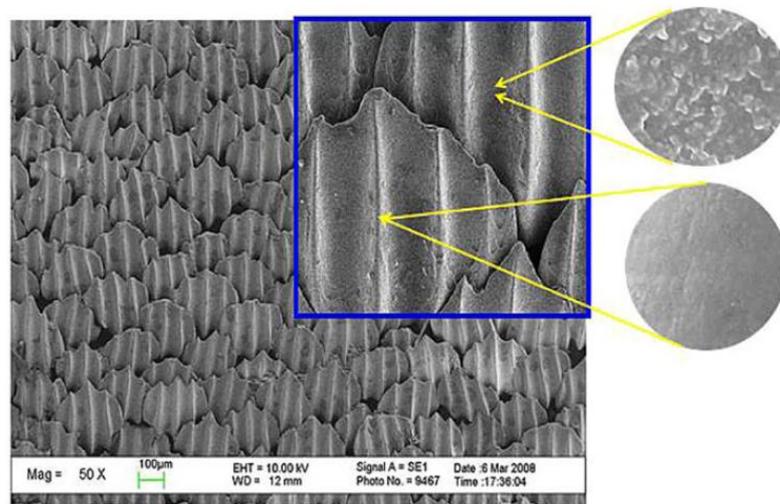


Figure 7- Structure d'une peau de requin observée par microscopie électronique à balayage (MEB)²²

Avec cette texturation, le flux d'eau garde un mouvement longitudinal à faible allure^{2,9,17,23}. Il subirait, sinon, une résistance trop importante s'il se déplaçait dans une direction latérale plutôt que longitudinale⁹.

De plus, les canaux étant trop étroits pour accueillir les vortex du régime turbulent^{6,24-26}, le phénomène d'éjection des vortex, à l'origine du mouvement chaotique du flux, diminue drastiquement à l'intérieur des canaux. Les vortex ne peuvent se former qu'au sommet des canaux c'est-à-dire sur une aire de surface restreinte^{4,6}.

En conclusion, ce type de structure permet d'obtenir de faibles forces de cisaillement à l'intérieur des canaux et un gradient de vitesse plus faible que pour une surface lisse. Ceci compense largement l'augmentation de la traînée engendrée par l'augmentation de l'aire de surface des canaux (**Figure 8**)^{2,6}. De plus, la composante transversale de la vitesse du flux n'apparaît qu'au sommet de la structure^{6,10}. C'est, donc, seulement sur une zone limitée et localisée que les forces de cisaillement sont importantes et que les vortex peuvent se former⁶. En revanche, les forces de cisaillement au sommet des canaux sont supérieures à celles exercées sur une surface plane².

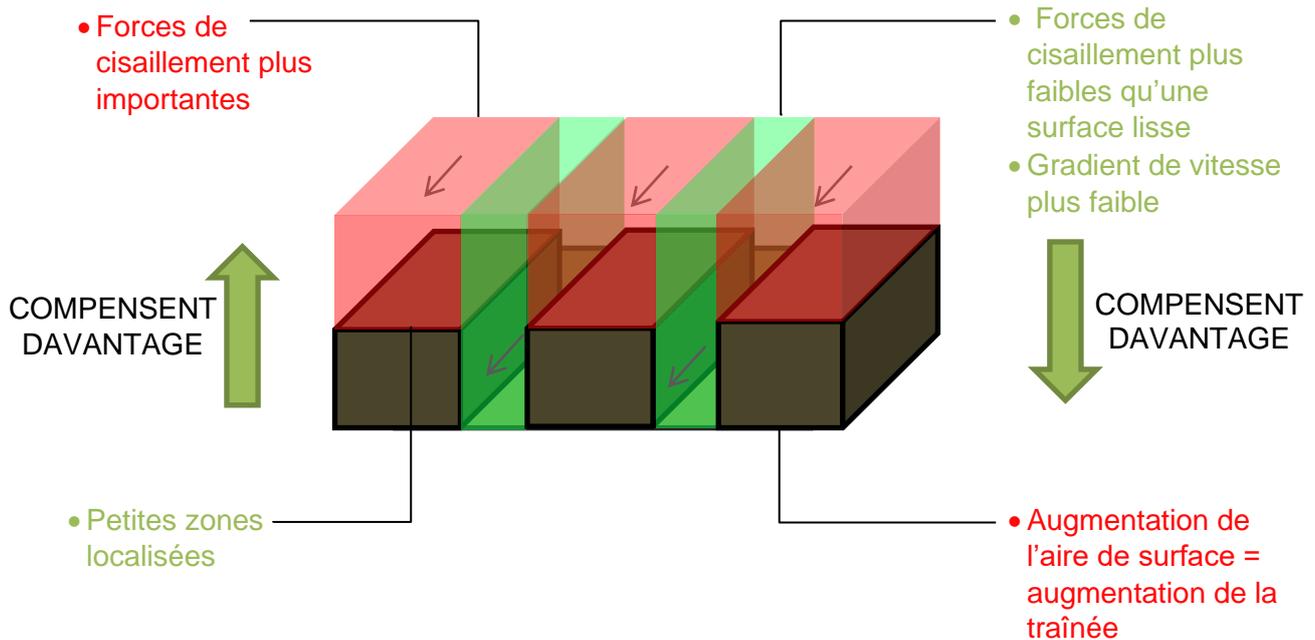


Figure 8- Impact de la structure de type « peau de requin » sur la traînée ^{2,6,10}

b-Effet de la géométrie et du dimensionnement sur la traînée

i-Géométrie

Différentes structures ont été rapportées dans la littérature. La géométrie de la structure influe sur les forces de traînée. Voici quelques exemples qui permettent de comprendre le lien entre géométrie de la structure et réduction de la traînée (**Figure 9**) ⁹.

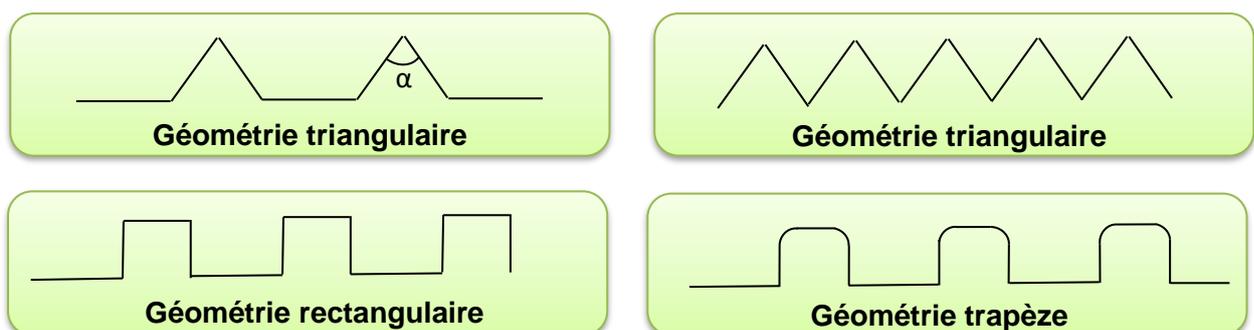


Figure 9 - Exemples de structuration de surface pour observer une réduction de la traînée⁹

La réduction de la traînée maximale semblerait être obtenue pour des structures asymétriques plutôt que symétriques et avec des formes concaves ². Cependant, les auteurs ont des conclusions différentes quant à la géométrie optimale pour observer une réduction de la traînée. Selon E. Friedmann *et al* ¹⁷, une surface présentant une rugosité de type « épines » aurait une meilleure réduction de la traînée comparée aux canaux. Pour D.W. Bechert *et al*, ce serait la forme triangulaire. Cet auteur suggère également, que la géométrie rectangulaire n'est pas la plus optimale ^{9,23}. Ceci est en contradiction aux travaux de nombreux scientifiques

qui prônent la forme rectangulaire avec des angles droits et une surface lisse comme la meilleure configuration ^{6,8,17}.

ii-Dimensionnement

Les canaux doivent être dimensionnés pour pouvoir apprécier une réduction de la traînée. En effet, l'espacement entre les canaux doivent être suffisamment faible avec une profondeur importante pour éviter d'accueillir les vortex du régime turbulent ^{6,24-26} à l'intérieur.

Cependant, un espacement trop faible conduit à augmenter les frottements car cette surface s'assimile alors pour le flux à une surface non structurée ²⁵. De plus, il y a des limites technologiques car il est difficile de réaliser un canal mince ^{9,25}. La taille des canaux est représentée par un nombre sans dimension s^+ ²⁷ qui est optimal pour une valeur de 15 ²⁸.

$$s^+ = (u_r \times s) / \nu$$

u_r : vitesse du flux (m/s)

s : espacement des canaux (m)

ν : viscosité cinématique (m²/s)

Il est, par ailleurs, conseillé d'avoir un rapport hauteur sur espacement entre les canaux compris entre 0,4 et 0,8 pour observer une diminution efficace de la traînée ²⁹. Ces surfaces sont texturées à l'échelle micrométrique.

2- Surface structurée de type « feuille de lotus », un lubrifiant piégé

Ce type de texturation repose sur le piégeage de poches d'air à l'intérieur des cavités de la structure. Ce type de surface est également appelé surface superhydrophobe répondant à un régime de mouillage de type Cassie-Baxter. Ce régime est généralement obtenu en combinant une rugosité à l'échelle micrométrique et nanométrique et une faible énergie de surface du matériau lui-même.

a-Une surface hydrophobe...

Il semble intuitif qu'obtenir une surface de faible énergie de surface dite hydrophobe est nécessaire pour diminuer au maximum le mouillage de l'eau sur la coque de bateau. B.Bhushan³⁰ affirme, par ailleurs, que le coefficient de friction est proportionnel à l'hydrophobie du matériau.

Certains polymères sont, par nature, hydrophobes comme le polydiméthylsiloxane (ou silicone), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyéthylène (PE), etc.... Pour diminuer davantage le mouillage de la surface par l'eau, il est possible de greffer de longues chaînes alkyles³¹ ou perfluoroalkyles sur celle-ci^{32,33}. Ces chaînes greffées auront tendance à se retrouver à l'interface air/solide ³³.

La composante de l'énergie de surface croît du groupement trifluorométhyle au groupement méthyle^{34,35} : $CF_3 < CHF_2 < CF_2 < CH_3 < CH_2$

Il est possible d'évaluer l'hydrophobie/ hydrophilie d'un matériau dont la surface est lisse en mesurant l'angle de contact de l'eau avec la surface polymère, soit expérimentalement, soit théoriquement selon l'équation de Young-Dupré³⁵⁻³⁹ (**Figure 10**):

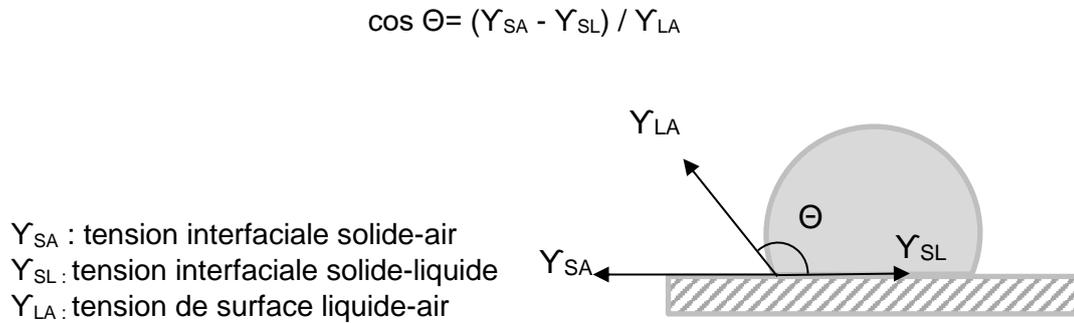


Figure 10 - Schématisation de l'équation de Young-Dupré

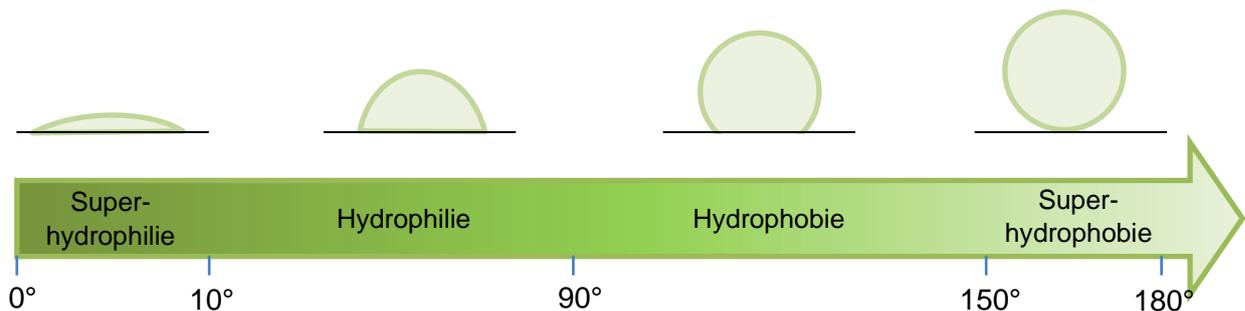


Figure 11- Caractérisation des surfaces en fonction de l'angle de contact avec l'eau

Il est indispensable d'apporter de la rugosité à la surface pour atteindre les cas extrêmes que sont, entre autre, la superhydrophobie. Par exemple, l'angle de contact maximal qu'il est possible d'obtenir avec une surface lisse de PTFE n'est que de 110°.

b-... et structurée

La structuration modifie donc l'aptitude au mouillage du matériau^{12,22}. Il existe deux régimes différents de mouillage : les régimes de Wenzel et Cassie-Baxter (**Figure 12**).

Modèle de Wenzel^{24,34-38,40} :

Dans ce modèle, l'eau mouille l'intérieur des cavités et l'angle de contact est alors :

$$\cos(\Theta^*) = r \cdot \cos(\Theta)$$

Θ^* : angle de contact sur une surface rugueuse
 Θ : angle de contact sur une surface lisse (référence)
 r : ratio de rugosité

$$r = \frac{\text{Aire de la surface structurée}}{\text{Aire projetée (apparente)}}$$

Dans le cas d'une surface hydrophile, la goutte d'eau aura tendance à s'introduire dans les cavités de la surface augmentant l'aire de contact de la surface avec l'eau. L'hydrophilie du matériau est renforcée ^{22,24,37,40,41}. Dans le cas d'une surface hydrophobe, la structuration renforcera l'hydrophobie ^{22,24,37}.

Dans l'état de Wenzel, la structure augmente les forces de frottement d'un fluide puisque la goutte aura tendance à « adhérer » à la structure ³⁹.

Modèle Cassie-Baxter ^{24,34-38} :

Des poches d'air sont piégées dans la structure sous le liquide rendant la surface « superhydrophobe ». On obtient l'équation de l'angle de contact suivante :

$$\cos(\Theta^*) = r.f.\cos(\Theta) - (1-f)$$

f : fraction solide en contact avec le liquide
 1-f : fraction d'air piégé dans les cavités en contact avec le liquide
 r : ratio de rugosité
 Θ : angle de contact sur une surface lisse (référence)

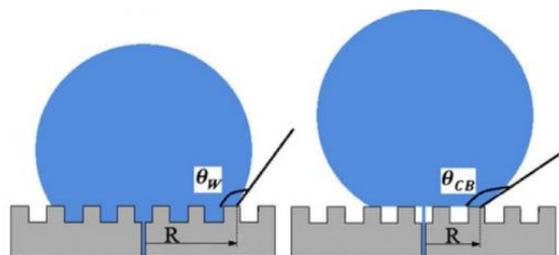


Figure 12- Régimes de mouillage d'une goutte déposée sur une surface rugueuse en fonction de son état d'équilibre – régime de Wenzel à gauche et de Cassie-Baxter à droite ⁴²

Pour obtenir des surfaces superhydrophobes, il est ainsi nécessaire de combiner ^{31,43} :

- Une hydrophobie de la surface
- Une rugosité de géométrie définie

La structuration est, toutefois, le paramètre dominant ⁴⁴. En effet, il a été montré qu'il était possible de générer une surface superhydrophobe à partir d'un matériau hydrophile ⁴⁵ comme le PMMA ⁴⁶ ou la cellulose ⁴⁷.

c-La réduction de la traînée

De nombreux auteurs affirment qu'une surface superhydrophobe, dans un régime Cassie-Baxter, est très intéressante pour obtenir une réduction de la traînée⁷. En effet, les poches d'air piégées à l'intérieur des cavités de la structure jouent le rôle de lubrifiant pour la goutte déposée sur la surface. Ceci améliore, ainsi, le glissement de l'eau sur la surface.

La force de traînée est proportionnelle à l'hystérésis^{2,48}. L'hystérésis traduit l'adhésion du liquide sur la surface. Par conséquent, une faible adhésion de la goutte sur la surface amène à une hystérésis faible ($\Delta\theta < 10^\circ$) (cette donnée sera développée dans le chapitre suivant)^{19,34,36,44,49}.

Une surface superhydrophobe diminue la traînée en réduisant le gradient de vitesse et les forces de cisaillement. En effet, la couche de fluide située proche de la coque de bateau adhère moins à la surface. Sa vitesse n'est, donc, plus celle du bateau, elle est plus faible. La différence de vitesse entre les couches est moindre (**Figure 13**). Les forces de cisaillement diminuent ainsi que la traînée⁷.

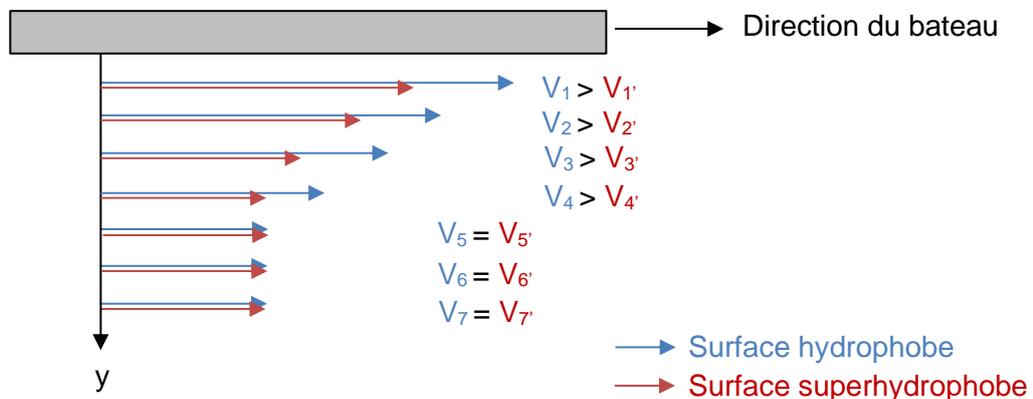


Figure 13- Réduction de la traînée à l'aide de surfaces superhydrophobes⁵

La valeur de l'angle de contact évolue selon les dimensions des structurations suivantes:
Surface lisse < microstructure < nanostructure < structure hiérarchisée⁴⁹

La valeur de l'hystérésis évolue selon les dimensions des structurations suivantes:
Surface lisse > microstructure > nanostructure > structure hiérarchisée⁴⁹

d-Influence de la géométrie et du dimensionnement de la structure de surface

Les dimensions et la géométrie de la structure doivent être maîtrisées pour permettre le piégeage de poches d'air à l'intérieur de ses cavités.

i-La géométrie

Il a été montré que des formes convexes favorisent la réduction de traînée et la stabilité de l'interface air/liquide^{30,34}. Il est, également, préférable de privilégier des aspérités avec des bords arrondis car les bords droits ont tendance à épinglez la goutte d'eau à la surface⁵⁰.

Les poches d'air piégées dans une structure carrée ou rectangulaire disparaissent plus rapidement, lorsque la vitesse du flux augmente, qu'avec une structure trapézoïdale. Cette dernière possède une meilleure résistance à la pression hydraulique de par ses côtés inclinés⁵¹.

L'état de Cassie Baxter est possible si $\Theta_i < \Theta_f$ (**Figure 14**)⁴⁵ :

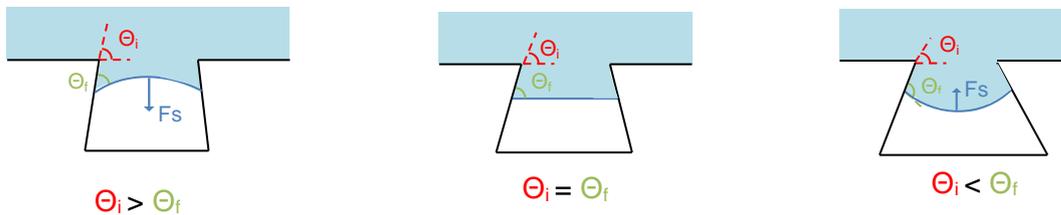


Figure 14 - Etat de mouillabilité en fonction de la géométrie de la structure⁴⁵

ii-Le dimensionnement

Il est nécessaire de privilégier l'échelle la plus petite possible (submicronique) car la probabilité de piéger de l'air est alors plus importante et la rugosité plus grande^{30,44,50,52}.

Cumuler plusieurs échelles de rugosité semble primordial pour obtenir une surface superhydrophobe stable^{13,19,30,44}. On retrouve ce type de structure sur les membres des araignées d'eau capable de se déplacer à la surface de l'eau sans effort⁵³ ou les feuilles de lotus (**Figure 15**)²⁷.



Figure 15- Observation par microscopie (MEB) de la structure multi-échelles d'une feuille de lotus²⁷

La double échelle permet d'augmenter la quantité d'air piégé dans la structure diminuant l'aire de contact avec l'eau^{13,19,34,44} et d'empêcher l'eau de pénétrer dans les cavités grâce aux forces de capillarité. Ainsi, une interface solide/liquide/air stable est créée^{13,30,36}. Elle permet de faire face à certaines perturbations qui peuvent déstabiliser cet état de Cassie-Baxter et entraîner la disparition des poches d'air et, donc, de la superhydrophobie.

Ces perturbations peuvent-être liées à :

- l'augmentation de la pression appliquée sur la surface^{51,52,54,55} due, par exemple, à l'immersion de la surface dans l'eau. Une élévation de la pression hydraulique mène à une déformation de l'interface air/liquide. Le volume d'air dans la cavité diminue augmentant alors la pression à l'intérieur. L'interface air/liquide localisée au niveau des sommets des aspérités se décroche alors et glisse le long des parois jusqu'à toucher le fond de la structure (**Figure 16**).

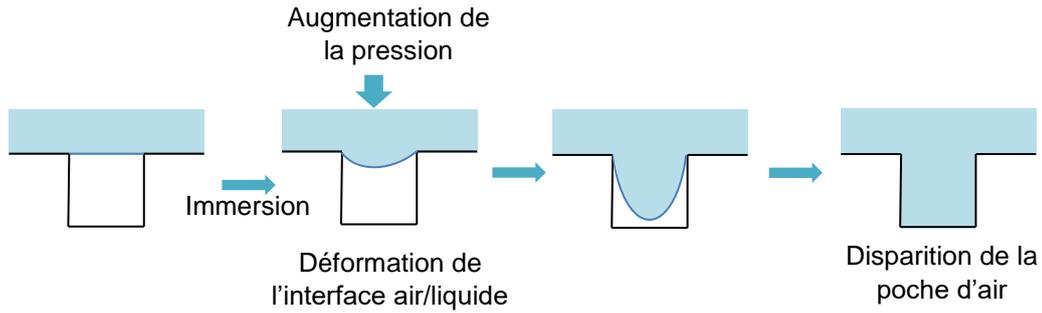


Figure 16 - Influence de la pression hydraulique due à la variation de la profondeur d'immersion sur la stabilité de l'interface air/liquide ⁵¹

- les ondes capillaires ⁴⁴. Causées par des vibrations extérieures, elles se propagent à l'interface air/liquide. Ces ondes se manifestent sous la forme d'une ondulation à l'interface.
- la condensation de l'air piégé dans la structure ⁴⁴. Sous des conditions précises, l'air à l'intérieur de la cavité peut condenser entraînant le mouillage des parois des aspérités et la formation d'une goutte. L'état de Cassie-Baxter ne peut plus être maintenu.
- la collision de particules sur la structure ³⁵.
- l'augmentation de la vitesse du flux ^{4,35,41,44,56} qui a tendance à accélérer la diffusion de l'air dans l'eau diminuant alors le volume d'air dans la structure ⁴.

La hauteur des aspérités doit être suffisamment grande pour empêcher la goutte d'eau d'atteindre le fond ^{44,55,57}.

Eloigner les motifs de la structure entre eux augmente la quantité d'air piégée mais le régime Cassie-Baxter est plus facilement déstabilisé par des perturbations extérieures ^{30,55} (**Figure 17**).

Hauteur des aspérités rectangulaires = 20 μm
 Angle de contact = 120°
 Profondeur de l'immersion = 0,2 m

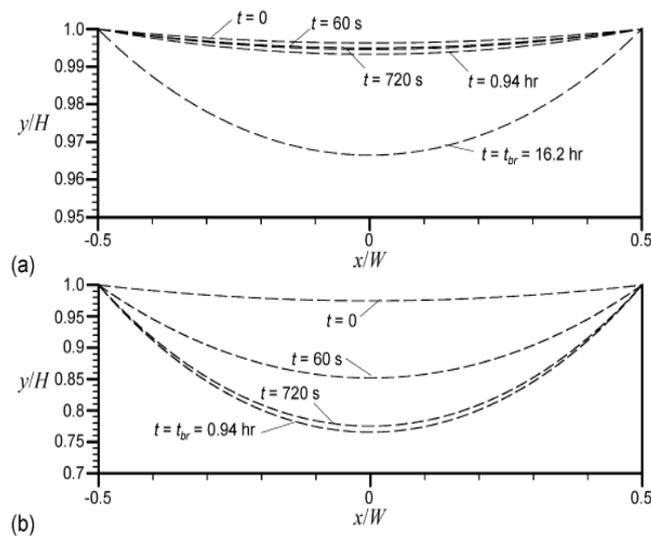


Figure 17 - Comparaison de la forme de l'interface en fonction du temps et de l'espacement entre les aspérités rectangulaires - a) Espacement entre les aspérités de 5 μm - b) Espacement entre les aspérités de 35 μm ⁵⁵

A l'inverse, pour un espacement trop faible entre les aspérités, l'aire de la surface en contact avec la goutte augmente entraînant son adhésion à la surface ⁴⁴. Néanmoins, l'interface air/liquide est plus stable. Ces observations sont en cohérence avec celles énoncées par le

modèle développé par G. Espy. Son modèle a, également, permis de montrer que le choix des dimensions de la structure amènera, indéniablement, à un compromis entre stabilité de l'interface air/liquide et angle de contact élevé⁵⁸.

La condition pour obtenir un état de Cassie-Baxter stable en fonction de la fraction surfacique de l'interface liquide/solide (f_{SL}) et de sa rugosité (r) est résumée dans la formule suivante ⁵⁹:

$$\cos \theta_e \leq (f_{SL} - 1)/(r - f_{SL}) = \cos \theta_c$$

Θ_e , : angle de contact avec l'eau, mesuré sur une surface non structurée du matériau à étudier

Θ_c : angle de contact critique, défini par la rugosité de surface du matériau à étudier et qui permet de prévoir le régime dans lequel une goutte se retrouvera (**Figure 18**)

Θ correspond à l'angle de contact mesuré sur une surface lisse

Θ^* correspond à l'angle de contact apparent, mesuré sur une surface structurée

$\cos(\Theta^*)$ est tracé en fonction de $\cos(\Theta)$ selon les équations de Wenzel ($\cos(\Theta^*) = r \cdot \cos(\Theta)$) et de Cassie-Baxter ($\cos(\Theta^*) = r \cdot f \cdot \cos(\Theta) - (1-f)$)

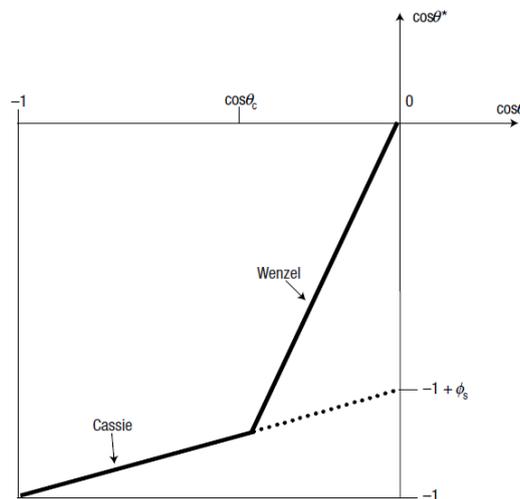


Figure 18 - Condition pour obtenir un état de Cassie-Baxter stable⁵⁹

Si $\cos(\Theta_e) \leq \cos(\Theta_c)$, la goutte déposée sur la surface à étudier est dans un régime de Cassie-Baxter stable. Si cette inégalité n'est pas satisfaite, la goutte se retrouve, alors, soit dans le régime de Wenzel, soit dans un régime de Cassie-Baxter métastable, un état facilement déstabilisé par des perturbations extérieures.

e- Lubrifiant, autre que l'air, pouvant être piégé dans la structure

Le piégeage de poches d'air à l'intérieur d'une structure est une première méthode pour observer une réduction de la traînée mais il est possible d'avoir recours à d'autres types de lubrifiants comme des huiles. Dans cette configuration, les surfaces sont appelées des surfaces LIS ou « Liquid Impregnated Surfaces »^{15,16}.

Ces surfaces sont structurées à l'échelle nanométrique et micrométrique ou les deux, puis, immergées dans une huile, généralement une huile silicone. L'huile est piégée dans les

rugosités de la structure de surface et deux états différents peuvent être obtenus (**Figure 19**)⁶⁰:



Figure 19 - Différentes configurations des surfaces LIS⁶⁰

Pour obtenir une surface imprégnée, il est alors nécessaire de satisfaire la condition suivante¹⁵ :

$$r.(Y_{\text{huile}} \cdot \cos\Theta_{\text{huile}} - Y_{\text{eau}} \cdot \cos\Theta_{\text{eau}}) - Y_{\text{eau}} - Y_{\text{huile}} > 0$$

r : facteur de rugosité ; $r = \frac{\text{Aire de la surface réelle}}{\text{Aire de la surface projetée}}$

Y : tension de surface

Θ : angle de contact

Ces surfaces LIS conduiraient à une réduction de la traînée moins importante que les surfaces superhydrophobes mais l'interface lubrifiant/eau reste plus robuste et stable⁵.

3- Méthodes d'obtention de surfaces structurées

Il existe plusieurs stratégies de mise en œuvre pour réaliser une structuration de surface. Elles peuvent différer en fonction de la voie adoptée pour réduire la traînée (**Tableau 1**).

	Surface structurée de type « peau de requin »	Surface structurée de type « feuille de lotus »
Procédés	<ul style="list-style-type: none"> - Lithographie²¹ - Moulage^{12,18} 	<ul style="list-style-type: none"> - Lithographie^{27,45,61-63} - Sol-gel⁶¹ - Gravure^{36,54,61} - Moulage^{61,64,65} - Electrospinning^{61,66} - Dépôt couche par couche⁶¹ - Séparation de phases⁶¹ - Pulvérisation⁶⁷⁻⁷³ - Enduction⁷⁴⁻⁷⁷ - Dépôt chimique à l'état vapeur^{61,78}

Tableau 1 - Procédés de mise en œuvre d'une surface structurée en fonction de la stratégie adoptée pour réduire la force de traînée des surfaces

La liste précédente n'est pas exhaustive^{5,34,42} et seules quelques techniques seront décrites ci-dessous.

a- Moulage

Le procédé par moulage consiste à utiliser un moule (ou template) pour générer de la structuration de surface. Le monomère/prépolymère est introduit dans un moule puis polymérisé. Cette technique a été utilisée pour répliquer la peau de requin (**Figure 20**)^{12,18,22}.

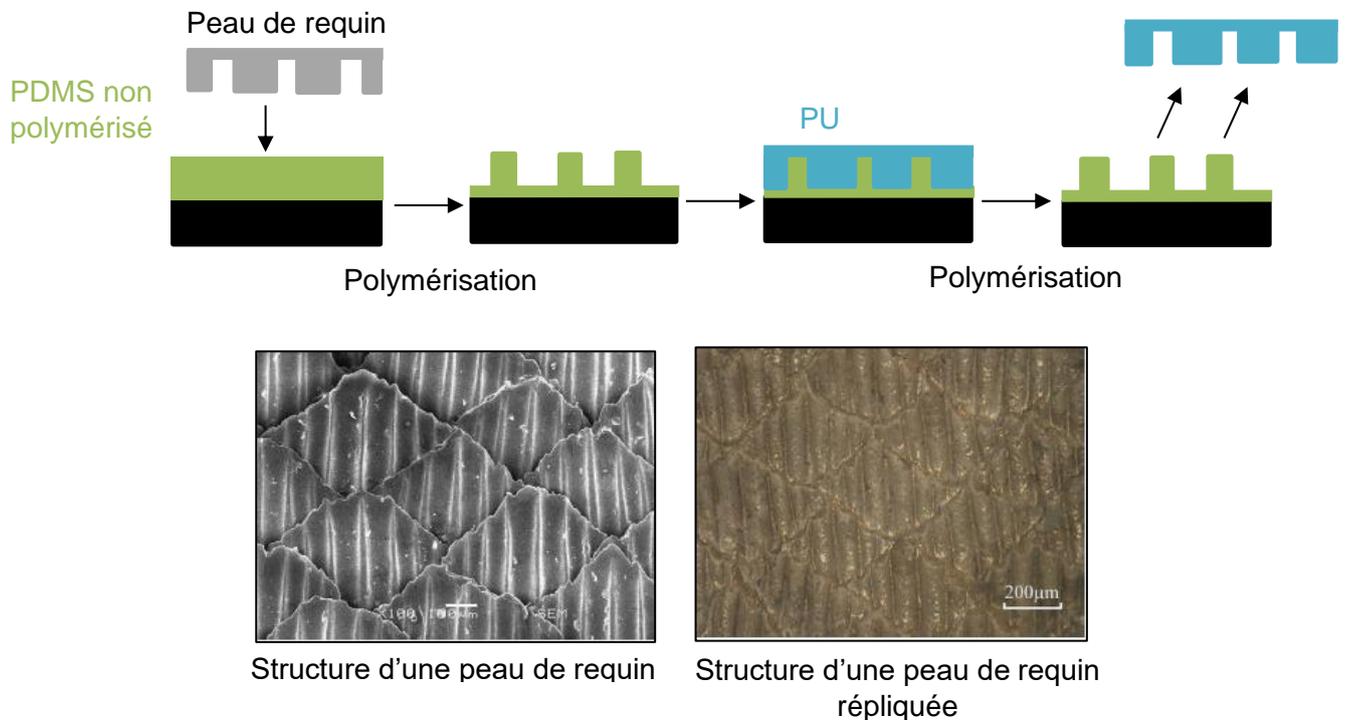


Figure 20- Structuration de type peau de requin par moulage¹²

b- Photolithographie

Ce procédé, inspiré de la microélectronique, consiste à imprimer une structuration sur un substrat à l'aide d'une résine polymérisée sous rayonnement UV (**Figure 21**). Une seconde résine est déposée à la surface du substrat pour jouer le rôle de masque protecteur. Après irradiation sous UV, la résine photorésistante est solubilisée laissant la structure (souvent faite de plots) présente.

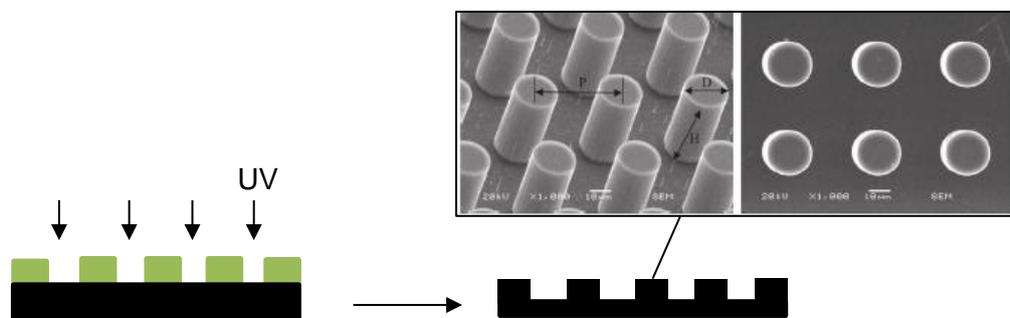


Figure 21 - Principe de la photolithographie⁴⁵ et exemple du type de structure obtenue⁶²

c- Electrospinning

Une tension électrique est appliquée entre une seringue, contenant une solution de polymères, et une surface. Lorsque les forces de répulsion électrostatiques compensent largement la tension de surface du liquide en sortie de seringue, le liquide sortant se déforme sous forme d'un long filament d'un diamètre submicrométrique (**Figure 22**). Cette technique permet d'obtenir des surfaces structurées par l'orientation des fibres sous l'effet de la vitesse de collecte.

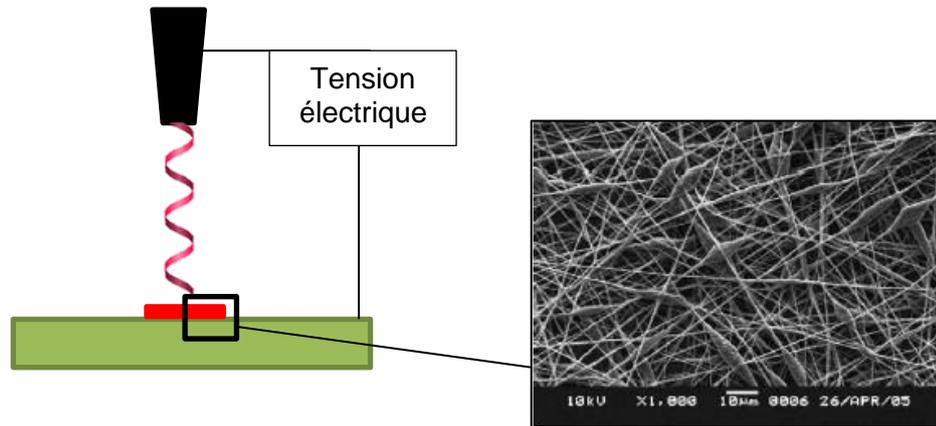


Figure 22- Principe de la technique d'électrospinning- Micrographie MEB des structures obtenues ⁶⁶

Les filaments disposés de manière aléatoire forment une surface avec des porosités permettant d'atteindre un mouillage similaire à celui obtenu sur une structuration régulière.

d- Gravure

La technique de la gravure peut être réalisée selon deux manières différentes :

- Gravure par plasma : un gaz est ionisé par un champ électrique entre deux électrodes (**Figure 23 et Figure 24**). Les espèces ionisées produites viennent impacter sur la surface de l'échantillon créant de la rugosité ⁵.

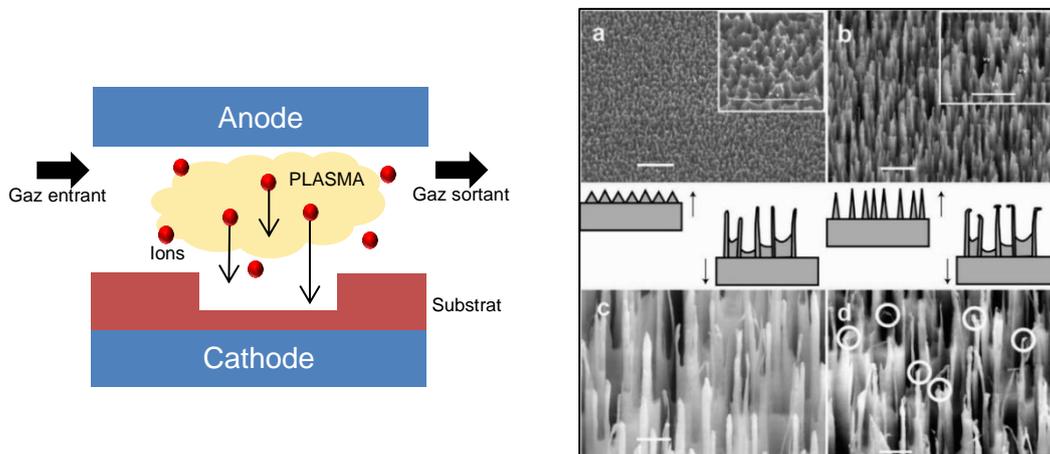


Figure 23 (gauche) - Schéma explicatif du principe de la gravure par plasma
Figure 24 (droite) - Micrographies MEB d'une surface silicone – Différentes structurations sont obtenues en faisant varier le ratio SF_6 (hexafluorure de soufre)/ O_2 du gaz⁵

- Gravure chimique : cette méthode s'applique surtout aux substrats métalliques qui s'oxydent facilement en contact de l'oxygène⁵. Elle peut se réaliser en milieu acide ou basique.

e- Pulvérisation

La pulvérisation d'une formulation à l'aide d'un pistolet^{5,70} est la technique la plus facile pour obtenir des surfaces superhydrophobes dans un régime de mouillage de Cassie-Baxter. C'est cette stratégie que nous avons choisi dans la suite de la thèse.

Pour obtenir la superhydrophobie, la formulation projetée comprend des particules inorganiques qui apporte une structuration de surface. Ce type de formulation chargée peut être, également, déposée sur un substrat par enduction centrifuge (spin coating) (**Figure 25**)⁷⁹ ou enduction par immersion (dip coating)⁸⁰⁻⁸².

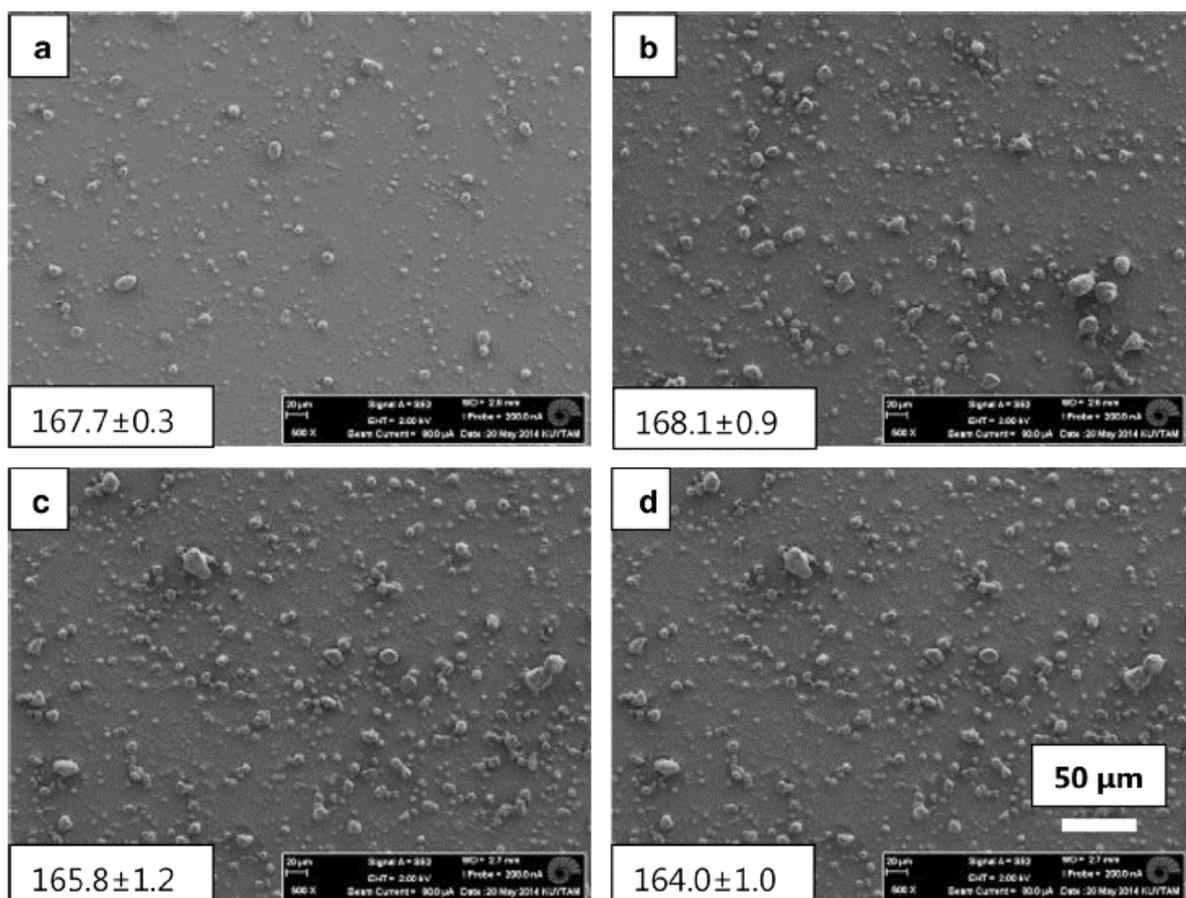


Figure 25 - Micrographies MEB de la formulation TPSC (copolymère polydiméthylsiloxane-urée)/silice déposée sur une plaque de verre par enduction centrifuge a) une couche, b) deux couches, c) trois couches, d) quatre couches⁷⁹

Les particules peuvent être de différentes natures. Nous pouvons, par exemple, retrouver dans la littérature des particules de silice fonctionnalisées⁸³ ou non⁷⁰, de la terre de diatomées fonctionnalisées avec des groupements fluorés pour diminuer l'énergie de surface des particules^{84,85} ou du quartz fonctionnalisé (**Figure 26**)⁸⁶.

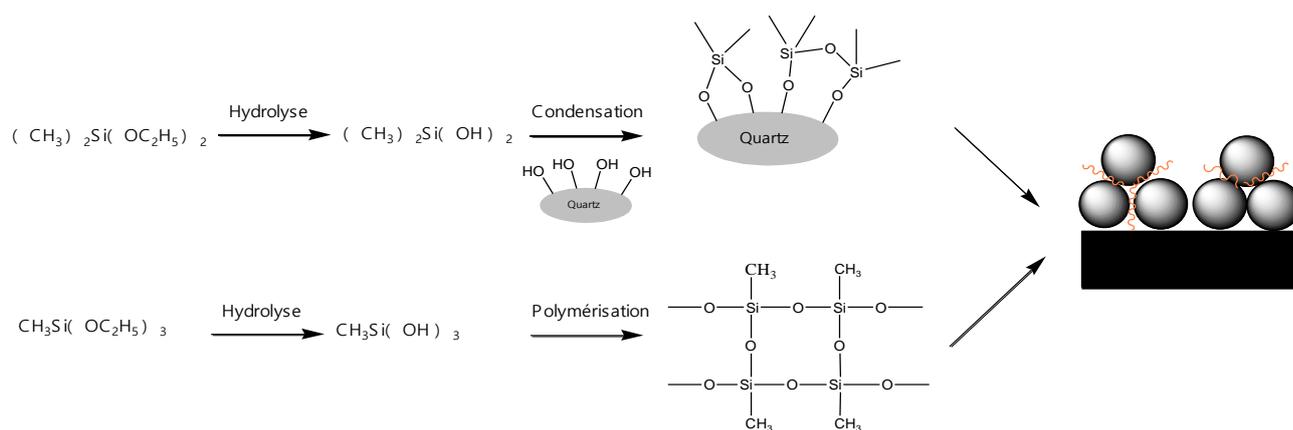


Figure 26- Protocole expérimental pour obtenir une surface superhydrophobe via l'ajout de quartz fonctionnalisés – Qu. M & al⁸⁶

4- Conclusion

Plusieurs stratégies de réduction de la traînée ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche et font toutes appel à une structuration de surface. Deux stratégies principales sont décrites.

La première, bien décrite dans la littérature, est la structure de type « peau de requin ». L'eau va pénétrer et s'écouler le long des parois des aspérités de la structure sous forme de canaux. Avec un dimensionnement des aspérités défini, la structure permettra de diminuer la désorganisation du flux en régime turbulent à l'origine des forces de frottement avec la surface.

La deuxième voie qui a également fait l'objet de nombreux travaux de recherche fait appel à des structures de type « feuille de lotus ». Pour ce type de structures de surface, un lubrifiant, le plus souvent l'air, est piégé à l'intérieur des aspérités de la structure rendant l'eau glissante à sa surface. Le lubrifiant peut être de natures différentes voire synthétique comme une huile silicone. Dans ce cas, les surfaces sont appelées les surfaces LIS ou « Liquid Impregnated Surfaces ».

Pour la suite de la thèse, nous avons décidé d'adopter la stratégie de structuration de surfaces superhydrophobes similaire à celles de type « feuille de lotus ». Pour cela, nous avons eu recours à des nanoparticules permettant de générer une rugosité à l'échelle nanométrique et micrométrique. Nous aurons, également, recours à la photopolymérisation pour réticuler la formulation développée. Il est, en effet, important d'utiliser un procédé simple et rapide afin d'envisager de réaliser le revêtement directement sur le terrain avant une compétition d'aviron. Ce procédé de réticulation sera décrit dans la partie suivante.

III- LA PHOTOPOLYMERISATION

La photopolymérisation, par sa faible consommation en énergie, son prix et sa rapidité suscite un grand intérêt dans le domaine de l'industrie.

La photopolymérisation consiste en la génération d'espèces réactives issues de la décomposition d'un photoamorceur sous rayonnement UV et capables d'amorcer une polymérisation.

Pour obtenir une conversion élevée, il est nécessaire d'obtenir une quantité d'espèces réactives suffisante et d'avoir un milieu réactionnel de faible viscosité afin de garantir une mobilité des espèces réactives.

Les facteurs influençant la vitesse de polymérisation sont les suivants ⁸⁷⁻⁹¹ :

- **la température.** Une augmentation de la température permet de favoriser la mobilité des espèces dans le milieu réactif. Les espèces réactives peuvent, alors, plus facilement diffuser dans le milieu rendant la probabilité de rencontre entre une espèce réactive et un monomère plus élevée.
- **la longueur d'onde** qui devra être adaptée à la génération d'espèces réactives.
- **l'intensité lumineuse.** Une augmentation de l'intensité lumineuse accroît le nombre d'espèces réactives créées lié à la dégradation du photoamorceur. L'augmentation du nombre d'espèces réactives promeut la probabilité de rencontre entre un monomère et une espèce réactive. Il faut également avoir en mémoire qu'une augmentation de l'intensité lumineuse entraînera une élévation de la température au sein du système.

Le taux d'amorçage d'un photoamorceur est proportionnel à l'intensité lumineuse et est calculé selon la formule suivante :

$$r_i = \Theta_i \cdot I_0 \cdot [1 - \exp(-A)]$$

Θ_i : rendement quantique

I_0 : intensité lumineuse

A: absorbance

L'absorbance est calculée, quant-à elle selon la formule suivante :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot [PI]$$

l : épaisseur de l'échantillon

ε : absorptivité

[PI] : concentration en photoamorceur

- **La concentration en photoamorceur**
- **Le degré de fonctionnalité du monomère**

Il existe deux mécanismes pour la photopolymérisation : « radicalaire » et « cationique ». Ils seront décrits dans les prochains paragraphes.

1-Photopolymérisation via un mécanisme radicalaire

Un mécanisme de polymérisation radicalaire se caractérise par la formation de radicaux à l'issue de la décomposition d'un photoamorceur sous rayonnement UV.

a-Photoamorceurs

Pour un mécanisme de polymérisation radicalaire, il existe deux classes de photoamorceurs ^{88,91-93}.

i-Photoamorceur unimoléculaire

La décomposition du photoamorceur s'effectue par une rupture de liaison homolytique (**Figure 27**) ^{88,91,93-95}.

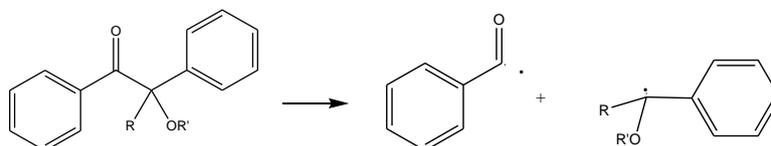


Figure 27- Mécanisme de décomposition sous UV d'un photoamorceur unimoléculaire

Les composés carbonyles aromatiques (ex : dérivés benzoinés, benzile cétales, oxydes d'acylphosphine, dérivés de thioxanthone, hydroxyalkylphénones, α -amino cétones) sont concernés par ce type de décomposition.

ii-Photoamorceur bimoléculaire

L'amorçage s'effectue par l'abstraction d'un atome d'hydrogène ou par un transfert d'électrons (**Figure 28**) ^{88,91,93,94}.

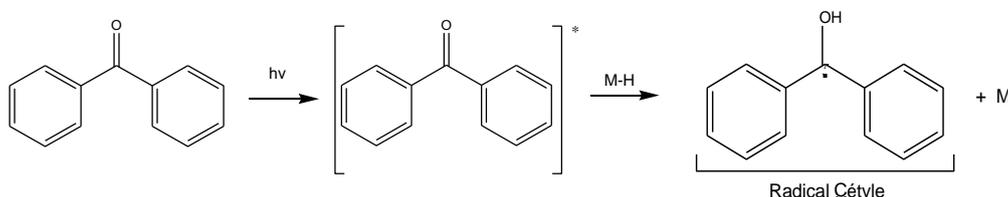


Figure 28 - Mécanisme de décomposition sous UV d'un photoamorceur bimoléculaire

Le benzophénone est le photoamorceur biomoléculaire le plus connu. Le radical cétyle formé à l'issue de l'abstraction d'un atome d'hydrogène est inactif vis-à-vis de la polymérisation radicalaire. Il disparaît par la suite par des processus radicalaires ^{88,91}.

Ce type d'amorçage nécessite un co-amorceur c'est-à-dire une source d'atomes d'hydrogène. Cela peut être une amine, un alcool ou un éther ⁹⁵. Un bon donneur d'hydrogène est un

composé contenant un hétéroatome. En effet, ce dernier augmente la mobilité du CH₂ en α de l'hétéroatome, alors, plus enclin à donner un atome d'hydrogène ⁸⁸.

Une amine est, le plus souvent utilisée comme co-amorceur lors de photopolymérisations radicalaires. Plus précisément, l'amine assiste la production de radicaux issus de la décomposition du photoamorceur en créant davantage de radicaux (**Figure 29**) ^{87,96}, puisque source d'atomes d'hydrogène.

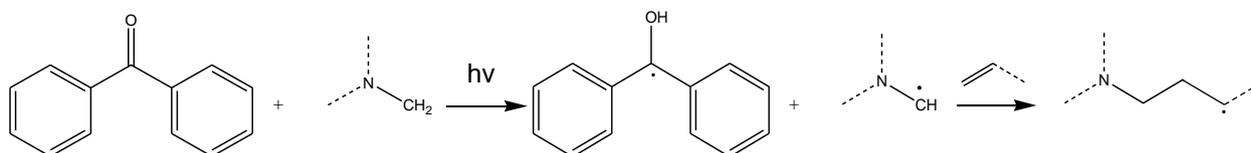


Figure 29 - Formation d'un radical à l'aide d'une amine

b-Mécanisme de polymérisation radicalaire

Les fonctions acrylate, maléate, styrénique et thiol/polyène (**Figure 30**) peuvent être polymérisées via un mécanisme radicalaire ⁸⁹.

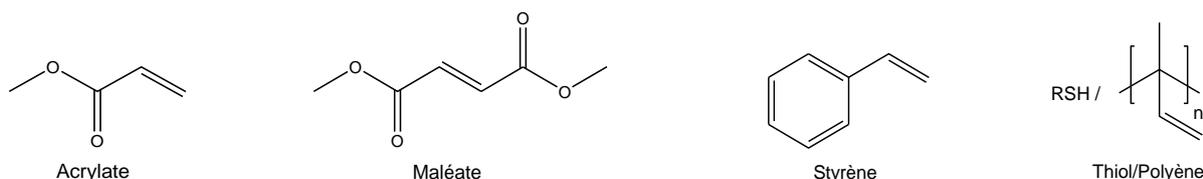
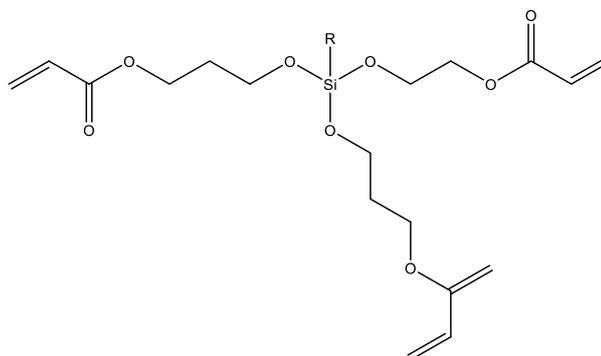


Figure 30 - Monomères polymérisables via un mécanisme radicalaire

Voici un exemple de silane tri-fonctionnel photopolymérisable via un mécanisme radicalaire pouvant être rencontré dans la littérature (**Figure 31**) ⁹⁷ :



R = Ph, Ph-CH₂, CH₃, C₁₂H₂₅, CH₂=CH, Ph₂CH, etc

Figure 31- Silane fonctionnalisé avec des fonctions acrylate ⁹⁷

Des réactivités différentes sont observées en fonction de la nature des espèces réactives. Par exemple, les fonctions méthacrylate photopolymérisent de manière plus lente que les fonctions acrylate ⁹². La fonctionnalité des monomères (mono, di, tri) est également importante puisque les polymères issus de ce type de photopolymérisation auront des architectures différentes (chaînes linéaires – réseaux) donc des comportements physiques différents ⁹⁴.

Le mécanisme de polymérisation radicalaire peut-être décrit de la manière suivante (**Figure 32**) ⁹² :

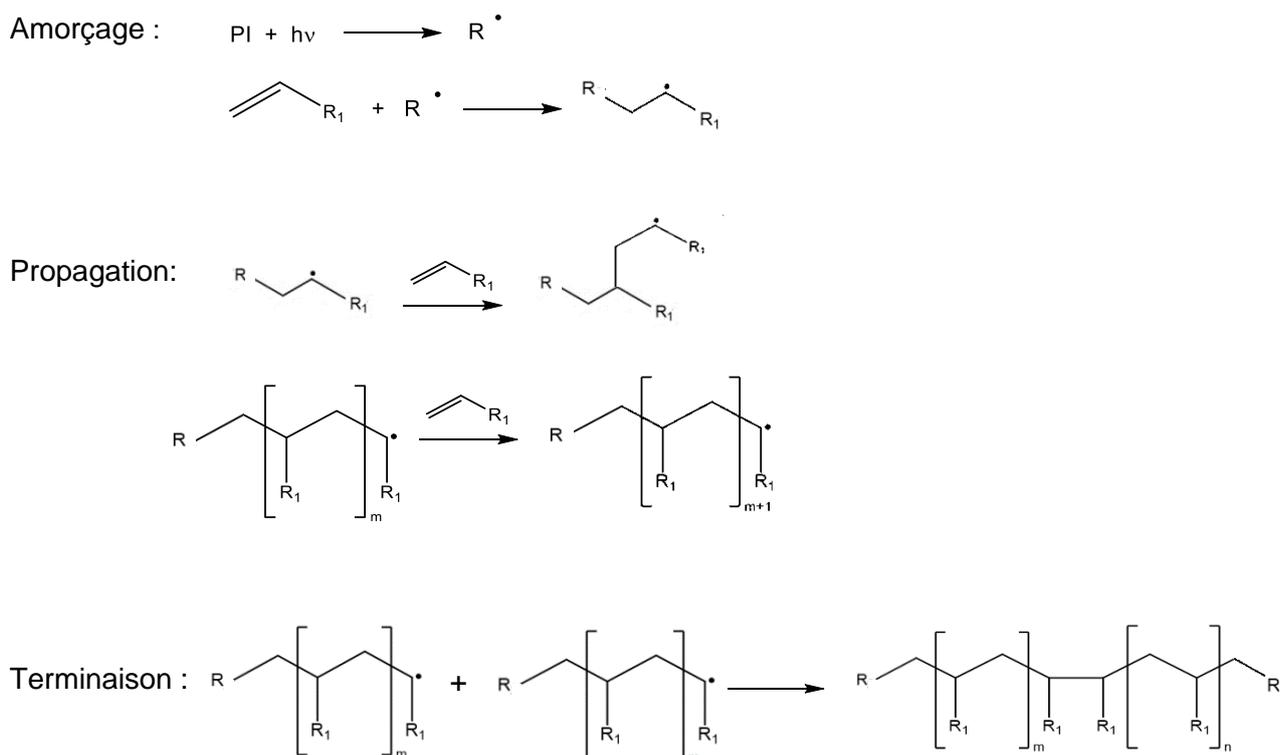


Figure 32- Polymérisation radicalaire d'un composé de type acrylate ⁹²

Une fois la polymérisation avancée, cette dernière ralentie. En effet, les groupements fonctionnels et radicaux ont une diffusion réduite dans le milieu compte-tenu de l'augmentation de la viscosité du système réactif au cours de la polymérisation. Une solution est, alors, d'augmenter la température du milieu réactionnel pour favoriser la mobilité des espèces réactives ^{88,91}. Puis, une vitrification peut intervenir (la polymérisation s'arrête lorsque la température de polymérisation est celle de la transition vitreuse, T_g). Des espèces actives sont, alors, soumises à un régime de diffusion dans l'état solide c'est-à-dire très fortement ralenti ^{88,94,98}. Une gélification peut avoir lieu lorsque le monomère présente une fonctionnalité supérieure à 2 ⁹¹.

Les limitations de ce mécanisme de polymérisation radicalaire sont relatives à la grande sensibilité à l'oxygène qui peut intervenir :

- **Au niveau du photoamorceur**: l'oxygène peut empêcher le photoamorceur de rester dans un état excité, le poussant à retourner à l'état fondamental. La formation de radicaux est, alors, impossible ^{88,89,96,99}.

- **Au niveau des radicaux formés**: les premiers radicaux formés sous UV avec la chaîne polymère, en croissance (Mn), réagissent avec l'oxygène formant des radicaux peroxyde ^{88,89,92,93,99}.



Ces radicaux sont, alors, incapables de contribuer à la conversion du monomère, la polymérisation est, alors, interrompue. Ces radicaux disparaissent par une réaction d'auto-termination ou en captant un atome d'hydrogène pour former un hydroperoxyde ^{89,92}.



Lorsque la concentration en oxygène devient suffisamment basse, les radicaux, formés lors de la décomposition du photoamorceur sous UV, peuvent alors amorcer la polymérisation. L'influence de l'oxygène s'observe par l'apparition d'une période d'induction, un taux de polymérisation plus faible et une polymérisation incomplète matérialisée, par exemple, par une surface collante du film (**Figure 33**) ¹⁰⁰.

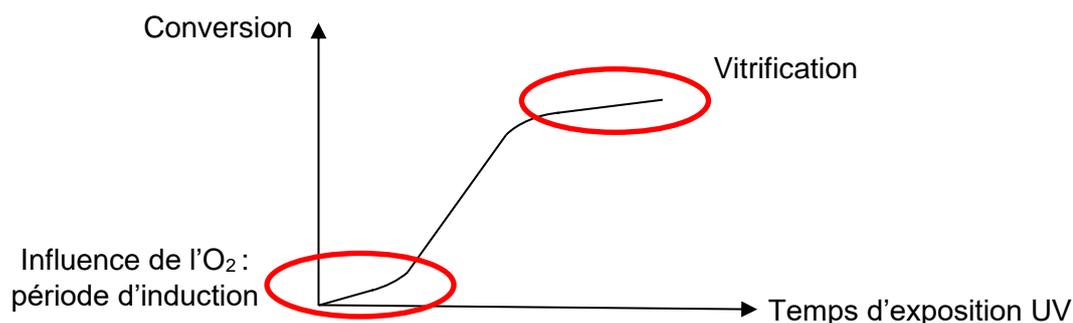


Figure 33- Etude cinétique de la polymérisation d'un acrylate ⁹¹

Pour minimiser l'influence de l'oxygène sur une polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV, plusieurs solutions existent :

- Augmenter l'épaisseur pour diminuer la concentration d'oxygène diffusant dans le volume réactionnel ¹⁰¹.
- Augmenter l'intensité lumineuse UV pour maximiser la production de radicaux en accélérant la décomposition du photoamorceur. Ainsi le temps de contact du système réactionnel avec l'oxygène est réduit ^{89,94,101}.
- Ajouter un photosensibilisateur pour générer un plus grand nombre de radicaux ¹⁰¹.
- Ajouter une amine tertiaire capable de consommer davantage d'oxygène qu'un amorceur de radicaux : 8 molécules d'oxygène sont consommées par un amorceur de radicaux contre 16 molécules d'oxygène par un radical amine (A) ⁹³. De plus, sous forme d'un radical, l'amine consomme l'oxygène de l'air en réagissant avec lui selon le mécanisme suivant (**Figure 34**) ^{87,91,96} :

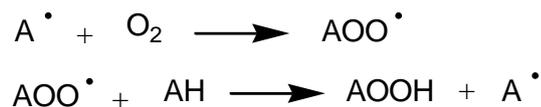


Figure 34 - Réaction entre l'oxygène et un radical amine ⁹⁶

- Ajouter un deuxième photoamorceur. Le premier est choisi dans le but de produire des radicaux facilement clivables par l'oxygène. L'oxygène est consommé. Lorsque la quantité d'oxygène est suffisamment faible, le deuxième photoamorceur peut, alors, prendre le relais pour produire des radicaux en vue de la polymérisation ⁹².

2-Photopolymérisation via un mécanisme de type cationique

a-Photoamorceur

Plusieurs voies d'amorçage de polymérisation cationique sont rapportées.

i-Activation directe

Les photoamorceurs se décomposent directement sous UV. Ceux qui sont généralement utilisés pour ce type de mécanisme sont les sels d'iodonium ou de sulfonium (**Figure 35**).

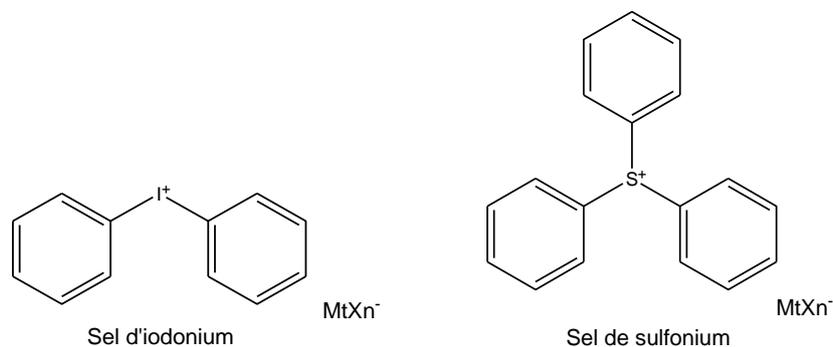


Figure 35- Structure chimique de photoamorceurs cationiques ⁹⁴

La structure du cation intervient sur ^{102,103} :

- la longueur d'onde d'absorption maximale
- le coefficient d'absorption molaire
- la photosensibilité
- la stabilité thermique

Le type d'anion associé au cation intervient sur ^{93,98,100,102,103} :

- l'efficacité de l'amorçage
- la stabilité de l'anion
- la constante de propagation

Plus la charge de l'anion est importante et l'interaction entre les paires d'ions faible, plus les cations sont réactifs : $\text{SbF}_6^- > \text{A}_8\text{F}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ ^{51,90,93,98,99}.

Les limitations des sels d'iodonium sont liées à leur faible solubilité dans les monomères usuels ^{90,94,102}. Il est alors nécessaire d'avoir recours soit à un diluant pour les solubiliser, soit à un photoamorceur présentant une excellente solubilité dans les solvants polaires et apolaires comme celui présenté dans la figure **Figure 36** ^{90,104} :

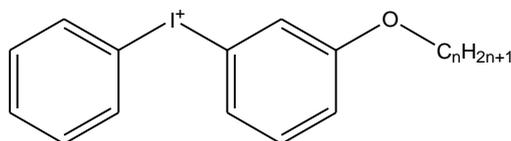
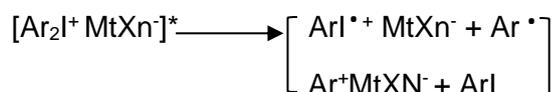


Figure 36 - Structure chimique du photoamorceur sel de (4-alkoxyphényl)phényliodonium

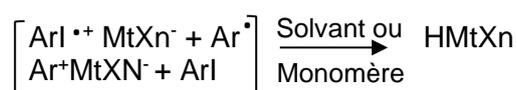
Sous l'effet du rayonnement UV, le photoamorceur se retrouve dans un état excité ¹⁰².



puis se décompose sous forme de différents intermédiaires réactifs : radical, radical-cation et cation ^{87,102,103,105-108}.



Les espèces cationiques peuvent, ainsi, réagir avec une molécule « donneur » d'hydrogène (monomère, solvant, impuretés) pour former un acide fort de Bronsted ^{87,93,102,103,105-108}.



L'acide amorce, alors, la polymérisation par protonation d'un monomère. Cette étape n'est pas un procédé photochimique ^{87,90,108}.



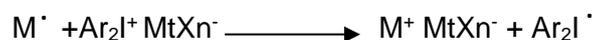
Le radical Ar^{\bullet} , issu de la décomposition du sel, ne participe, en effet, pas à la polymérisation cationique. Cependant, il peut réagir avec un monomère si celui-ci porte une insaturation ^{87,105,107,108}.



ou, si le monomère possède un atome d'hydrogène labile comme un groupement vinyle éther ¹⁰⁷.



Dans les deux cas, des radicaux sont alors formés. Ceux-ci peuvent être oxydés par le photoamorceur pour donner des carbocations et le diaryliodine ^{87,105,107,108}.



Les carbocations peuvent, alors à leur tour, amorcer la polymérisation. Les sels de sulfonium ne permettent pas l'oxydation de ses radicaux car ceux-ci ne sont pas facilement réductibles en comparaison avec les sels d'iodonium ⁹⁹. C'est pourquoi, la réaction est plus lente avec ce type de photoamorceur ^{87,109}.

Le diaryliodine, instable, se décompose rapidement pour générer l'aryliodide et le radical aryle régénéré ^{87,105,107,108}.



ii-Activation indirecte

L'activation indirecte implique l'ajout d'un photosensibilisateur qui permettra d'activer le photoamorceur.

Le photosensibilisateur est un additif intéressant car il permet d'élargir la plage d'adsorption. Un photosensibilisateur est ainsi capable d'absorber à des longueurs d'onde appartenant au domaine du visible et d'amorcer, par la suite, la polymérisation ^{101,102,106,110}. Les photosensibilisateurs sont, aujourd'hui, uniquement des sources de radicaux et participent donc à l'amorçage de polymérisations radicalaires. Ces sources de radicaux peuvent également être utilisées dans le cas de la polymérisation cationique puisque ces derniers peuvent être oxydés pour produire des cations capables d'amorcer la polymérisation (**Figure 37**) ^{109,111}.

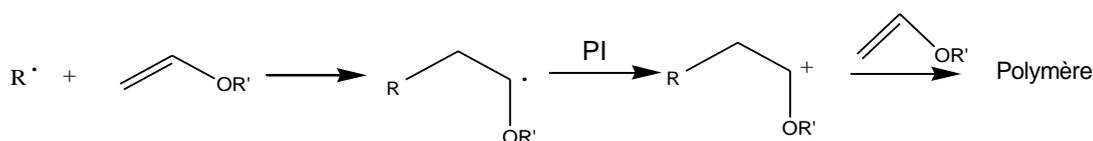


Figure 37- Oxydation d'un radical à l'aide d'un photoamorceur cationique ¹⁰⁹

Ce mécanisme est possible à condition que le photoamorceur cationique ait un potentiel de réduction suffisamment élevé pour permettre la conversion d'un radical en un cation ^{107,109,111}. Ainsi, un photosensibilisateur efficace comprend un potentiel d'oxydation faible (**Figure 38**) ¹⁰⁷ :

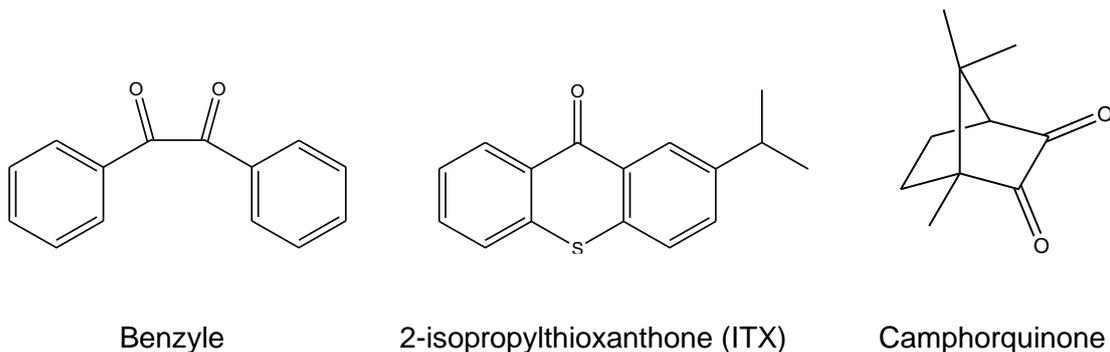


Figure 38- Structure chimique de quelques photosensibilisateurs usuellement considérés

D'autres comme le xanthène, l'acridine orange (absorption à 539nm), le R-phosphine (absorption à 492nm), le sétoflavine (absorption à 380nm) l'acridine jaune (absorption à 411nm) ou le benzoflavine (absorption à 460nm) ^{110,111} peuvent être également cités.

L'activation du photoamorceur par un photosensibilisateur (PS) peut donc se faire via différents mécanismes :

- Transfert d'énergie ^{110,112}

L'énergie acquise par le photosensibilisateur lors de son irradiation sous UV, est transmise au photoamorceur. Ce dernier atteint, alors, un état excité.



- Transfert d'électrons (Figure 39) ^{104,107,112}

Sous irradiation UV, le photosensibilisateur atteint un état d'énergie excité et en revenant à un état non excité, ce dernier cède un électron au photoamorceur créant des radicaux.

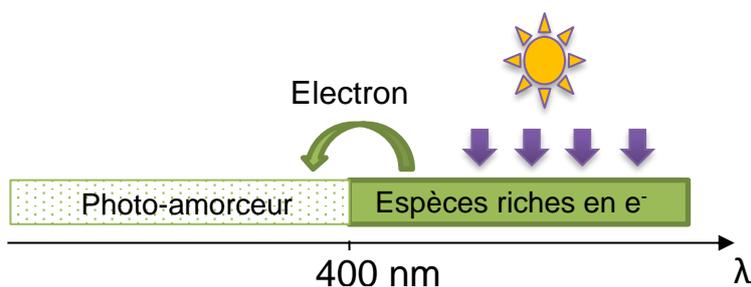
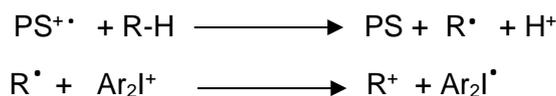


Figure 39- Mécanisme d'activation indirecte d'un photoamorceur



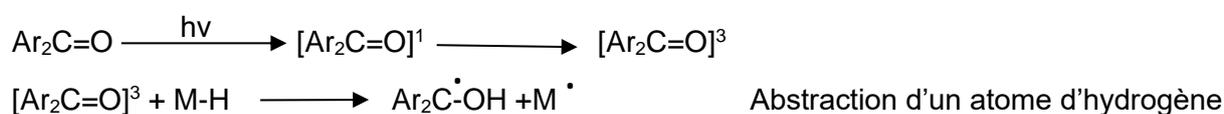
$PS^{\bullet+}$ peut réagir avec un solvant pour former un radical et un cation.



R⁺ peut interagir avec un solvant pour donner des protons et amorcer la polymérisation. Le diaryliodonium se décompose rapidement empêchant, un retour d'électrons vers le photosensibilisateur.



- Abstraction d'un atome d'hydrogène ^{112,113}



Il peut être intéressant d'ajouter une amine aromatique (ex : N, N dimethylaniline) c'est-à-dire une source d'électrons pour favoriser le mécanisme de sensibilisation. Par exemple, le xanthène seul n'est pas capable d'amorcer la polymérisation cationique.

L'utilisation de l'alcool comme co-amorceur n'est pas toujours favorable pour certains photosensibilisateurs (ex : xanthène) ⁹⁹.

- Clivage d'une liaison induite par un exciplet ¹¹²

Le photosensibilisateur forme un exciplet avec le photoamorceur et lors de la relaxation, il transfère un électron au photoamorceur. Le sel d'onium se réduit.



Ce mécanisme est plus efficace que le mécanisme impliquant l'abstraction d'un atome d'hydrogène, cité précédemment. Davantage de radicaux sont créés. Ceci augmente le taux de conversion et contribue à la diminution de l'impact de l'oxygène ¹⁰⁶.

b-Mécanisme de polymérisation cationique

Les monomères polymérisables par un mécanisme cationique sont de type époxy ou vinyle éther (**Figure 40**) ⁹⁰.

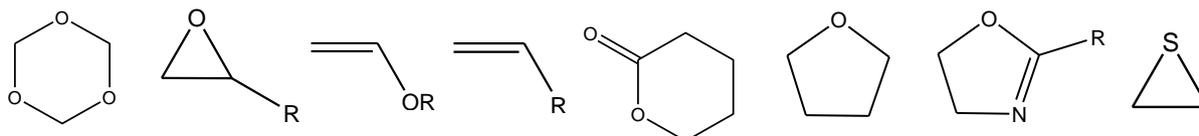


Figure 40 - Monomères photopolymérisables via un mécanisme cationique

La réactivité est plus importante pour les fonctions vinyle ou vinyle éther compte-tenu de la présence des doubles liaisons C=C, riches en électrons, et leur capacité à stabiliser le carbocation par résonance ^{90,91,94,98}.

Il a été montré que les chaînes sur lesquelles ces groupements étaient greffés influencent la réactivité de ces derniers. Par exemple, greffés sur une chaîne silicone, comme cela sera le cas pour la suite du travail, les groupes époxy voient leur réactivité augmentée ¹⁰². Les fonctions époxy cycloaliphatique ont une réactivité plus importante que les monomères possédant une chaîne époxydée par des groupements de type éther glycidyle (**Figure 41**) ^{106,114,115}.

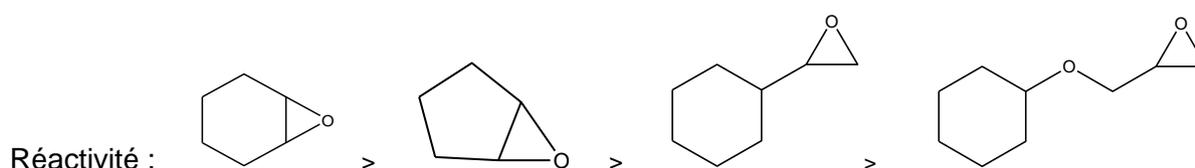


Figure 41- Hiérarchie de réactivité de différentes natures de fonctions époxy suivant un mécanisme de polymérisation cationique

Dans le cas d'une fonction éther glycidyle, les deux oxygènes stabilisent la structure protonée en « formant » un cycle par des interactions intermoléculaires (**Figure 42**).

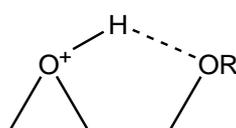


Figure 42- Interactions intermoléculaires d'une fonction éther glycidyle ¹⁰⁰

Le type de fonction époxy joue un rôle dans la vitesse de polymérisation. Lorsque le cycle époxy augmente, l'encombrement stérique augmente freinant la vitesse de polymérisation⁹⁰.

La présence de groupements basiques (de type amines) ou de groupements éther ou ester induit une diminution de la réactivité du monomère^{98,100,102,116} car ceux-ci entrent en compétition avec l'oxygène du groupement époxy ou vinyle éther pour l'abstraction du proton, généré par l'acide de Brønsted^{90,100}.

Ci-dessous sont donnés quelques exemples de monomères polymérisables via un mécanisme cationique et possédant un squelette siloxane d'intérêt pour notre étude (**Figure 43**)^{100,105,106}.

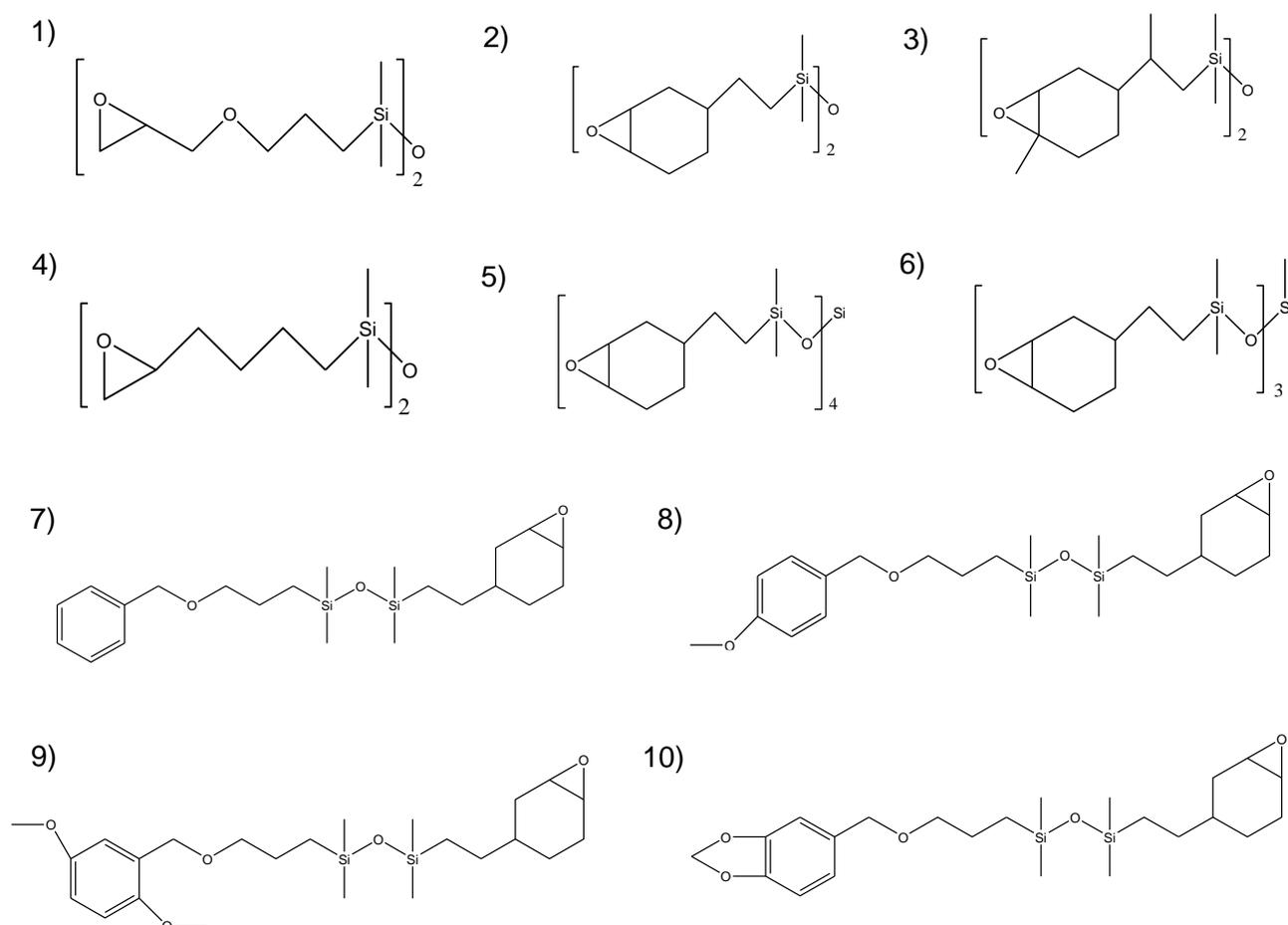


Figure 43- Monomères ou oligomères de type polysiloxane synthétisés et photopolymérisés par Crivello J.V & *al*¹⁰⁶

Pour les composés cités ci-dessus, la réactivité diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente et la conversion est plus importante quand la chaîne silicone est courte¹⁰⁰. Ce dernier résultat est contradictoire à celui énoncé par J.V Crivello¹⁰⁶. Selon son étude, la polymérisation est indépendante de la longueur de chaîne silicone car celle-ci ne réagit pas avec le photoamorceur ou avec la chaîne croissante.

Le taux de conversion des monomères comportant une fonction benzyle éther (7) est supérieur à celui des monomères comportant une fonction époxy¹⁰⁵. L'ajout de groupements méthoxy sur un groupe benzyle (8) permet d'augmenter le taux de polymérisation car, étant un

groupement donneur d'électrons, celui-ci stabilise le cation benzyle en augmentant la densité électronique dans le cycle^{105,108}. Par ailleurs, les positions méta et ortho représentent les meilleures configurations avec la plus haute réactivité (9)¹⁰⁶.

Le mécanisme d'une polymérisation par voie cationique peut être, alors, explicité comme suit (**Figure 44**) :

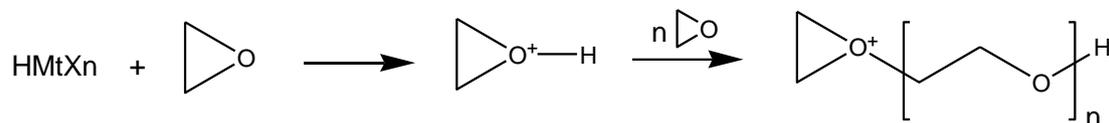


Figure 44- Polymérisation d'une fonction époxy via un mécanisme cationique¹⁰⁵

Les polymères, issus d'un mécanisme cationique (**Figure 44**), ont la particularité de poursuivre les étapes de propagation/terminaison après leur exposition aux UV compte-tenu du caractère vivant du polymère en cours de croissance (ce qui n'est pas le cas pour le mécanisme radicalaire^{91,94}).

De plus, contrairement à la polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique n'est pas soumise à l'influence de l'oxygène car le carbocation formé n'est pas réactif avec l'oxygène de l'air^{91,94,99,103}. Cependant, il est nécessaire de prêter attention à l'effet de l'eau dans le milieu. La présence d'humidité, accélère la consommation des fonctions réactives par transfert de chaîne¹¹⁶ et limite la croissance des chaînes avec la création de fonctions hydroxyle (**Figure 45**). La croissance de chaîne s'arrête alors (terminaison)^{89,101,106}.

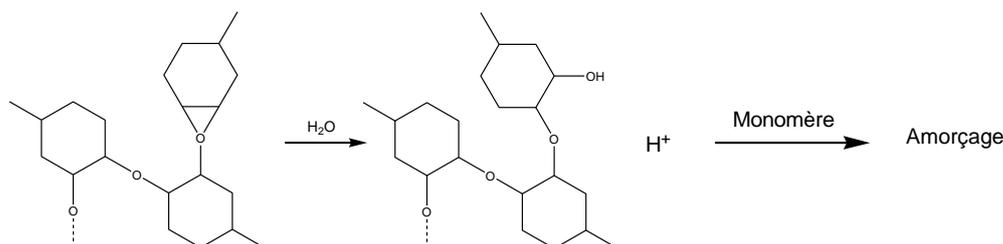


Figure 45- Mécanisme réactionnel démontrant l'effet de l'eau sur l'homopolymérisation des fonctions époxy¹⁰¹

Enfin, il est important de prendre des précautions sur le solvant utilisé. Tout solvant polaire/basique tend à stabiliser la structure et à désactiver les cations⁹⁹. Par exemple, une amine aliphatique, de par sa basicité, aura tendance à désactiver les centres actifs cationiques. Ceci n'est pas le cas pour une amine aromatique. Le taux de polymérisation augmente pour des solvants ayant une faible constante diélectrique (ex : dichlorométhane)⁹⁹.

3-Systèmes hybrides

Les systèmes dits « hybrides » sont des systèmes où deux types de groupements réactifs polymérisent selon des mécanismes indépendants: cationique et radicalaire (**Figure 46**)¹⁰¹. L'homopolymérisation étant plus directe que la copolymérisation pour des monomères de fonctionnalités supérieures à 2, on obtient généralement deux réseaux différents que l'on qualifie de réseau interpénétré combinant les propriétés de chacun d'entre eux^{87,94,101,117}.

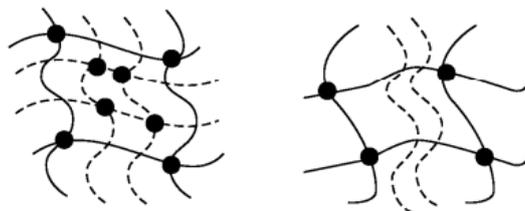


Figure 46- Schéma d'un réseau polymère interpénétré à gauche et d'un réseau polymère semi-interpénétré à droite, dont seul un réseau est réticulé¹¹⁸

Pour amorcer la polymérisation de ce système, il est possible d'avoir recours soit uniquement à un photoamorceur cationique capable d'amorcer les deux types de polymérisation en créant des radicaux et des cations⁸⁸, soit, les deux pour intensifier la polymérisation^{87,109} ou pour conduire à une copolymérisation¹¹¹.

Pour aller vers une copolymérisation, seul le photoamorceur radicalaire doit être décomposé sous l'effet des UV. Ceci est possible en utilisant un filtre permettant d'éviter l'absorption des UV par le photoamorceur cationique ou en se plaçant à une longueur d'onde non pertinente pour la décomposition du photoamorceur cationique.

L'avantage des systèmes hybrides est qu'il existe un plus grand nombre de photoamorceurs radicalaires capables d'absorber à une longueur d'onde supérieure à 300nm que de photoamorceurs cationiques. De plus, certains photoamorceurs radicalaires sont capables d'absorber à des longueurs d'onde où le photoamorceur cationique n'est pas activable¹¹¹.

4-Conclusion

La photopolymérisation intervient à travers deux mécanismes différents : radicalaire faisant appel à des radicaux comme espèces réactives et cationique utilisant des cations pour la polymérisation. Les deux mécanismes ont montré leurs avantages et inconvénients. Les monomères polymérisés via un mécanisme radicalaire (acrylates/méthacrylate/vinyles) sont très sensibles à l'oxygène ce qui peut rendre leur polymérisation difficile dans des conditions peu maîtrisées. Les monomères polymérisés via un mécanisme cationique (époxy/vinyle éther) restent insensibles à l'oxygène mais présentent une réactivité plus faible.

De nombreux domaines ont recours à la photopolymérisation et ce procédé remporte de nombreux succès dans cette période où l'énergie (quelques secondes ou minutes d'exposition) et l'environnement (pas d'utilisation de solvant) sont des paramètres essentiels. Néanmoins, des problèmes ou limitations restent non résolus : photoblanchiment, retrait à la réticulation, difficultés à polymériser des films pigmentés...etc.

IV- REVETEMENTS SUPERHYDROPHOBES PHOTOPOLYMERISABLES

Nous avons pu voir, précédemment, que de nombreuses études ont porté sur le développement de revêtements superhydrophobes pour contribuer à réduire la traînée. Ces revêtements ont, en effet, déjà prouvé leur efficacité, diminuant la traînée jusqu'à 76% ¹¹⁹.

Les procédés utilisés pour mettre en œuvre ces revêtements requièrent, toutefois, dans une grande majorité des cas, soit des équipements coûteux et sophistiqués généralement associés à des compétences peu courantes, soit des équipements limités quant à la production de pièces de grande dimension. De plus, une grande partie des protocoles suivis restent consommateurs d'énergie avec la mise en œuvre des surfaces polymère.

Pour toutes ces raisons, la nouvelle priorité est de développer des concepts innovants qui seront rapides, non toxiques, économiques et aisés à mettre en œuvre. C'est pourquoi, nous pouvons retrouver, depuis quelques années, l'émergence d'articles scientifiques portant sur le développement de revêtements superhydrophobes photopolymérisables avec des approches de bio-inspiration puisque la Nature a su développer des solutions efficaces dans des domaines comme ceux des surfaces. La photopolymérisation répond parfaitement à ces objectifs compte-tenu de son faible impact énergétique (temps de cycle très court) et environnemental (pas de solvant nécessaire).

Développer des revêtements superhydrophobes photopolymérisables fait généralement recours à deux approches principales : procédés sol-gel ¹²⁰⁻¹²² et le spray coating ¹²³⁻¹²⁶.

Le travail exposé a conclu sur la voie de la projection d'une formulation photopolymérisable, chargée de nano/micro particules pour générer de telles surfaces superhydrophobes. Dans la littérature, la formulation est constituée :

- d'un monomère photopolymérisable faisant, souvent, appel à un système thiol/ène ^{123,125,126}
- des silices hydrophobes qui apporteront une structuration de surface multi-échelles
- d'un solvant qui est généralement THF ou éthanol.

et est appliquée en spray-coating (**Figure 47**).

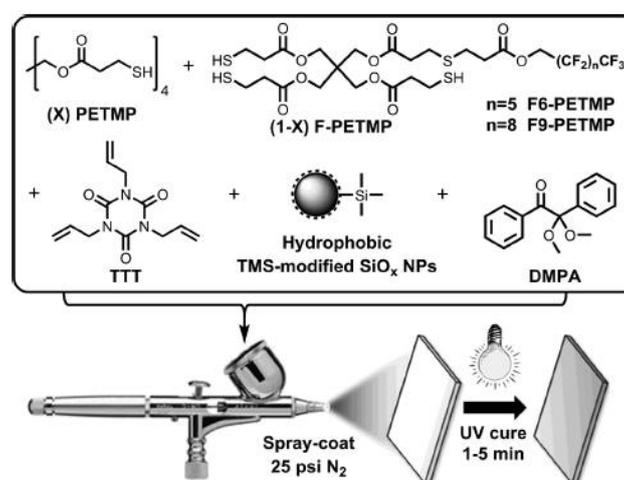


Figure 47- Protocole expérimental utilisé pour la mise en œuvre d'un revêtement photopolymérisable selon L. Xiong et al ¹²³

Certaines de ces études s'accordent à conclure que ces surfaces présentent des problèmes de durabilité (abrasion, manipulation) ¹²⁷⁻¹²⁹. Pour améliorer les propriétés mécaniques, l'équipe de L.Yongsheng *et al* ¹²⁶ a, par exemple, cherché à augmenter l'adhésion entre le revêtement et le substrat en créant des liaisons covalentes à l'interface. D'autres, comme l'équipe de B.J. Sparks *et al* ¹²⁴, a pu obtenir un film robuste de par le choix des composés constituant le mélange réactionnel et l'optimisation du procédé de projection (**Figure 48**). Le film résultant peut résister à des longs temps d'immersion dans l'eau, au contact avec des solvants organiques (acétone, toluène...), basiques (pH=12) et acides (pH=2) et à la manipulation des films.

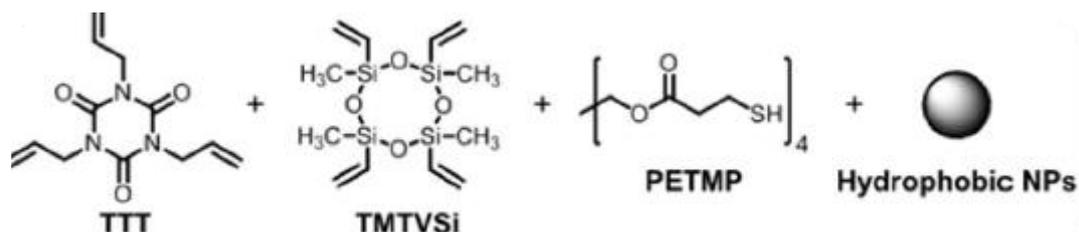


Figure 48- Composés considérés par B.J. Sparks *et al* ¹²⁴

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

L'objectif de ce chapitre est de présenter, dans un premier temps, les composés utilisés pour la formulation d'un revêtement superhydrophobe permettant une réduction de la traînée.

Dans un second temps, le protocole expérimental sera décrit pour donner à la fois les conditions de synthèse et mise en œuvre du revêtement.

Enfin, les techniques d'analyse, notamment physico-chimiques, permettant d'évaluer la superhydrophobie des surfaces et d'accéder aux mécanismes impliquant une polymérisation seront rapportées.

TABLE DES MATIERES

I- PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES	65
1-SUBSTRAT POLYMERE	65
2-PREPOLYMERE FONCTIONNEL SILICONE	65
3-PHOTOAMORCEUR	66
4-NANOPARTICULES DE SILICE PYROGENEE.....	67
5-SILANES	68
a-Silane fluoré – Triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane.....	68
b-Silane époxy – Triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane.....	68
II- PROTOCOLE EXPERIMENTAL	70
1-FORMULATION	70
2-DISPERSION DE LA SILICE	70
3-PROCEDE DE DEPOT	71
4-EXPOSITION AU RAYONNEMENT UV	71
a-Lampe LED – 365nm	71
b-Lampe au mercure	74
c-Rayonnement naturel	74
III- TECHNIQUES D'ANALYSES.....	76
1-ANALYSES SPECTRALES.....	76
a-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	76
b-Spectroscopie Raman	76
c-Spectroscopie UV-Vis.....	77
2-ANALYSES THERMIQUES.....	78
a-Calorimétrie différentielle à balayage	78
b-Calorimétrie différentielle à balayage- UV.....	79
3-ANALYSE DE LA STRUCTURATION DE SURFACE.....	80
a-Microscopie électronique à balayage	80
b-Profilométrie	80
4-MESURES DE MOUILLABILITE.....	81
a- Angle de contact.....	82
b- Angle de glissement	82
c- Hystérésis de mouillage	83

I- PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES

1-Substrat polymère

Des plaques de verre de dimension 100x140 mm² ont été utilisées comme substrats pour la mise en œuvre des films. Celles-ci ont été, au préalable, dégraissées avec un tensioactif, séchées puis nettoyées avec de l'acétone.

Pour les observations par microscopie électronique à balayage qui nécessitent de petits volumes, de fines lamelles ont été utilisées.

Pour les mesures de rugosité de surface réalisées par profilométrie, des lames de microscopie ont été utilisées.

2-Prépolymère fonctionnel silicone

Nous avons choisi deux prépolymères disponibles commercialement présentant un squelette silicone porteur de fonctions époxy ou méthacrylate (GELEST Co.). Les caractéristiques principales de ces deux prépolymères sont données dans **le Tableau 2**.

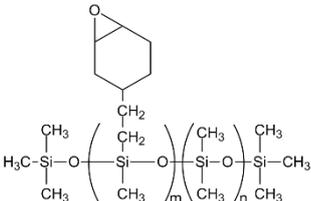
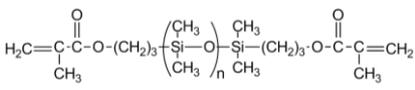
	ECMS -924	DMS-R22
Dénomination	Copolymère époxycyclohexylméthylsiloxane – diméthylsiloxane	α,ω méthacryloxypropyl polydiméthylsiloxane
Architecture		
Fonctionnalisation	époxy cycloaliphatique	méthacrylate
Masse molaire (g/mol)	10 000	10 000
Densité	0,97	0,98
Viscosité (Pa.s)	0,3-0,45	0,125-0,250
Mécanisme de polymérisation	cationique	radicalaire

Tableau 2- Caractéristiques des prépolymères silicone fonctionnels ECMS-924 et DMS-R22 considérés (données du fournisseur)

Ces deux prépolymères ont été choisis pour leur caractère hydrophobe lié à leur squelette PDMS et leur réactivité pour être photopolymérisé sous rayonnement UV.

Comme on l'a vu précédemment, une des stratégies pour réduire la traînée est de mimer la structure « peau de requin » puisque la chaîne PDMS possède des propriétés viscoélastiques proches des composés de la peau de requin. De plus, le PDMS est un polymère hydrophobe par nature ce qui permet également de favoriser la diminution des forces de frottement dans l'eau. Enfin, la photopolymérisation a été choisie comme procédé de réticulation.

3-Photoamorceur

Pour la polymérisation de l'oligomère fonctionnalisé méthacrylate, le photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone, commercialisé par Sigma Aldrich, a été sélectionné (**Figure 49**). Sous rayonnement UV, le photoamorceur subit une rupture homolytique.

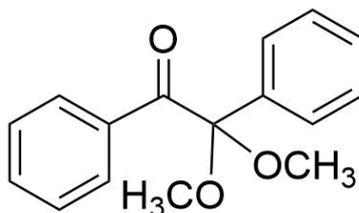


Figure 49- Photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone

Pour la polymérisation des fonctions époxy cycloaliphatique, le photoamorceur (4-octyloxyphényl) phényliodonium hexafluoroantimonate, commercialisé par Gelest Co., a été sélectionné (**Figure 50**). Sous rayonnement UV, le photoamorceur se décompose en un radical et un radical cation (**Cf p47**) pour former un acide de Brønsted capable d'amorcer la polymérisation cationique.

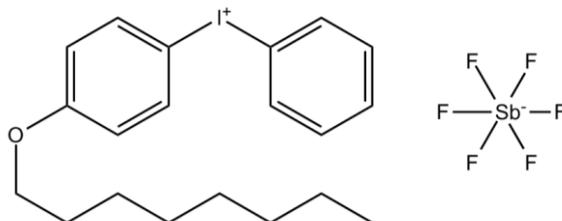


Figure 50 - Photoamorceur (4-octyloxyphényl) phényliodonium hexafluoroantimonate

Ce photoamorceur présente l'avantage d'être soluble dans de nombreux prépolymères, ce qui en a fait un photoamorceur de choix.

Pour la polymérisation cationique, le photoamorceur Sylanto-7MS ou (7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl) phényliodonium hexafluoroantimonate, commercialisé par Sylanto Co. est également choisi pour sa longueur d'onde d'absorption maximale plus grande (350nm) (**Figure 51**).

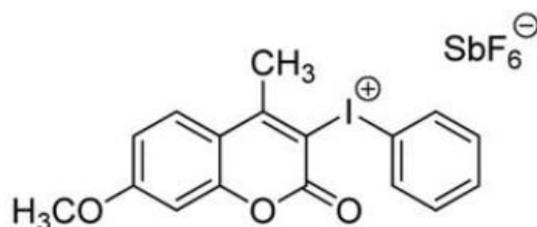


Figure 51- Photoamorceur (7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl) phényliodonium hexafluoroantimonate

Ces deux derniers photoamorceurs ne sont pas sensibles à l'oxygène ce qui permet d'avoir un mécanisme de polymérisation plus efficient.

4-Nanoparticules de silice pyrogénée

Apporter une rugosité à l'échelle micrométrique à la surface du revêtement constitue une autre stratégie et/ou une stratégie complémentaire pour conférer aux surfaces un caractère superhydrophobe.

Il est important de rappeler le procédé de synthèse de telles silices pyrogénées. Le procédé de synthèse de silices pyrogénées est décrit ci-dessous (**Figure 52**).

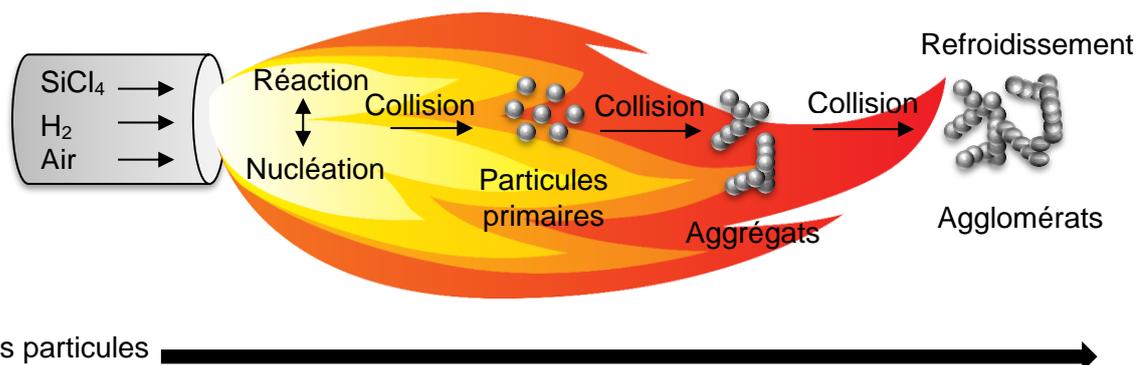


Figure 52 - Préparation de la silice pyrogénée ¹³⁰

La silice forme alors des agrégats sub-micrométriques fusionnant des particules primaires nanométriques. Trois types de silice commercialisée par l'entreprise Wacker Co. seront considérées. Les caractéristiques chimiques fournies par le fournisseur sont données ci-dessous (**Tableau 3**).

	HDK H18	HDK H20	HDK N20
Forme physique	Poudre blanche	Poudre blanche	Poudre blanche
Nature de la surface	Hydrophobe	Semi-hydrophobe	Hydrophile
Espèces greffées	Polydimethylsiloxo	Dimethylsiloxo	Aucune
Silanols résiduels (%)	25 ⁽¹⁾	50 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾
BET (m ² /g)	170-230	170	175-225
Densité (g/cm ³ - 20°C)	2,2	2,2	2,2
pH ⁽²⁾	4,0-6,8	/	3,8-4,3

1. teneur relative en silanols à la surface d'une silice hydrophile (~2 SiOH/nm²)
2. dans une suspension de 4% (1 :1 - eau : méthanol)

Tableau 3- Propriétés physico-chimiques des silices pyrogénées considérées dans cette étude

Le greffage de particules de silice HDK H18 et HDK H20 a été réalisé par dépôt en phase vapeur de silanes afin d'obtenir un greffage homogène sur toute la surface de la particule de silice (**Figure 53**).

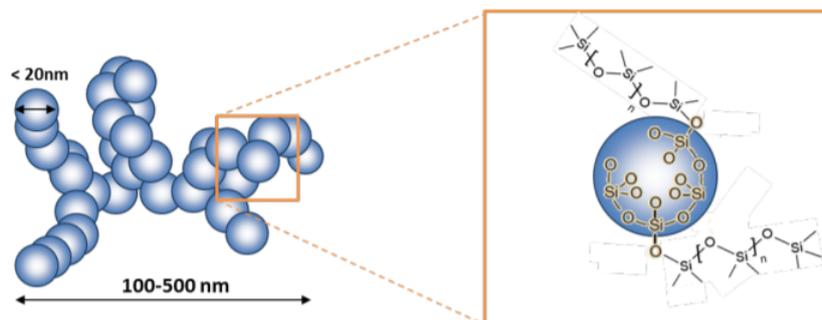


Figure 53- Particule de silice HDK H18 dont la surface a été modifiée ¹³¹

5-Silanes

Deux types de silane, commercialisés par Gelest Co. ont été considérés.

a-Silane fluoré – Triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane

La prise en compte de composés fluorés pour le greffage permet de significativement diminuer l'énergie de surface intrinsèque du polymère (**Figure 54**).

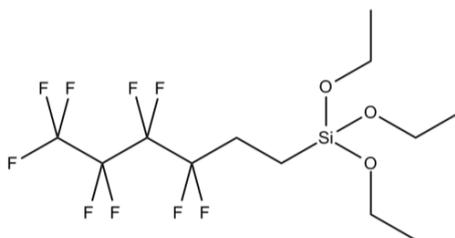


Figure 54- Triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane

Les caractéristiques de ce silane sont données ci-dessous (**Tableau 4**) :

	Triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane
Formule	$C_{12}H_{19}F_9O_3Si$
Forme physique	Liquide
Masse molaire (g/mol)	410,35
Température d'ébullition (°C)	96
Densité (g/mL)	1,201

Tableau 4- Caractéristiques du silane fluoré, triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane

b-Silane époxy – Triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane

Considérer ce silane constitue la possibilité d'accroître les propriétés mécaniques et plus particulièrement la résistance à l'abrasion (**Figure 55**) puisque ce silane peut participer aux mécanismes réactionnels impliqués dans la polymérisation.

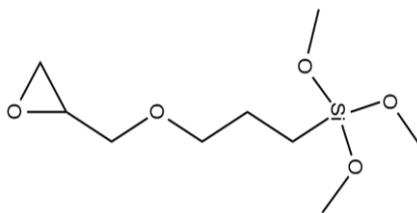


Figure 55- Structure du triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane

Les caractéristiques du silane triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane sont reportées ci-dessous (**Tableau 5**):

	Triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane
Formule	$C_{12}H_{26}O_5Si$
Forme physique	Liquide
Masse molaire (g/mol)	278,45
Température d'ébullition (°C)	124
Densité (g/mL)	1,425
Viscosité (cSt)	3

Tableau 5 - Caractéristiques du triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane

Un autre silane fonctionnel porteur d'un groupement époxy cycloaliphatique a été considéré dans notre étude, le triméthoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)éthyl] silane (Gelest Co.) (**Figure 56**).

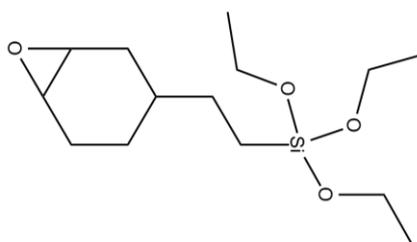


Figure 56 - Structure du silane triméthoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)éthyl] silane

dont les caractéristiques sont rapportées dans le tableau suivant (**Tableau 6**):

	Triméthoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)éthyl] silane
Formule	$C_{14}H_{28}O_4Si$
Forme physique	Liquide
Masse molaire (g/mol)	288,46
Température d'ébullition	114/117°C
Densité (g/mL)	1,015

Tableau 6 - Caractéristiques du triméthoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)éthyl] silane

II- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1-Formulation

Pour formuler un système réactif conduisant à un revêtement superhydrophobe, tous les composants sont additionnés directement:

- **prépolymère**
- **photoamorceur** : plusieurs concentrations seront testées (0,5, 1 et 2% en masse par rapport à celle du prépolymère).
- **particules de silice pyrogénées** : hydrophiles vs hydrophobes, semi-hydrophobes avec des fractions massiques de 10 à 100% par rapport à celle du prépolymère.
- **silane fluoré** : différentes concentrations seront considérées (4, 10, 20, 30, 50 et 100% en masse par rapport à celle du prépolymère).
- **silane époxy** : différentes concentrations (10, 20, 30, 50 et 100% en masse par rapport à celle du prépolymère) avec différents types de fonctions testées (éther glycidyle vs époxy cycloaliphatique).
- **solvant** : le solvant sera présent dans le but de maîtriser la viscosité de la formulation projetable sur une surface avec le procédé de pulvérisation (spray-coating). Différents solvants (éther, cétone, alcool, alcane) et différentes concentrations du milieu réactionnel (53, 40, 30, 20g/L) seront considérés.

Pour le suivi de la photopolymérisation, seule la formulation de référence est étudiée. Elle comprend le prépolymère avec le photoamorceur adéquate (1% en masse par rapport à celle du prépolymère). Le tout est mis sous agitation magnétique pendant 24h afin que le photoamorceur soit complètement dissout.

2-Dispersion de la silice

Plusieurs méthodes de dispersion des particules de silice ont été utilisées après ajout de tous les composés de la formulation à température ambiante.

- **Méthode de mélange planétaire**
Le mélange planétaire utilisé fait intervenir un équipement Speed Mixer DAC 400,1 FVZ. La vitesse de rotation peut être réglée manuellement entre 800 à 2 750 rpm et pour des temps de 5s à 10 min. Pour les expériences réalisées, la vitesse de rotation est fixée à 2 500 rpm pendant 4 min.
Ce type de mélangeur sans pôle est une double centrifugeuse asymétrique. L'échantillon tourne dans le sens des aiguilles d'une montre alors que la plateforme sur lequel l'échantillon est déposé tourne en sens inverse des aiguilles d'une montre.
- **Mélangeage par agitation magnétique**
Le mélangeur utilisé UC121 Stuart peut opérer à une vitesse de rotation entre 100 et 2 000 rpm. Le temps de mélangeage est de 4 min à 24h.
- **Mélangeage sous ultrasons**
Un équivalent VWR Ultrasonic Cleaner USC-TH a été utilisé. Le temps d'exposition peut être réglé entre 1 à 99 min et la température peut atteindre 80°C. Pour les travaux effectués dans le cadre de cette thèse, la température sera fixée à 25°C et le temps d'exposition à 4 min.

3-Procédé de dépôt

Pour revêtir les plaques de verre avec la formulation formulée, celle-ci est pulvérisée sur le substrat à l'aide d'un pistolet à peinture. Ce procédé a été choisi pour sa simplicité et la possibilité de revêtir les bateaux d'aviron directement sur le terrain avant une course.

Le pistolet utilisé à l'échelle du laboratoire est un aérographe double action AG4 Mecafer (**Figure 57**).



Figure 57- Pistolet à peinture utilisé - Aérographe double action AG4 Mecafer

Les caractéristiques de cet applicateur sont les suivantes :

- **Diamètre de la buse** : 0,5cm. Il existe d'autres diamètres 0,2, 0,3 et 0,4mm à disposition. Les autres buses ont été testées mais le plus grand diamètre s'est révélé le plus adéquat. En effet, un diamètre de buse plus petit demande un temps de pulvérisation beaucoup plus long dû à un jet de formulation moins large.
- **Volume du godet** : 15cm³. Un autre godet d'un volume de 7cm³ est également mis à disposition.
- **Pression de l'air comprimé** : Lors des expériences, une pression supérieure ou égale à 2 bar a été considérée. A 3 bars, la consommation d'air est de 15L/min. L'impact de la pression d'air comprimé appliquée sera étudié.

Les surfaces revêtues sont laissées à l'air libre, à l'abri de la lumière et de poussières pendant 2h afin de s'assurer de l'évaporation complète du solvant. Les effets de ce temps de repos seront étudiés.

4-Exposition au rayonnement UV

Pour photopolymériser les revêtements, différents types de lampes UV ont été utilisées dans le cadre de ce travail.

a-Lampe LED – 365nm

Pour cette lampe, les échantillons sont placés sur un tapis d'exposition à une vitesse de 0,021m/s. Cette action est réitérée vingt fois, représentant une durée totale d'irradiation UV d'environ 3 min 06s.

Le spectre d'émission de la lampe LED 365nm est donnée en dessous (**Figure 58**).

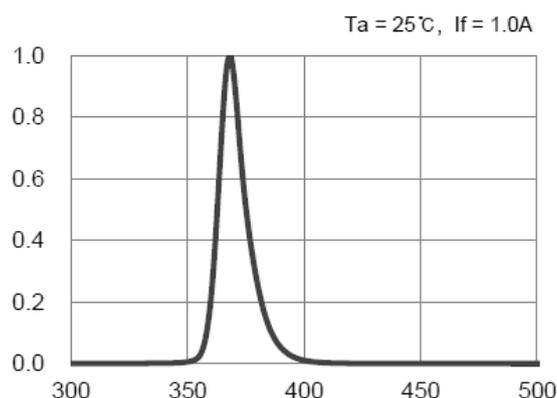


Figure 58- Spectre d'émission de la lampe LED 365nm considérée

La lampe LED sera placée à une distance de 6cm de l'échantillon et illuminera ce dernier avec une intensité de 99% soit une puissance de 386 mW/cm² en UV-A (320-390nm), de 14mW/cm² (280-320nm) en UV-B, de 1,6mW/cm² en UV-C (250-260nm) et de 178mW/cm² (395-450nm) en UV-V. La puissance lumineuse a été mesurée à l'aide d'un spectroradiomètre UV Power Puck II UV Industrie.

L'évolution de la puissance en fonction de l'intensité lumineuse de la lampe LED est donnée ci-dessous (**Figure 59**). Le temps d'irradiation est fixé à 1min.

La puissance déployée dans les UV-A ne varie pas en fonction de l'intensité. En revanche, pour les UV-B, UV-C et UV-V, la puissance émise augmente avec l'intensité d'irradiation de la lampe LED (**Figure 59**).

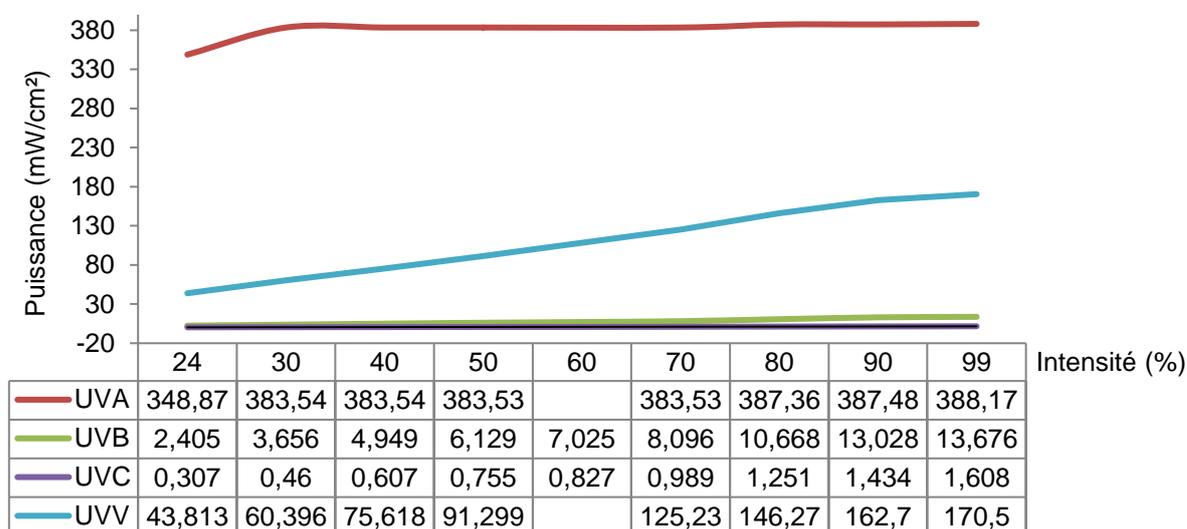


Figure 59- Puissance lumineuse de la lampe LED 365nm en fonction de l'intensité lumineuse- Temps d'exposition UV : 1min

La puissance affichée est indépendante du temps d'irradiation. Prenons l'exemple de la puissance appliquée, dans les UV-B, en fonction du temps d'exposition et pour différentes intensités lumineuses (**Figure 60**).

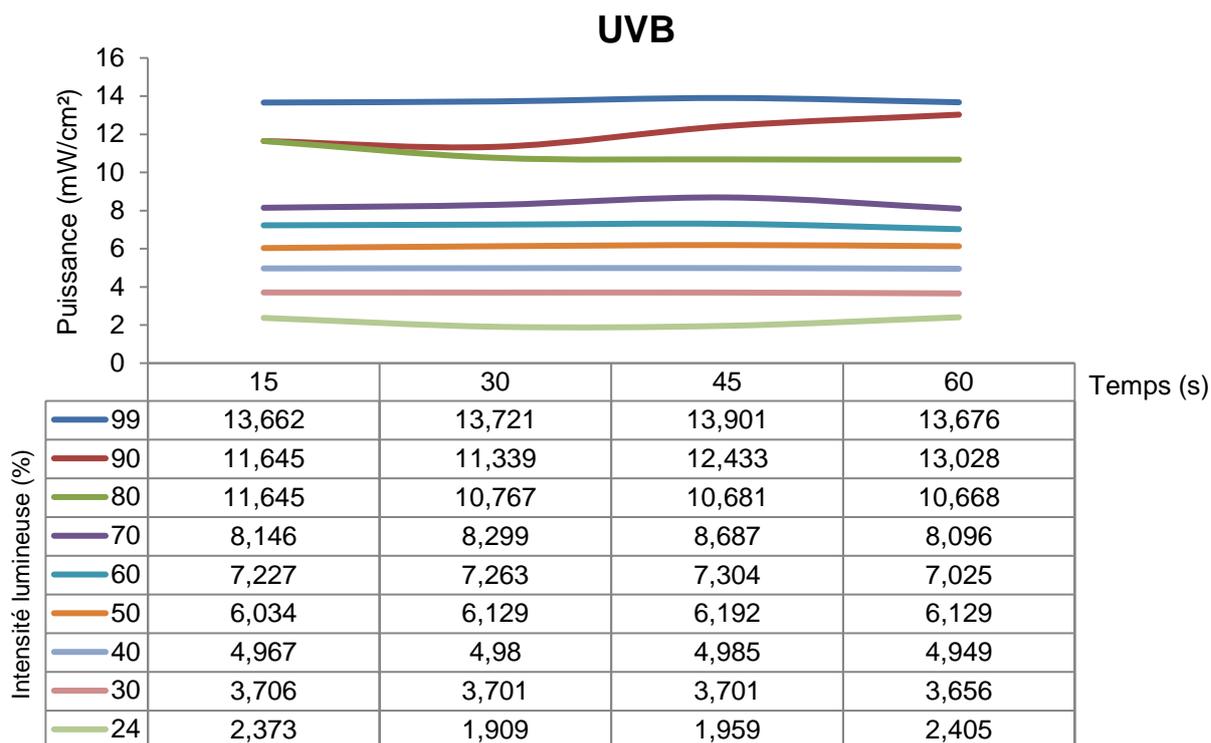


Figure 60- Puissance lumineuse dans les UV-B de la lampe LED 365nm en fonction du temps d'irradiation et pour différentes intensités lumineuses (en %)

Lors de l'irradiation, la température de l'échantillon exposé augmente compte-tenu de l'échauffement de la lampe au cours du temps (**Figure 61**). La surface peut être soumise à une température de 122°C après 1min 30 d'irradiation à une intensité lumineuse maximale. Il sera important alors de vérifier dans chaque cas qu'il n'existe pas de compétition entre une activation UV et une activation thermique.

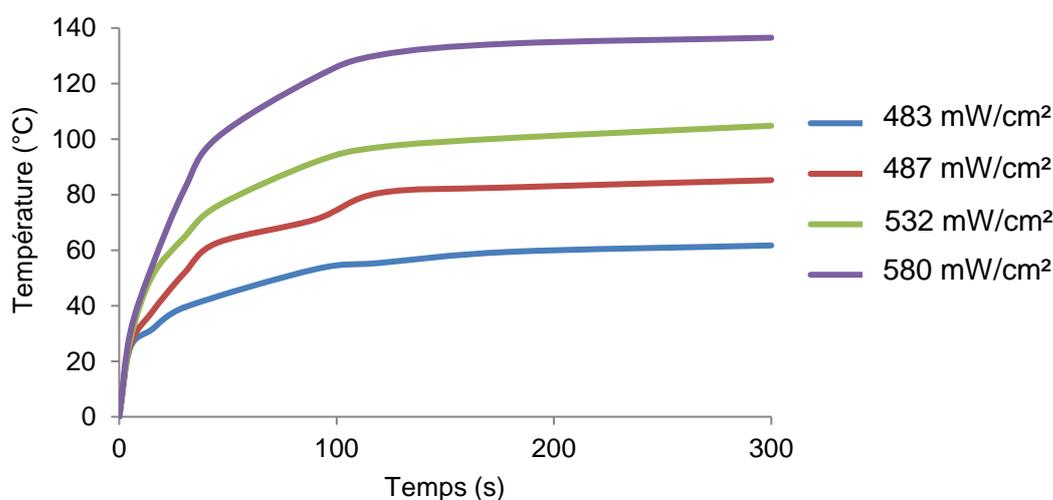


Figure 61- Evolution de la température de la lampe LED 365nm au cours du temps en fonction de la puissance lumineuse

b-Lampe au mercure

Cette lampe est une lampe ultra-haute pression au mercure. Elle est de type P700-400W fabriquée par la société Uviterno AG.

Avec cette lampe, l'intensité est fixée et ne peut pas être modifiée. La puissance émise est 7,394 mW/cm² dans le domaine des UV-A, 4,863 mW/cm² dans le domaine des UV-B, 1,157 mW/cm² dans le domaine des UV-C et 7,055 mW/cm² dans le domaine des UV-V. Ces puissances émises sont nettement inférieures à celles émises par la lampe LED 365nm. En effet, les puissances peuvent atteindre, avec la lampe LED 365nm, des puissances comme 386mW/cm² dans les UV-A avec une intensité lumineuse fixée à 99%.

c-Rayonnement naturel

Au cours de cette thèse, nous avons également eu recours à la lumière naturelle pour polymériser les films.

Nous avons mesuré la puissance émise par les rayonnements solaires dans les différentes gammes de longueur d'onde UV-A, UV-B, UV-C et UV-V pour différentes météo extérieures.

Pour une météo ensoleillée, nous observons une augmentation de la puissance émise au cours de la journée avec un pic de puissance pour tous les domaines de longueurs d'onde aux alentours de 14h. Les puissances diminuent jusqu'à émettre une très faible puissance en fin d'après-midi (**Figure 62**). Le soleil émet particulièrement des rayonnements UV-A et UV-V.

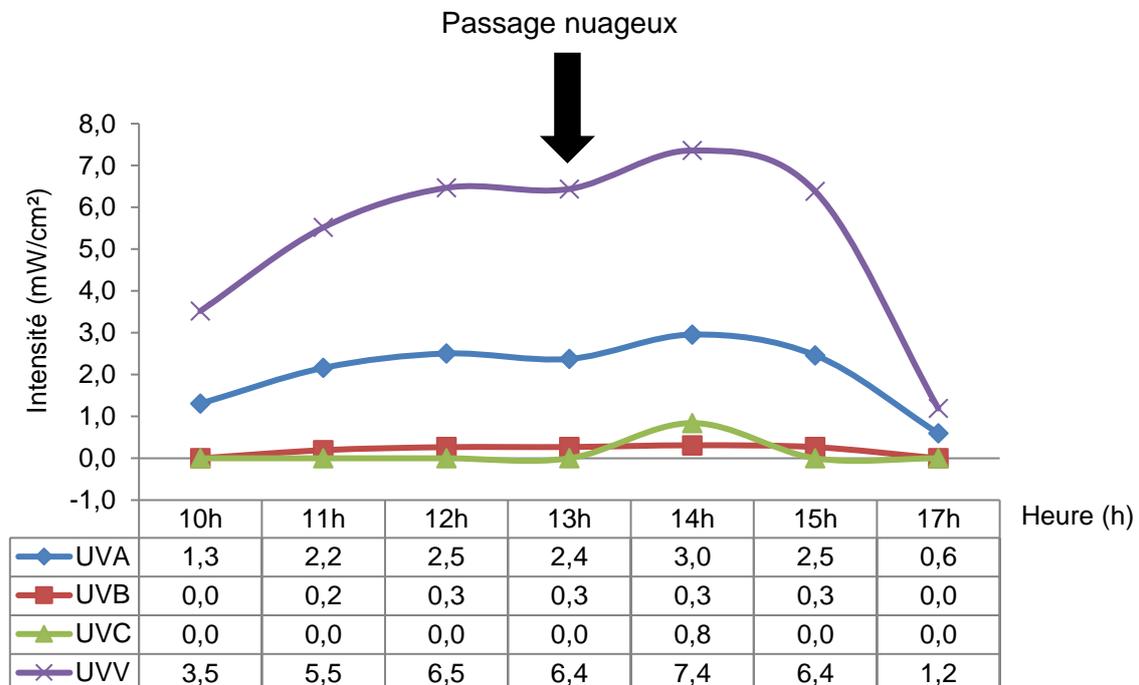


Figure 62 – Puissances émises (en mW/cm²) par le rayonnement solaire dans les différents domaines de longueurs d'onde – Météo ensoleillée (27/04/2021)

Pour une météo nuageuse, les rayonnements UV-B et UV-C, sont complètement bloqués par la couche nuageuse. Seuls les rayons émis dans le domaine des UV-A et des UV-V peuvent être mesurés (**Figure 63**).

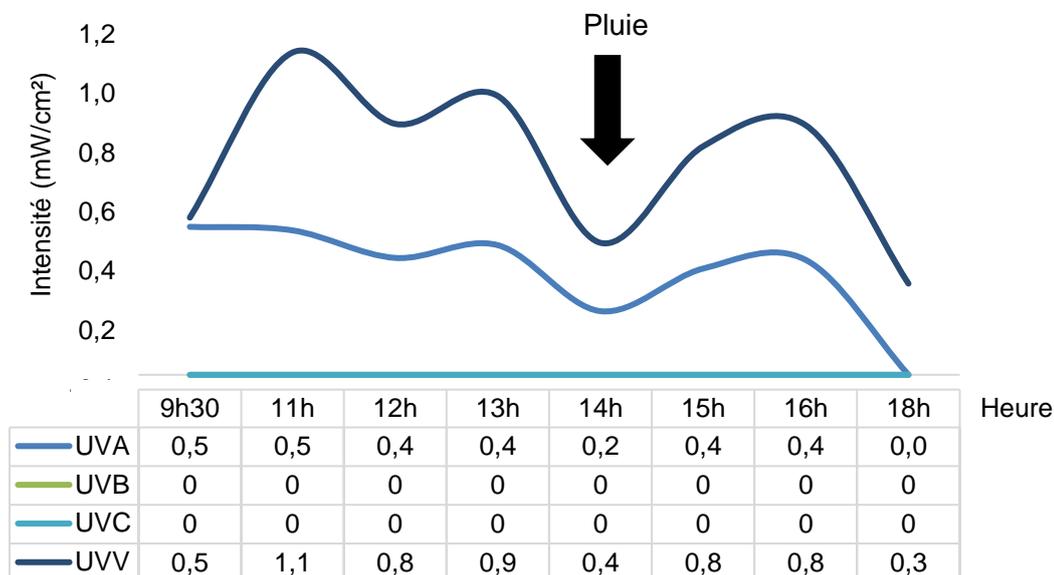


Figure 63- Puissances émises par le rayonnement solaire dans les différents domaines de longueurs d'onde – Météo nuageuse (26/04/2021)

On peut supposer que le profil ci-dessus est similaire à celui obtenu pour une météo ensoleillée c'est-à-dire avec un pic de puissance aux alentours de 14h mais que l'arrivée de la pluie a davantage bloqué les rayonnements solaires d'où une chute des valeurs. En effet, en refaisant les mesures aux alentours de 14h, pour une même météo, on retrouve bien une augmentation de la puissance émise jusqu'en début d'après-midi avant d'observer une diminution.

Derrière une vitre, les rayonnements UV-B et UV-C sont complètement stoppés par le verre. Ceux compris dans le domaine des UV-A et des UV-V ont des puissances atténuées (**Tableau 7**).

Extérieur (mW/cm²)	10h	11h	12h	13h	14h	15h	17h
UV-A	1,3	2,2	2,5	2,4	3,0	2,5	0,6
UV-V	3,5	5,5	6,5	6,4	7,4	6,4	1,2
Derrière une vitre (mW/cm²)							
UV-A	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0
UV-V	1,8	3,0	3,4	3,1	3,0	2,7	0,3

Tableau 7 - Mesure de la puissance émise par les rayonnements solaires au cours d'une journée ensoleillée (27/04/22)

III- TECHNIQUES D'ANALYSES

1-Analyses spectrales

a-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Afin de suivre la polymérisation des prépolymères, nous avons eu recours à la spectroscopie infrarouge à l'aide du Spectromètre IR-TF Nicolet™ iS™10, dans un but d'optimiser le processus de polymérisation et de déterminer les facteurs influençant la polymérisation UV.

Les analyses ont été réalisées en mode de transmission. Les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes : le ratio signal sur bruit est de 35 000 sur 1. Le spectre obtenu possède une résolution spectrale de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ et une précision du nombre d'onde de $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

Pour cette méthode, nous avons préparé des pastilles de KBr (bromure de potassium) pour permettre l'analyse en transmission. Pour cela, de la poudre de KBr est broyée et pressée pour obtenir des pastilles transparentes. Une goutte de formulation est alors déposée sur ces pastilles puis analysée (**Figure 64**). La méthode utilisée pour suivre la polymérisation sera décrite au chapitre suivant.

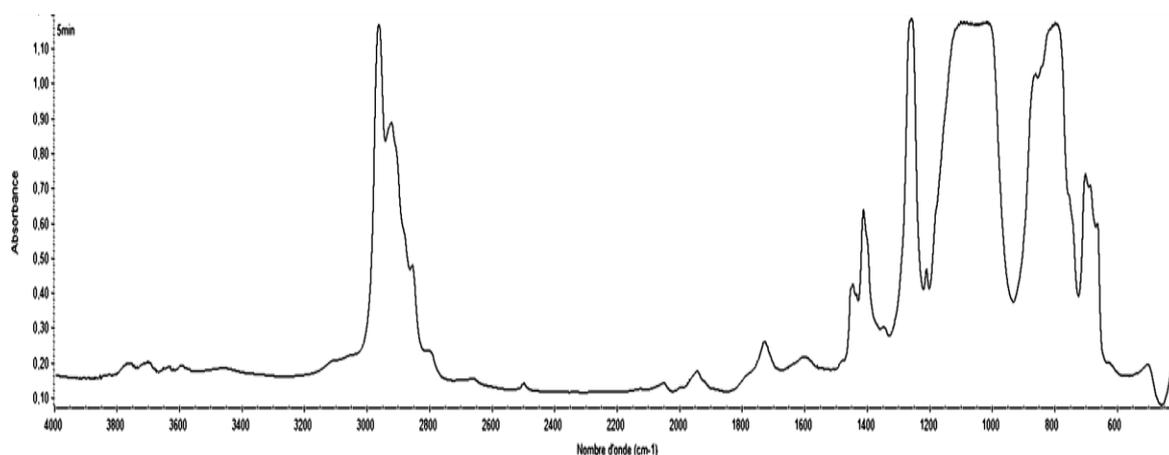


Figure 64- Exemple de spectre IR obtenu pour une formulation de référence polymérisée sous UV pendant 5 min à une puissance de 580 mW/cm^2 - Lampe LED 365nm

b-Spectroscopie Raman

Une deuxième technique d'analyse qui a été utilisée pour suivre la polymérisation des prépolymères sous UV est la spectroscopie Raman DXR3 de la société Thermo Fisher Scientific.

Les analyses au cours de la thèse sont réalisées avec les paramètres suivants :

- Nombre de scans : 10
- Temps d'exposition au laser : 10s
- Longueur d'onde du laser : 532nm
- Puissance du laser : 10mW

- Ouverture : Trou d'épingle
- Taille de l'ouverture : 25 μm
- Objectif : x10 (la taille du faisceau est de 14,0 μm)
- Correction fluorescence d'ordre 4

Pour cette analyse, une goutte de formulation est déposée sur une lame de microscope puis analysée (**Figure 65**).

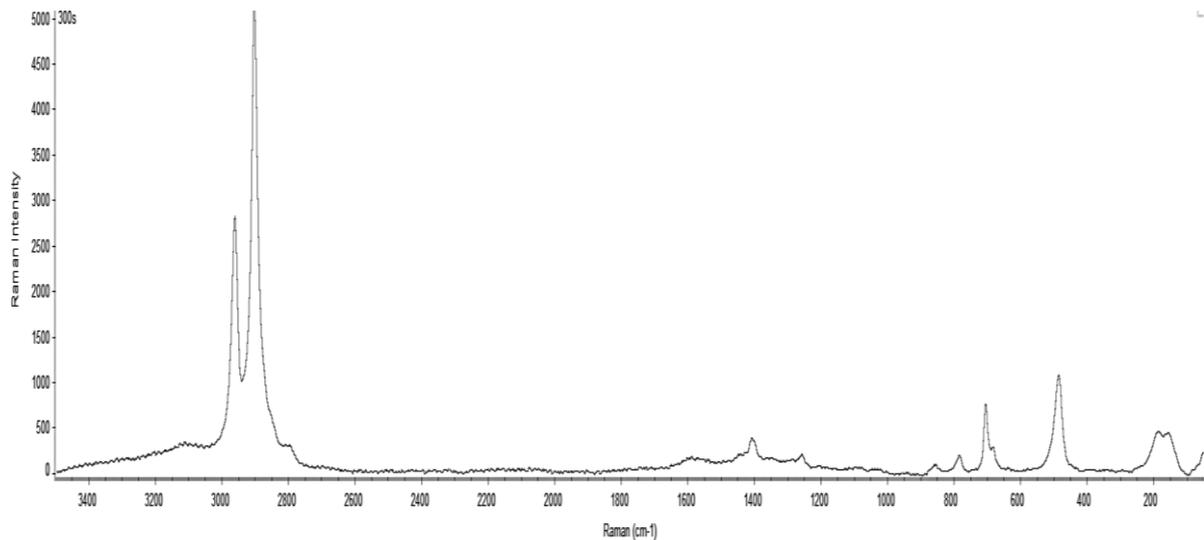


Figure 65- Exemple de spectre Raman obtenu pour une formulation de référence polymérisée sous UV pendant 5min à une puissance de 580 mW/cm²- Lampe LED 365nm

La méthode utilisée pour suivre la polymérisation est identique à celle utilisée pour la spectroscopie IR. Elle sera décrite dans le chapitre suivant et les résultats seront comparés à ceux obtenus en spectroscopie IR.

c-Spectroscopie UV-Vis

Le modèle spectrophotomètre utilisé pour obtenir les spectres d'absorption UV-visible est de la série LAMBDA 650 fournie par la société Perkin Elmer.

Avec cet appareil, il est possible d'obtenir un spectre d'absorption sur une plage de longueur d'onde allant de 200 à 900nm avec une résolution entre 0,17 et 5,00 nm (**Figure 66**).

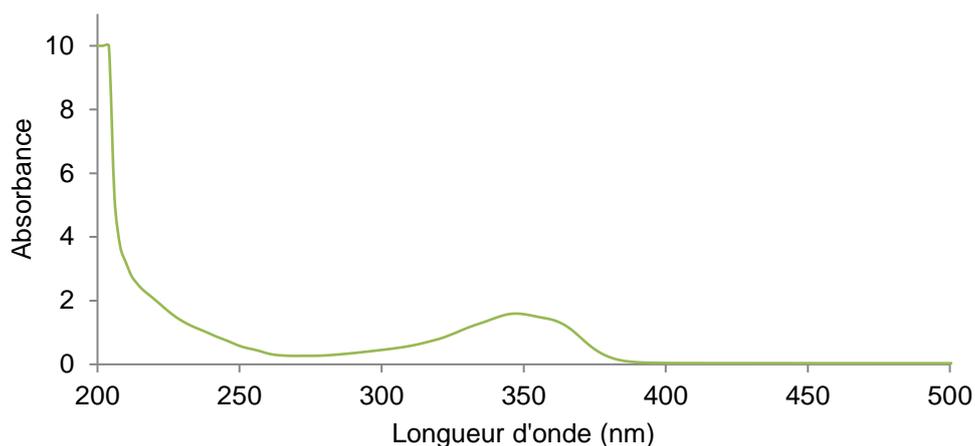


Figure 66- Exemple du type de spectre obtenu pour le photoamorceur Sylanto 7MS – 0,009g/L

2-Analyses thermiques

a-Calorimétrie différentielle à balayage

Nous avons eu recours à la calorimétrie différentielle à balayage, DSC Q20 de la société TA Instrument, afin d'obtenir dans un premier temps les caractéristiques du prépolymère et dans un second temps, pour suivre la polymérisation sous UV en confirmant ou non la présence de fonctions époxy qui n'auraient pas réagi.

Cette technique mesure les transferts de chaleur observés au sein de l'échantillon, pour maintenir une température identique à celle d'une référence. Voici quelques indications sur la méthode utilisée pour le suivi de la polymérisation :

- Plage de température : 25 à 280°C. La rampe de température commencera à -170°C dans le cas d'une mesure de la Tg
- Rampe : 10°C/min
- Deux cycles
- Capsules hermétiques

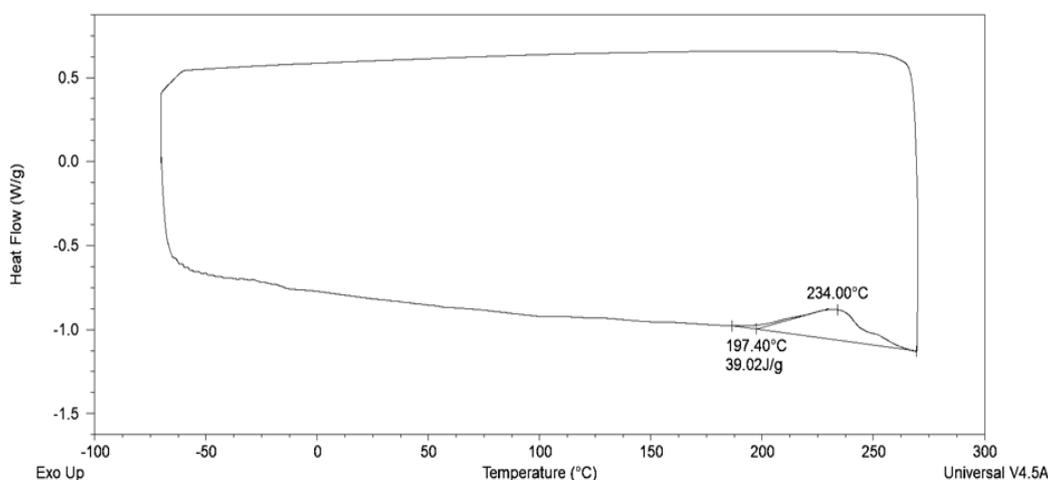


Figure 67- Exemple de spectre DSC obtenu du prépolymère silicone-époxy seul avant polymérisation- Rampe de 10°C/min ; Atmosphère azote

La méthode utilisée pour suivre la polymérisation sous UV au cours du temps sera décrite en détail dans le chapitre suivant.

b-Calorimétrie différentielle à balayage- UV

La calorimétrie différentielle à balayage UV, DSC 3 Star e system de la société Mettler Toledo, est utilisée pour suivre la polymérisation sous exposition UV *in situ*. Ces mesures concourent à optimiser le processus de polymérisation et de déterminer les facteurs influençant la polymérisation sous UV.

Le spectre d'émission de la lampe UV dans l'appareil de la DSC est différent de celui de la lampe LED qui ne présente qu'une bande d'émission à 365nm (**Figure 68**). Cependant, le spectre d'émission UV correspond aux longueurs d'onde d'absorption des photoamorceurs.

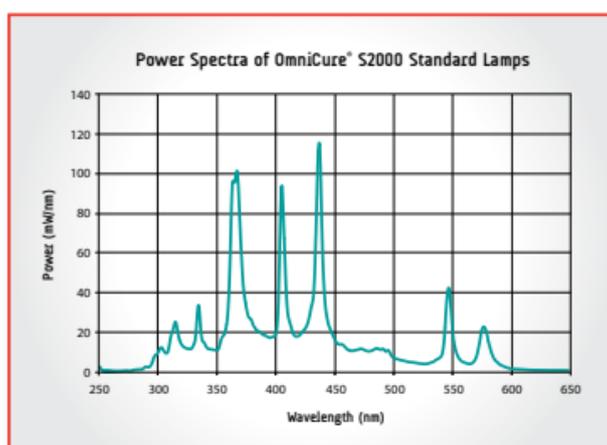


Figure 68 - Spectre d'émission UV de la lampe DSC-UV

Lors de l'irradiation sous UV, l'échantillon absorbe les rayons entraînant la réticulation de la matrice. Cette réaction entraîne un dégagement de chaleur. Ce dégagement de chaleur est mesuré au cours du temps d'irradiation (**Figure 69**). Ceci permet de suivre la réaction.

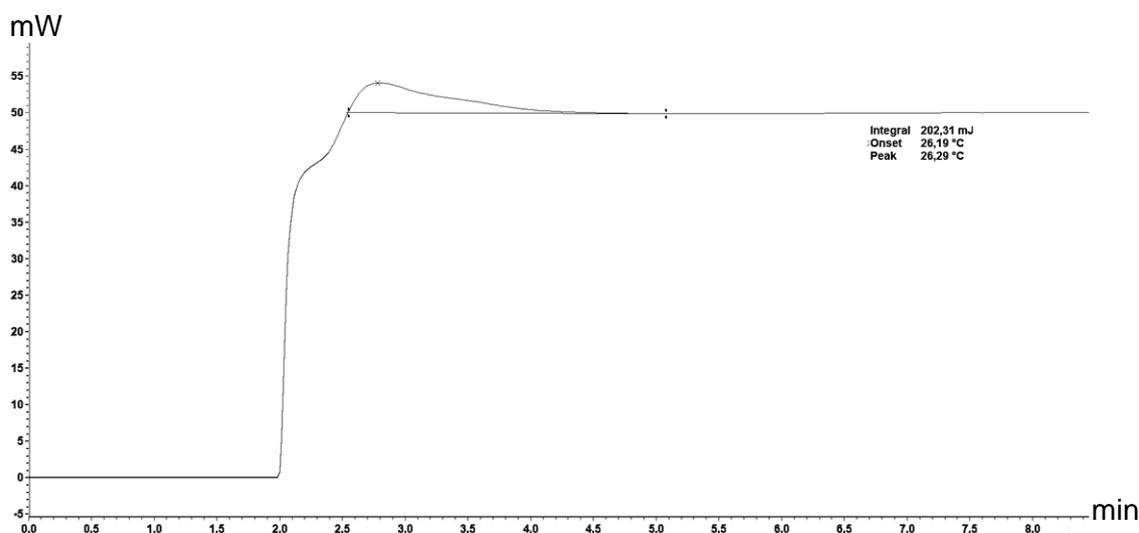


Figure 69- Exemple du type de spectre DSC-UV obtenu du prépolymère silicone-époxy polymérisé sous UV à une puissance de 380mW/cm²

3-Analyse de la structuration de surface

a-Microscopie électronique à balayage

La microscopie à balayage électronique (TESCAN VEGA3) est utilisée pour obtenir une image de la structuration de surface de l'échantillon.

Les échantillons sont métallisés à l'or pour les rendre conducteurs selon les conditions suivantes :

- Ampérage : 30mA
- Temps : 120s

Différents grossissements seront considérés pour analyser les échantillons : x400, x800, x1200, x2000.

b-Profilométrie

La profilométrie Dektak 150, fourni par l'entreprise Veeco, permet d'évaluer le profil de rugosité de la surface. Une pointe en diamant, d'un diamètre de 12,5 µm vient en contact de la surface et mesure les déplacements verticaux (Z) lorsque la surface est translatée (X) sur une longueur de 10cm permettant ainsi d'obtenir le profil $Z=f(X)$.

Le profilomètre permet d'obtenir plusieurs informations (**Figure 70**) :

- Ra (rugosité moyenne arithmétique). Cette valeur est la plus courante et représente la moyenne arithmétique des hauteurs $z(x)$ en valeur absolue sur la longueur d'analyse.

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$$

- Rq (rugosité moyenne quadratique). Cette valeur représente la moyenne quadratique des hauteurs $z(x)$ sur la longueur d'analyse. Les grands pics et creux apportent un poids plus important dans le calcul de la donnée Rq, en comparaison avec celui du Ra.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l z^2(x) dx}$$

- Rp. Cette valeur représente la différence entre la hauteur maximale des pics et la ligne moyenne.
- Rv. Cette valeur représente la différence entre la ligne moyenne et la hauteur maximale d'un creux.
- Rt. Cette valeur représente la somme des valeurs de Rp et Rv.

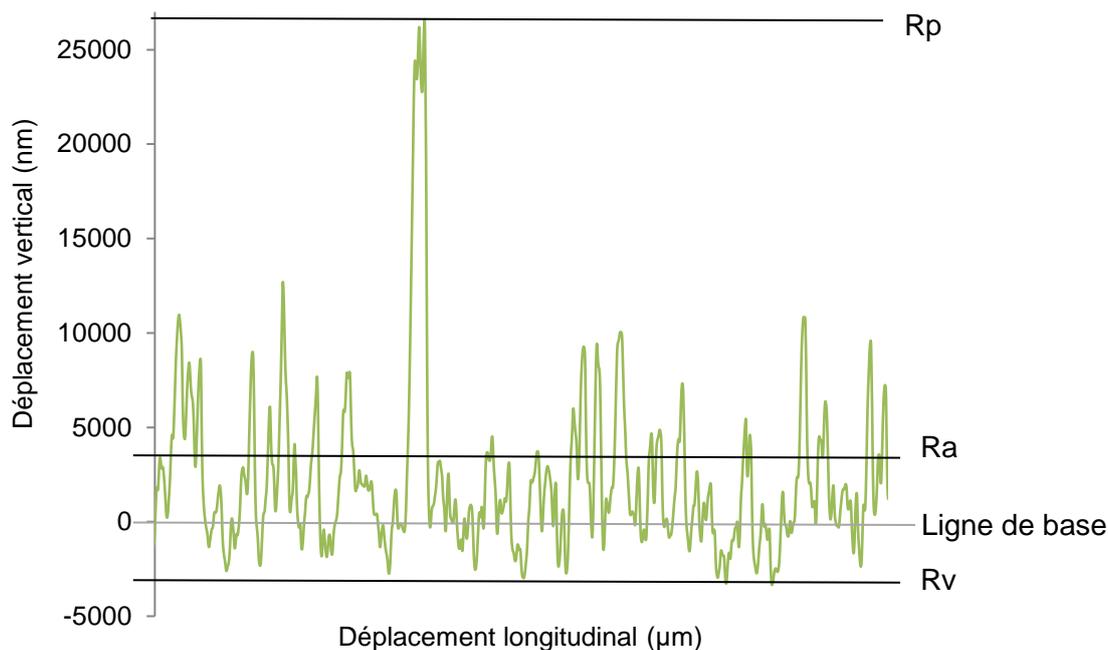


Figure 70- Exemple d'un profil de rugosité obtenu pour un film photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm²-3min)
E-H18₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

D'autres données peuvent être extraites de ces mesures mais ne seront pas explicitées ici car elles ne seront pas utilisées dans la suite de la thèse.

4-Mesures de mouillabilité

Pour caractériser la mouillabilité du revêtement, trois caractéristiques seront mesurées : l'angle de contact à l'équilibre, l'angle de glissement et l'hystérésis. Ces trois données sont mesurées à l'aide du même outil, un tensiomètre OCA 25 provenant de France Scientifique (**Figure 71**). Une table d'inclinaison TBU 100 a été ajoutée pour la mesure de l'angle de glissement.

Le tensiomètre est équipé d'un pousse seringue. La goutte, d'un volume choisi, est déposée, de manière automatisée, sur l'échantillon, lui-même posé sur une table de dimension 100x100 mm² et dont la position peut être modifiée manuellement selon les axes x, y et z.

La seringue est de la marque Hamilton dont les caractéristiques sont une longueur de 51mm et un diamètre de 0,23mm.

L'échantillon est illuminé à l'aide d'une lampe de lumière blanche dont l'intensité peut être contrôlée de manière manuelle ou à l'aide du logiciel SCA 20. La lampe possède un système de compensation de l'élévation de la température pour garantir une illumination constante tout au long de la période d'analyse.

L'image de la goutte est réalisée à l'aide d'une caméra avec une résolution maximale de 768x576 pixels avec 123 images/s. Il est possible de modifier manuellement le zoom, la netteté de l'image et l'angle d'observation.

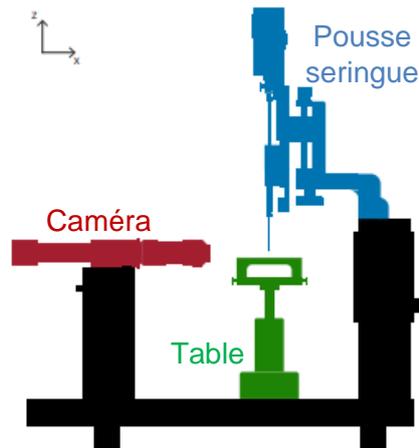


Figure 71 - Schéma des composants du tensiomètre OCA 25 – Source : France Scientifique

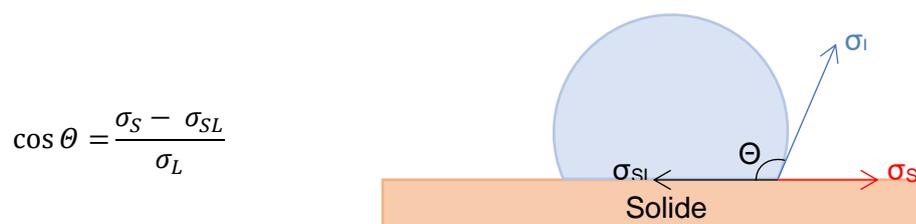
Pour toutes les mesures de mouillabilité, une goutte d'eau distillée d'un volume de 5µL sera déposée sur la surface.

Une surface superhydrophobe dans le régime Cassie-Baxter se caractérise expérimentalement par un angle de contact supérieur à 150° et une hystérésis/angle de glissement inférieur à 10°. Cette dernière est dépendante de l'interaction entre le liquide et la surface^{34,35} et est également liée à la présence de rugosités présentes en surface⁵⁹.

a- Angle de contact

L'appareil permet de mesurer des angles de contact allant de 0° à 180° avec une précision de ±0,1° et une résolution ±0,01°.

L'angle de contact est mesuré de manière automatique par le logiciel en utilisant la méthode de calcul de Young-Dupré (**Figure 72**).



$$\cos \theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L}$$

Figure 72 - Mesure de l'angle de contact selon l'équation de Young-Dupré

b- Angle de glissement

La table d'inclinaison TBU permet de mesurer des angles de contact avec un angle d'inclinaison allant de -5 à +95° à une vitesse comprise entre 0,12 et 12 °/s. Ici, la vitesse d'inclinaison sélectionnée est de 0,24 ou 0,48°/s.

Plusieurs méthodes sont possibles pour déterminer l'angle de glissement.

La première méthode est de relever l'angle à partir de laquelle la goutte se décroche de la surface de l'échantillon. Elle sera utilisée dans la suite de la thèse pour la mesure de l'angle de glissement.

La deuxième méthode est de suivre le diamètre à la base de la goutte en fonction de l'angle d'inclinaison de la table (**Figure 73**).

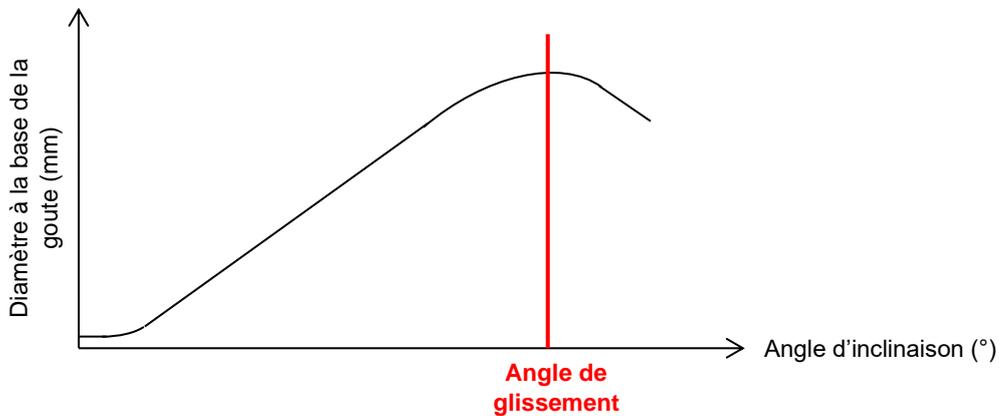


Figure 73- Suivi du diamètre à la base de la goutte en fonction de l'angle d'inclinaison de la table

Une dernière méthode est la méthode des tangentes en suivant l'intersection droite et gauche de la ligne de base en fonction de l'angle d'inclinaison (**Figure 74**).

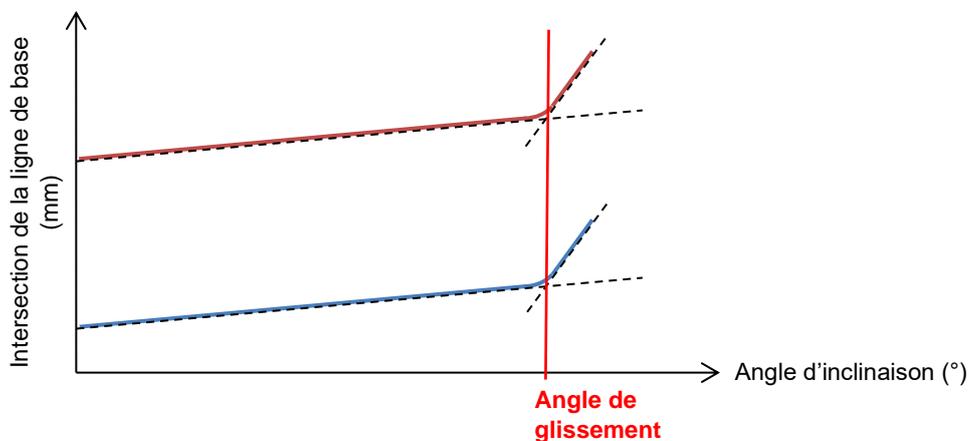


Figure 74- Détermination de l'angle de glissement à l'aide de la méthode des tangentes

c- Hystérésis de mouillage

L'hystérésis est la différence entre l'angle de contact à l'avancée (Θ_A) et l'angle de contact au retrait (Θ_R)³⁵.

$$\Theta_H = \Theta_{ADV} - \Theta_{REC}$$

Θ_{ADV} : l'angle de contact à l'avancée

Θ_{REC} : l'angle de contact au retrait

Il existe deux méthodes pour mesurer l'hystérésis de mouillage-démouillage.

La première méthode est la méthode automatique de l'angle de contact à l'avancée et au retrait. Pour cela une goutte, d'un volume choisi, est déposée à la surface de l'échantillon. Dans un premier temps, la goutte est gonflée en injectant du liquide puis elle est réduite en aspirant du liquide (**Figure 75**). L'angle de contact est mesuré tout au long de la manipulation (**Figure 76**).

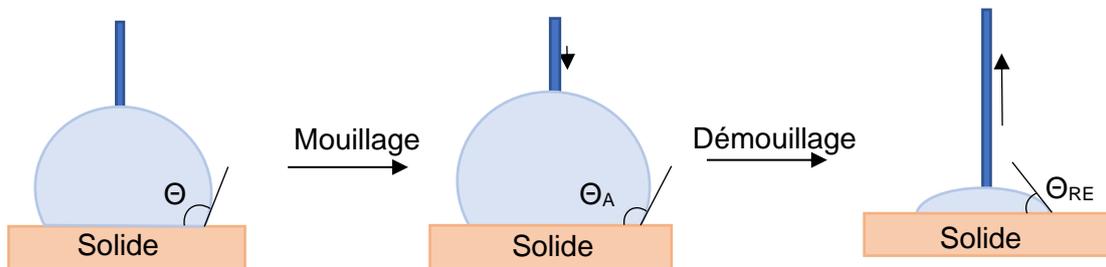


Figure 75 - Méthode expérimentale pour déterminer l'hystérésis de mouillage-démouillage

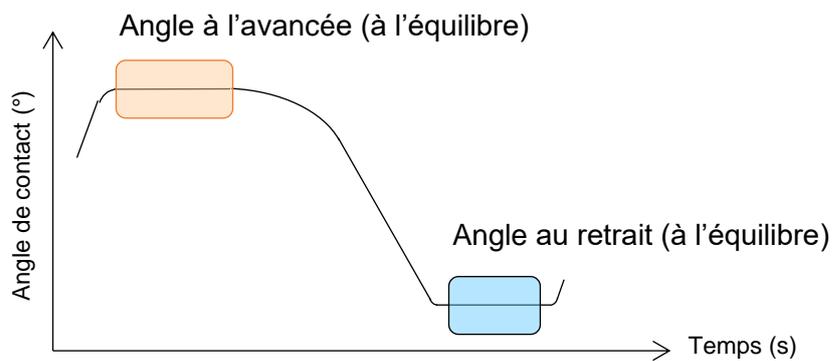


Figure 76 - Suivi de l'angle de contact pour déterminer l'angle à l'avancée et au retrait

Il est également possible de mesurer l'hystérésis de mouillage-démouillage à l'aide de la table d'inclinaison. Une goutte, d'un volume choisi, est déposée sur la surface de l'échantillon. La surface est alors inclinée et l'hystérésis est alors la différence entre l'angle de contact à l'avancée et au retrait au moment du décollage de la goutte de la surface (**Figure 77**).

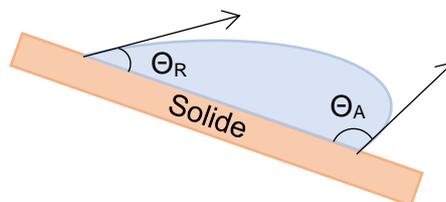


Figure 77- Calcul de l'hystérésis à l'aide de la table d'inclinaison

L'angle de glissement sera principalement considéré dans cette étude au détriment de l'hystérésis. En effet, celui-ci sera plus représentatif du mouillage dynamique d'un fluide (eau) sur la surface de la coque de bateau.

CHAPITRE III

PHOTOPOLYMERISATION

DE REVETEMENTS

SILICONE

L'objectif de ce chapitre est de suivre la polymérisation de différents prépolymères fonctionnalisés (méthacrylate et époxy) sous irradiation UV.

La photopolymérisation sera suivie à l'aide de différentes techniques d'analyse : DSC-UV pour un suivi de la polymérisation *in-situ* et spectroscopies infrarouge et Raman, pour un suivi dans les conditions d'usage.

Ce chapitre sera aussi l'occasion de déterminer les différents paramètres, à la fois liés à la formulation et aux conditions de procédé, influençant la cinétique de réticulation des matrices polymères et donc de conclure sur les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir une conversion totale des espèces.

TABLE DES MATIERES

I- PHOTOPOLYMERISATION RADICALEIRE DE REVETEMENTS SILICONE FONCTIONNALISES METHACRYLATE	91
1-PHOTOPOLYMERISATION DE LA FORMULATION DE REFERENCE	91
2-INFLUENCE DE LA COMPOSITION	93
a-Ajout d'un co-amorceur	93
b-Concentration de photoamorceur.....	95
c- Nature du photoamorceur.....	96
d- Structure chimique de la matrice polymère.....	97
3-CONCLUSION.....	99
II- PHOTOPOLYMERISATION CATIONIQUE DE REVETEMENTS SILICONE FONCTIONNALISES EPOXY	100
1-SUIVI DE LA POLYMERISATION DE LA FORMULATION DE REFERENCE IN SITU VIA DSC-UV	101
2-SUIVI DE POLYMERISATION DE LA FORMULATION DE REFERENCE DANS LES CONDITIONS D'USAGE.....	103
a- Caractérisation par spectroscopie infrarouge	104
b- Caractérisation par spectroscopie Raman	108
c- Caractérisation par calorimétrie.....	111
3-INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES LIES A LA FORMULATION	112
a- Influence de la nature du photoamorceur	112
i- Suivi de la conversion par spectroscopie IR	113
ii- Suivi de la conversion par spectroscopie Raman	114
b- Influence de la concentration de photoamorceur dans la formulation	115
i- Suivi de la conversion par DSC-UV	115
c- Influence de la présence d'une charge minérale.....	116
i- Suivi de la conversion par spectroscopie IR	116
ii- Suivi de la conversion par DSC-UV	117
4-INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES LIES AU PROCEDE	119
a- Puissance UV	119
i- Suivi de la conversion par spectroscopie IR	119
ii- Suivi de la conversion par spectroscopie Raman	120
iii- Suivi de la conversion par DSC-UV	122
b- Influence de la longueur d'onde	123
i- Suivi de la conversion par spectroscopie IR	123
ii- Suivi de la conversion par spectroscopie Raman	124
c- Influence de la température du milieu réactif	125
i- Suivi de la conversion par DSC-UV	125

I-PHOTOPOLYMERISATION RADICALEIRE DE REVETEMENTS SILICONE FONCTIONNALISES METHACRYLATE

Dans un premier temps, nous avons essayé de polymériser le revêtement silicone fonctionnalisé méthacrylate. Pour rappel, la structure du prépolymère est la suivante (**Figure 78**):

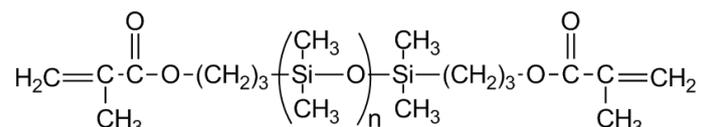


Figure 78 - Structure chimique du prépolymère silicone-méthacrylate – \overline{Mw} = 10 000g/mol

1-Photopolymérisation de la formulation de référence

Le prépolymère, avec 1% en masse de photoamorceur, est polymérisé sous lampe UV LED émettant à une longueur d'onde de 365 nm. Pour information, nous avons réalisé le spectre d'absorption UV du photoamorceur radicalaire, 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone. Le photoamorceur a été dilué dans de l'acétonitrile jusqu'à n'avoir aucune saturation du signal aux faibles longueurs d'onde. Son spectre d'absorption UV est le suivant (**Figure 79**) :

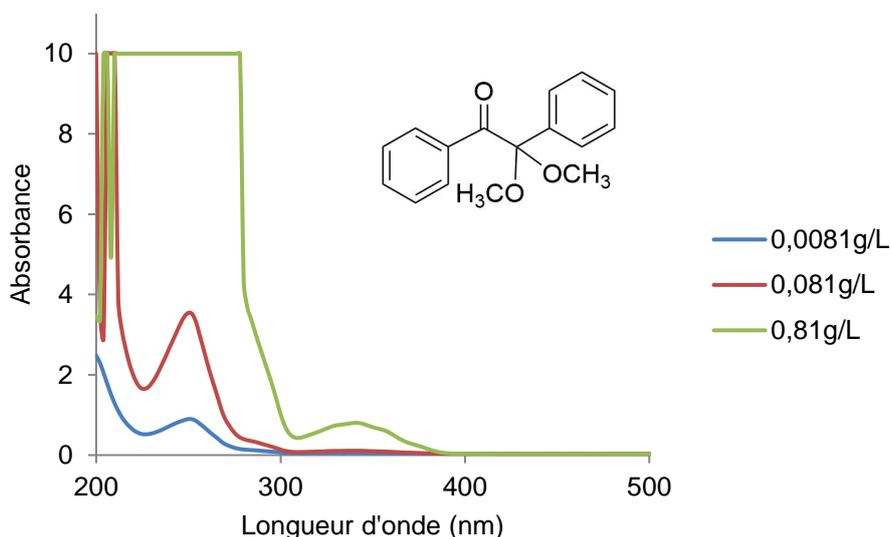


Figure 79- Spectre d'absorption UV du photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone

Le 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone se décompose pour des longueurs d'onde d'irradiation entre **200 et 380nm avec des maxima d'absorption à 340 et à 250nm**. Ces bandes d'absorption justifient l'utilisation de la lampe UV émettant à une longueur d'onde de 365nm pour la polymérisation de cette formulation de référence.

La formulation est irradiée pendant 3 min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm² et nous avons suivi la réticulation en calculant la conversion, à l'aide de la spectroscopie IR, (**Figure 80**) de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{\frac{A_{C=C,t_0} - A_{C=C,t}}{A_{ref,t_0}}}{\frac{A_{C=C,t_0}}{A_{ref,t_0}}}$$

$A_{C=C,t_0}$: Aire sous le pic d'absorbance de la fonction réactive à analyser au temps $t=0$, avant irradiation sous UV. Ici, nous étudierons la double liaison C=C, caractéristique des acrylates/méthacrylates et qui évolue au cours de la réticulation (à 1600cm⁻¹).

$A_{C=C,t}$: Aire sous le pic d'absorbance de la fonction à analyser au bout d'un temps t d'irradiation.

A_{ref,t_0} : Aire sous le pic d'absorbance d'un groupement de référence (ici 1263 cm⁻¹) au temps $t=0$, avant irradiation sous UV. Ce pic de référence est caractéristique d'un groupement CH₃ qui ne réagit pas lors de la réticulation.

$A_{ref,t}$: Aire sous le pic d'absorbance de la fonction de référence au bout d'un temps t d'irradiation.

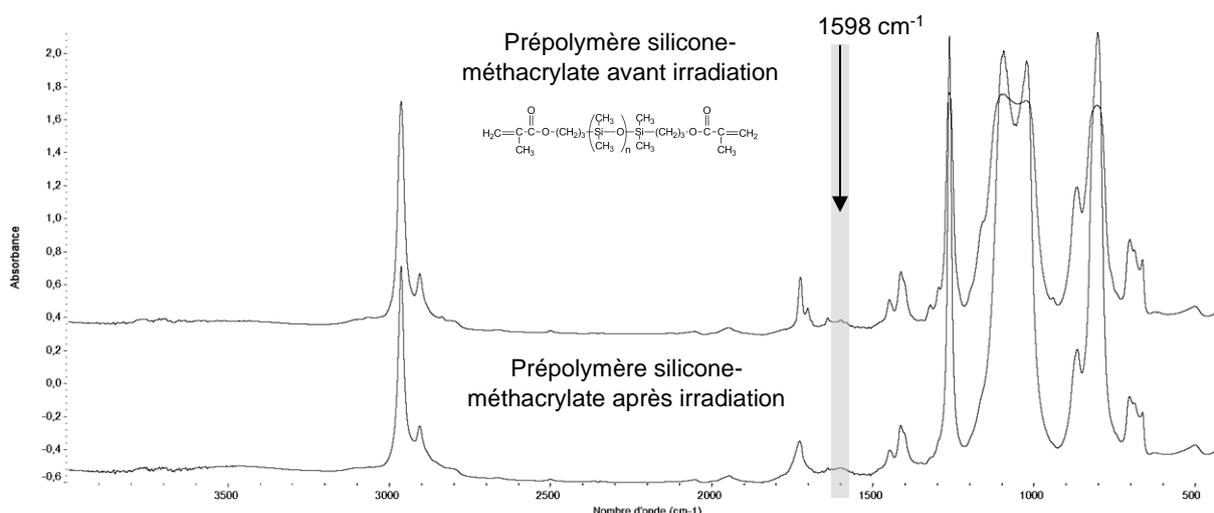


Figure 80 -Spectre IR du prépolymère silicone-méthacrylate avant et après irradiation sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm²- Lampe LED 365nm

Nous remarquons que la formulation polymérise difficilement. La conversion ne dépasse pas 27% et le film obtenu demeure collant. Nous supposons que l'oxygène de l'air a un effet important et réagit de manière significative avec les espèces réactives empêchant celles-ci de réagir avec la matrice polymère^{88,89}.

Nous avons également suivi la polymérisation par DSC-UV (**Figure 81**) :

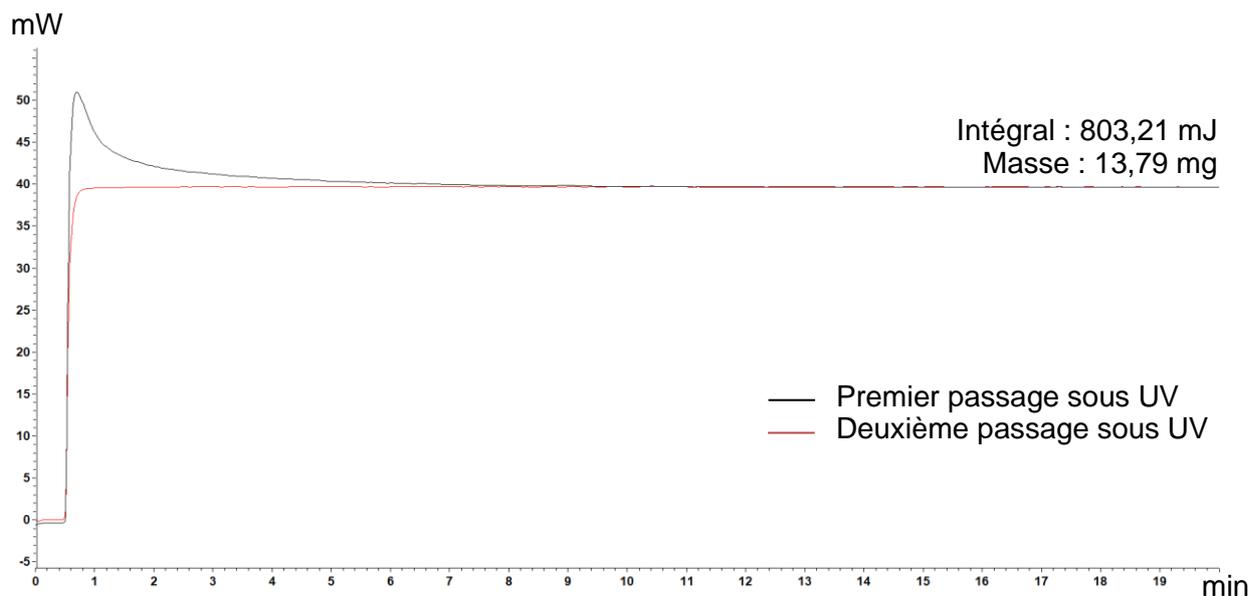


Figure 81 Spectre DSC-UV obtenu pour la formulation de référence silicone-méthacrylate – Température 25°C-
Puissance 452mW/cm²

L'analyse du spectre DSC-UV montre qu'une polymérisation complète est possible puisqu'une deuxième exposition UV ne révèle plus d'exotherme de réaction. Cependant, pour obtenir une conversion maximale avec ce type de système réactif, il semble nécessaire d'avoir recours à des temps d'exposition UV très longs d'une dizaine de minutes. Ces temps étant trop importants pour l'application visée, nous avons modifié quelques paramètres pour essayer d'obtenir des temps de polymérisation plus courts.

2-Influence de la composition

a-Ajout d'un co-amorceur

Dans un but de réduire l'impact de l'oxygène de l'air sur la polymérisation, nous avons eu recours à un co-amorceur, 4-(diméthylamino)benzoate d'éthyle, un co-amorceur, capable d'inhiber l'oxygène (**Figure 82**).

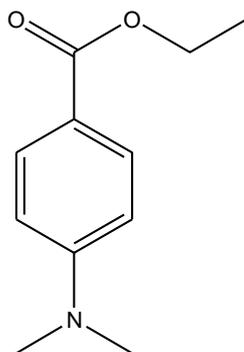


Figure 82- Structure chimique du 4-(diméthylamino)benzoate d'éthyle

Différentes fractions massiques de co-amorceur ont été testées: 0,5 ; 1 ; 2 et 5% en masse par rapport au prépolymère PDMS.

A partir de 2% en masse de co-amorceur, la dissolution de ce dernier est difficile et chronophage. Quel que soit le pourcentage d'amine ajouté dans la formulation, la polymérisation demeure incomplète après une irradiation sous UV pendant 3min à une puissance à saturation de 580 mW/cm² : nous obtenons toujours un film collant.

L'analyse de la réticulation par spectroscopie IR confirme une polymérisation incomplète mais la conversion est nettement augmentée suite à l'ajout d'un co-amorceur montrant son effet positif sur la réticulation (**Tableau 8, Figure 83**).

Quantité massique de co-amorceur par rapport au prépolymère (%)	Conversion (%)
0	27
1	61
2	48
5	42

Tableau 8- Conversion du prépolymère silicone-méthacrylate irradié sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm² avec différentes fractions massiques de co-amorceur- Lampe LED 365nm

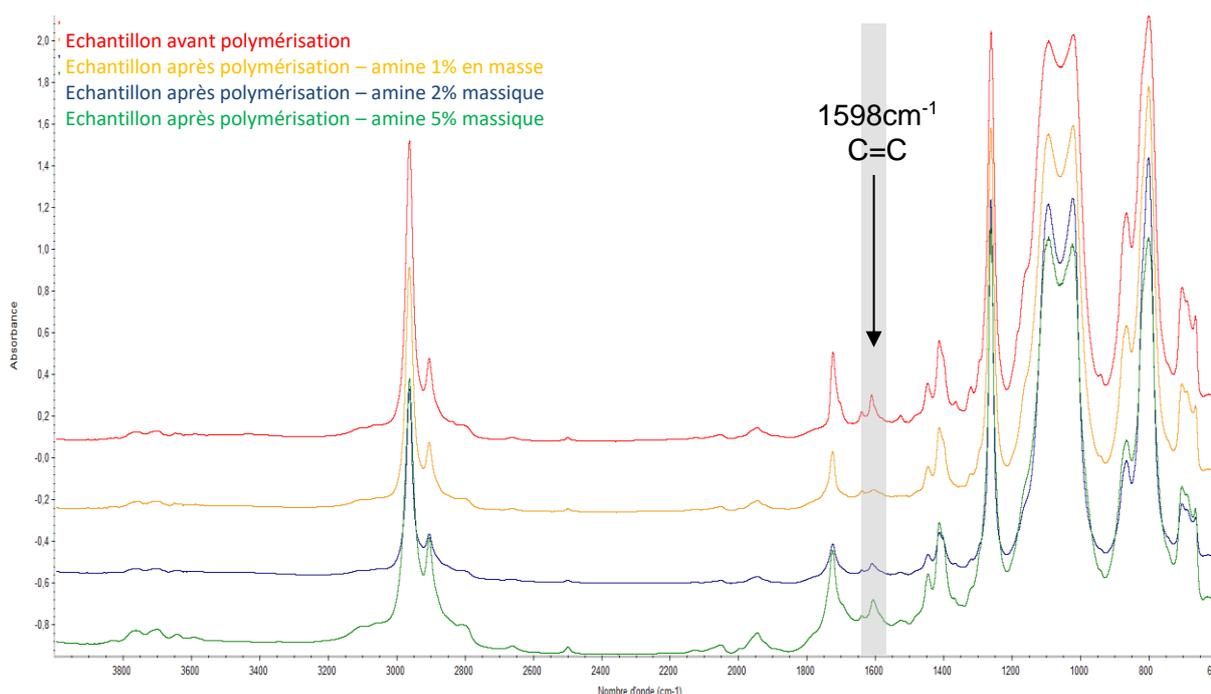


Figure 83- Spectres IR du prépolymère silicone-méthacrylate irradié sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm² pour différentes fractions massiques de co-amorceur- Lampe LED 365nm

Il est, cependant, recommandé de privilégier une faible fraction massique de co-amorceur (1% massique par rapport à celle du prépolymère).

Enfin, l'ajout d'un co-amorceur dans la formulation ne permet pas de réduire de manière significative les temps de réticulation sous UV.

b-Concentration de photoamorceur

Augmenter la fraction massique de photoamorceur dans la formulation devrait accélérer la production de radicaux, accélérer la polymérisation et augmenter la conversion.

Nous avons fait varier la fraction massique de 1 à 10% de photoamorceur, 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone, par rapport au prépolymère PDMS-méthacrylate. Les échantillons sont mis sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm².

Quelle que soit la fraction massique de photoamorceur ajoutée dans la formulation, le film obtenu demeure collant. Le calcul de la conversion à l'aide de la spectroscopie IR permet bien de confirmer son augmentation avec la fraction massique de photoamorceur (**Tableau 9**).

Quantité massique de photoamorceur par rapport au prépolymère (%)	Conversion (%)
1	27
3	28
5	73
10	88

Tableau 9- Conversion du prépolymère silicone-méthacrylate irradiés sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm² pour différentes fractions massiques de photoamorceur - Lampe LED 365nm

De plus, nous observons un brunissement du film à fort taux d'amorceur (à partir de 10% en masse de photoamorceur) (**Figure 84**). Nous avons étendu le temps d'exposition sous UV des échantillons comportant une fraction massique de photoamorceur de 1, 5 et 10% à 10min. Tous les films demeurent collants et après la durée d'exposition, l'échantillon à 5% en masse de photoamorceur brunit.

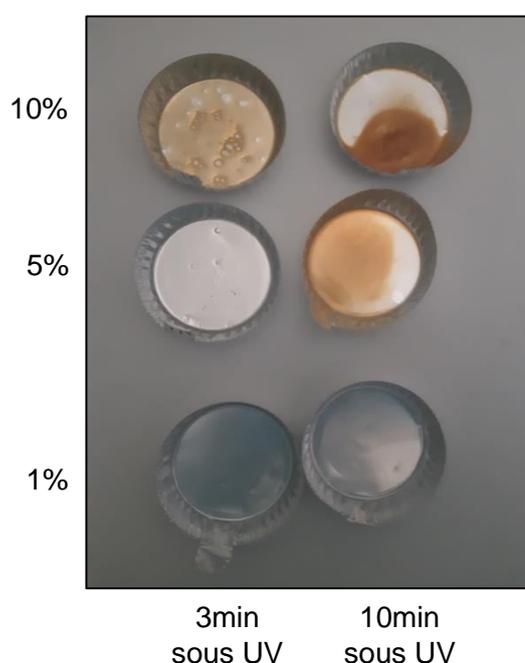


Figure 84- Aspect visuel du film silicone-méthacrylate après UV, en fonction de la quantité de photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone

Le brunissement de la surface du film n'est pas concevable puisque dans le cahier des charges, le revêtement doit être transparent ou de couleur blanche.

Nous avons remarqué que la formulation pouvait être polymérisée partiellement sans avoir recours à une lampe UV (**Figure 85**). Une exposition au rayonnement solaire, pendant 4h, suffit, en effet, pour obtenir une gélification de la formulation.

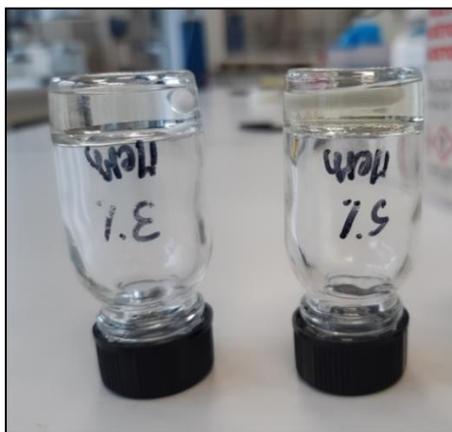


Figure 85- Gélification de la matrice silicone-méthacrylate sous le rayonnement solaire pendant 4h – Echantillon de gauche : 3% en masse de photoamorceur - échantillon de droite : 5% en masse de photoamorceur

c- Nature du photoamorceur

Un autre photoamorceur a été utilisé pour pallier à la très faible réactivité due à l'utilisation d'un photoamorceur, peut-être, non performant pour la photopolymérisation de ce système réactif.

Nous avons donc recherché des photoamorceurs capables d'amorcer sur une plage de longueurs d'onde proche de celle de la lampe LED UV à 365 nm. Pour cela, nous avons identifié le photoamorceur suivant, (diphénylphosphoryl)(mésityl)méthanone (**Figure 86**).

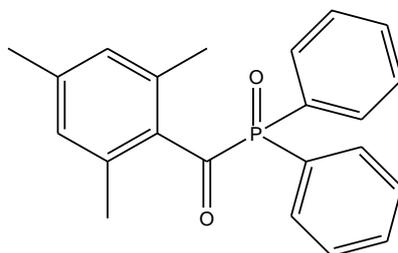


Figure 86- Structure chimique du photoamorceur (diphénylphosphoryl)(mésityl)méthanone

Il possède une bande d'absorption entre 350 et 420 nm dont voici le spectre d'absorption UV (**Figure 87**).

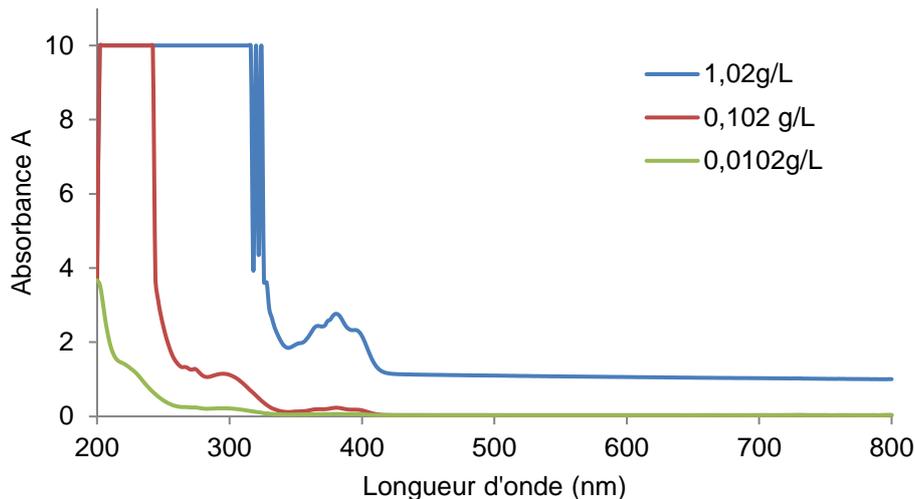


Figure 87- Spectre d'absorption UV du photoamorceur (diphénylphosphoryl)(mésityl)méthanone

La nouvelle formulation est exposée aux UV (365nm) pendant 3min à une puissance à saturation de 580 mW/cm² mais le changement de photoamorceur ne permet pas d'obtenir une polymérisation complète.

La conversion maximale atteinte est 43% soit une conversion supérieure à celle de la formulation composée du photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone (27%). La nature du photoamorceur permet une meilleure polymérisation mais ce n'est pas suffisant pour permettre une diminution des temps de réticulation à 3min.

d- Structure chimique de la matrice polymère

D'autres prépolymères méthacrylate et acrylate ont été polymérisés avec le photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone. En conservant les mêmes conditions de polymérisation, nous avons voulu vérifier si la faible réactivité pouvait être causée par la structure chimique du prépolymère silicone-méthacrylate. En effet, le silicone a tendance, de par sa structure, à être davantage perméable aux gaz. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'effet important de l'oxygène entraîne une polymérisation longue ⁹⁴.

Les méthacrylates/acrylates testés sont les suivants (**Figure 88**) :

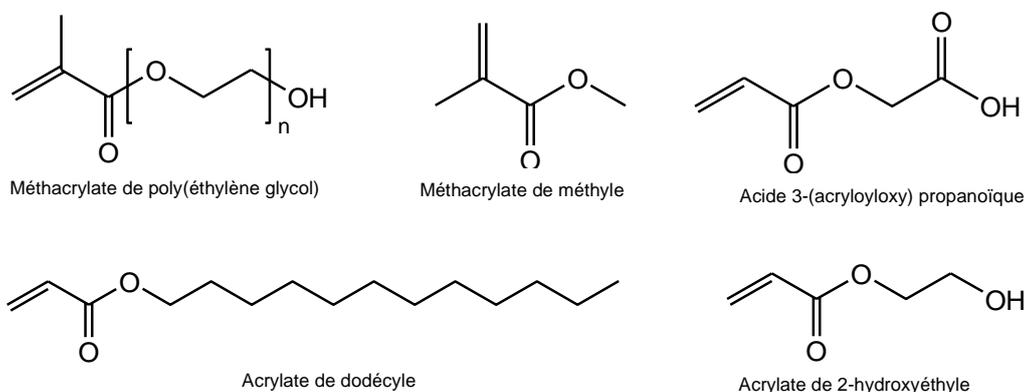


Figure 88- Structure chimique des monomères méthacrylate/acrylate testés

Ces monomères sont irradiés sous la lampe LED 365nm pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm² et nous avons calculé la conversion en suivant l'évolution du pic d'absorbance caractéristique de la double liaison C=C. Par exemple, pour l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, nous observons une disparition non complète du pic d'absorbance caractéristique de la liaison C=C, situé à 1640cm⁻¹ (**Figure 89**).

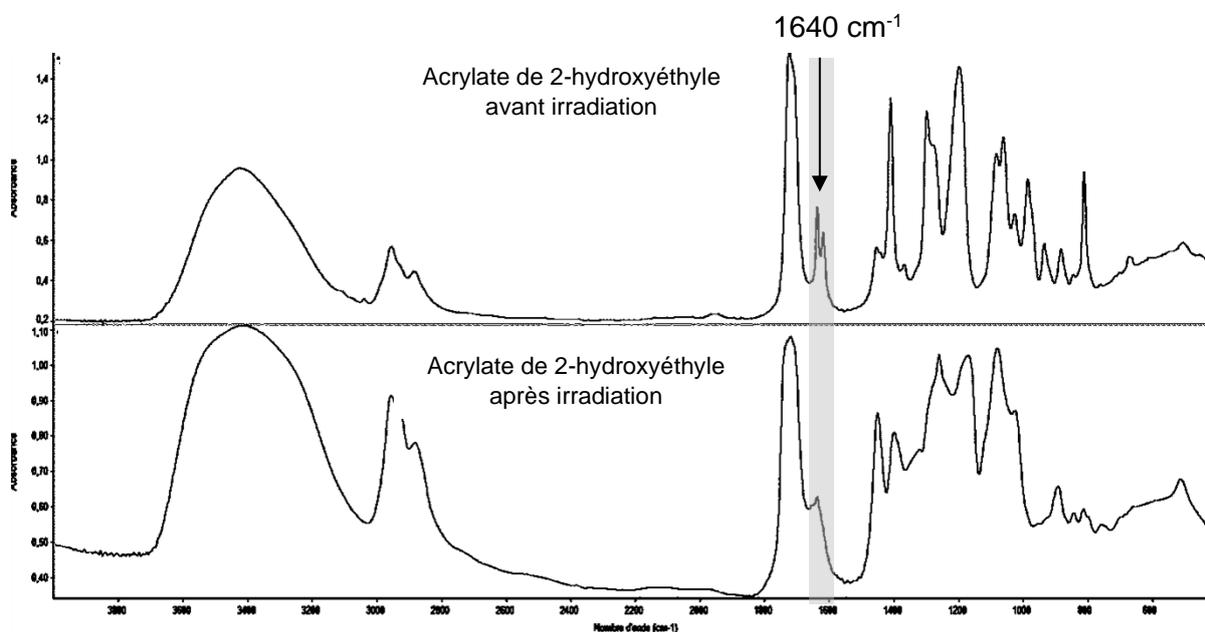


Figure 89- Spectre IR du monomère 2-hydroxyéthyl acrylate avant et après irradiation sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm²

La polymérisation diffère d'un monomère à un autre (**Tableau 10**).

Monomère	Conversion (%)
Méthacrylate de poly(éthylène glycol)	6
Méthacrylate de méthyle	54
Acrylate de dodécyle	68
Acrylate de 2-hydroxyéthyle	76
Acide 3-(acryloyloxy) propanoïque	96

Tableau 10 - Calcul de la conversion de monomères acrylate/méthacrylate de différentes natures irradiés sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm²

Les acrylates sont ceux qui sembleraient avoir une meilleure réactivité en comparaison aux méthacrylates^{92,94}. La conversion diminue pour des monomères présentant des longues chaînes. En effet, les petites molécules diffusent plus facilement et rapidement.

Ces différents tests permettent de comprendre que la réactivité du monomère est dépendante de sa structure chimique et a une influence importante sur la polymérisation radicalaire. Nous pouvons donc supposer que la faible conversion atteinte pour la polymérisation des silicones méthacrylate peut être associée à une faible réactivité des fonctions en fin de chaîne. De plus, le milieu silicone est perméable à l'oxygène inhibant fortement la polymérisation⁹¹.

3-Conclusion

La photopolymérisation de prépolymères silicone fonctionnalisés méthacrylate reste difficile. Nous obtenons essentiellement, des revêtements présentant une polymérisation non aboutie pour un temps d'exposition UV conventionnel (quelques minutes), ou, aboutie mais pour des temps d'exposition UV très longs (environ 10min).

Cette photopolymérisation lente et incomplète peut être liée à l'action inhibitrice de l'oxygène lors de l'amorçage de la polymérisation. En effet, lors de cette étape, les espèces réactives issues de la décomposition du photoamorceur sous UV réagissent avec l'oxygène de l'air. Le nombre d'espèces réactives diminue drastiquement. L'ajout d'un co-amorceur (amine) n'est pas suffisant pour compenser cet effet. De plus, l'augmentation de la concentration de photoamorceur dans le milieu réactif ou le changement de la nature de ce dernier ne permet pas de réduire les temps de réticulation sous UV.

Enfin, la structure chimique du prépolymère, c'est-à-dire la présence de fonctions méthacrylate et la longue chaîne silicone, très perméable à l'oxygène de l'air, ne semblent pas opportunes pour obtenir une conversion complète pour des temps d'exposition aux UV courts (3min).

Dans la suite de la thèse, nous avons donc décidé de ne pas poursuivre les recherches avec ce prépolymère fonctionnalisé méthacrylate.

II- PHOTOPOLYMERISATION CATIONIQUE DE REVETEMENTS SILICONE FONCTIONNALISES EPOXY

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la photopolymérisation via un mécanisme cationique avec un prépolymère fonctionnalisé époxy. Pour rappel, la structure chimique du prépolymère silicone est la suivante (**Figure 90**):

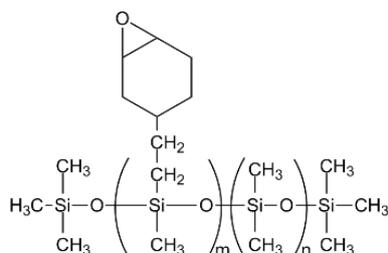


Figure 90 - Structure chimique du prépolymère copolymère époxycyclohexylméthylsiloxane – diméthylsiloxane - $\overline{Mw} = 10\ 000\text{g/mol}$

Comme pour le prépolymère silicone-méthacrylate précédent, nous avons tenté de polymériser le prépolymère avec 1% en masse de photoamorçeur. Le photoamorçeur sélectionné est un sel d'iodonium, le 4-octyloxyphényl phényliodonium hexafluoroantimonate, dont la structure chimique est la suivante (**Figure 91**).

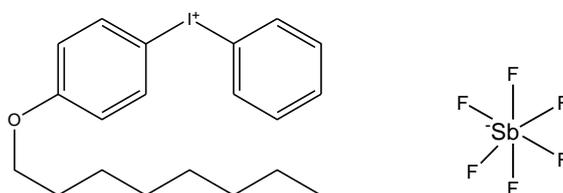


Figure 91- Structure chimique du photoamorçeur cationique, 4-octyloxyphényl phényliodonium hexafluoroantimonate

Pour information, son spectre d'absorption UV est donné ci-dessous (**Figure 92**) :

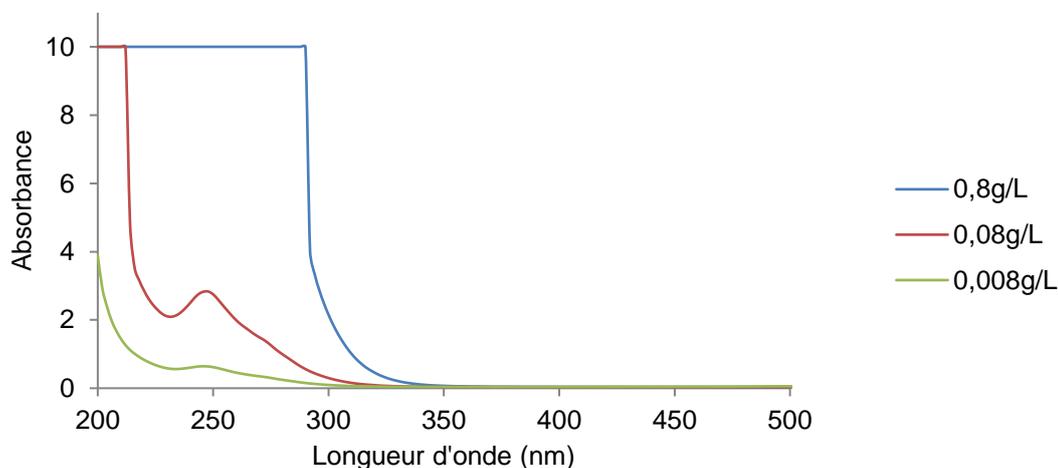


Figure 92- Spectre d'absorption UV du 4-octyloxyphényl phényliodonium hexafluoro antimonate

Ce sel d'iodonium présente un maximum d'absorption à 246nm avec une plage d'absorption entre 234 et 312nm et sera nommé Sel₂₅₀.

1-Suivi de la polymérisation de la formulation de référence in situ via DSC-UV

La photopolymérisation de la formulation de référence est suivie par DSC-UV. Cette technique permet de suivre la réticulation du système réactif au cours du temps sous exposition aux UV c'est-à-dire *in situ*. La lampe UV de cet appareil ne possède pas le même spectre d'émission que ceux des lampes UV utilisées dans les chapitres suivants mais cette technique permet d'obtenir un premier aperçu des paramètres influençant la cinétique de polymérisation.

Selon le spectre d'absorption UV du photoamorceur sélectionné, ce dernier peut se décomposer sous rayonnement UV de la lampe de la DSC-UV et est donc adéquat pour permettre l'amorçage de la réaction.

Dans cette partie, les intensités lumineuses affichées sont également différentes de celles de la lampe LED 365nm. Ici, les calibrations ont été réalisées pour obtenir des intensités lumineuses allant de 10% soit une puissance de 84mW/cm² à 50% soit une puissance de 452mW/cm².

Pour rappel, lors de l'irradiation de la formulation de référence sous UV, à une intensité de 40% c'est-à-dire une puissance de 380mW/cm², voici ci-dessous le type de spectre obtenu (**Figure 93**).

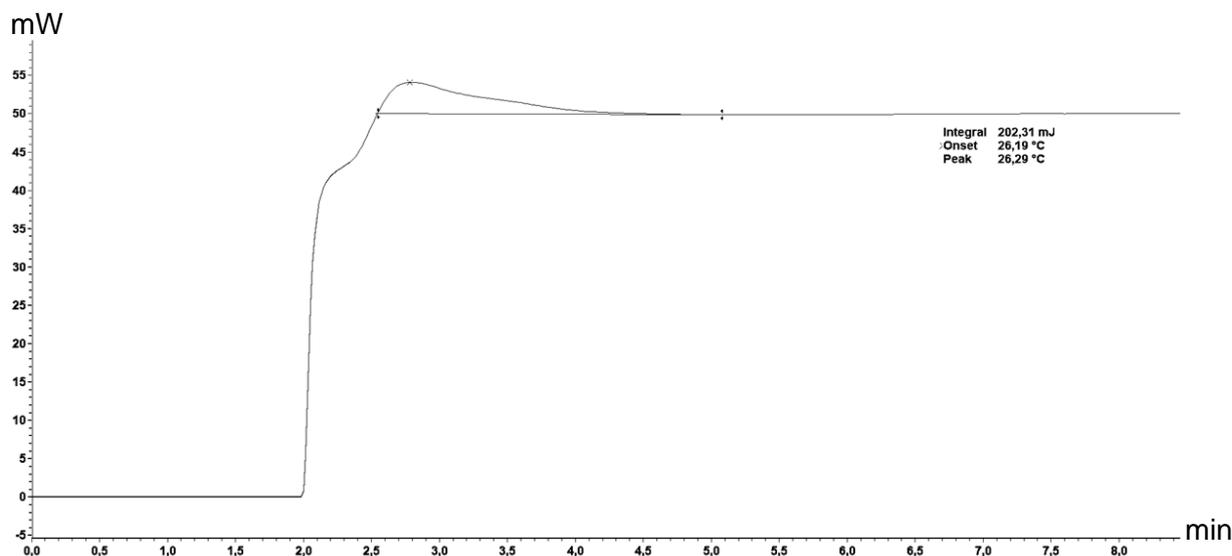


Figure 93-Exemple de spectre DSC-UV obtenu pour la formulation de référence – Température 25°C- Puissance 380mW/cm²

La conversion est alors calculée de la manière suivante ^{132,133} :

$$x_{(t)} = \Delta H_{(t)} / \Delta H_{\text{théorique}}$$

où $x_{(t)}$ est la conversion à l'instant t .

$\Delta H(t)$ est l'enthalpie de la réaction de la réticulation, à l'instant t et $\Delta H_{\text{théorique}}$ celle pour une conversion totale.

La quantité totale de chaleur dégagée théorique est calculée de la manière suivante :

$$\Delta H_{\text{théorique}} = \frac{f \cdot \Delta H_{\text{époxy}}}{M_w}$$

f : fonctionnalité du monomère

$\Delta H_{\text{époxy}}$: enthalpie de polymérisation de la fonction époxy (94,5 kJ/mol eq époxy) ^{133,134}

M_w : masse molaire du monomère (g/mol)

Il est nécessaire, pour ce calcul, de connaître la fonctionnalité f du prépolymère. Pour cela nous avons fait varier les valeurs de m et n jusqu'à obtenir une masse molaire totale de 10 000 g/mol (**Figure 94**). Nous obtenons $m=4$ et $n=123$. Ainsi, nous en déduisons une fonctionnalité f égale à 4.

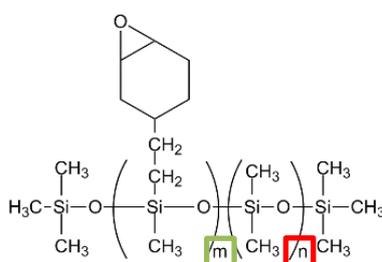


Figure 94 – Rappel de la structure chimique du prépolymère époxy-silicone Copolymère époxycyclohexylméthylsiloxane – diméthylsiloxane

Nous obtenons ainsi une enthalpie de réaction totale de $\Delta H_{\text{théorique}} = 37,8 \text{ J/g}$.

Nous avons confirmé ce résultat par analyse DSC de la formulation de référence (**Figure 95**). La montée en température provoque la polymérisation des fonctions époxy cycloaliphatique avec une enthalpie de 39 J/g. Une deuxième montée en température prouve bien la polymérisation complète des fonctions époxy puisque que le pic exothermique disparaît.

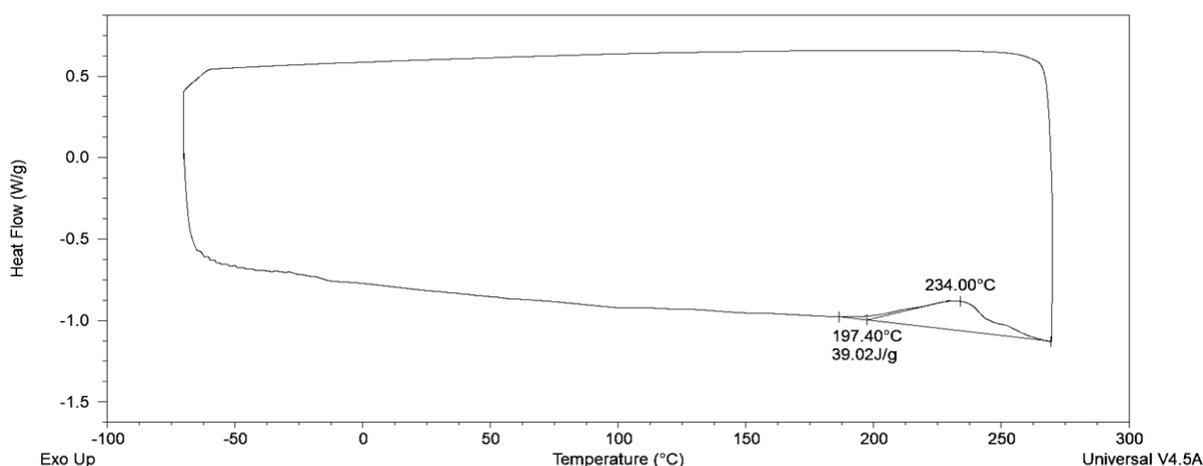


Figure 95 - Spectre DSC de la formulation de référence avant exposition aux UV- vitesse de montée 10°C/min- atmosphère azote

Nous avons étudié l'effet du temps d'exposition sous UV sur la polymérisation du prépolymère. La température est fixée à 25°C et l'intensité lumineuse à 30% soit une puissance de 260 mW/cm².

Nous avons irradié les échantillons pendant 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300 et 600s (**Tableau 11**).

Temps d'irradiation (s)	$\Delta H_{t,irradiation}$ (J/g)	Conversion $X_{t,irradiation}$ (%)
10	5,3	14
30	36,3	96
60	38,4	100
180	37,9	100
600	41,0	100

Tableau 11 - Conversion des fonctions époxy cycloaliphatique en fonction du temps d'exposition UV – DSC-UV- Température 25°C- Puissance 260mW/cm²

Pour une puissance fixée à 260mW/cm², la réticulation semble complète à partir d'une minute d'irradiation sous UV (**Figure 96**).

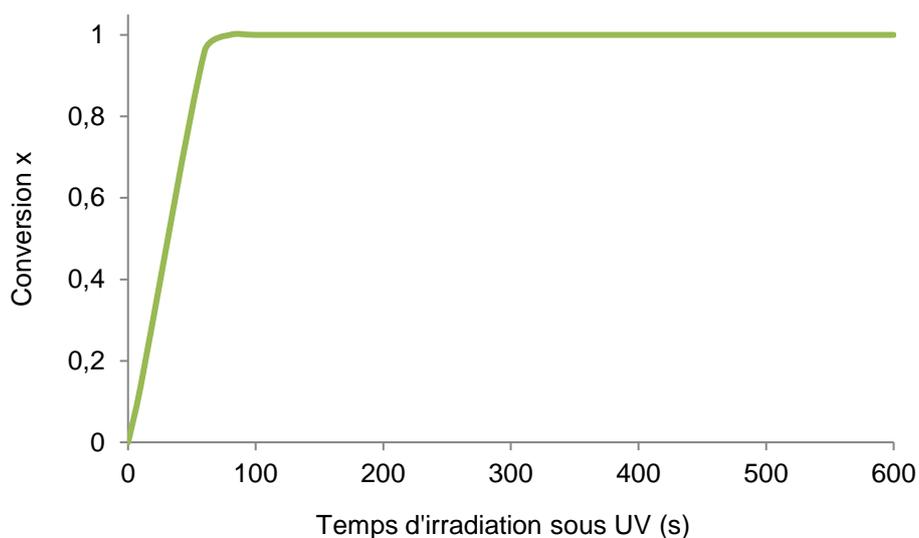


Figure 96– Conversion en fonction du temps d'exposition UV – DSC-UV- Température 25°C- Puissance 260mW/cm²

2-Suivi de polymérisation de la formulation de référence dans les conditions d'usage

Le suivi de la polymérisation dans les conditions d'usage est effectué via trois techniques d'analyse : spectroscopie infrarouge, Raman et DSC. Ces trois techniques permettent de suivre la polymérisation en utilisant la lampe UV LED-365nm, comme moyen de réticulation. Les résultats issus de ces trois techniques d'analyse seront comparés entre eux.

Pour rappel, la formulation est constituée du prépolymère époxy-silicone et du photoamorceur (1% en masse). Cette formulation est, tout d'abord polymérisée sous lampe LED-365nm puis analysée par spectroscopie infrarouge, Raman ou DSC.

a-Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Après irradiation sous UV pendant 5 min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm², les spectres IR obtenus révèlent les différences suivantes (**Figure 97**) :

- une diminution d'intensité des pics d'absorbance à 2855 et 1342 cm⁻¹ ainsi qu'une disparition complète du pic à 548 cm⁻¹.
- une augmentation de l'intensité des pics d'absorbance à 1729 et 1263 cm⁻¹.

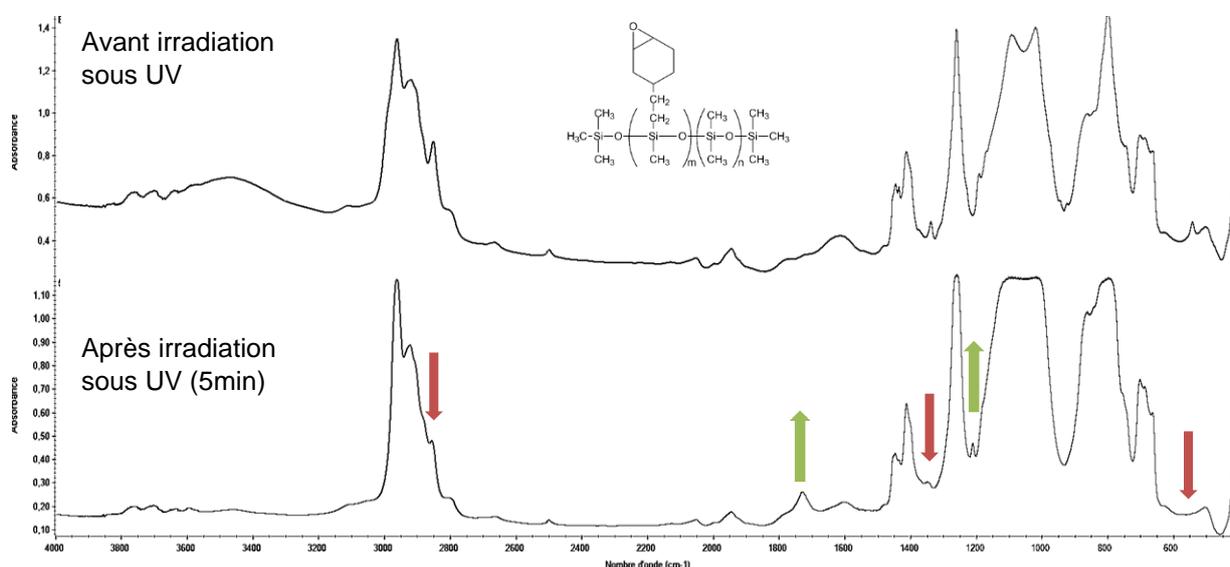


Figure 97- Spectres IR obtenus avant et après polymérisation sous UV de la formulation constituée du prépolymère silicone-époxy et du photoamorceur- Puissance à saturation de 580 mW/cm² - 5min - Lampe LED 365nm

Nous avons identifié les différents pics d'absorbance qui évoluent au cours du temps d'irradiation (**Tableau 12**)^{135,136} :

Nombre d'onde du pic (cm ⁻¹)	Identification du pic d'absorbance
2855	Vibrations d'allongement de la liaison C-H de la fonction époxy cyclo-aliphatique
1729	Liaison C=O : photo-oxydation de la fonction époxy cyclo-aliphatique
1342	Vibrations de déformation de la liaison C-H de la fonction époxy cyclo-aliphatique
1200	Vibrations d'allongement de la liaison C-O-C (ouverture de cycle)
548	Identification du pic d'absorbance en discussion ci-dessous

Tableau 12- Identification des pics d'absorbance IR dont l'intensité varie sous une exposition UV pendant 5min du prépolymère époxy silicone – Puissance 580mW/cm² - Lampe LED 365nm- Détermination par spectroscopie IR

L'ouverture de la fonction époxy est, usuellement visualisable par la disparition d'un pic d'absorbance localisé à 860cm^{-1} ¹¹⁶, attribué à la liaison C-O de la fonction époxy. Cependant, ce pic d'absorbance se superpose avec les pics d'absorbance caractéristiques de la chaîne PDMS (-Si-C à 809cm^{-1}) et n'est donc pas observable. Néanmoins, nous pouvons déceler la disparition d'un pic d'absorbance localisé à 548cm^{-1} . Les recherches bibliographiques n'ont pas permis d'identifier ce pic d'absorbance mais les analyses complémentaires réalisées ci-dessous semblent conforter l'appartenance de ce pic d'absorbance à la fonction époxy. En effet, afin de confirmer que ce pic d'absorbance est bien caractéristique de l'ouverture de la fonction époxy cycloaliphatique du prépolymère, nous avons réalisé le spectre IR du prépolymère seul (**Figure 98**) et du photoamorceur seul (**Figure 99**).

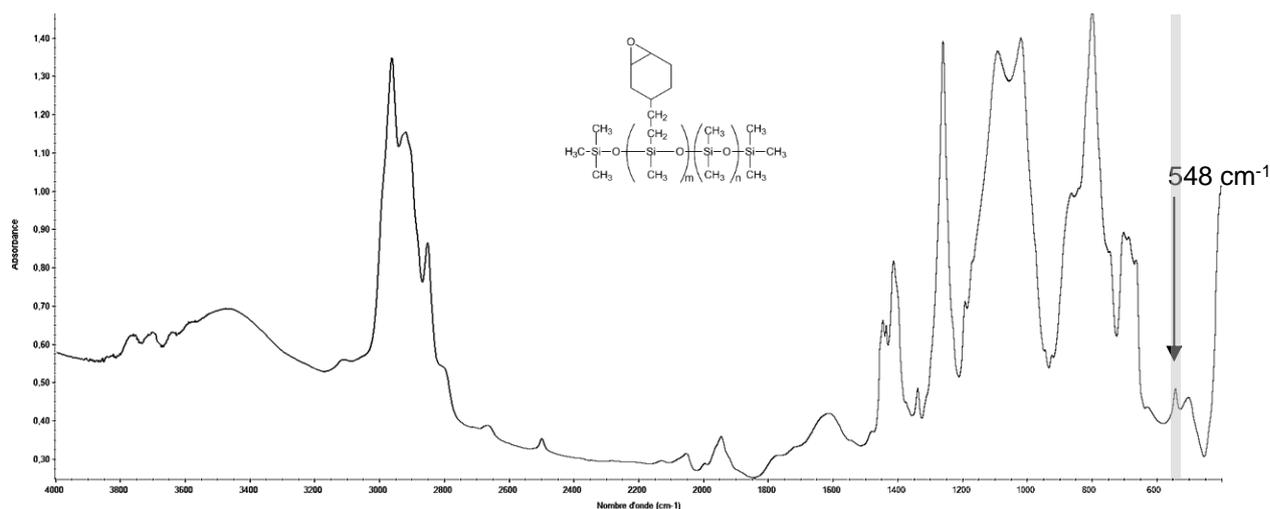


Figure 98- Spectre IR du prépolymère silicone-époxy

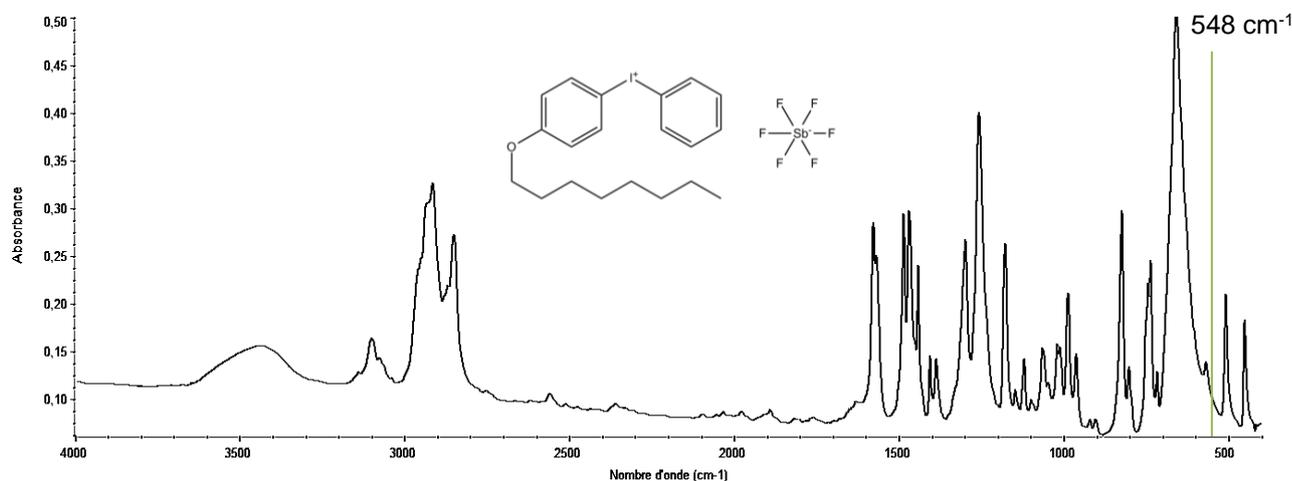


Figure 99- Spectre IR du photoamorceur- 4-octyloxyphényl phényliodonium hexafluoro antimonate

Nous pouvons confirmer que le pic d'absorbance localisé à 548cm^{-1} est caractéristique d'une fonction époxy cycloaliphatique pour différentes raisons. En effet, ce pic d'absorbance ne se retrouve que dans le spectre du prépolymère et son intensité évolue au cours de la polymérisation sous UV jusqu'à disparaître complètement sous certaines conditions des rayons UV.

Afin de suivre la polymérisation, nous avons calculé la conversion en fonction du temps d'irradiation sous UV (5, 15, 30, 60, 180 et 300s), selon la formule suivante :

$$x(t) = \frac{\frac{A_{\text{époxy,to}} - A_{\text{époxy,t}}}{A_{\text{ref,to}} - A_{\text{ref,t}}}}{\frac{A_{\text{époxy,to}}}{A_{\text{ref,to}}}}$$

Nous choisirons comme pic de référence, le pic situé à 1263 cm⁻¹, caractéristique du groupement CH₃ qui reste invariable avec le temps de réaction.

Pour une intensité fixée à 99% soit une puissance de 580 mW/cm². L'évolution des différentes aires des pics d'absorbance selon le temps d'irradiation est présentée dans le tableau suivant (**Tableau 13**).

Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	25,77	21,57	0,54	0,07	84
15	25,81	26,07	0,62	0,06	90
30	15,91	14,73	0,41	0,03	92
60	10,63	12,02	0,32	0,02	94
180	18,08	16,13	0,54	0,00	100
300	37,37	31,89	0,88	0,00	100

Tableau 13- Conversion des fonctions époxy cycloaliphatique en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR

Pour une puissance à saturation de 580 mW/cm², un temps d'exposition de 3min sous UV est suffisant pour obtenir une conversion maximale de 100% (**Figure 100**). Ces temps d'exposition sont en concordance avec ceux que l'on peut retrouver dans la littérature pour la photopolymérisation de fonctions époxy cycloaliphatiques (entre 3 et 5min pour obtenir une conversion maximale) ^{100,116}.

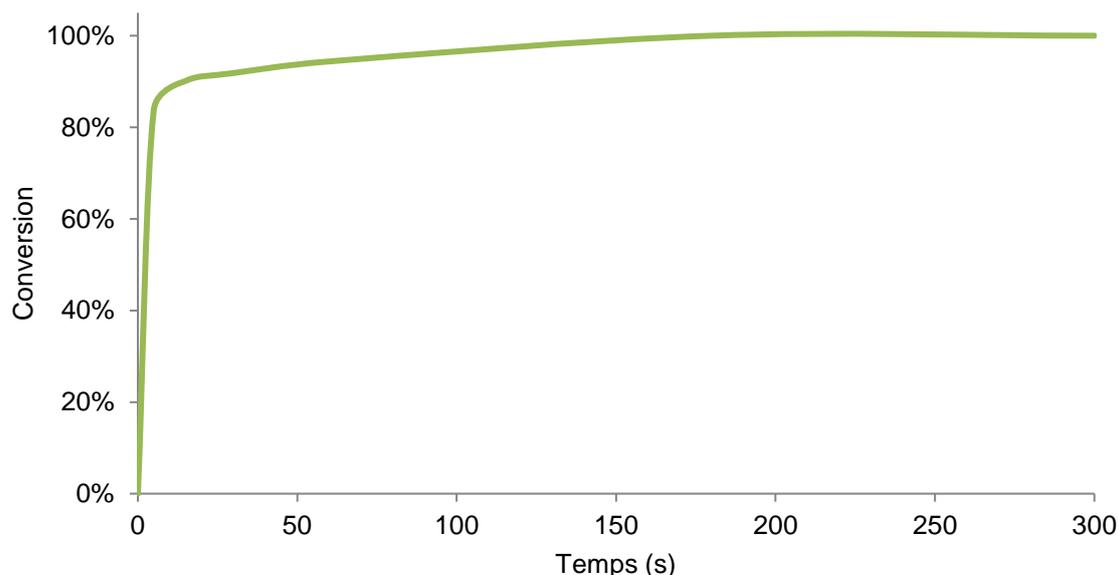


Figure 100- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR

Le fait que la polymérisation puisse atteindre une conversion finale relativement élevée avec la lampe LED-365nm n'est pas attendu. En effet, si l'on observe le spectre d'émission de la lampe LED, un seul pic d'émission est mis en évidence à 365nm. Or, si nous regardons le spectre d'absorption UV du photoamorceur, nous remarquons un pic d'absorption situé seulement entre 234 et 312nm, ce qui ne correspond pas au pic d'émission de la lampe LED. Au vu de ces résultats, il semblerait que le photoamorceur ne soit pas capable de se décomposer sous irradiation UV de la lampe LED.

Essayons d'expliquer l'amorçage de la réaction. Nous avons réalisé le spectre d'absorption UV du prépolymère afin de savoir si cette espèce pouvait être à l'origine de l'amorçage de la réaction.

Le prépolymère époxy silicone ne semble absorber sur aucune plage de longueurs d'onde (**Figure 101**).

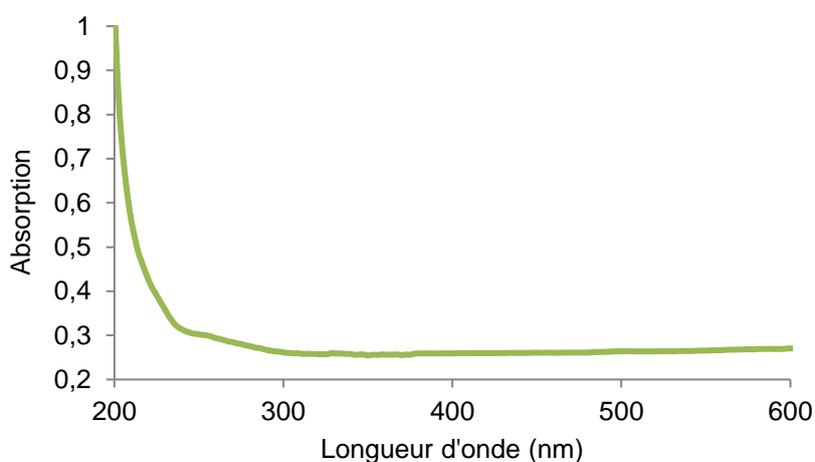


Figure 101- Spectre d'absorption du prépolymère époxy silicone

Sous UV, à une longueur d'onde à 365 nm, il semble donc que la réaction ne soit amorcée ni par le photoamorceur, ni par le prépolymère.

Cependant, si nous analysons les mesures effectuées par le radiomètre sur la lampe LED, nous pouvons observer qu'il existe une émission faible de la lampe dans les UV-B, UV-C et UV-V. Il pourrait être envisagé que cette faible émission puisse être suffisante pour décomposer le photoamorceur et amorcer la réaction.

De plus, la lampe LED chauffe permettant d'atteindre des températures de surface de 134°C dès 3min d'irradiation à une puissance à saturation de 580 mW/cm². Nous avons pu voir, précédemment, par analyse DSC, que les fonctions époxy cycloaliphatique pouvaient réticuler par voie thermique à partir d'une température de 197°C. Par conséquent, la température générée par la lampe est bien inférieure de celle permettant la réticulation thermique de la matrice polymère. La température de la lampe UV n'est donc pas à l'origine de la réticulation de la matrice mais il se peut qu'elle accélère l'amorçage et la propagation des espèces réactives.

b-Caractérisation par spectroscopie Raman

Après irradiation sous UV pendant 5 min, les spectres Raman obtenus révèlent des différences (**Figure 102**) telles que la diminution des intensités des pics d'absorbance situés à 1094, 751 et 553 cm^{-1} .

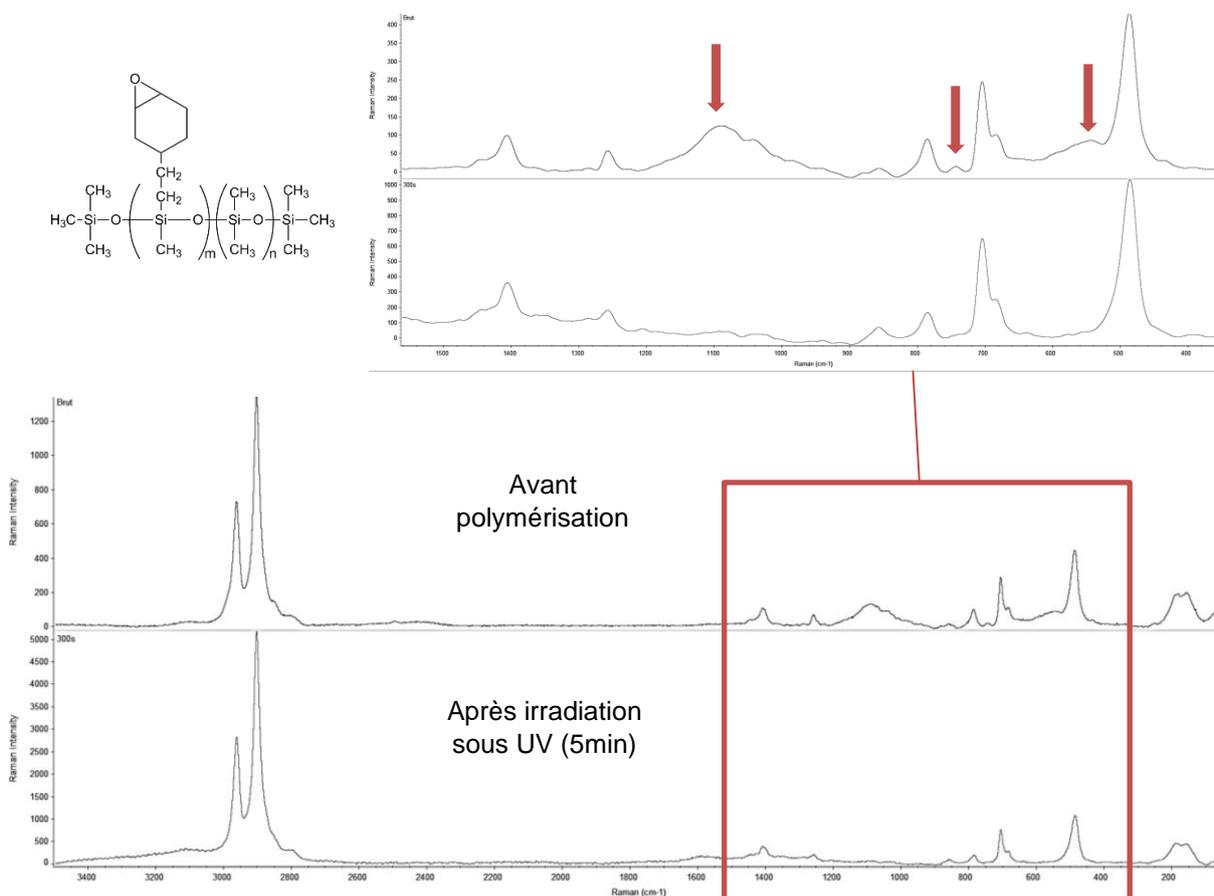


Figure 102 - Spectres Raman du prépolymère silicone époxy avant et après irradiation sous UV (5min) – Puissance à saturation de 580 mW/cm^2 - Lampe LED 365nm

Nous avons identifié les différents pics qui évoluent au cours du temps d'irradiation (**Tableau 14**)¹³⁵ :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Identification des pics d'absorbance
1094	Vibrations d'allongement de la liaison C-C du composé alicyclique
751	Vibrations de déformation de la liaison C-O du cycle époxy cycloaliphatique
553	Vibrations de déformation angulaire de la liaison C-C-C du cycle époxy cycloaliphatique

Tableau 14- Identification des pics d'absorbance du prépolymère époxy silicone dont la l'intensité dépend du temps d'irradiation – Lampe LED 365nm – 5min- Puissance à saturation de 580 mW/cm^2 - Détermination par spectroscopie Raman

Les hauteurs des pics d'absorbance situés à 1094 et 553 cm^{-1} sont très dépendantes de la zone de l'échantillon analysée. En effet, pour un même échantillon irradié sous UV à une

puissance à saturation de 580 mW/cm² pendant 3min, ce dernier ne présente pas le même spectre selon la zone analysée (bord ou centre de l'échantillon). D'une zone à une autre, certains pics peuvent ainsi complètement disparaître (**Figure 103**).

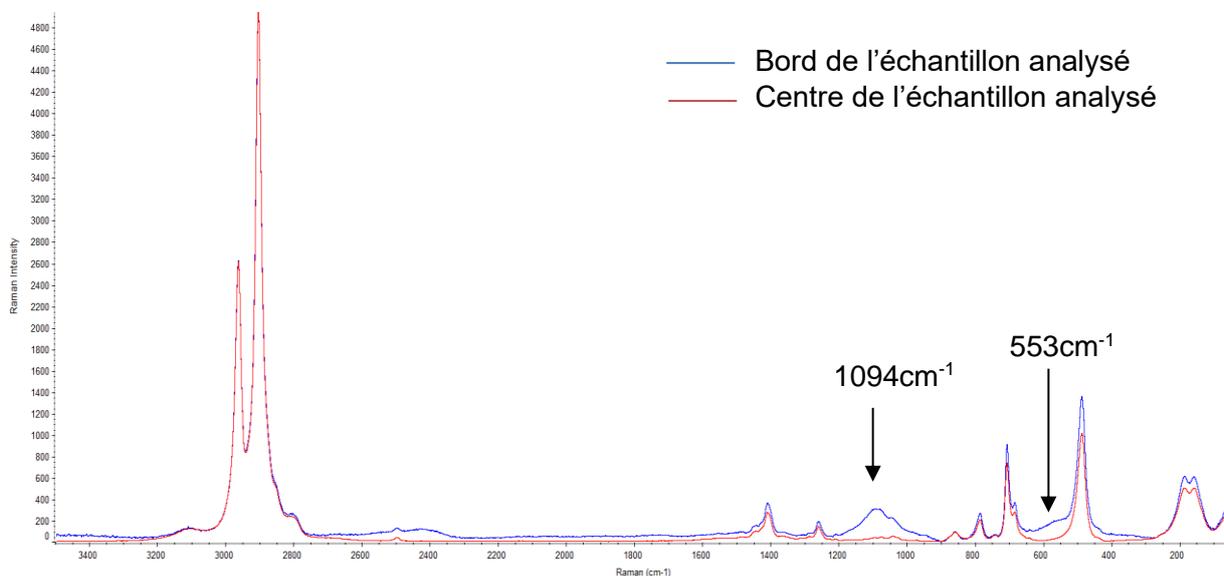
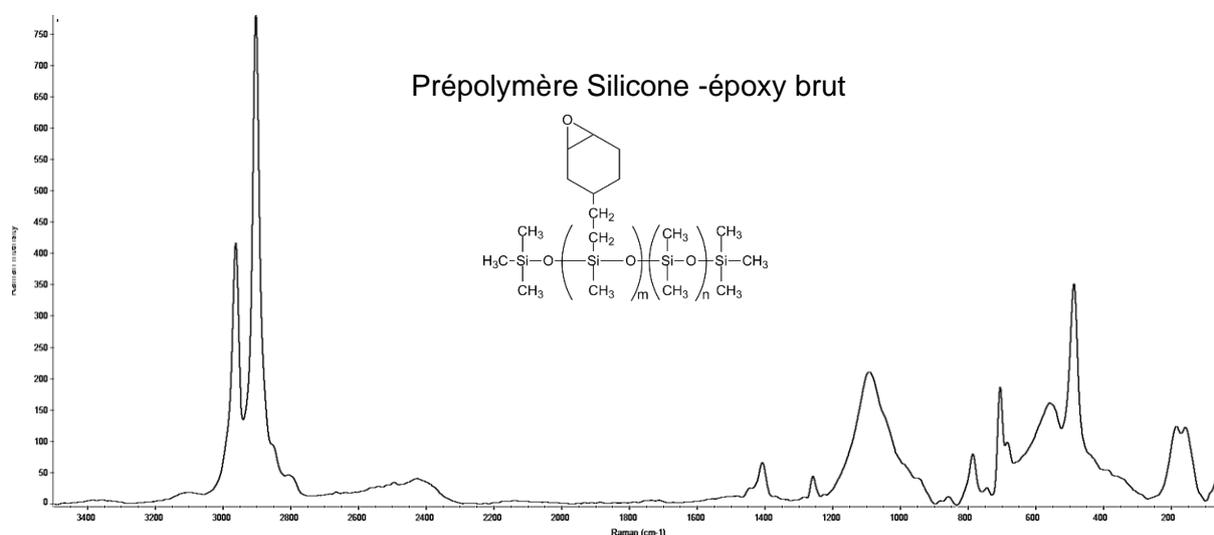


Figure 103 - Spectres Raman d'un échantillon irradié sous UV pendant 3min et analysé à différentes positions- Puissance à saturation de 580 mW/cm² - Lampe LED 365nm

Ces variations de l'intensité de ces pics d'absorbance ne semblent pas démontrer une inhomogénéité de la polymérisation mais plutôt un réarrangement des liaisons C-C du composé alicyclique puisqu'ils n'évoluent pas au cours du temps d'irradiation.

Seul le pic situé à 751 cm⁻¹ est pertinent à prendre en compte dans le calcul de la conversion en tant que pic caractéristique. Le pic situé à 492 cm⁻¹ servira de pic de référence, caractéristique de la liaison Si-O-Si. La méthode de calcul de la conversion est identique à celle utilisée en spectroscopie IR.

Afin de confirmer que le pic localisé à 751 cm⁻¹ est bien caractéristique de l'ouverture de la fonction époxy cycloaliphatique du prépolymère, nous avons réalisé le spectre IR du prépolymère et du photoamorceur (**Figure 104**).



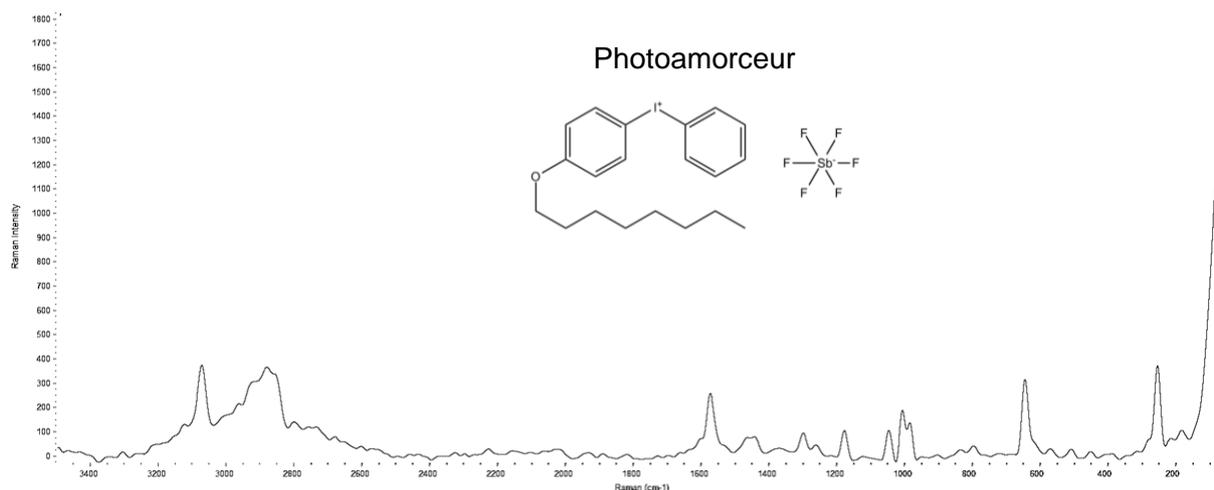


Figure 104-Spectres Raman du prépolymère silicone-époxy et du photoamorceur

Pour une puissance lumineuse fixée (580 mW/cm²), voici l'évolution des différentes aires selon le temps d'irradiation (**Tableau 15**).

Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	9838	22036	241	167	69
15	11955	6681	253	35	75
30	17368	16300	359	62	82
60	24592	34026	436	97	84
180	22709	39933	453	65	89
300	33345	37651	557	58	91

Tableau 15- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm² - Lampe LED 365nm – Détermination par spectroscopie Raman

Il est donc possible de tracer la conversion en fonction du temps d'irradiation (**Figure 105**). La conversion n'est pas complète après 300s d'irradiation UV.

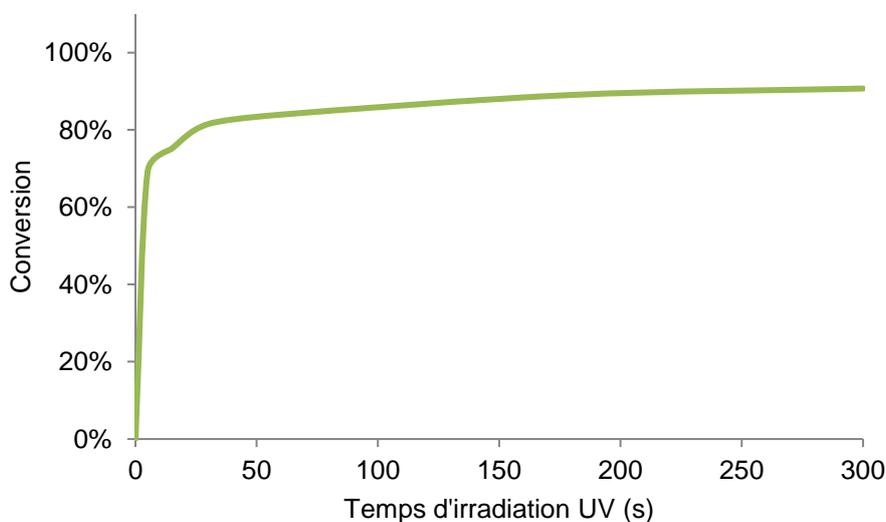


Figure 105- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm² - Lampe LED 365 nm - Détermination par spectroscopie Raman

En comparant avec la méthode d'analyse IR, nous observons une différence dans la conversion maximale atteinte lorsque l'échantillon est exposé aux UV pendant 300s (**Figure 106**). La conversion est de 100% lors de l'analyse en spectroscopie IR et de 91% en spectroscopie Raman. Cependant, la tendance demeure identique entre les deux techniques d'analyse.

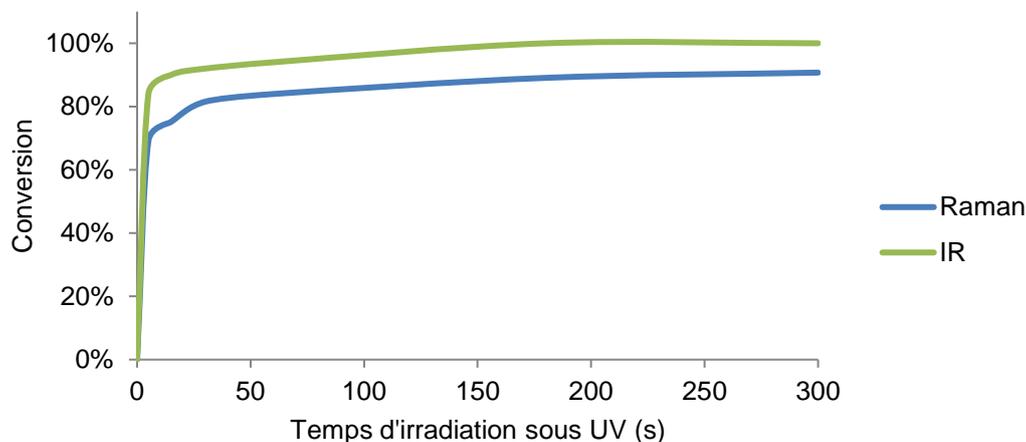


Figure 106- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm² déterminée par spectroscopie Raman et IR – lampe LED 365nm

Une hypothèse qui peut expliquer cette différence de résultats est l'épaisseur de l'échantillon qui est différente entre les deux méthodes d'analyse. En effet, le même volume de formulation est utilisé lors de la préparation des échantillons. Cependant, en IR, l'échantillon est placé à la verticale, par conséquent, l'épaisseur analysée est plus faible compte-tenu de l'écoulement de la formulation. Or, la conversion finale ainsi que la vitesse de polymérisation est très dépendante de l'épaisseur selon la loi de Beer-Lambert¹⁰¹. C'est pourquoi, la conversion finale pourrait être plus importante dans le cas d'une analyse IR.

De plus, l'analyse par spectroscopie Raman est plus difficile que par spectroscopie IR car l'échantillon subit un phénomène de fluorescence et les spectres présentent beaucoup de bruit lorsque l'échantillon est longtemps irradié sous UV. Les spectres sont donc soumis à des corrections de fluorescence et de lissage pour une meilleure visibilité, ce qui peut impacter la mesure des aires des pics d'absorbance considérés pour la détermination de la conversion.

c- Caractérisation par calorimétrie

Nous avons polymérisé les échantillons sous lampe LED pendant différents temps d'irradiation et les avons analysés par DSC afin de mesurer la quantité de fonctions époxy restantes. Ainsi, la conversion a été déterminée en adoptant la méthode énoncée précédemment (**partie II.1**). Ceci permet de se placer dans les mêmes conditions que pour une détermination par spectroscopies IR et Raman et permettre une comparaison.

On s'est placé, comme précédemment, à une puissance à saturation de 580 mW/cm². Nous avons pu remarquer que la polymérisation est complète dès 30s d'irradiation sous UV contre 3min en spectroscopie IR et >5min pour la spectroscopie Raman. En effet, l'exotherme de réaction des fonctions époxy restantes a complètement disparu pour ce temps d'exposition. Il est à noter que la conversion atteint déjà 96% dès 15s d'exposition sous UV (**Figure 107**).

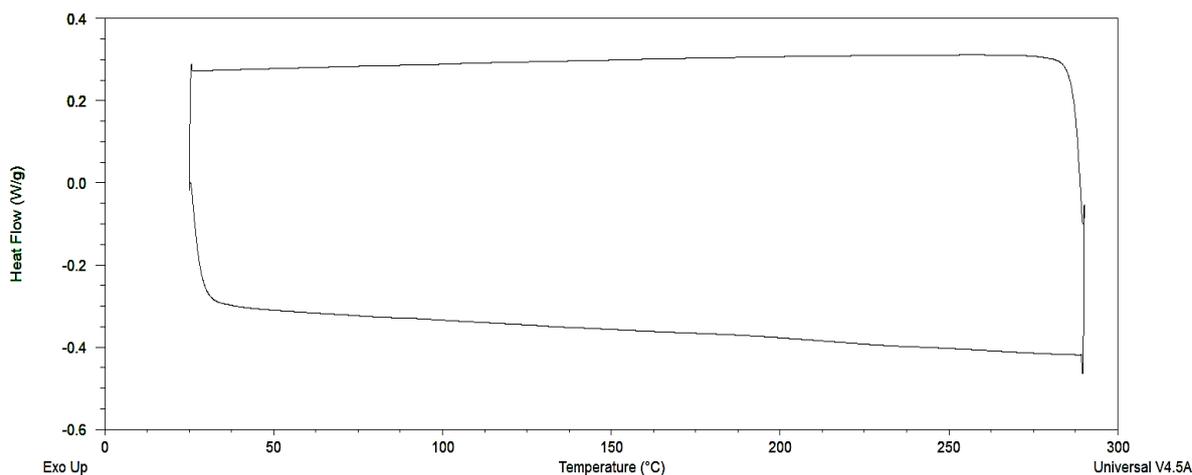


Figure 107- Analyse DSC d'un échantillon irradié au préalable pendant 30s sous UV - Puissance à saturation de 580 mW/cm²- Montée 10°C/min- Atmosphère azote

Le suivi de la polymérisation par DSC ne sera pas davantage approfondi car nous avons souhaité nous concentrer sur les trois techniques que sont les spectroscopies IR et Raman et la DSC-UV. En effet, la calorimétrie conventionnelle n'apporte pas de conclusions additionnelles et pertinentes.

3-Influence de différents paramètres liés à la formulation

Différents paramètres seront modifiés comme la nature du photoamorceur, sa concentration et la longueur d'onde afin d'en étudier leur influence sur la polymérisation.

a-Influence de la nature du photoamorceur

Le photoamorceur utilisé jusqu'à présent (Sel₂₅₀) a montré un spectre d'absorption UV dont les bandes d'absorption ne correspondaient pas à la bande d'émission de la lampe UV LED, nous avons alors testé un photoamorceur plus adapté. Ce photoamorceur cationique est, également, un sel d'iodonium mais de structure chimique différente (**Figure 108**).

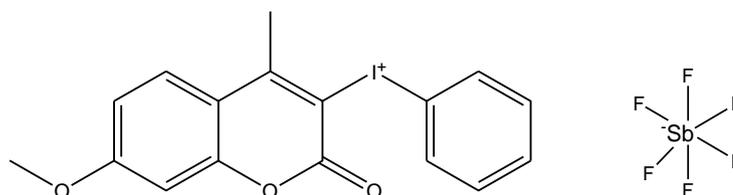


Figure 108- Structure chimique du photoamorceur cationique (7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl) phényliodonium hexafluoroantimonate- Sylanto-7MS

Le spectre d'absorption UV du deuxième sel d'iodonium Sylanto 7MS, 7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl)phényliodonium hexafluoroantimonate est donné ci-dessous (**Figure 109**) :

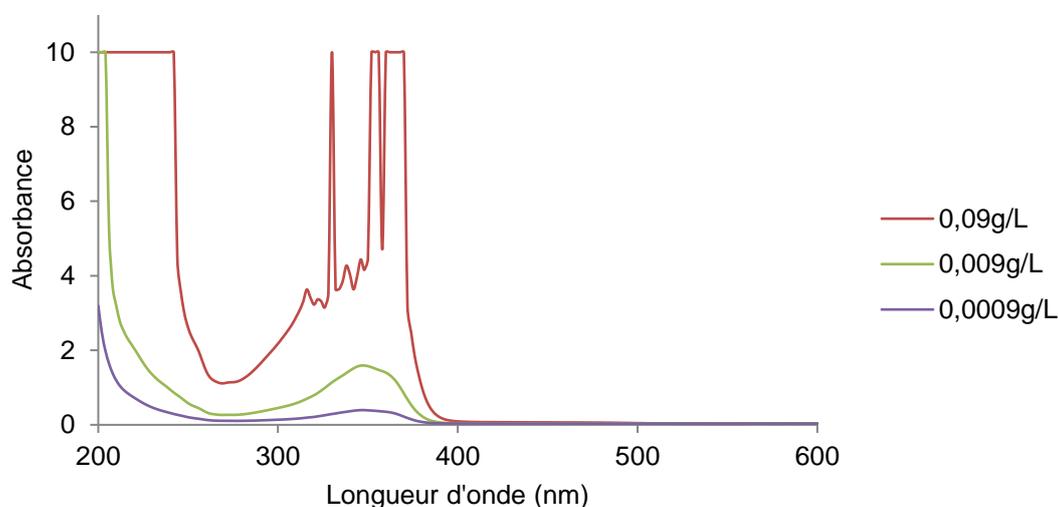


Figure 109- Spectre d'absorption UV du sel d'iodonium 7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl)phényliodonium hexafluoroantimonate

Ce sel d'iodonium présente un maximum d'absorption à 348nm avec une plage d'absorption, de 280 à 380nm. Ce photoamorceur, Sel₃₅₀ se décompose bien sous le rayonnement UV émis par la lampe LED-365nm.

i-Suivi de la conversion par spectroscopie IR

Les résultats montrant l'évolution de la conversion en fonction du temps d'irradiation sous UV pour ce nouveau photoamorceur (Sel₃₅₀) sont donnés dans le **Tableau 16** :

Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	18,63	16,73	0,56	0,20	61
15	16,88	15,57	0,48	0,11	74
30	14,85	23,30	0,40	0,14,	78
60	18,50	14,75	0,60	0,08	84
180	17,69	14,79	0,50	0,04	90
300	17,06	20,01	0,84	0,05	95

Tableau 16- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm² - Sel₃₅₀ – Détermination par spectroscopie IR

Le sel d'iodonium Sel₃₅₀ conduit à une cinétique de réticulation plus lente et une conversion finale moindre que celle obtenue avec le Sel₂₅₀ (**Figure 110**). En effet, pour un temps d'irradiation donné, la valeur de la conversion est toujours inférieure pour le Sel₃₅₀ que pour le sel Sel₂₅₀. Cette observation ne semble pas logique puisque le Sel₃₅₀ est celui qui est, à priori, le plus adapté au vu de la concordance de son spectre d'absorption UV aux longueurs d'onde d'émission de la lampe LED 365nm.

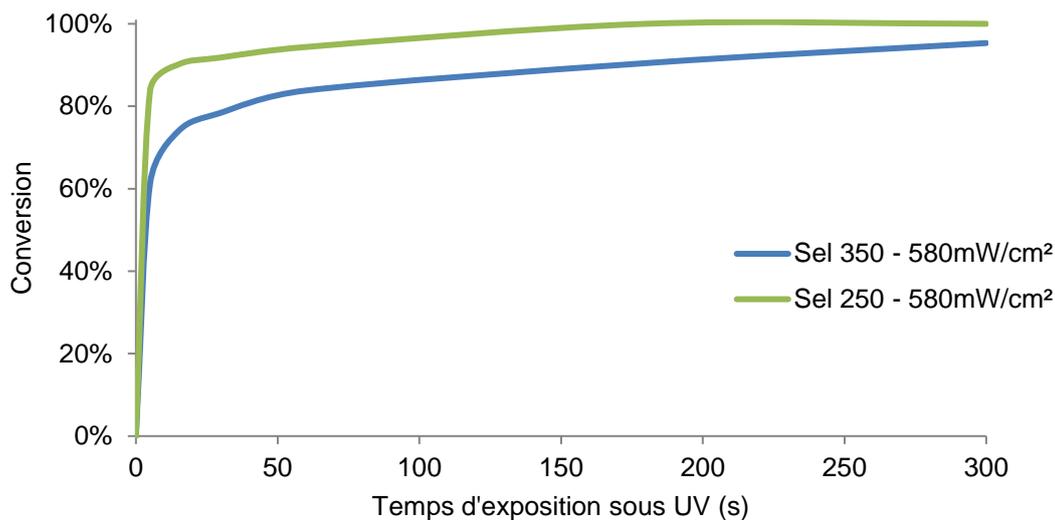


Figure 110 - Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV avec deux photoamorceurs différents – Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm² – Détermination par spectroscopie IR

ii-Suivi de la conversion par spectroscopie Raman

Les résultats montrant l'évolution de la conversion en fonction du temps d'irradiation sous UV pour le Sel₃₅₀ sont donnés dans le **Tableau 17**:

Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	12459	7221	652	123	67
15	1941	7871	100	120	70
30	977	8378	60	136	73
60	1165	6320	60	76	77
180	1489	8194	47	55	79
300	9033	10674	539	105	83

Tableau 17 - Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm²– Détermination par spectroscopie Raman

Par spectroscopie Raman, la différence de polymérisation entre les deux photoamorceurs est aussi marquée qu'en IR. Ces résultats semblent confirmer que le Sel₃₅₀ semble moins efficace que le sel d'iodonium Sel₂₅₀ (**Figure 111**).

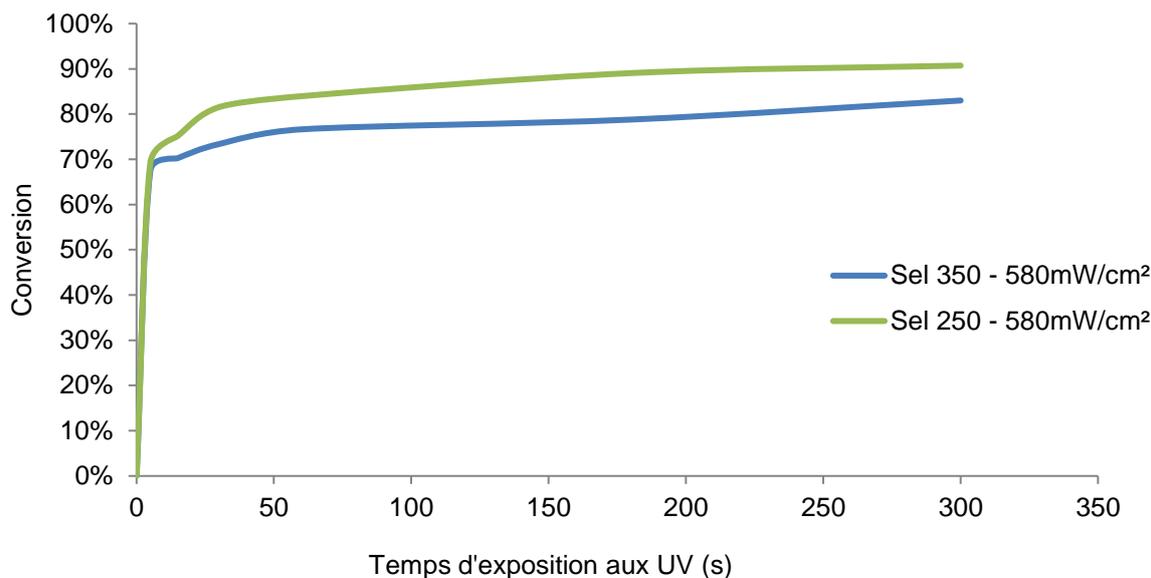


Figure 111- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV avec des photoamorceurs de natures différentes – Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm² - Détermination par spectroscopie Raman

Bien que le Sel₃₅₀ soit, à priori, le photoamorceur le plus adéquat pour le procédé de photopolymérisation, il est préférable d'avoir recours au Sel₂₅₀ car il permet une polymérisation plus complète. On peut supposer que ce sel se décompose et amorce la réaction de polymérisation de manière plus efficace, de par sa structure malgré une pauvre absorption des rayonnements UV dans la plage d'émission utilisée. De plus, le Sel₃₅₀ a tendance à jaunir le revêtement contrairement au Sel₂₅₀ qui reste non-coloré.

b-Influence de la concentration de photoamorceur dans la formulation

i-Suivi de la conversion par DSC-UV

Nous avons étudié l'effet de la concentration en photoamorceur, Sel₃₅₀ sur la polymérisation en fonction du temps d'exposition UV. Nous pouvons supposer que l'augmentation de la concentration en photoamorceur aurait tendance à accélérer la polymérisation puisque la fraction d'espèces réactives créées est plus élevée.

Pour cela, nous avons fixé le temps d'irradiation à 20min, pour une température de 25°C et une puissance de 260mW/cm² en faisant varier la fraction massique de photoamorceur de 0,5 à 2% par rapport au prépolymère.

Deux remarques découlent de l'analyse du graphique, ci-dessous, (**Figure 112**) représentant la conversion de la polymérisation de la matrice polymère en fonction du temps d'exposition UV. La première est, que l'augmentation de la fraction massique de photoamorceur de 0,5 à 1% en masse permet d'accélérer la polymérisation et de diminuer le temps d'induction en début de polymérisation (de 1,14 à 0,56s). La deuxième remarque est, que l'augmentation de la concentration en photoamorceur au-delà de 1% permet de garder un temps d'induction faible mais la polymérisation est ralentie due à une fraction massique trop importante en photoamorceur. Ceci est en cohérence avec les observations faites par F. Boey & al¹³².

Concentration de photoamorceur dans la formulation de base (%)	0,5	1	2
Enthalpie (mJ/g)	65,53	13,51	39,69
Début de la réaction (min)	1,14	0,56	0,06
Temps pour atteindre une conversion de 100% (min)	3,64	2,56	4,06

Tableau 18 - Caractéristiques de la polymérisation analysée par DSC-UV – Effet de la concentration de photoamorceur- Puissance 260mW/cm²

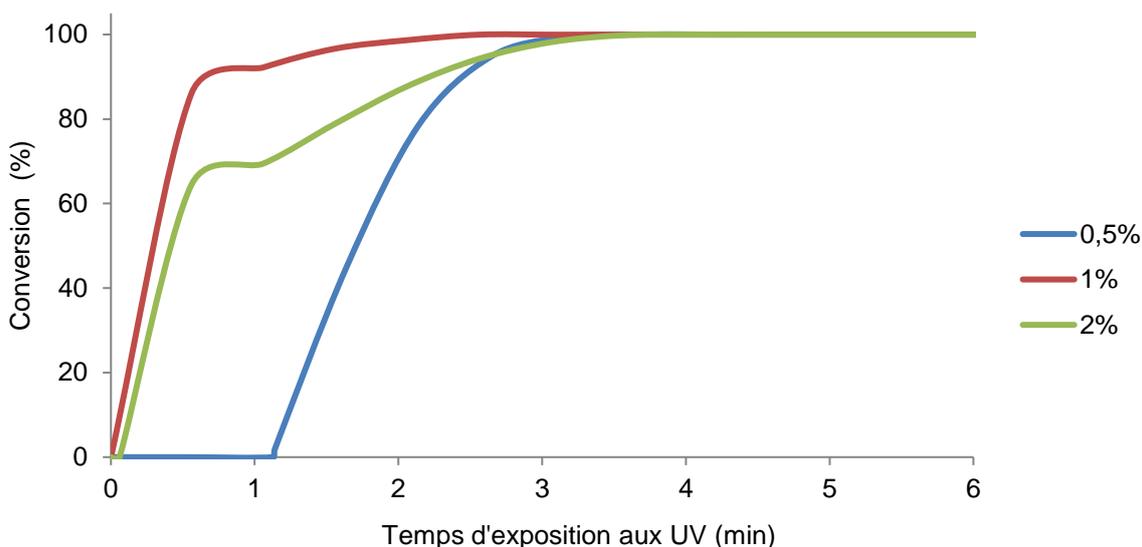


Figure 112- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour des concentrations différentes de photoamorceur – Puissance 260mW/cm² - Détermination par DSC-UV

Ainsi, il sera recommandé de fixer une concentration de photoamorceur à 1% en masse par rapport au prépolymère afin d'avoir une réaction optimale.

c-Influence de la présence d'une charge minérale

Nous avons étudié l'influence de la charge sur la polymérisation au cours du temps d'irradiation UV.

Pour cette étude, la formulation est constituée du prépolymère, du photoamorceur, Sel₂₅₀ (1% en masse par rapport à celle du prépolymère), de particules de silice hydrophobes H18 (10% en masse par rapport à celle du prépolymère) et une faible quantité de THF pour faciliter la dispersion de ces dernières.

i- Suivi de la conversion par spectroscopie IR

L'étude du suivi de la polymérisation par spectroscopie IR est difficile car les spectres sont modifiés avec l'ajout des charges (**Figure 113**). Par conséquent, les pics d'absorbance précédemment considérés pour calculer la conversion se superposent avec ceux des particules de silice dans la plage 548 - 1263 cm⁻¹.

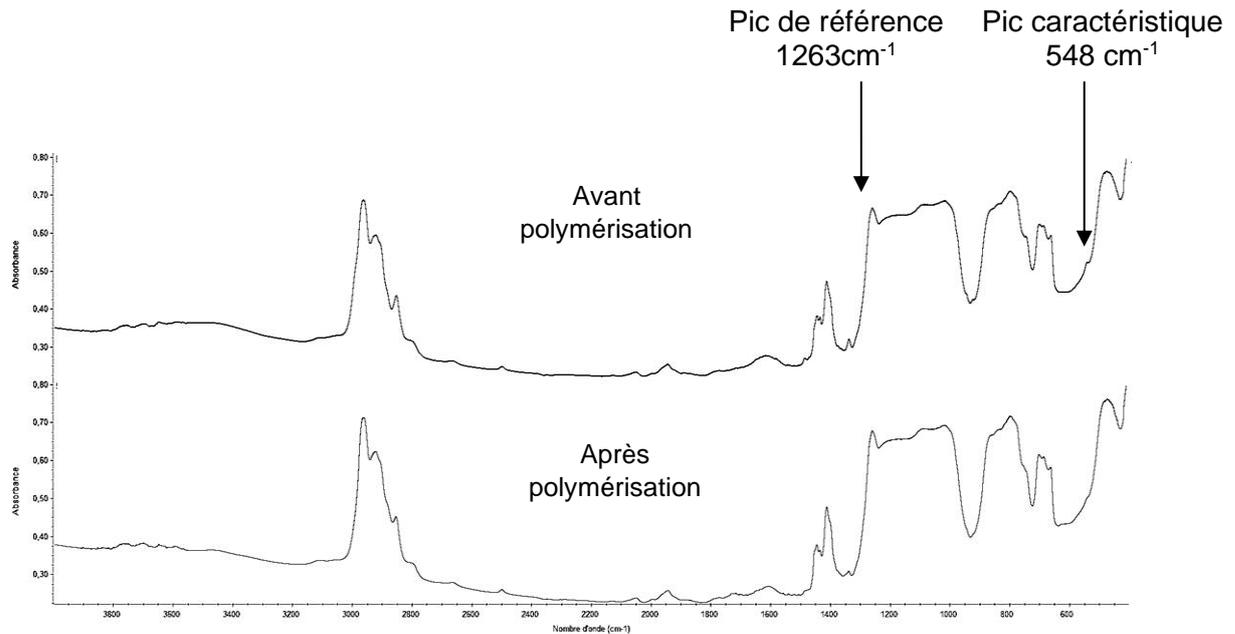


Figure 113 - Spectres IR de la formulation chargée de particules de silice H18 avant et après polymérisation – Lampe LED 365nm- Puissance 580mW/cm² - 5min - Lampe LED 365nm

Il sera donc difficile de suivre la polymérisation avec la spectroscopie IR ou Raman. Aussi l'étude ne pourra pas être approfondie avec ces méthodes spectroscopiques.

ii-Suivi de la conversion par DSC-UV

Nous avons fixé le temps d'irradiation à 10min, pour une température de 25°C et une puissance lumineuse de 260 mW/cm².

La polymérisation est accélérée par l'ajout de charges inorganiques (hydrophobes H18 ou hydrophiles N20) dans la formulation (**Figure 114**) en cohérence avec les travaux de Cho.J.D & al¹³⁷ qui supposent que les agglomérats de silice, de par leur taille, réfléchissent la lumière entraînant une augmentation de la longueur parcourue par les rayons UV. L'amorçage est alors plus efficace expliquant la diminution du temps d'induction.

Nature l'additif ajouté dans la formulation de référence	N20	H18
Enthalpie (mJ/g)	14,28	3,68
Début de la réaction (min)	0,11	0,37
Temps pour atteindre une conversion de 100% (min)	1,11	0,87

Tableau 19 - Caractéristiques de la polymérisation analysée par DSC-UV – Influence des charges dans la formulation – Puissance 260mW/cm²

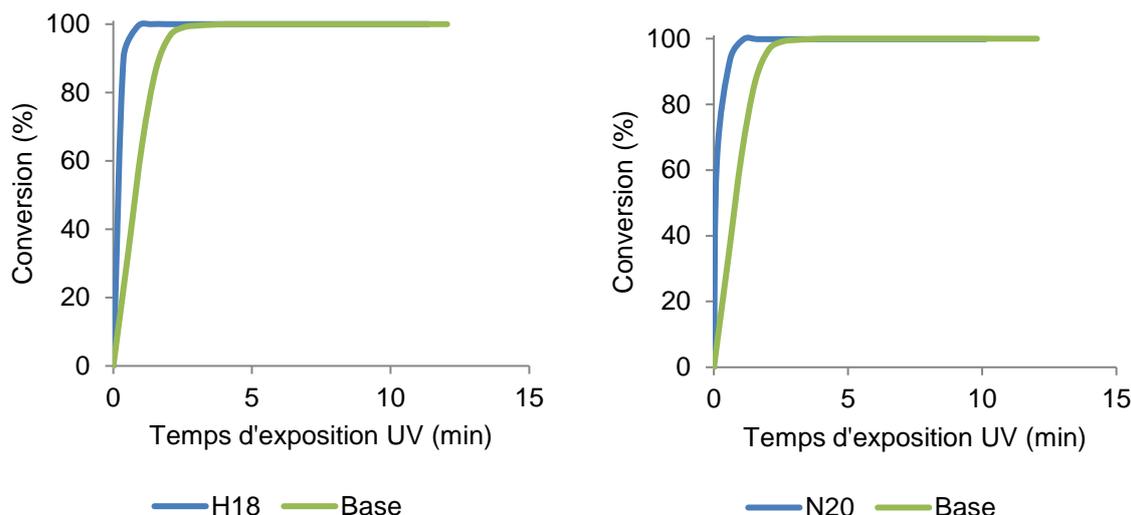


Figure 114- Conversion en fonction du temps d'exposition UV dont les formulations sont composées de charges inorganiques de différentes natures : silice hydrophobe H18 (à gauche) et silice hydrophile N20 (à droite) – Puissance 260 mW/cm² - Analyse par DSC-UV

Nous avons étudié l'effet de l'ajout de silane fluoré et d'eau dans la formulation sur la polymérisation de la matrice polymère. Nous rappelons, ici, la structure du silane fonctionnalisé avec des hétéroatomes fluorés, triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)silane (**Figure 115**).

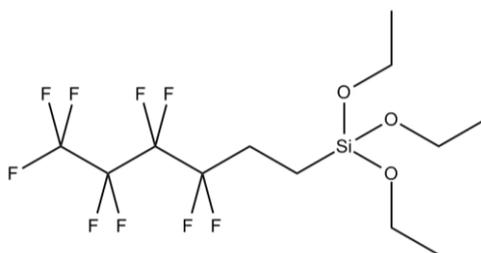


Figure 115 - Rappel de la structure chimique du triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)silane

L'ajout de silane fluoré diminue la période d'induction mais la polymérisation est, légèrement, plus lente que la polymérisation de la formulation de référence (4,04min de réaction pour la formulation de référence contre 4,83min pour la formulation comprenant des silanes pour obtenir une conversion maximale de 100%).

L'ajout d'eau semble accélérer la réaction comme montré par Crivello. J.V ¹¹⁶ lorsque la quantité reste faible. Elle accélère la consommation des espèces réactives. Cette observation est en accord avec le phénomène d'accélération de la polymérisation par les charges de silice. En effet, il existe toujours de l'eau absorbée à leur surface.

4-Influence de différents paramètres liés au procédé

a-Puissance UV

i-Suivi de la conversion par spectroscopie IR

Nous avons suivi la polymérisation au cours du temps en fonction de l'intensité de la lampe LED- 365nm appliquée. Pour rappel, cette lampe émet, en majorité, dans les UV-A à une puissance minimale de 384 mW/cm². L'appareil de mesure sature à cette valeur d'où une valeur minimale de puissance d'exposition. La lampe émet également dans les UV-B, UV-C et UV-V en moindre mesure.

- Pour les UV-B, la puissance varie de 2 à 11 mW/cm² pour une intensité de 25 à 99%.
- Pour les UV-C, la puissance varie de 0,3 à 2 mW/cm² pour une intensité de 25 à 99%.
- Pour les UV-V, la puissance varie de 43 à 147 mW/cm² pour une intensité de 25 à 99%

Les résultats sont énumérés ci-dessous (**Tableau 20- Tableau 21- Tableau 22- Tableau 23**) :

Puissance à saturation de 580 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	25,77	21,57	0,54	0,07	84
15	25,81	26,07	0,62	0,06	90
30	24,91	14,73	0,41	0,03	92
60	10,63	12,02	0,32	0,02	94
180	18,08	16,13	0,54	0	100
300	37,37	31,89	0,88	0	100

Tableau 20- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR

Puissance de 532 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	5,32	5,40	0,12	0,03	75
15	24,36	21,78	0,57	0,05	91
30	21,55	18,25	0,42	0,04	88
60	21,87	15,31	0,40	0,03	91
180	24,	23,85	0,53	0	100
300	29,99	30,13	0,66	0	100

Tableau 21- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 532 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR

Puissance de 487 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	22,59	20,13	0.62	0,15	76
15	22,36	21,32	0.50	0,07	85
30	24,89	22,85	0.57	0,04	92
60	21,42	12,19	0.58	0,03	92
180	23,76	19,53	0.67	0	100
300	25,83	23,33	0.71	0	100

Tableau 22- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 487 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR

Puissance de 433 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	11,47	14,62	0,35	0,38	0
15	16,22	14,72	0,41	0,20	51
30	16,88	15,00	0,50	0,13	74
60	38,71	37,89	1,02	0,13	87
180	14,29	1,91	0,46	0,04	92
300	18,85	18,12	0,63	0,03	95

Tableau 23- Conversion fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 433 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR

La puissance lumineuse n'a pas d'influence sur la cinétique de polymérisation pour des puissances lumineuses comprises entre 487 et 580 mW/cm² (**Figure 116**). La vitesse de polymérisation et la conversion finale sont identiques pour toutes ces puissances. En revanche, à une puissance de 433mW/cm², la réticulation est plus lente et la conversion finale est inférieure à celles obtenues pour les autres intensités. Ceci est cohérent car une augmentation de l'intensité permet d'intensifier la production d'espèces réactives accélérant ainsi la polymérisation^{89,105}. Cependant, on aurait pu s'attendre à observer une différence de cinétique de réticulation pour les puissances situées entre 487 et 580mW/cm².

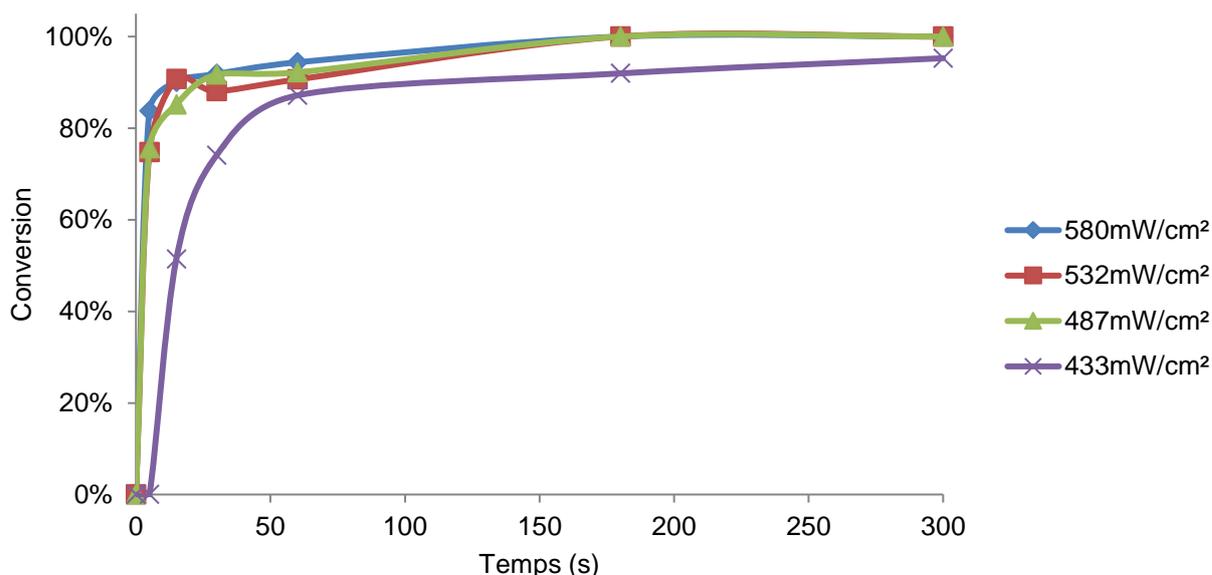


Figure 116- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV pour différentes puissances de la lampe LED 365nm- Détermination par spectroscopie IR

Il sera donc nécessaire de se placer à une puissance lumineuse située entre 487 et 580mW/cm² pour obtenir une conversion maximale.

ii-Suivi de la conversion par spectroscopie Raman

De même que pour la spectroscopie IR, nous avons réalisé les mêmes analyses par spectroscopie Raman. L'irradiation sous UV a été faite sous la lampe LED- 365nm (**Tableau 24- Tableau 25- Tableau 26- Tableau 27**).

Puissance à saturation de 580 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	9838	22036	241	167	69
15	11955	6681	253	35	75
30	17368	16300	359	62	82
60	14592	34026	436	97	84
180	22709	29933	453	65	89
300	33345	37651	557	58	91

Tableau 24- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 580 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman

Puissance de 532 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	901	12214	284	64	83
15	5373	15468	386	131	88
30	28660	22218	845	90	86
60	28076	30012	745	168	79
180	32487	26296	779	50	92
300	22551	29937	591	58	93

Tableau 25- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 532 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman

Puissance de 487 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	20126	25855	491	155	75
15	17268	24155	455	89	84
30	28938	30293	764	129	84
60	30808	25754	846	77	9
180	17146	22844	474	69	89
300	25592	28796	627	105	85

Tableau 26- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 487 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman

Puissance de 433 mW/cm ²					
Temps t (s)	A _{ref,to}	A _{ref,t}	A _{époxy,to}	A _{époxy,t}	Conversion (%)
5	27534	26751	765	296	60
15	30847	25821	785	177	73
30	16285	12325	391	77	74
60	29188	27186	746	156	77
180	25898	26779	690	124	83
300	29165	25640	794	47	93

Tableau 27- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 433 mW/cm² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman

Nous pouvons, à partir de ces résultats, considérer la conversion du prépolymère époxy silicone en fonction du temps d'exposition sous UV et pour différentes puissances lumineuses de la lampe LED-365nm (**Figure 117**).

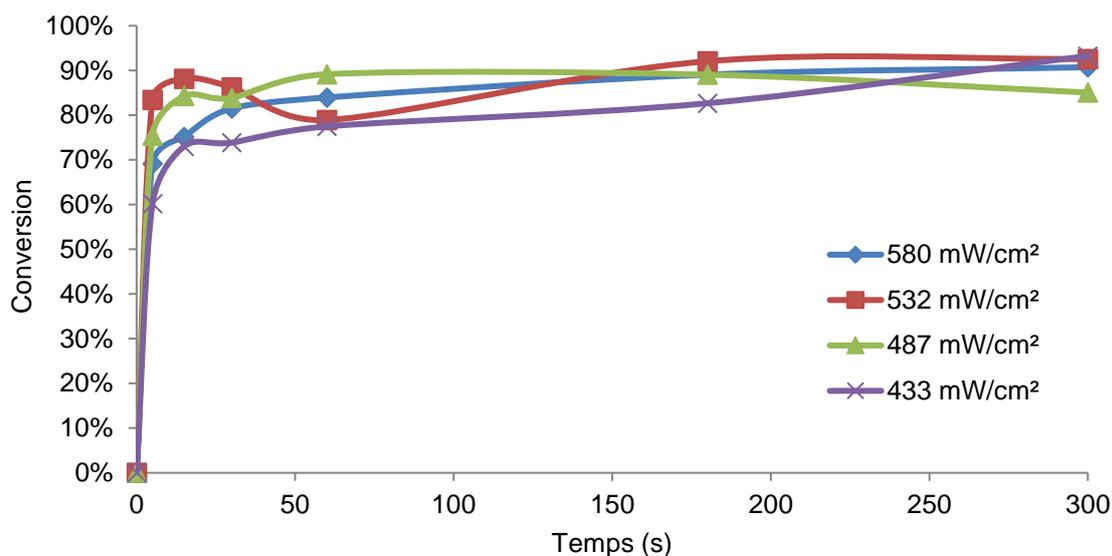


Figure 117- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV pour différentes puissances lumineuses de la lampe LED 365nm – Détermination par spectroscopie Raman

Contrairement à une analyse par spectroscopie IR, il est plus difficile de dégager une tendance. Globalement, nous obtenons bien, malgré quelques exceptions, une augmentation de la conversion au cours du temps d'exposition sous UV. Il semblerait que la cinétique de réticulation sous une puissance lumineuse de 433mW/cm² est plus lente, comme observé par IR mais la conversion finale est similaire aux autres puissances considérées.

Nous pouvons supposer qu'il est plus difficile d'observer une différence significative entre les différentes cinétiques de réticulation car il a été difficile de maintenir un temps d'analyse identique entre la période d'irradiation de l'échantillon sous UV et l'acquisition du spectre. De plus, l'acquisition de spectres Raman non-bruités est difficile et requiert plusieurs essais. Or, nous savons que la réticulation peut se poursuivre après l'irradiation sous UV ^{91,94}. Par conséquent, le temps consacré à obtenir des spectres corrects a été différent d'un échantillon à un autre entraînant des différences dans la valeur de la conversion déterminée.

iii-Suivi de la conversion par DSC-UV

Nous avons fixé le temps d'irradiation à 20min, pour une température de 25°C et fait varier la puissance lumineuse entre 84 et 380 mW/cm².

L'augmentation de la puissance lumineuse accélère la réaction de polymérisation (**Figure 118**) et permet, également, de diminuer le temps d'induction en début de la polymérisation.

Puissance lumineuse des UV (mW/cm ²)	84	177	380
Enthalpie (mJ/g)	42,10	42,88	25,31
Début de la réaction (min)	3,05	1,98	0,54
Fin de la conversion – Conversion 100%	11,22	10,74	4,04

Tableau 28- Caractéristiques de la polymérisation analysée par DSC-UV – Effet de la puissance UV (mW/cm²)

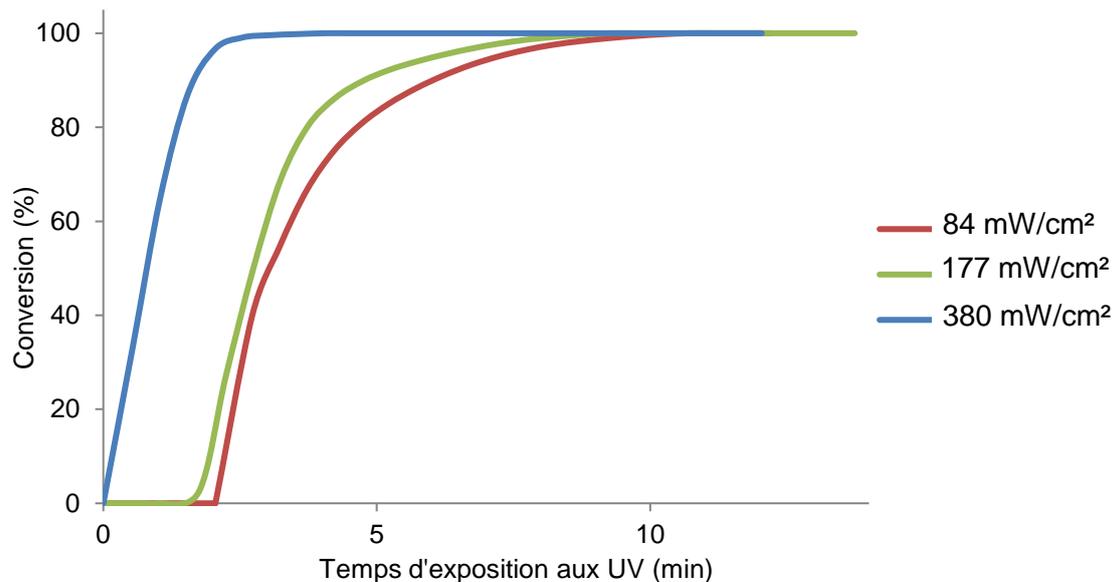


Figure 118- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour différentes puissances de la lampe LED- Détermination par DSC-UV

b-Influence de la longueur d'onde

Nous avons suivi la polymérisation du système réactif irradié sous une lampe émettant à des longueurs d'onde différentes de la lampe LED- 365nm et en cohérence avec le spectre d'absorption UV du photoamorceur sélectionné, Sel₂₅₀.

Pour cela, nous avons eu recours à une lampe au mercure possédant un large spectre d'émission. Pour rappel, cette lampe émet sur plusieurs plages de longueur d'onde contrairement à la lampe LED qui présente une unique bande d'émission située à 365 nm. De plus, les puissances sont inférieures dans les UV-A, UV-B et UV-V en comparaison avec celles de la lampe LED.

i-Suivi de la conversion par spectroscopie IR

Pour la lampe mercure, nous rappelons les puissances émises dans les UV-A, UV-B, UV-C et UV-V :

- pour les UV-A, la puissance est de 7,394 mW/cm²
- pour les UV-B, la puissance est de 4,863 mW/cm²
- pour les UV-C, la puissance est de 1,157 mW/cm²
- pour les UV-V, la puissance est de 7,055 mW/cm²

Voici les résultats montrant l'évolution de la conversion en fonction du temps d'irradiation sous UV (**Tableau 29**):

Temps t (s)	$A_{ref,to}$	$A_{ref,t}$	$A_{époxy,to}$	$A_{époxy,t}$	Conversion (%)
5	21,98	30,21	0,56	0,51	33
15	16,63	11,32	0,98	0,23	66
30	15,57	17,47	0,50	0,06	89
60	21,12	20,12	0,58	0,04	92
180	20,08	17,82	0,58	0,01	97
300	22,90	16,73	0,61	0,01	98

Tableau 29- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Lampe mercure- Puissance 20mW/cm²- Détermination par spectroscopie IR

La réticulation du système polymère sous exposition aux UV de la lampe mercure permet d'atteindre une conversion finale de 98% (**Figure 119**). En comparaison avec la lampe LED, la réticulation est plus lente. Ceci est cohérent puisque la puissance d'irradiation est inférieure.

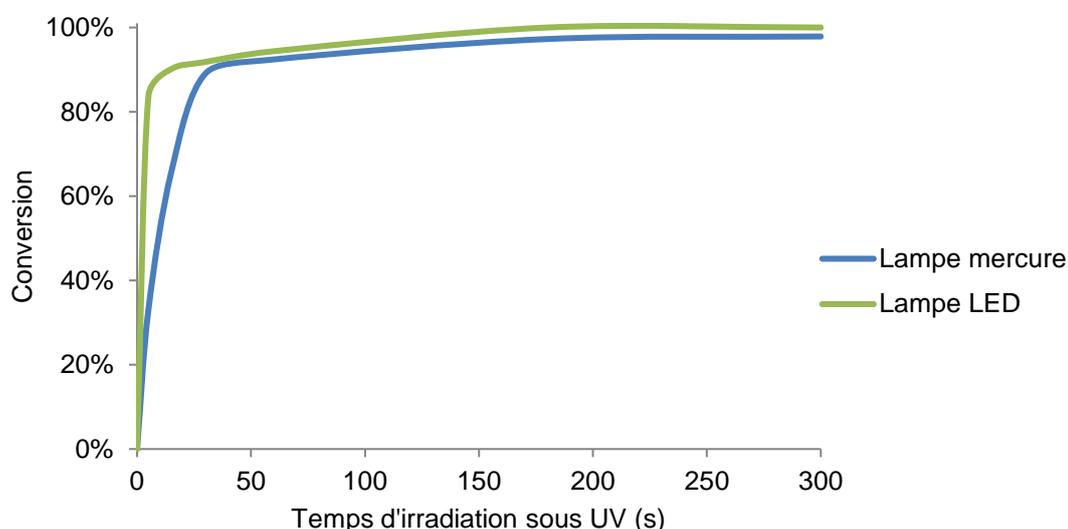


Figure 119- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Deux lampes UV différentes – Détermination par spectroscopie IR

Les deux lampes peuvent être utilisées dans le cadre de ce travail car les deux permettent d'obtenir des conversions finales élevées compatibles pour l'application visée. De plus, pour les deux lampes, il est nécessaire d'attendre un temps d'environ 3min pour obtenir une polymérisation quasi voire complète.

Pour information, nous avons également tenté de polymériser sous le rayonnement solaire naturel et une polymérisation à 85% de conversion est observée. La polymérisation est plus lente puisqu'il est nécessaire d'attendre 1h pour atteindre ces conversions.

ii-Suivi de la conversion par spectroscopie Raman

Les résultats suivants montrent l'évolution de la conversion en fonction du temps d'irradiation UV (**Tableau 30**):

Temps t (s)	$A_{ref,to}$	$A_{ref,t}$	$A_{\text{époxy},to}$	$A_{\text{époxy},t}$	Conversion (%)
5	5069	19468	149	562	2
15	5949	21799	197	589	18
30	4121	17798	165	594	17
60	10043	22293	309	221	68
180	14372	11332	519	96	77
300	16983	8564	564	89	84

Tableau 30- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Lampe mercure – Puissance 20mW/cm²- Détermination par spectroscopie Raman

Tout comme les analyses en IR, la réticulation de la matrice polymère est plus lente lorsqu'elle est effectuée sous la lampe mercure et la conversion finale est également inférieure (**Figure 120**). Cependant, les différences entre les deux lampes UV sont plus marquées lorsque l'analyse est faite par spectroscopie Raman qu'en IR.

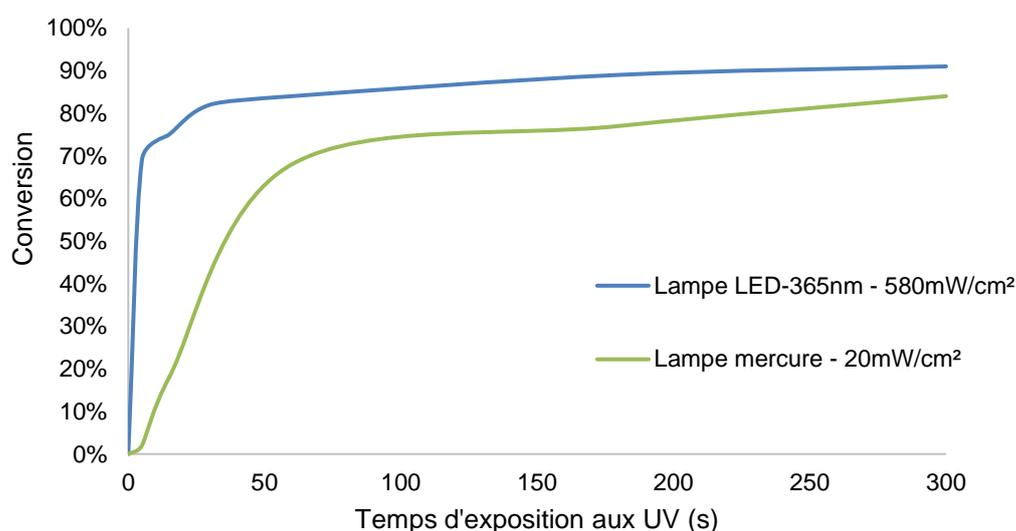


Figure 120- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Deux lampes UV différentes – Détermination par spectroscopie Raman

c-Influence de la température du milieu réactif

i-Suivi de la conversion par DSC-UV

L'influence de la température du milieu réactif sur la polymérisation au cours du temps a été étudiée. L'augmentation de la température devrait augmenter la conversion finale. En effet, une augmentation de la température du milieu permet aux espèces réactives de mieux diffuser et ainsi augmenter la conversion de groupements époxy cycloaliphatique ¹³⁸.

Pour cela, nous avons fixé le temps d'irradiation à 10min pour une puissance de 260mW/cm² et nous avons fait varier la température de 25 à 140 °C.

Température (°C)	25	80	100	140
Enthalpie (mJ/g)	34,43	55,50	10,76	10,76
Début de la réaction (min)	0,47	0,10	0,09	0,08
Temps pour atteindre une conversion de 100% (min)	9,47	6,10	4,09	3,08

Tableau 31- Polymérisation analysée par DSC-UV – Influence de la température du milieu réactionnel – Puissance 260mW/cm²

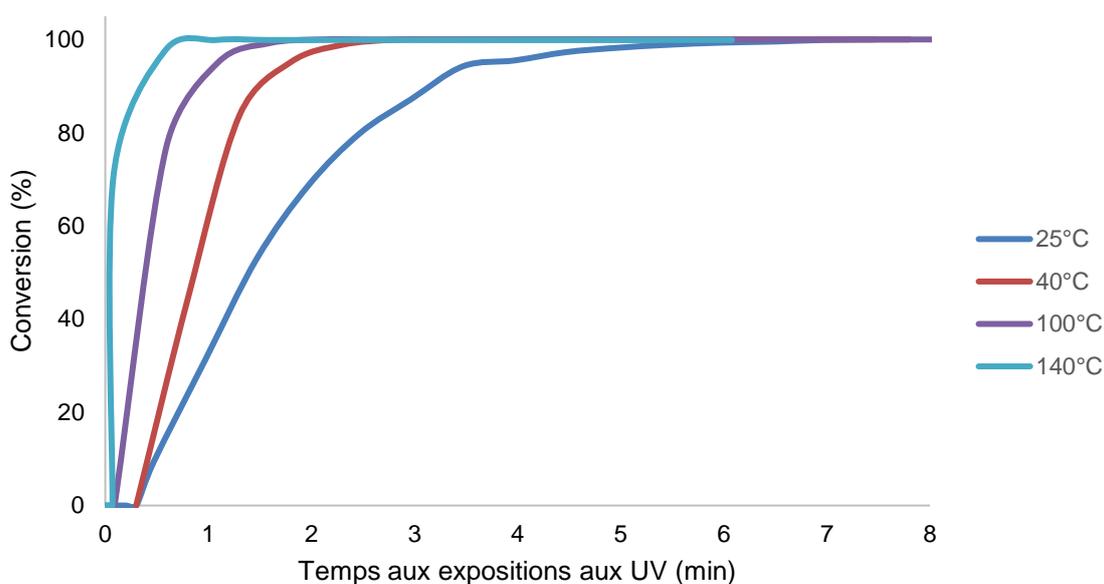


Figure 121- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Températures du milieu réactionnel différentes – Puissance 260mW/cm² - Détermination par DSC-UV

L'augmentation de la température du milieu a bien un effet accélérateur sur la réaction de polymérisation (**Figure 121**). Nous observons une augmentation notable de la vitesse de polymérisation ainsi qu'une diminution du temps d'induction avec l'augmentation de la température.

III-CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons tenté de polymériser deux types de prépolymères PDMS l'un fonctionnalisé méthacrylate, l'autre fonctionnalisé époxy cycloaliphatique. Seul le prépolymère époxy permet d'obtenir un revêtement polymérisé. En effet, la fonction méthacrylate est trop difficile à polymériser car trop soumise à la présence de l'oxygène, particulièrement, lorsqu'elle est pontée par une chaîne PDMS perméable à l'oxygène.

La deuxième partie de ce chapitre a permis d'approfondir l'étude de la polymérisation du prépolymère époxy en suivant la polymérisation sous UV. Ce suivi a été réalisé à l'aide de trois techniques d'analyse : les spectroscopies IR et Raman pour le suivi de la polymérisation en conditions d'usage, et, la DSC-UV pour le suivi de la polymérisation sous irradiation UV *in situ*.

Les trois techniques de suivi de la polymérisation ne permettent pas de comparer les résultats entre eux car les conditions d'analyse sont différentes d'une technique à une autre. En effet, la DSC-UV utilise une lampe UV (large spectre d'émission) différente de celle utilisée au Raman et en IR (lampe LED émettant à une longueur d'onde unique – 365nm). De plus, l'épaisseur d'analyse en IR est légèrement inférieure de celle utilisée au Raman. Par conséquent les résultats finaux diffèrent entre eux.

C'est pourquoi dans ce chapitre, seule une analyse qualitative pourra être faite. Nous avons observé des tendances similaires entre les trois techniques et grâce aux résultats, nous avons déterminé les paramètres de photopolymérisation optimaux pour obtenir un faible temps d'induction et une conversion maximale.

Nous pouvons conclure qu'il est nécessaire de suivre les paramètres suivants :

- 1% en masse de photoamorceur par rapport au prépolymère
- Avoir recourt au Sel₂₅₀
- Privilégier une lampe LED (plus grande puissance, plus haute température)
- Puissance lumineuse maximale

La température ambiante est suffisante mais une augmentation de la température du milieu permet d'accélérer la polymérisation. Ceci est en faveur du projet car les Jeux Olympiques se déroulent pendant les mois d'été. Enfin, l'ajout de charges ou d'additifs n'est pas un obstacle à la polymérisation. Il n'est donc pas déconseillé d'avoir recours à des additifs, si nécessaire.

Les paramètres adoptés permettent alors d'obtenir un revêtement prêt à l'emploi après une exposition UV de 3 min.

CHAPITRE IV

LA SUPER-

HYDROPHOBIE

L'objectif de ce chapitre est de mettre en œuvre un revêtement superhydrophobe appliqué par un procédé de type spray coating et photopolymérisé (UV) pour réduire les forces de traînée.

La première partie de ce chapitre consiste à trouver un procédé permettant d'atteindre la superhydrophobie.

La deuxième partie porte sur l'étude des pistes envisagées pour améliorer la résistance à l'abrasion du revêtement, une problématique majeure de ce type de surface.

La dernière partie traite la phase d'optimisation afin d'obtenir un procédé simple, robuste et reproductible.

TABLE DES MATIERES

I-NOMENCLATURE	135
II-METHODOLOGIE D'OBTENTION DE LA SUPERHYDRPHOBIE	136
1-PRE-TEXTURATION DU REVETEMENT POLYMERE	136
2-POST-TEXTURATION DU REVETEMENT POLYMERE	137
3- AJOUT DE PARTICULES DE SILICE DANS LA FORMULATION	139
4- CONCLUSION	145
III- STRATEGIE POUR AMELIORER LA DURABILITE	146
1- MODIFICATION DES PARAMETRES DU PROCEDE	146
a-Effet du nombre de couches pulvérisées	146
b-Effet du temps de séchage après pulvérisation et avant photopolymérisation	149
c-Effet d'un lavage de la surface photopolymérisée avec un solvant	150
2- MODIFICATION DE LA FORMULATION	151
a- Effet de la nature de la surface de la charge de silice	151
b- Effet de la combinaison de différentes charges	154
c-Effet du greffage de la surface des charges de silice	160
d- Effet d'additifs de type silane.....	164
3- CONCLUSION	168
IV- DESIGN DE REVETEMENTS SUPERHYDROPHOBES OPTIMISES	169
1-OPTIMISATION DE LA FORMULATION	169
a-Influence de la concentration en fluorosilane.....	169
b-Influence de la concentration en silane fonctionnalisé époxy	171
c- Influence de la fraction massique en silane réactif et fluoré	174
d- Influence de la fraction massique de silice hydrophobe H18.....	179
e- Influence de la nature du solvant de pulvérisation	181
2- INTERVENTION DES PARAMETRES PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE DES REVETEMENTS PHOTOPOLYMERISABLES	183
a- Structuration du revêtement en différentes couches	183
b- Influence de la distance de projection spray	186
c- Influence de la pression de projection	187
d- Influence du temps de séchage après pulvérisation et avant polymérisation.....	189
e- Influence de la méthode de mélangeage	192
f- Influence de la température lors de l'étape de séchage	194

3- CONCLUSION.....	197
V- CONCLUSION.....	198

I-NOMENCLATURE

Pour une meilleure compréhension de ce chapitre, nous utiliserons les acronymes suivants :

- E : prépolymère époxy-silicone
- H18 : particules de silice hydrophobes H18
- H20 : particules de silice semi-hydrophobes H20
- N20 : particules de silice hydrophiles N20
- g : greffé
- F : silane fluoré
- Ep : silane fonctionnalisé avec un groupement époxy (glycidyle)
- EpC : silane fonctionnalisé avec un groupement époxy cycloaliphatique

Les indices indiquent la fraction massique de chaque composé par rapport au prépolymère.

Par exemple, **E-H18₄₀-F₅₀-Ep₁₀**

La formulation est constituée des composés suivants :

- **prépolymère époxy silicone E**
- **particules de silice hydrophobe H18**
- **silane fluoré F**
- **silane fonctionnalisé époxy (glycidyle) Ep**

On peut également préciser les fractions massiques :

- **40% en masse, par rapport à celle du prépolymère, de particules de silice hydrophobe H18.**
- **50% en masse, par rapport à celle du prépolymère, de silane fluoré.**
- **10% en masse, par rapport à celle du prépolymère, de silane fonctionnalisé époxy**

Pour toutes les formulations considérées, la masse de solvant ajoutée est toujours 12 fois la masse totale de la formulation (prépolymère, photoamorceur, particules de silice et silanes le cas échéant)

De plus, les revêtements sont photopolymérisés sous lampe LED 365nm pendant 3min à une puissance lumineuse de 580mW/cm².

II-METHODOLOGIE D'OBTENTION DE LA SUPERHYDRPHOBIE

Différentes techniques ont été testées afin d'obtenir un revêtement avec des propriétés superhydrophobes. L'objectif premier de ce chapitre est d'avoir recours à une technique rapide, simple et robuste, qui ne demande ni de compétences particulières pour la mise en œuvre du revêtement à la surface de la coque de bateau, ni d'appareils volumineux ou coûteux. Le revêtement doit pouvoir être mis en place sur la coque la veille voire quelques heures avant la compétition.

Pour rappel, la superhydrophobie de la surface d'un revêtement est atteinte si l'angle de contact est supérieur à 150° et si l'angle de glissement ou l'hystérésis de mouillage et démouillage est inférieure à 10° .

Dans ce chapitre, trois types d'analyse seront principalement utilisés :

- la tensiométrie pour mesurer la mouillabilité de la surface
- la microscopie électronique à balayage pour analyser l'état de surface
- la profilométrie pour mesurer la rugosité de la surface

1-Pré-texturation du revêtement polymère

Nous avons commencé par texturer la surface sous forme de petits canaux rectilignes. Pour cela, nous sommes venus texturer la surface à l'aide d'une barre elle-même texturée.

Pour cette technique, un film mince de formulation de référence (prépolymère silicone-époxy et photoamorceur 1% en masse), d'épaisseur $50\mu\text{m}$ est d'abord appliqué sur une plaque de verre à l'aide du bar coater. Puis, une structure rectiligne est imprimée sur la surface du revêtement en faisant rouler une barre structurée sur celle-ci. Ceci est effectué juste avant la polymérisation sous UV en profitant de la thixotropie du système réactif (**Figure 122**).

Ces barres structurées sont utilisées, habituellement, pour réaliser un film mince d'épaisseur correspondante à la mesure de la barre.

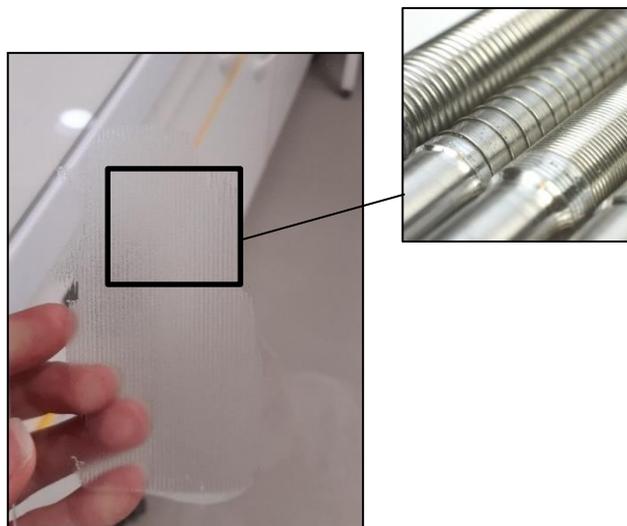


Figure 122- Film mince ($50\mu\text{m}$) ayant une structure rectiligne- Formulation de référence (E)- Bar coater - Structuration avant photopolymérisation ($365\text{nm-LED-}580\text{mW/cm}^2\text{-}3\text{min}$)

La mouillabilité de la surface reste inchangée. En effet, l'angle de contact et l'angle de glissement ne varient pas entre une surface lisse et structurée (**Tableau 32**).

	Angle de contact (°)	Angle de glissement (°)
Surface lisse	104 ± 1	>90 ± 0
Surface structurée – Barre structurée	107 ± 0	>90 ± 0

Tableau 32- Comparaison des angles de contact et de glissement avec l'eau entre une surface structurée (impression d'un motif) et lisse- Formulation de référence (E)- Bar coater 50µm- Structuration avant photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm²-3min)

La surface structurée présente des canaux d'une profondeur de 1 à 12µm maximum. Les canaux ont une largeur moyenne de 220µm et sont espacés entre eux d'une distance en moyenne de 700µm (**Figure 123**).

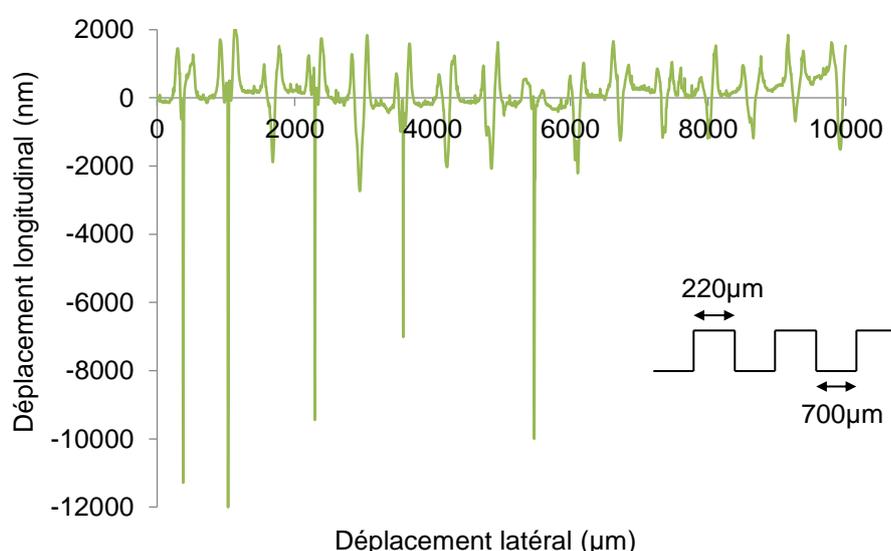


Figure 123- Profil de rugosité d'une surface structurée (impression d'un motif) - Formulation de référence (E) - Bar coater 50µm - Structuration avant photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm²-3min)

Nous supposons que la largeur des canaux est trop importante pour permettre le piégeage de poches d'air à l'intérieur de la structure et conduire à une superhydrophobie.

2-Post-texturation du revêtement polymère

Nous avons essayé un deuxième procédé pour apporter de la rugosité à la surface : le ponçage^{22,139}.

Le ponçage fut effectué de manière rectiligne à l'aide de papiers de verre ayant différentes granulométries de P240 à P40 (P240, P150, P120, P100, P80, P40). Plus le nombre est grand et plus le grain du papier est fin. Cette étape de ponçage est effectuée à la surface du revêtement silicone époxy d'une épaisseur 50µm et préalablement polymérisé sous UV.

Cette structuration s'apparente à une peau de requin avec des petits canaux mais contrairement à la structure précédente, celle-ci présente des canaux plus désorganisés (**Figure 124**).

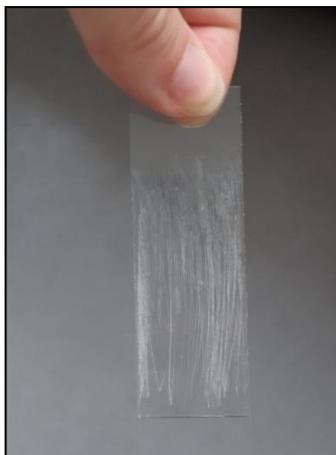


Figure 124– Film mince (50 μ m) réalisé au bar coater et poncé avec du papier de verre P240 - Formulation de référence (E)- Structuration après photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm²-3min)

L'angle de contact augmente lorsque le grain du papier diminue et, par conséquent, lorsque la taille des canaux s'affine (**Figure 125**). Ceci est cohérent avec les observations faites par X.Pu & al²² : la structuration sur une surface hydrophobe permet de renforcer l'hydrophobie. Cependant, l'angle de glissement n'évolue pas. L'état de Cassie-Baxter n'est pas atteint.

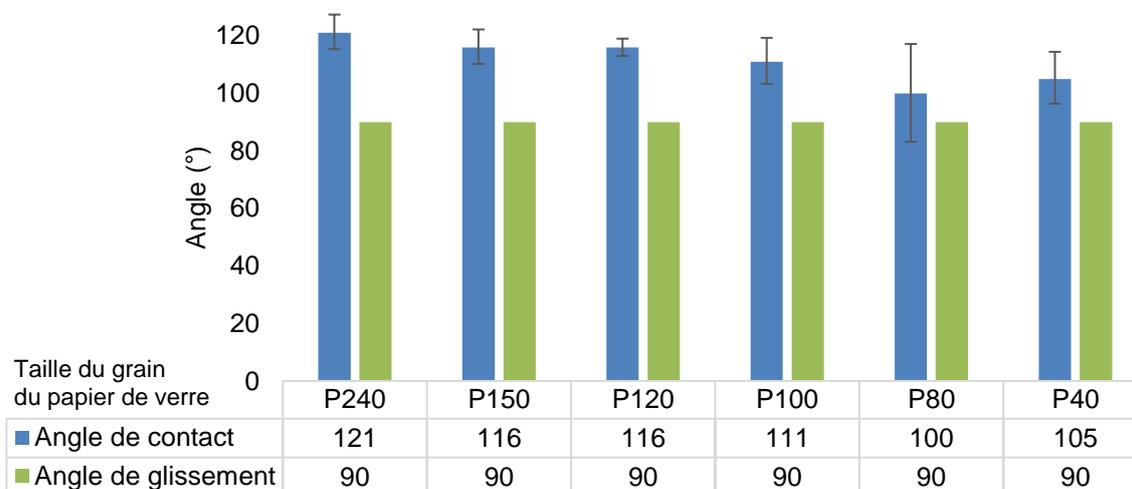


Figure 125–Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la taille du grain du papier de verre- Formulation de référence (E) – Bar coater - Eau distillée - Volume 5 μ L- Vitesse de rotation 6,08°/s

En ponçant la surface, nous obtenons des canaux d'une profondeur comprise entre 3,2 et 18 μ m, légèrement supérieure à la profondeur de la structure précédente (entre 1 et 12 μ m). Les canaux sont répartis de manière aléatoire mais ils sont moins distancés les uns des autres (177 μ m en moyenne) en comparaison avec une surface structurée avec une barre (700 μ m) (**Figure 126**). Les canaux formés par le ponçage ont des largeurs variables comprises entre 20 et plusieurs centaines de micromètres.

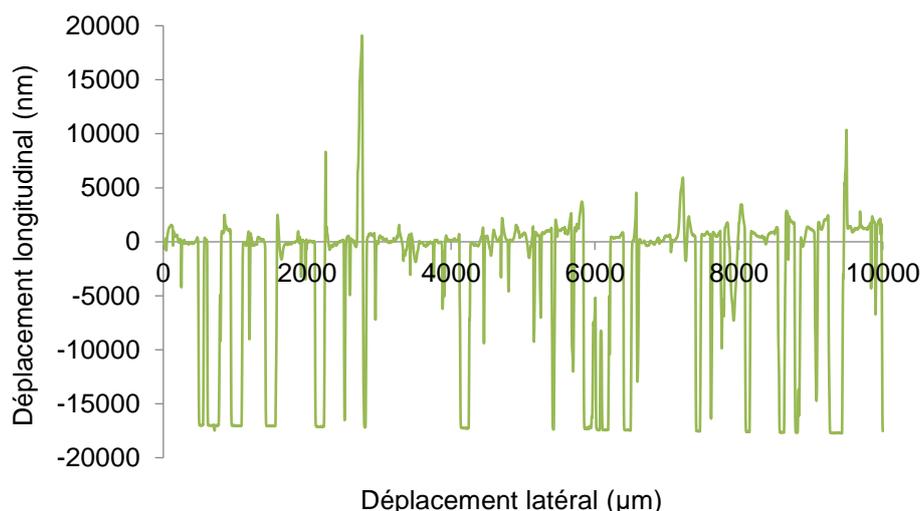


Figure 126- Profil de rugosité d'une surface réalisée au bar coater (50µm) et poncée avec du papier de verre P240- Formulation de référence (E)- Structuration après photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm²-3min)

Ces largeurs importantes pourraient expliquer pourquoi la superhydrophobie n'est pas atteinte avec ce type de structure. Comme pour la structure précédente, les canaux semblent trop espacés les uns des autres pour piéger des poches d'air dans la structure de la surface. L'eau en contact de ce type de surface a tendance à pénétrer à l'intérieur de la structure épinglant la goutte à la surface. Ceci est en cohérence avec l'étude portée par H.A.Nilson & *al* sur la mouillabilité de surfaces poncées, ils ont pu noter que l'augmentation de la taille du grain du papier de verre favorisait davantage la transition à l'état de Wenzel due à des canaux de dimensions trop larges ⁴⁸.

3- Ajout de particules de silice dans la formulation

Suite à ces deux types d'expériences, nous en avons déduit que la superhydrophobie ou l'état de Cassie-Baxter n'était pas atteint compte-tenu des dimensions de la structure trop importantes pour permettre de piéger des poches d'air à l'intérieur de la structure et, ainsi, empêcher l'eau d'entrer à l'intérieur des aspérités.

Il était donc important de réduire la taille de la structuration. Dans ce but-là, nous avons eu recours à des particules de silice hydrophobe de taille nanométrique (H18). De plus, inspirés par la littérature, nous avons fait l'acquisition d'un pistolet à peinture pour mettre en œuvre des revêtements permettant d'atteindre la superhydrophobie^{123,124,140}. En effet, le dépôt par bar coater ne permet pas de l'atteindre même après ajout d'une fraction massique importante de particules de silice (**Tableau 33**).

	Bar coater							Aérographe
Fraction massique de silice (%)	5	10	20	40	60	80	100	40
Angle de contact (°)	100 ± 1	103 ± 2	100 ± 1	101 ± 1	138 ± 7	152 ± 6	159 ± 4	175 ± 3
Angle de glissement (°)	>90 ± 0	>90 ± 0	>90 ± 0	>90 ± 0	35 ± 5	36 ± 7	32 ± 3	3 ± 2

Tableau 33- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silice et du procédé de dépôt – E-H18_x - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Ceci est en cohérence avec les observations réalisés par A. Fourmentin ⁷⁴, les revêtements chargés de silice, réalisés par enduction centrifuge, ont une rugosité trop faible pour permettre d'observer la superhydrophobie.

En projetant le revêtement à l'aide d'un pistolet de spray, la surface obtenue est plus homogène mais cette dernière perd en transparence avec l'insertion des particules de silice (**Figure 127**). Elle tend vers une surface blanche opaque et rugueuse. Certains agglomérats, les plus gros, sont visibles à l'œil nu.



Figure 127- Aspect visuel d'un revêtement photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm²-3min) et chargé de particules de silice hydrophobe H18 (E-H18₄₀) - Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars

Lorsque la fraction massique de particules de silice augmente, la surface s'opacifie¹³¹ (**Figure 128**). Pour rappel, le fait que la surface soit blanche pour une forte fraction massique de particules de silice ajoutées dans la formulation n'est pas une contrainte pour l'application visée puisque le revêtement doit être transparent ou de couleur blanche.

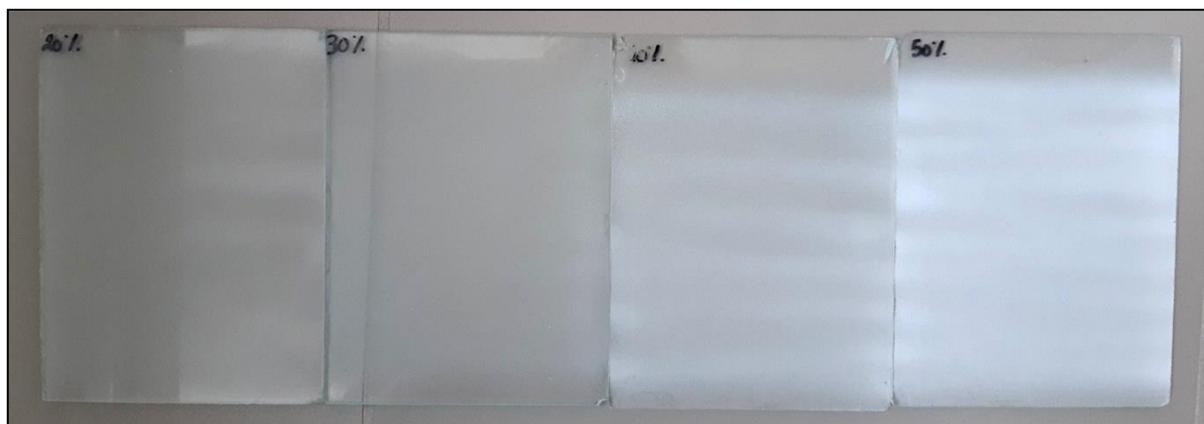


Figure 128- Effet de la fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 dans la formulation (E-H18_x) sur l'aspect visuel des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) - Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars

L'état de Cassie-Baxter est atteint à partir d'une fraction massique de 30% en nanoparticules de silice hydrophobe H18 par rapport au prépolymère époxy-silicone (**Figure 129**).

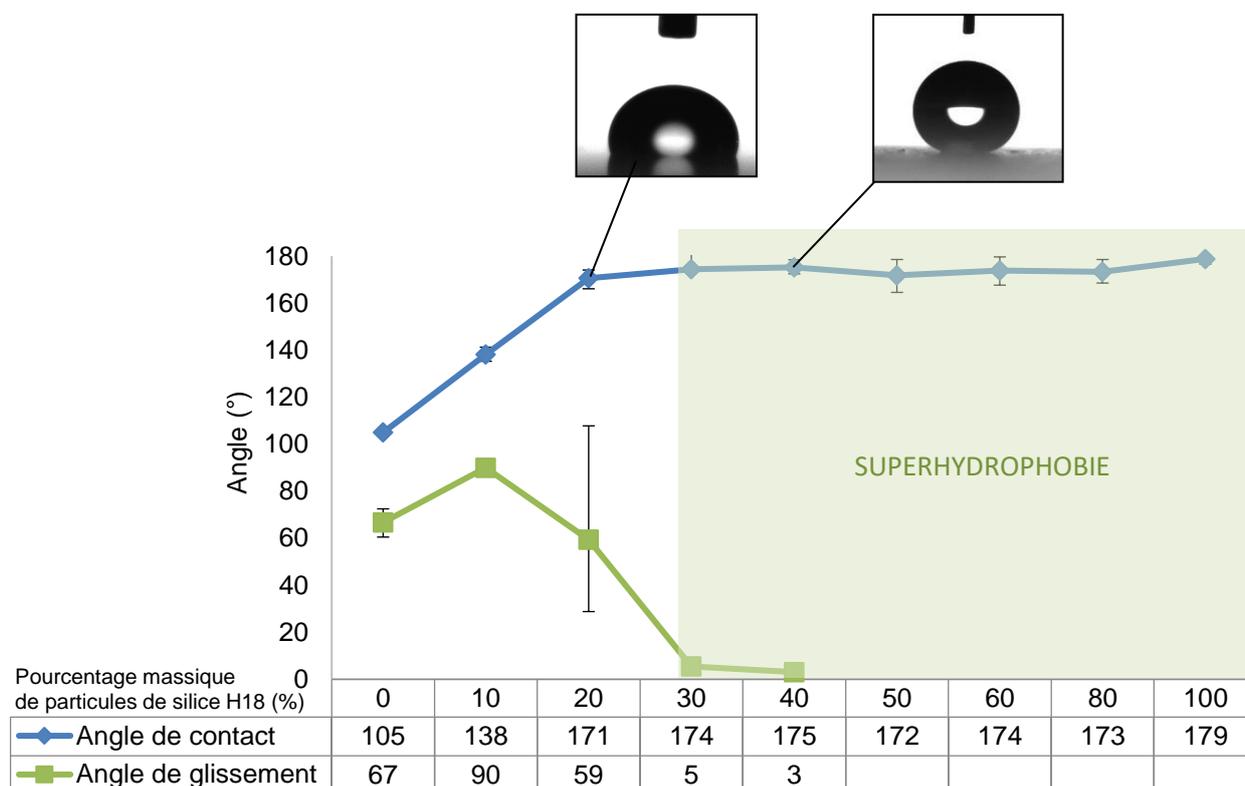


Figure 129- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silice ajoutée dans la formulation - E-H18_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La topographie de la structure obtenue se rapproche de celle d'une feuille de lotus (**Figure 130**). En effet, la surface est entièrement recouverte de particules de silice et d'agglomérats de particules primaires de silice.

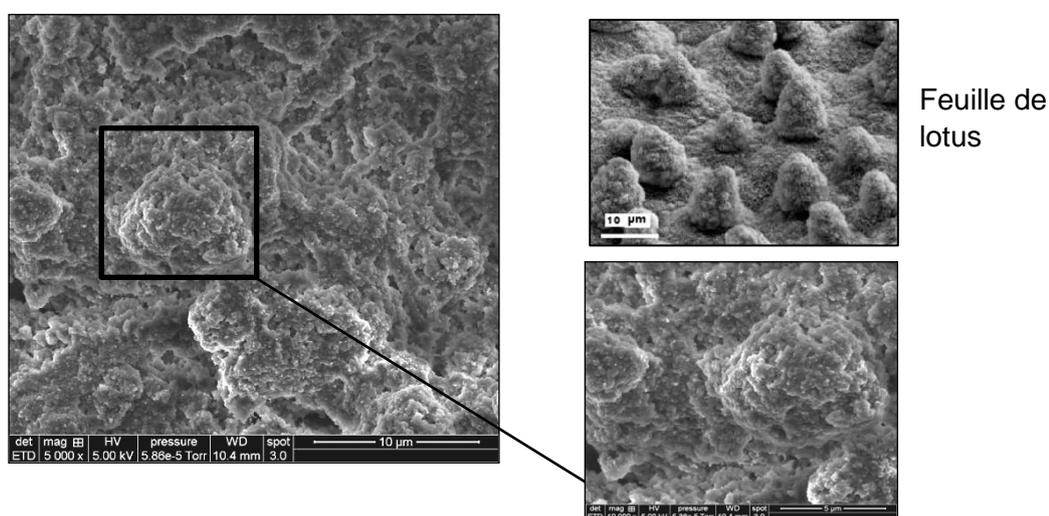


Figure 130- Micrographies MEB de l'état de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) et chargés de particules de silice hydrophobe H18 (E-H18₃₀)- Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars

Cette structuration est rendue possible via une évaporation rapide du solvant^{69,141–143}. En effet, lors de la pulvérisation, le milieu réactionnel et les particules de silice sont contenus dans une goutte de solvant qui va venir s'écraser à la surface du substrat. Lors de l'impact, la majeure partie du solvant est évaporée laissant place à une goutte de faible dimension et concentrée d'un mélange réactionnel avec des agglomérats de silice, à l'origine de cette structure multi-

échelles (**Figure 131**). Le choix du solvant et des paramètres de pulvérisation joueront, donc, un rôle clé dans la morphologie obtenue de ces textures.

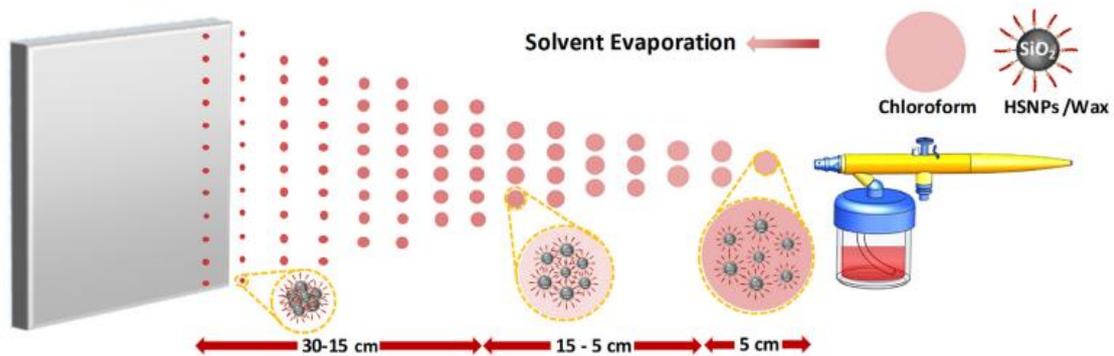


Figure 131- Formation d'une structuration multi-échelles rendue possible via l'évaporation du solvant ¹⁴³

La taille des particules primaires de silice est d'environ 86nm. Quant aux agglomérats, ces derniers ont une taille de l'ordre du micromètre (4,4µm en moyenne). Ces dimensions expliquent pourquoi la surface obtenue n'est pas transparente puisque la taille des objets est bien supérieure à la longueur d'onde de la lumière dans le visible ^{44,86}. A partir d'analyses MEB, il est difficile d'évaluer la distance entre deux agglomérats car la structure est trop hétérogène.

La fraction massique de particules introduite dans la formulation joue ainsi un rôle important sur la structuration de surface (**Figure 132**).

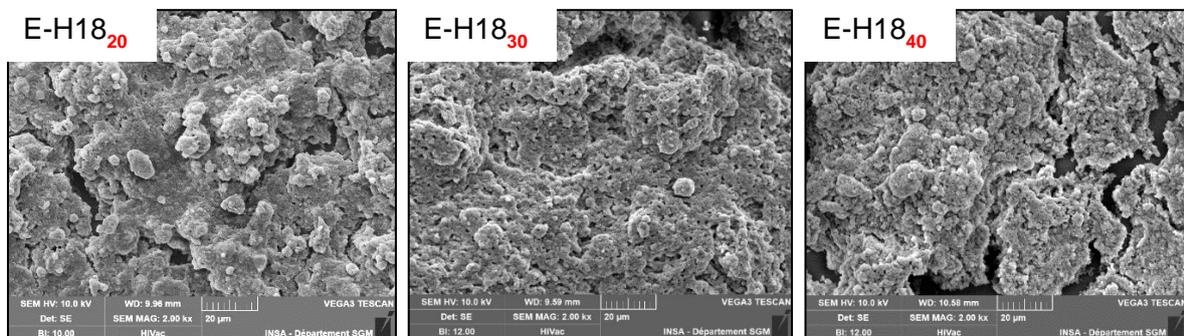


Figure 132- Micrographies MEB de la microstructure de surfaces photopolymérisées (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 introduites dans la formulation référence- E-H18_x - Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars

L'augmentation de la fraction massique de particules de silice hydrophobe semble apporter davantage de rugosité à la surface¹⁴⁴. Nous observons la double-échelle micro/nano^{27,30,41,64,145} à partir de 30% en masse de silice hydrophobe H18 et elle permet :

- aux surfaces, d'obtenir le caractère superhydrophobe en diminuant davantage l'aire de contact de la surface avec l'eau via le piège de poches d'air ¹³.
- d'obtenir une interface air/liquide stable ^{44,52,146} capable de repousser une goutte de taille variable et de résister à des perturbations extérieures (augmentation du flux, collisions de particules,...etc)⁴⁴. En effet, les agglomérats de nanoparticules primaires de silice de forme convexe présentent plusieurs états d'équilibre capables d'empêcher l'interface air/liquide de pénétrer à l'intérieur des aspérités ⁴⁴.

La superhydrophobie est atteinte à partir de cette fraction massique car la quantité d'air piégée à l'intérieur de la structure est suffisante pour permettre à la goutte de glisser aisément sur la surface. En revanche, à 20%, les agglomérats semblent trop petits et distants les uns des autres pour piéger de manière stable une poche d'air à l'intérieur de la texturation. De plus, le fond des aspérités semble plus lisse. La double échelle est moins marquée.

L'augmentation de la fraction massique de particules de silice entraîne, également, des surfaces beaucoup plus craquelées. La fraction massique semble trop importante pour permettre à la matrice polymère de jouer le rôle de liant entre les particules de silice.

L'ajout de particules de silice hydrophobe dans la formulation augmente la rugosité de surface compte-tenu de l'augmentation de la taille des agglomérats avec la fraction massique de silice ¹⁴⁷ (**Figure 133**). La taille des « rugosités positives » et des « rugosités négatives » de la structure est plus importante quand la fraction massique de particules de silice augmente.

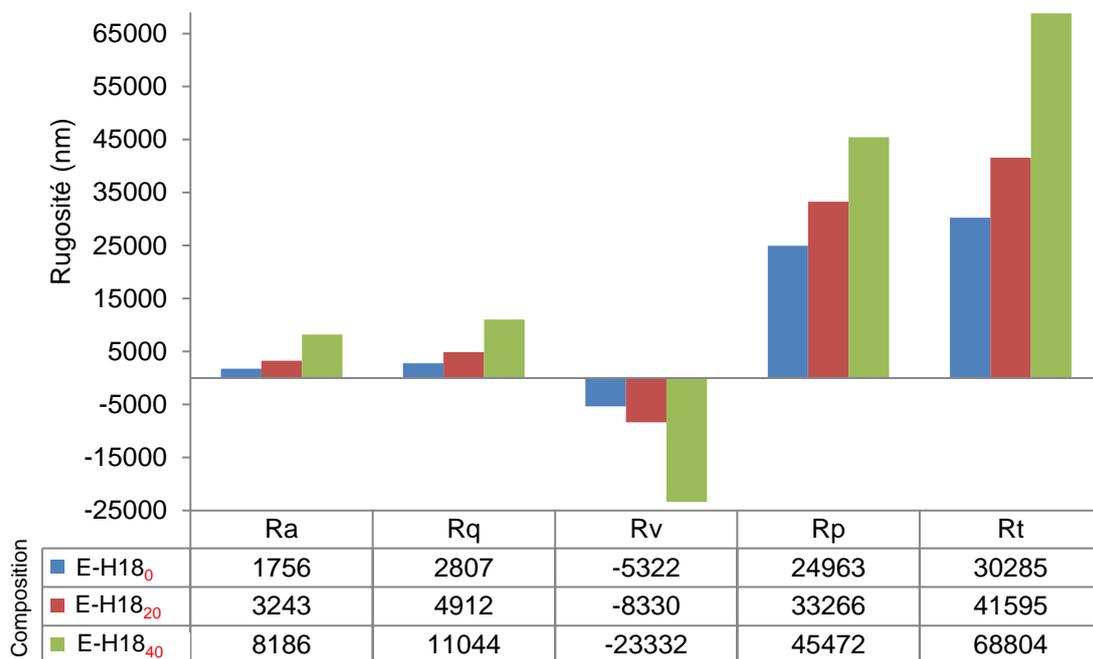


Figure 133- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : effet de la fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 ajoutée

s dans la formulation de référence– E-H18_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Cependant, à l'issue de ce test, nous avons pu observer une très mauvaise résistance au frottement des surfaces. En effet, un simple frottement sur la surface du revêtement montrait la présence de résidus de silice sur le doigt (**Figure 134**).



Figure 134- Preuve de la faible résistance à l'abrasion des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) - E-H18₃₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Les agglomérats de silice à la surface sont mécaniquement fragiles¹⁴⁸. En augmentant la fraction massique de silice dans le mélange, le volume de matrice n'est pas suffisant pour lier les particules de silice entre elles et l'interaction Van-der-Waals entre les particules est trop faible pour résister à des perturbations mécaniques extérieures.

Les images, réalisées par microscopie électronique à balayage, montrent, suite à cette abrasion de la surface, une surface légèrement polie (**Figure 135**). Cependant, une certaine rugosité est maintenue. L'angle de contact avec l'eau demeure identique (164° avant abrasion et 166° après abrasion) mais l'angle de glissement augmente passant de 5 à 9°. La superhydrophobie est donc globalement maintenue même après abrasion.

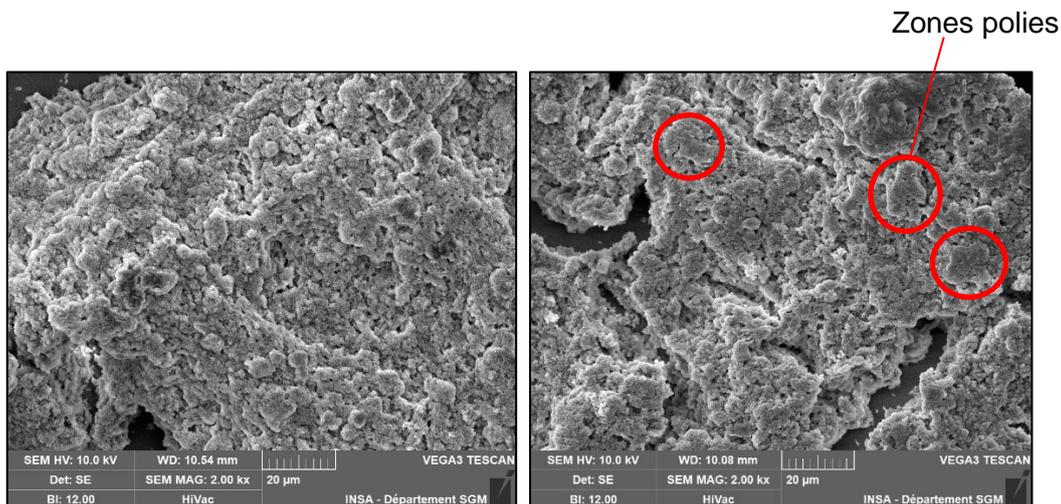


Figure 135- Micrographies MEB de la microstructure de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) non abrasées (gauche) et abrasées (droite) (issues de deux échantillons différents) - E-H18₃₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

4- Conclusion

Pour réussir à atteindre la superhydrophobie de nos revêtements photopolymérisés, nous avons tenté trois procédés différents.

La première méthode a consisté à imprimer le motif d'une barre structurée à la surface du revêtement avant photopolymérisation. La structure obtenue est une structure rectiligne. La deuxième méthode a consisté à poncer la surface du revêtement après photopolymérisation pour obtenir une structure rectiligne, similaire à la méthode précédente mais avec des dimensions plus petites. La dernière méthode a consisté à additionner des particules de silice hydrophobes H18 dans la formulation de référence. De plus, nous avons utilisé un aérographe pour projeter la formulation sur le substrat.

Seule la dernière méthode a permis d'obtenir un revêtement superhydrophobe. En effet, les dimensions des structures, réalisées avec les deux premières méthodes, n'étaient pas adéquates pour permettre le piégeage de l'air et donc d'atteindre la superhydrophobie. C'est donc la dernière méthode que nous allons davantage étudier dans la suite du chapitre.

Cependant, nous avons pu remarquer une faible résistance au frottement compte-tenu de la fraction massique importante de silice ajoutée dans la formulation (30% en masse). Un simple passage abrasif à la surface du revêtement a entraîné des résidus. Il a été important de trouver une solution face à ces résidus car bien que la silice ne soit pas un additif dangereux, il n'était pas envisageable de retrouver la silice dans le milieu aquatique lors d'une course. En effet, ce point est une exigence de la fédération française d'aviron : le revêtement ne doit relarguer aucun composés dans le milieu naturel.

La prochaine partie exposera, par conséquent, les différents tests réalisés pour réussir à s'affranchir de ces résidus de silice, c'est-à-dire ancrer fortement les particules de silice de surface.

III- STRATEGIE POUR AMELIORER LA DURABILITE

1- Modification des paramètres du procédé

Nous avons essayé de modifier quelques paramètres au niveau du procédé de mise en forme des revêtements pour essayer d'augmenter la résistance au frottement. Sauf exception, la formulation reste, dans ce paragraphe, la même pour tous les paramètres modifiés : **E-H18₄₀**, à savoir un mélange réactionnel constitué du prépolymère silicone-époxy avec 40% en masse de particules de silice hydrophobe H18.

a-Effet du nombre de couches pulvérisées

Nous avons tenté de diminuer le nombre de couches projetées à la surface du substrat. Nous supposons que le nombre de couches pouvait avoir un effet sur la rugosité et la résistance à l'abrasion du revêtement.

Le nombre de couches n'a aucun effet sur les propriétés de superhydrophobie de la surface des revêtements mis en œuvre puisque celles-ci sont atteintes dès la première couche (**Figure 136**).

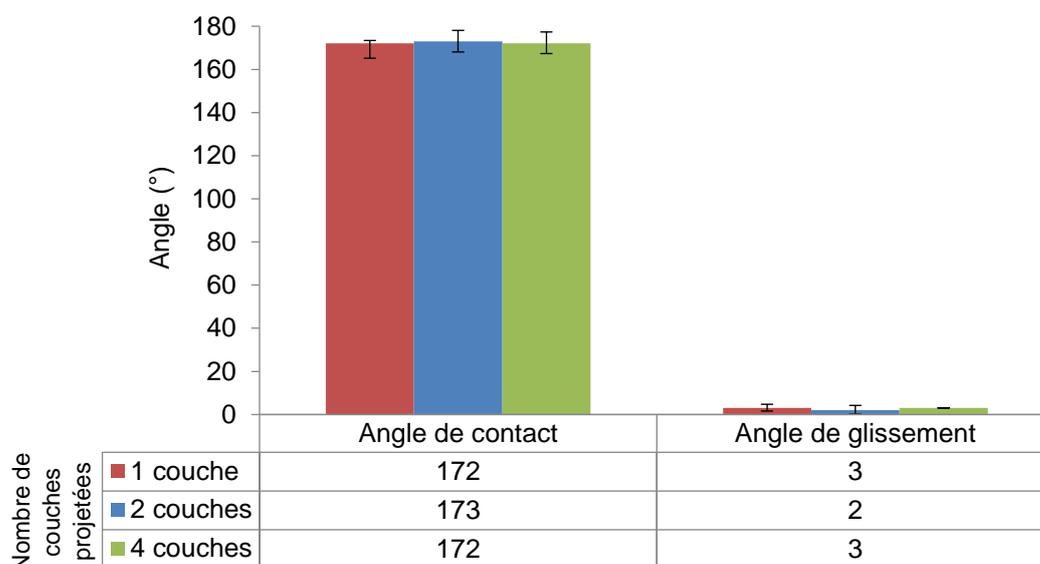
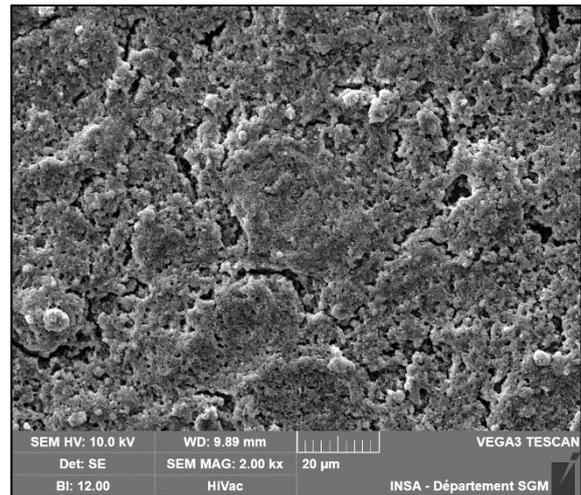
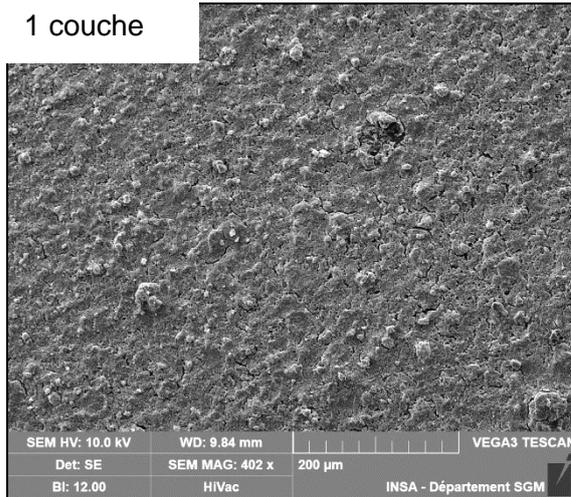


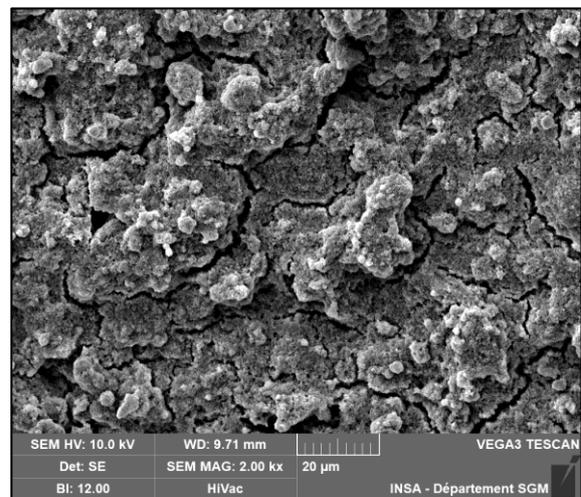
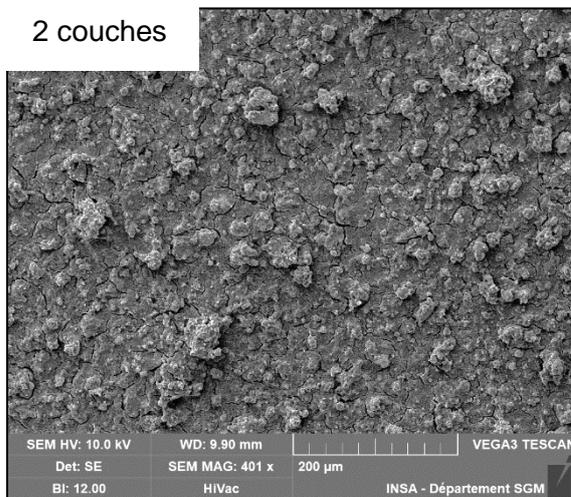
Figure 136- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés en fonction du nombre de couches pulvérisées - E-H18₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Lorsque le nombre de couches projetées à la surface augmente, nous observons une modification de la structure de surface avec une augmentation de la rugosité, toutefois, sans conséquences sur le mouillage/démouillage (**Figure 137**).

1 couche



2 couches



4 couches

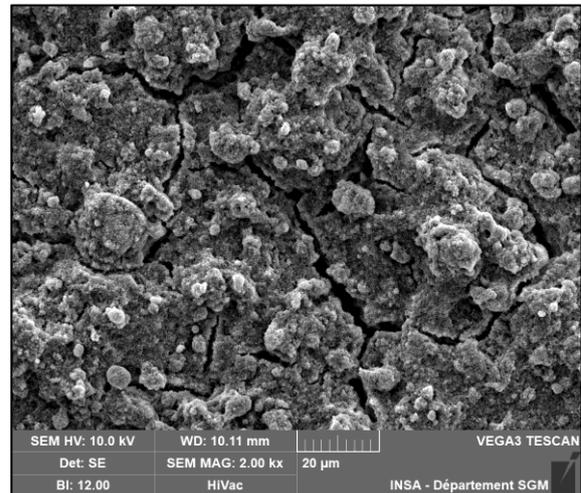
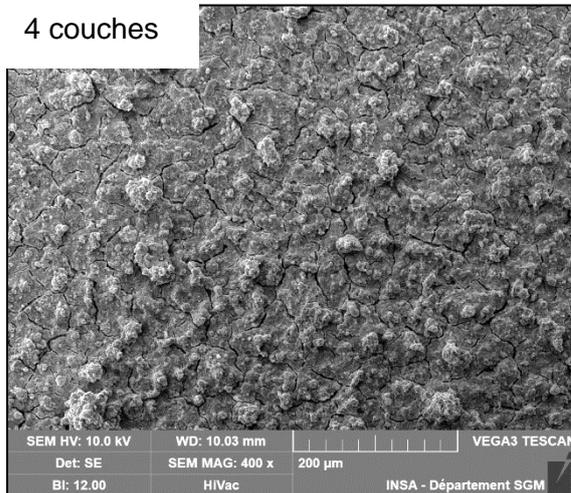


Figure 137- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du nombre de couches projetées - E-H18₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

L'augmentation de la rugosité avec le nombre de couches projetées sur le substrat est confirmée par des mesures par profilométrie (**Figure 138**). Ce résultat est logique puisque la superposition des couches augmente le nombre d'agglomérats à la surface.

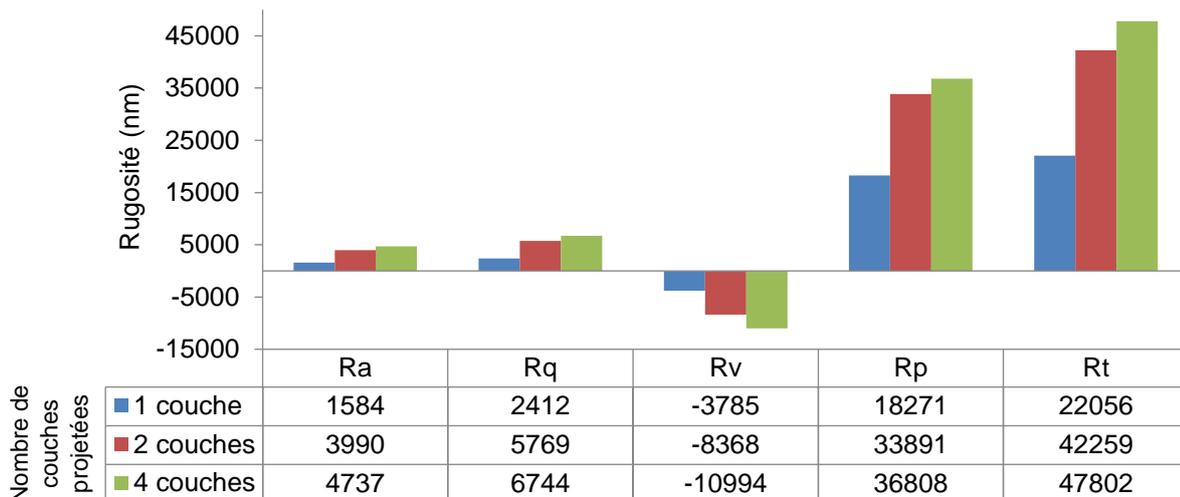


Figure 138- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : effet du nombre de couches projetées - E-H18₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

En diminuant le nombre de couches qui composent le revêtement, il n'est pas possible de s'affranchir des résidus obtenus suite à l'abrasion de la surface par le doigt. Par la suite, les substrats seront toujours revêtus de deux couches de formulation.

Lors d'un deuxième test, nous avons essayé de réaliser plusieurs couches constituées de particules de silice hydrophobe avec des fractions massiques différentes dans chacune des couches. L'objectif est de réaliser un revêtement avec un gradient de masse de silice afin d'obtenir une dernière couche avec une fraction assez faible pour éliminer toute formation de résidus. Nous supposons, alors, obtenir une rugosité suffisante pour atteindre une superhydrophobie grâce aux couches situées en dessous présentant une forte fraction massique de silice.

Nous avons construit les gradients de composition suivants (**Figure 139**) :

- Bicouches : Première couche : 40% massique ; deuxième couche : 20% massique (40%, 20%)
- Tricouches : Première couche : 40% massique ; deuxième couche : 30% massique et dernière couche : 20% massique (40%, 30%, 20%)



Figure 139- Mise en œuvre de divers revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) à gradient de composition - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Quelle que soit la fraction massique de silice dans les couches précédentes, la superhydrophobie est perdue lorsque la fraction est de 20% en masse dans la dernière couche (**Figure 140**). Il est nécessaire d'avoir une dernière couche à 30% en masse de silice hydrophobe, au minimum, pour maintenir la superhydrophobie.

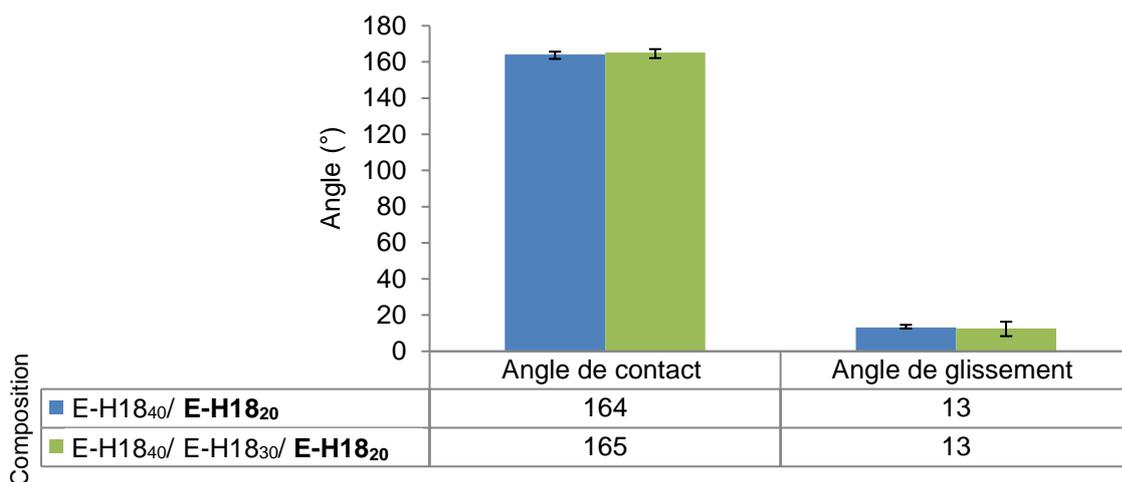


Figure 140- Angles de contact et de glissement avec l'eau en fonction des fractions massiques de silice dans les revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) à gradient de composition (**la couche mouillée est dans les deux cas E-H18₂₀**) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La superhydrophobie n'est, certes, pas atteinte pour une fraction massique de 20% de silice dans la couche d'extrême surface mais les propriétés sont nettement améliorées. En effet, pour un revêtement photopolymérisé bicouche chargé à 20% en masse de silice hydrophobe H18 (E-H18₂₀/ E-H18₂₀), l'angle de glissement était en moyenne de 59°. Ici, avec un gradient de composition en silice (E-H18₄₀ / E-H18₂₀), l'angle de glissement est de 13°. La couche inférieure semble, donc, avoir une influence sur la rugosité de la couche supérieure.

Cependant, aucune des deux approches ci-dessus ne permet d'augmenter la résistance à l'abrasion et celles-ci ne seront, donc, pas poursuivies.

b-Effet du temps de séchage après pulvérisation et avant photopolymérisation

Nous avons modifié le temps de séchage des surfaces, à température ambiante après projection du revêtement, afin de savoir si la présence de solvant avant la polymérisation sous UV a un effet sur les propriétés du revêtement. Jusqu'à présent le temps de séchage était fixé à 2h.

Nous avons, donc, polymérisé la surface sous UV après différents temps de séchage à température ambiante: 0, 2, 5, 24 et 168h.

Le temps de séchage après la pulvérisation du revêtement ne semble pas influencer, de manière significative, la mouillabilité des surfaces (**Figure 141**). L'angle de contact reste globalement le même et l'angle de glissement avec l'eau semble légèrement augmenter avec ce temps de séchage. Le caractère superhydrophobe est maintenu quel que soit le temps de séchage considéré. Ceci laisse supposer que la morphologie des microstructures obtenues est indépendante du temps de séchage et que par conséquent la quasi-totalité de solvant est déjà évaporé lors de l'impact de la goutte à la surface du substrat¹⁴¹.

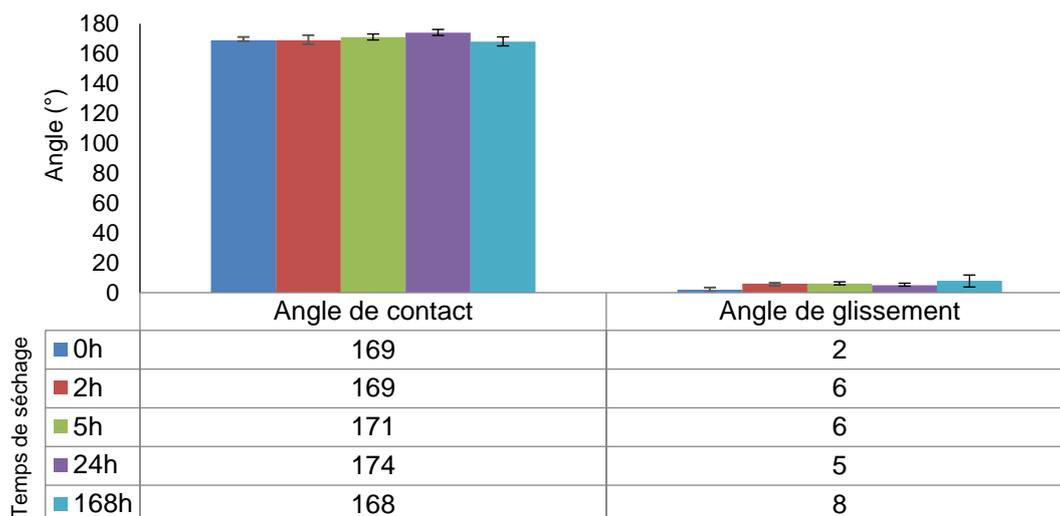


Figure 141- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du temps de séchage après pulvérisation- E-H18₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Le temps de séchage avant la polymérisation sous UV n'a aucune influence sur la résistance à l'abrasion qui reste faible.

Pour la suite, nous conserverons un temps de séchage de 2h (fixé depuis le début de ce travail). Même si la suppression de l'étape de séchage semble donner de meilleurs résultats, nous souhaitons conserver un temps de séchage de 2h afin de pouvoir, plus facilement, suivre un protocole identique entre les différents tests.

c-Effet d'un lavage de la surface photopolymérisée avec un solvant

Nous avons tenté d'ajouter une étape de lavage à la fin du protocole expérimental en supposant que les lavages pourraient éliminer les particules de silice en excès, faiblement ancrées en surface.

Nous avons essayé différents solvants tels que le cyclohexane, l'eau, le THF, l'hexane, l'éthanol, le méthanol et l'acide chlorhydrique à une concentration molaire de 1M.

Aucun de ces solvants, cités au-dessus, n'a conduit à des modifications notables. Le taux de résidus reste le même (**Figure 142**) ce qui montre qu'il n'existe pas de particules de silice en surface sans ancrage. Ces dernières adhèrent bien au substrat.

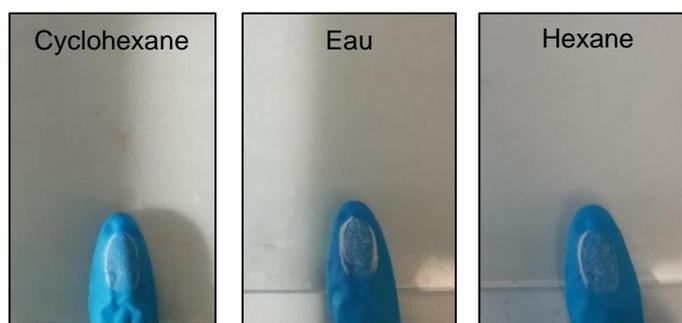


Figure 142- Résidus obtenus après un lavage avec un solvant de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) - E-H18₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

2- Modification de la formulation

a- Effet de la nature de la surface de la charge de silice

Nous avons voulu vérifier si l'énergie de surface de la silice pouvait être un paramètre ajustable pour piloter la structuration et les propriétés mécaniques des revêtements mis en œuvre. Pour cela, nous avons réalisé différentes formulations avec des particules de silice hydrophile N20, semi-hydrophobe H20 et hydrophobe H18.

Pour une même fraction massique de particules de silice dans la formulation réactive (E-H18₄₀ /E-H20₄₀ /E-N20₄₀), l'énergie de surface des particules influe peu sur la valeur de l'angle de glissement et de contact avec l'eau (**Figure 143**). Ceci permet de déduire que l'eau n'est pas en contact direct avec la surface des particules de silice, c'est-à-dire que ces dernières sont enrobées par la matrice polymère.

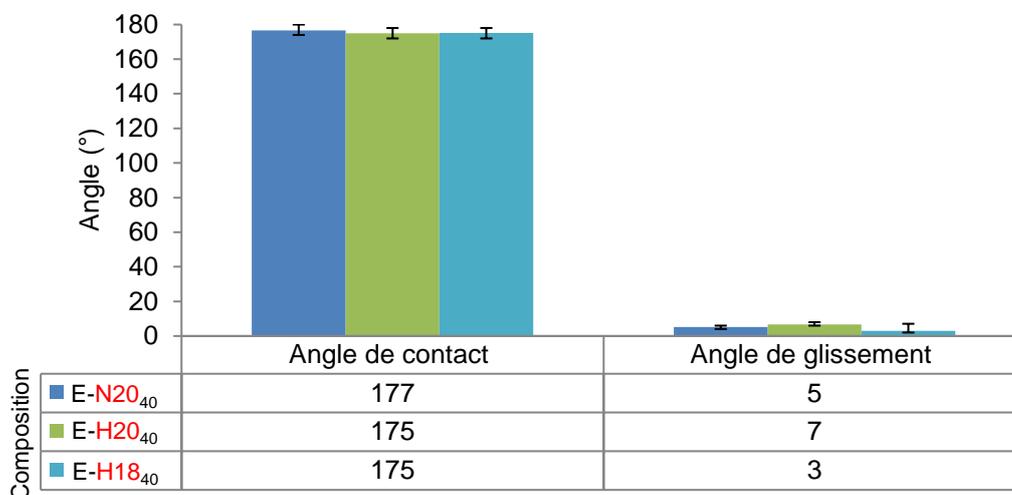


Figure 143- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la nature de la surface de la silice E-H18₄₀/ E-H20₄₀/ E-N20₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La nature de la surface des particules de silice pyrogénée joue, toutefois, un rôle sur la géométrie de la structuration de surface du revêtement (**Figure 144**).

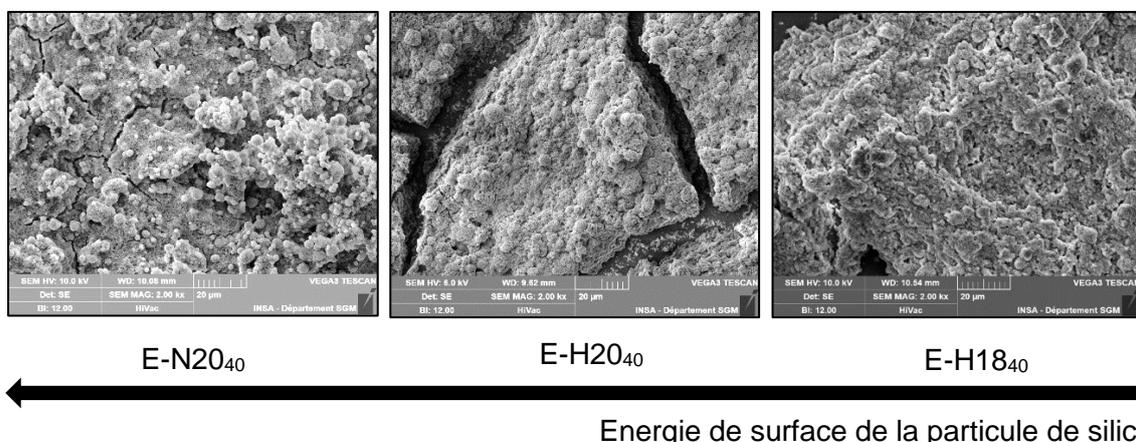


Figure 144- Micrographies MEB de la microstructuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la nature de la silice intégrée dans la formulation (hydrophiles (E-N20₄₀)/semi-hydrophobes (E-H20₄₀)/hydrophobes (E-H18₄₀)) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

En effet, l'utilisation d'une silice hydrophile N20 amène à une surface comportant davantage d'agglomérats sphériques dont la taille est variable (entre 0,4 et 3 μ m). Ce résultat est en cohérence avec les travaux d'E. Bugnicourt¹⁴⁴. Les particules de silice, présentant une énergie de surface trop différente de celle de la matrice polymère, vont favoriser les interactions entre elles plutôt qu'avec la matrice polymère.

L'utilisation de particules de silice hydrophobe H18 conduit à une surface comportant moins d'agglomérats sphériques, la silice est mieux dispersée dans le volume de la matrice¹⁴⁹. La rugosité semble plus homogène et poreuse.

Quant à l'utilisation de particules de silice semi-hydrophobe H20, la surface a les caractéristiques des deux surfaces précédemment décrites, c'est-à-dire une rugosité plus homogène avec quelques agglomérats de silice à la surface sous forme sphérique (en moyenne 2,0 μ m).

La rugosité est impactée par la nature de la silice utilisée (**Figure 145**). En effet, une surface recouverte de particules de silice hydrophobe présentera une rugosité légèrement inférieure à une surface recouverte de particules de silice hydrophiles. Ceci est dû au fait qu'avec la silice hydrophobe, la surface présente moins de gros agglomérats.

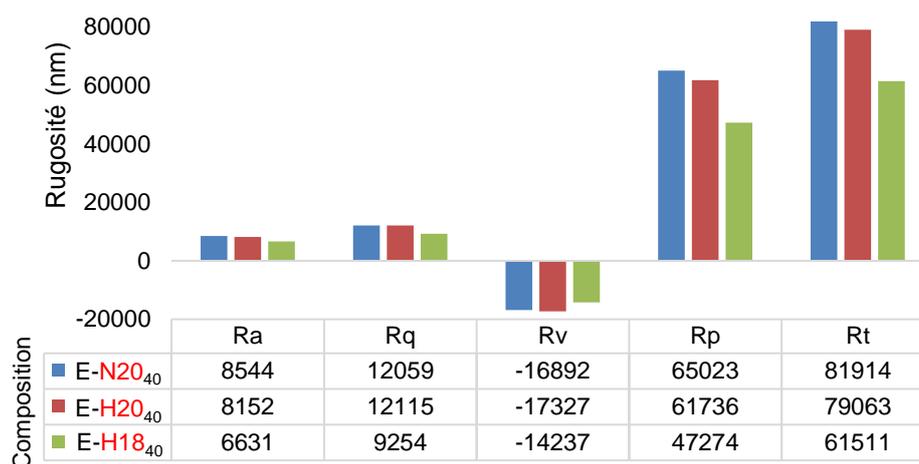


Figure 145- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : influence de la nature de la charge ajoutée dans la formulation de référence– E-H18₄₀/ E-H20₄₀/ E-N20₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Pour la silice hydrophile, différentes fractions massiques ont été testées (10, 20, 30, 40 et 50% par rapport au prépolymère) afin d'en déduire la fraction optimale de silice à ajouter dans la formulation pour atteindre la superhydrophobie. Nous cherchons à diminuer la fraction massique de silice dans la formulation afin de s'affranchir de la faible résistance à l'abrasion, puisque les particules de silice hydrophile contribueraient à une rugosité plus importante en comparaison avec celle obtenue par les particules de silice hydrophobe.

La superhydrophobie est également atteinte pour une fraction massique de particules de silice hydrophile de 30% (**Figure 146**). Avec des particules de silice hydrophobe H18, nous avons observé qu'une fraction massique de 30% en masse était nécessaire pour obtenir une surface superhydrophobe.

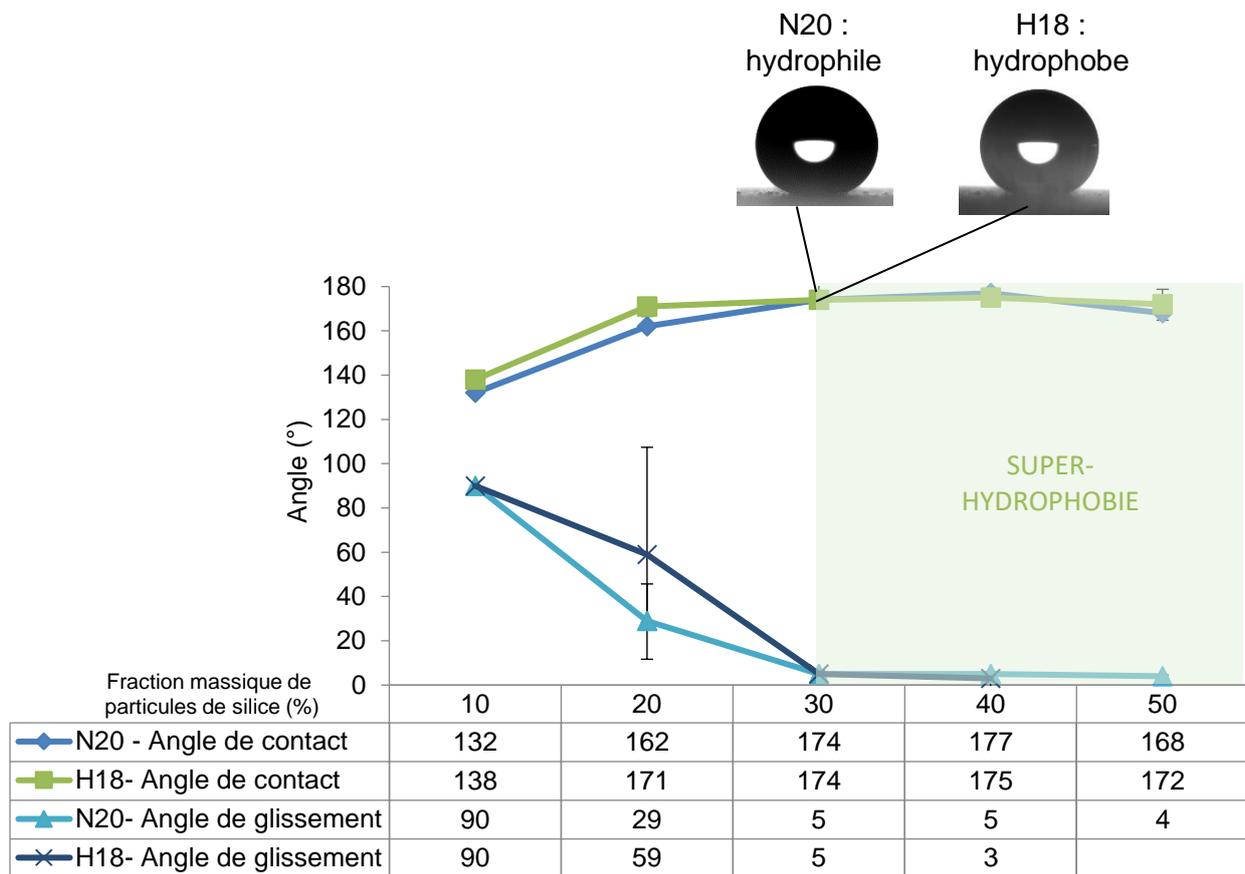


Figure 146- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la nature et de la fraction massique de la silice - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL-Vitesse de rotation 0,24°/s

Quelle que soit la nature de la surface des particules de silice, la mouillabilité de la surface du revêtement demeure inchangée, indiquant que celles-ci ne sont pas présentes en surface préférentiellement.

Les surfaces obtenues pour les revêtements avec des particules de silice hydrophile présentent le même aspect visuel qu'avec les particules de silice hydrophobe, c'est-à-dire des surfaces opaques et blanches lors de l'augmentation de la fraction massique de silice dans la formulation (**Figure 147**).

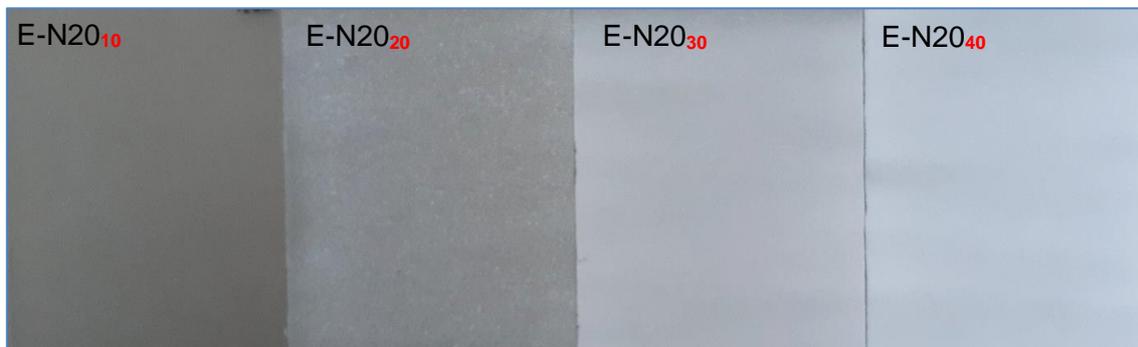


Figure 147- Influence de la fraction massique de particules de silice hydrophile N20 sur l'aspect visuel des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) – E-N20_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Le taux de résidus obtenu après abrasion de la surface est sensiblement le même. La nature de la charge ne permet, donc, pas d'améliorer la résistance à l'abrasion.

b- Effet de la combinaison de différentes charges

Une morphologie hybride peut être générée en mélangeant des charges de nature différente. Nous avons pu observer, précédemment, que les silices hydrophiles ont tendance à former des structures agglomérées avec une rugosité plus élevée que pour des silices hydrophobes. Ainsi, le mélange de particules de silice hydrophobe et hydrophile peut potentiellement :

- induire une rugosité par la silice hydrophile ce qui permettrait de réduire la fraction massique de silice hydrophobe et donc la fraction de silice globale.
- conserver une adhésion entre la matrice polymère et les particules de silice hydrophobe qui possèdent une meilleure affinité avec la matrice que les particules de silice hydrophile ¹⁵⁰.

Dans un premier essai, nous avons fixé un ratio 1 :1 entre silice hydrophobe H18 et hydrophile N20 et fait varier la fraction massique totale de particules de silice (10, 20, 30 et 40% en masse par rapport au prépolymère époxy silicone noté E-H18/N20_{1/1,x}).

Combiner des silices de différente nature à un ratio 1 :1 ne conduit pas à des mouillabilités différentes entre les revêtements photopolymérisés. La superhydrophobie est, également, atteinte à partir de 30% en masse de silice hydrophile et hydrophobe (**Figure 148**).

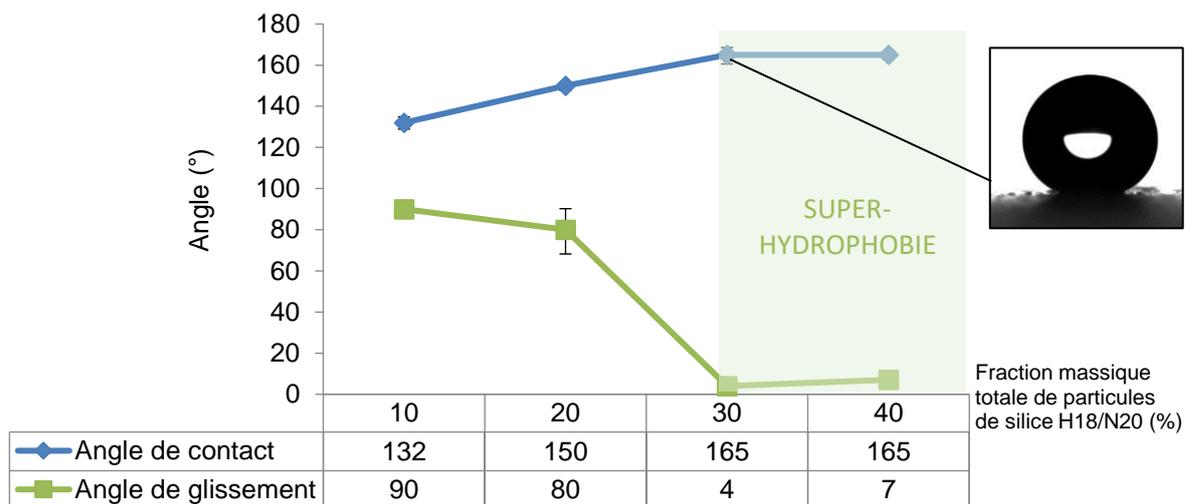


Figure 148- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique totale en silice hydrophile N20 et hydrophobe H18 dans la formulation initiale, E-H18/N20_{1/1,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Pour le film E-H18/N20_{1/1,10}, de très gros objets sont présents à la surface (18μm) qui semblent être « lissés » par la matrice polymère. A faible fraction massique de silice, les particules s'agrègent entre elles pour former essentiellement de gros agglomérats mais au fond des aspérités, la surface demeure « lisse » (**Figure 150, Figure 149**).

Pour le film E-H18/N20_{1/1,20}, les agglomérats sont très peu nombreux et de petite taille (2,8μm) mais une double échelle apparaît alors. Les particules tapissent le fond de la structure apportant de la rugosité mais le nombre de particules n'est pas suffisant pour former de gros objets à la surface.

Pour le film E-H18/N20_{1/1,30}, de plus gros agglomérats sont formés et le fond est tapissé de particules de silice. Dans ces conditions, l'air est piégé dans la structure.

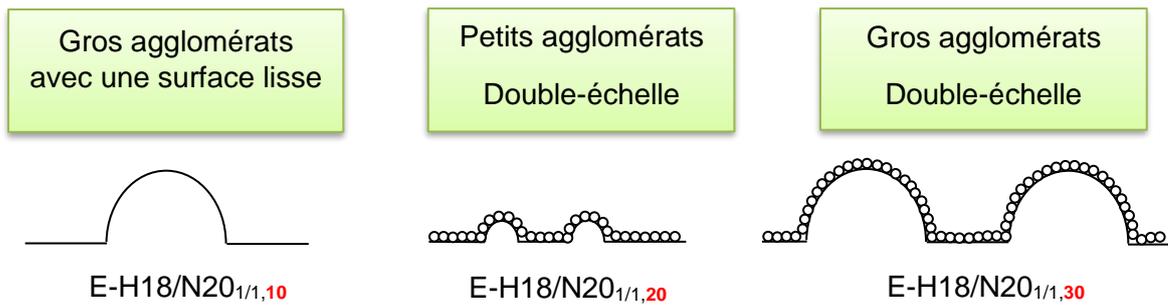


Figure 149- Evolution de la micro-structuration de revêtements photopolymérisés en fonction de la fraction massique totale de silice H18/N20- E-H18/N20_{1/1,x}

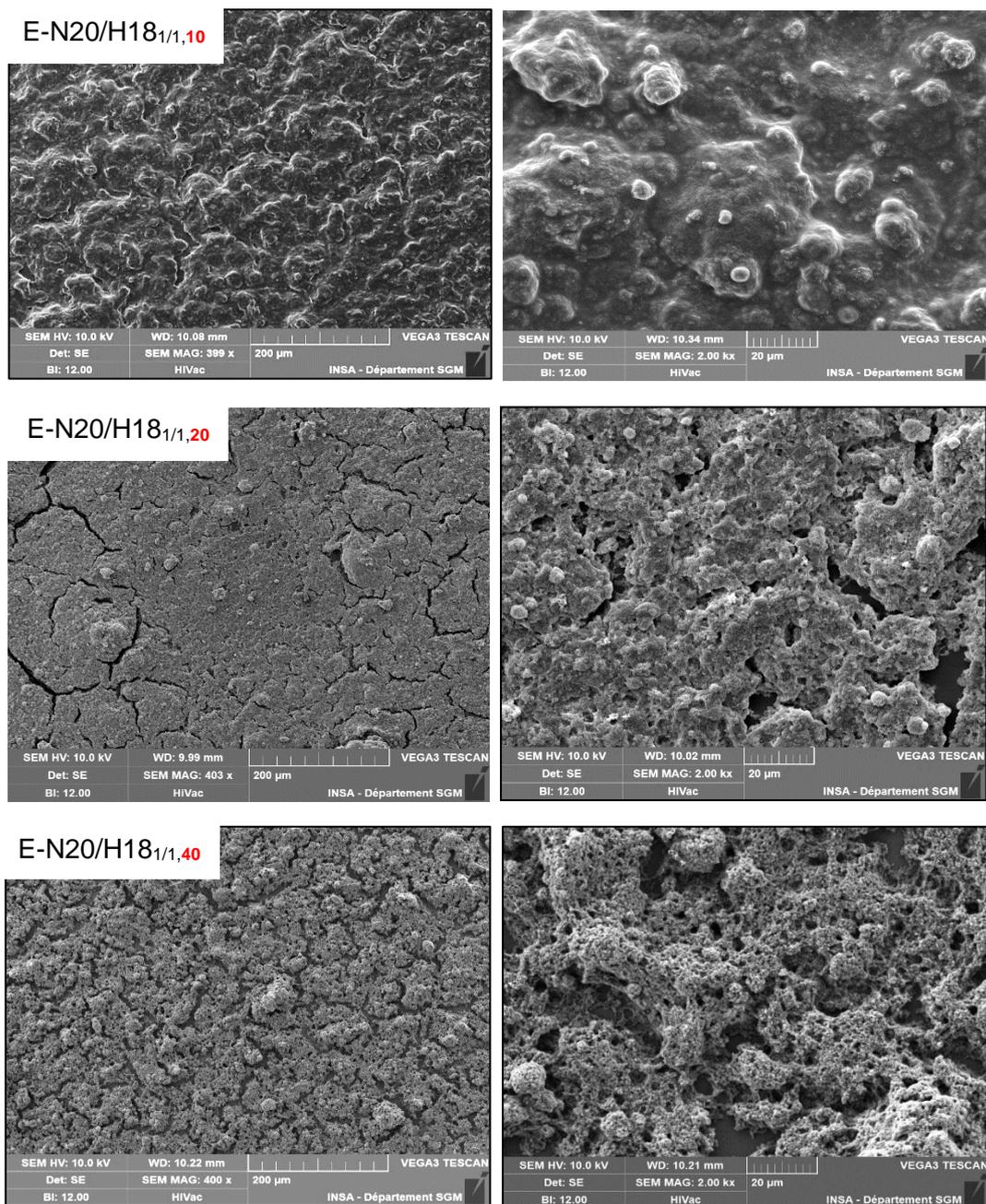


Figure 150- Micrographies MEB de la structuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique totale de silice H18/N20 (ratio 1:1) – E-H18/N20_{1/1,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Le comportement est similaire à un revêtement préparé avec des particules de silice hydrophobe H18. La rugosité augmente, en effet, avec l'augmentation de la fraction massique totale de particules de silice H18 et N20 pour atteindre une valeur constante à partir de 40% (Figure 151).

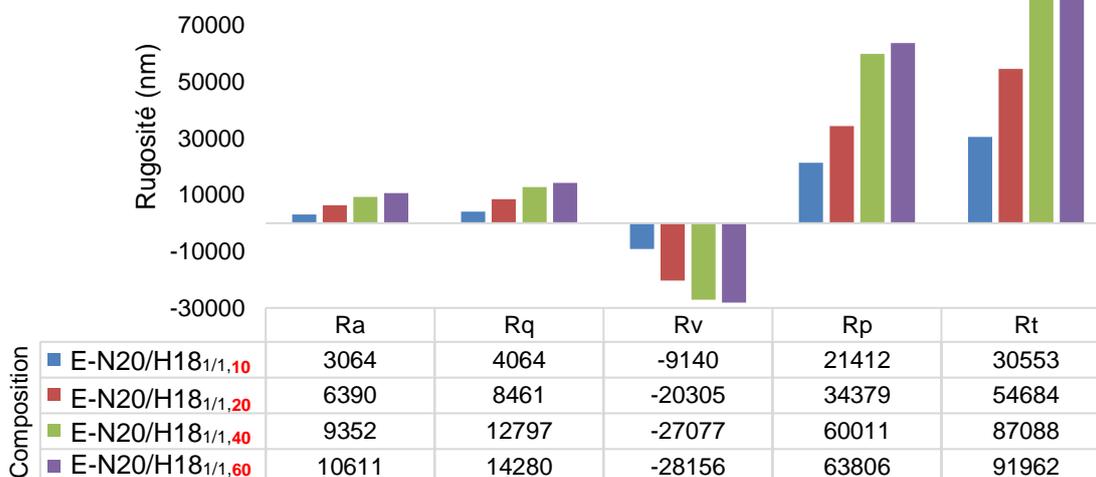


Figure 151- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique totale de silice – E-H18/N20_{1/1,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Bien que la structuration induite par la silice hydrophile soit légèrement différente de celle induite par de la silice hydrophobe, le mélange des deux types de silice avec un ratio 1 :1 ne permet pas de diminuer la fraction massique totale de particules de silice dans la formulation et donc de limiter le taux de résidus obtenu lors de l'abrasion de la surface.

Nous avons, alors, fait varier le ratio entre silice hydrophobe H18 et hydrophile N20 en conservant une fraction massique totale de particules de silice constante (40%) par rapport au prépolymère époxy silicone.

Les ratios suivants : 4:1 - 2:1 - 1:1 - 1:2 - 1:4 ont été étudiés. Il est montré que ce ratio n'a aucune influence sur l'angle de contact ou l'angle de glissement avec l'eau (Figure 152).

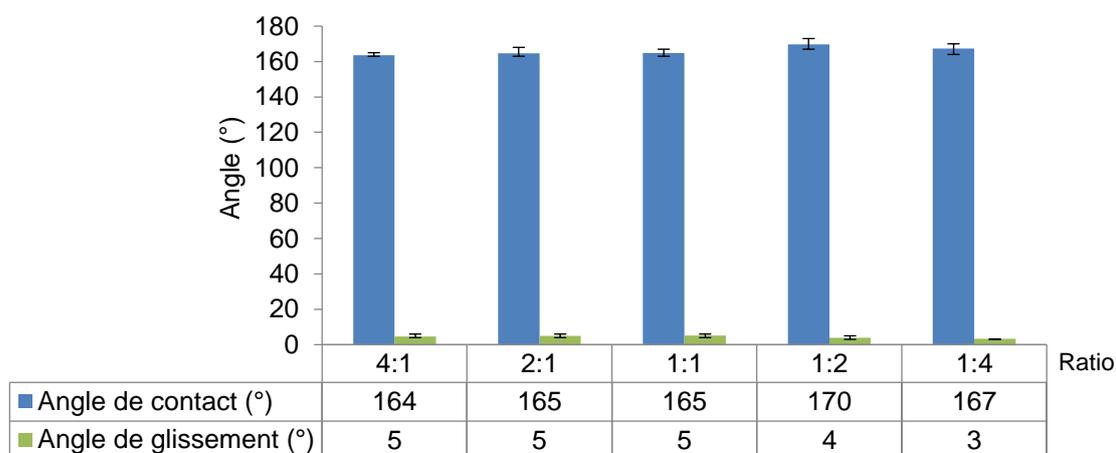


Figure 152- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) préparés avec différents ratios N20:H18 (silice hydrophile :silice hydrophobe) –E-H18/N20_{x/x,40} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La morphologie de la surface évolue très peu avec le ratio silice hydrophobe H18 : hydrophile N20 (**Figure 153**). Cependant, les mêmes observations que précédemment, c'est-à-dire une augmentation du nombre d'agglomérats sphériques est en effet observé lorsque la fraction massique de silice hydrophile N20 devient dominante.

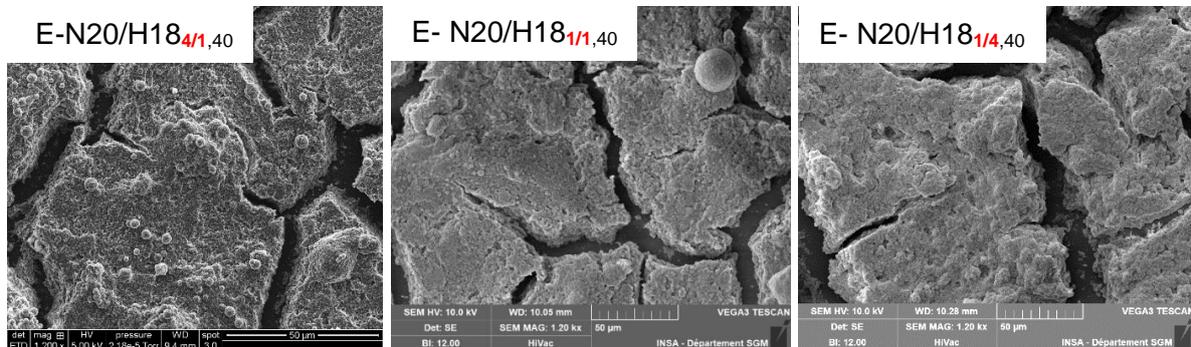


Figure 153- Micrographies MEB de la micro-structuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du ratio silice hydrophile : silice hydrophobe - E-H18/N20_{x/1,40} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

La morphologie est, certes, légèrement différente entre les différents films mais ces différences ne sont, cependant, pas significatives pour observer une évolution des profils de rugosité (**Figure 154**).



Figure 154- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : effet du ratio entre silice hydrophile : silice hydrophobe (E-H18/N20_{x/1,40}) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Une rugosité plus importante devrait être attendue lorsque la fraction massique de particules de silice hydrophile N20 est dominante. Toutefois, le ratio entre les deux types de particules ne doit pas être assez important pour observer des écarts sur les paramètres de rugosité ou la présence de particules de silice hydrophobe empêche l'agglomération de la silice hydrophile. De plus, la modification du ratio entre silice hydrophobe H18 et hydrophile N20 ne permet pas de répondre à la problématique de la résistance à l'abrasion.

La combinaison de particules de silice de différente nature permet d'obtenir des surfaces qui combinent une morphologie de surface résultant de l'utilisation de silice hydrophobe H18 seule et celle résultant de l'utilisation de silice hydrophile N20 seule. Cependant, la rugosité ne varie pas de manière significative avec le ratio entre les différentes natures de silice. Les propriétés superhydrophobes de la surface évoluent, seulement, en fonction de la fraction massique totale de silice. La combinaison de particules de silice de différente nature dans la formulation présente des résultats similaires à une formulation comprenant un type de silice donné.

Dans une troisième voie, un revêtement a été préparé avec des couches incluant des natures différentes, c'est-à-dire une première couche avec de la silice hydrophile et une deuxième couche avec de la silice hydrophobe et vice-versa (**Figure 155**). Nous avons ainsi fait varier les fractions massiques de particules de silice (20, 30 et 40% en masse de silice dans chaque couche).

Faire varier la nature de la charge dans chaque couche n'apporte pas de bénéfices quant aux propriétés superhydrophobes de la surface (**Tableau 34**). En effet, la superhydrophobie est toujours atteinte pour une même fraction massique de particules de silice soit 30% dans chaque couche.

Fraction massique de particules de silice (dans chaque couche) (%)	Sous-couche/couche de surface	Angle de contact (°)	Angle de glissement (°)
20	N20 / H18	160 ± 16	90 ± 0
	H18 / N20	158 ± 5	90 ± 0
30	N20 / H18	167 ± 8	9 ± 6
	H18 / N20	164 ± 3	6 ± 1
40	N20 / H18	167 ± 5	5 ± 1
	H18 / N20	164 ± 4	7 ± 1

Tableau 34- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la nature des couches du revêtement - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s



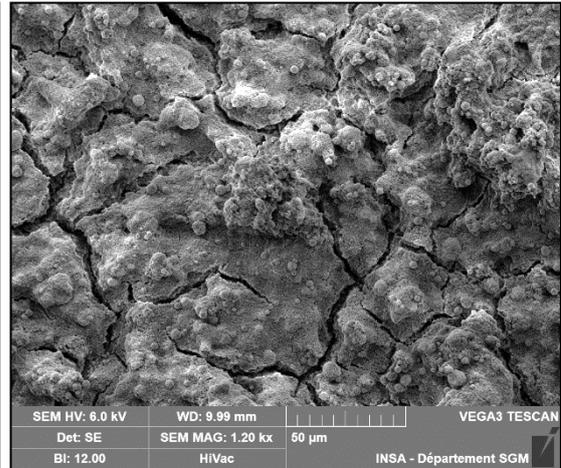
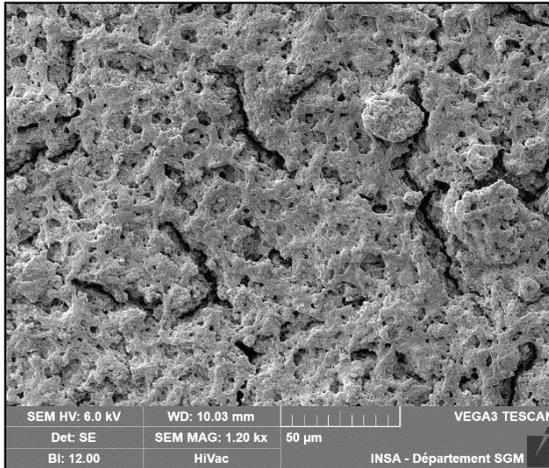
Figure 155- Revêtements étudiés: nature des particules de silice de chaque couche projetée - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

En fonction de la nature de la couche d'extrême surface, la morphologie de la surface est légèrement différente (**Figure 156**). Lorsque la dernière couche est préparée avec de la silice hydrophile N20, la surface présente des agglomérats de silice sphériques contrairement aux revêtements avec une couche de surface incluant de la silice hydrophobe H18 (surface de moindre rugosité).

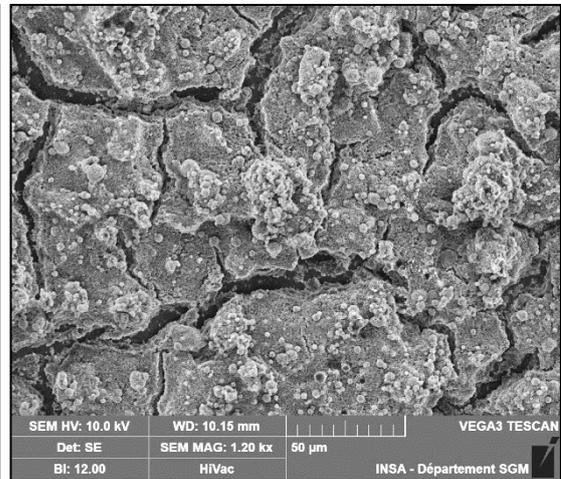
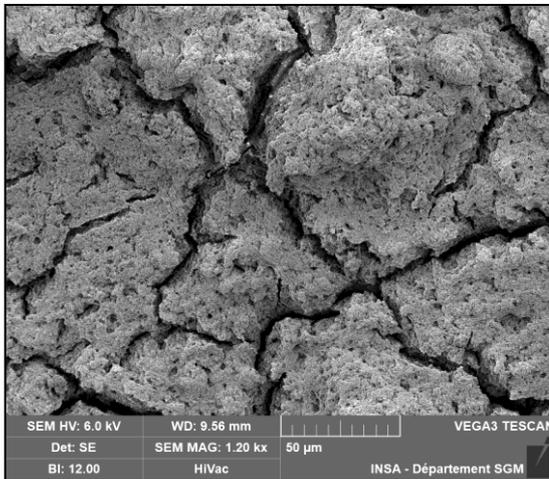
Une couche de N20 puis une couche de H18

Une couche de H18 puis une couche de N20

20%



30%



40%

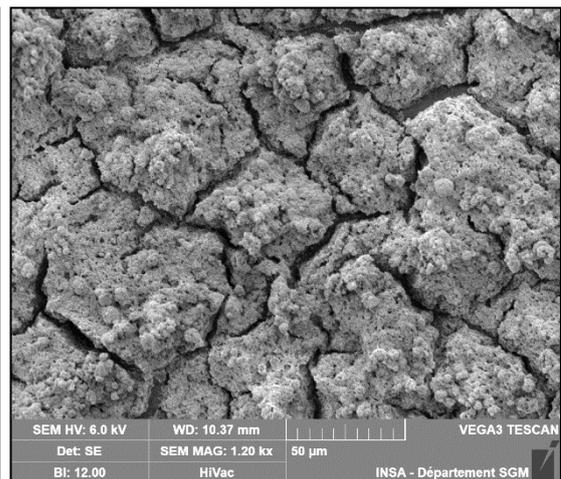
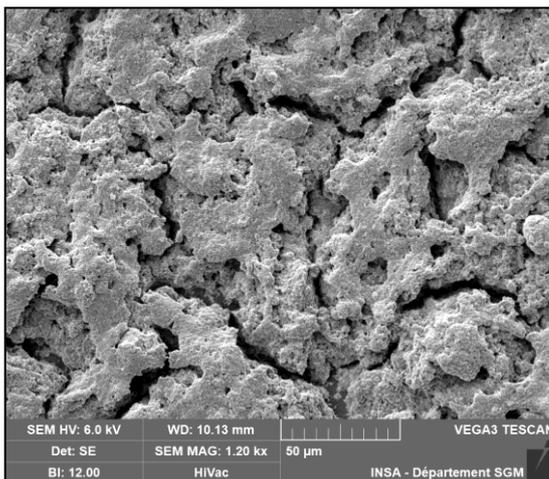


Figure 156- Micrographies MEB de la structuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la nature de la silice incorporée dans la dernière couche du revêtement- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Structurer le revêtement en couches de différente nature ne permet, donc, pas de s'affranchir des problèmes de résistance à l'abrasion.

c-Effet du greffage de la surface des charges de silice

Pour augmenter la résistance à l'abrasion, nous avons greffé, à la surface des particules de silice, des fonctions époxy à l'aide de silanes fonctionnalisés avec des groupements époxy (**Figure 157**). Nous nous attendons à une réaction de copolymérisation entre les fonctions époxy de surface de la silice et les fonctions époxy cycloaliphatique de la matrice polymère. Ceci permettrait d'obtenir une interface forte (covalente) des particules de silice avec la matrice polymère¹⁵¹ renforçant, ainsi, la résistance à l'abrasion¹⁵².

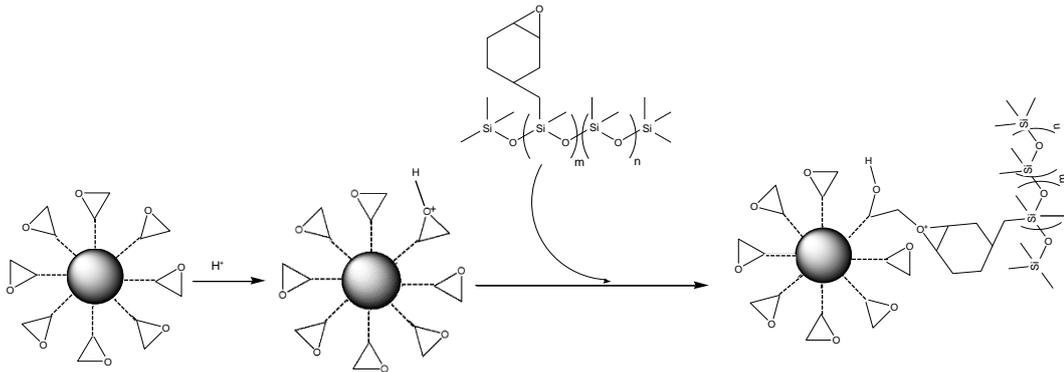


Figure 157 - Mécanisme de réaction entre la particule de silice fonctionnalisée et la matrice polymère

Ceci est rendu possible en réalisant une réaction de condensation entre les fonctions silanols localisées à la surface de particules de silice hydrophile ou semi-hydrophobe et les silanols des silanes¹⁵² (**Figure 158**).

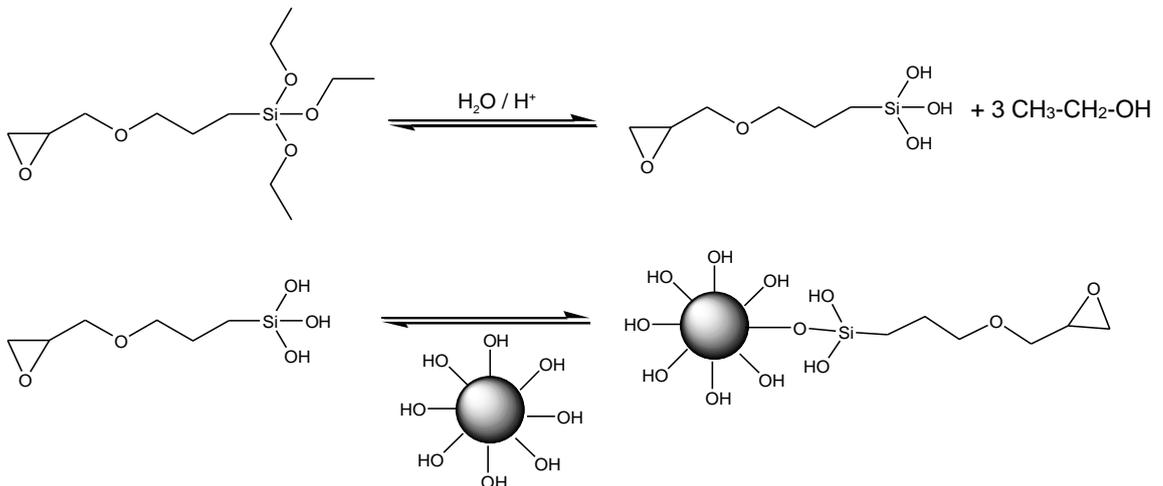


Figure 158- Mécanisme d'hydrolyse du triéthoxy [3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane et de sa condensation sur la surface de silice

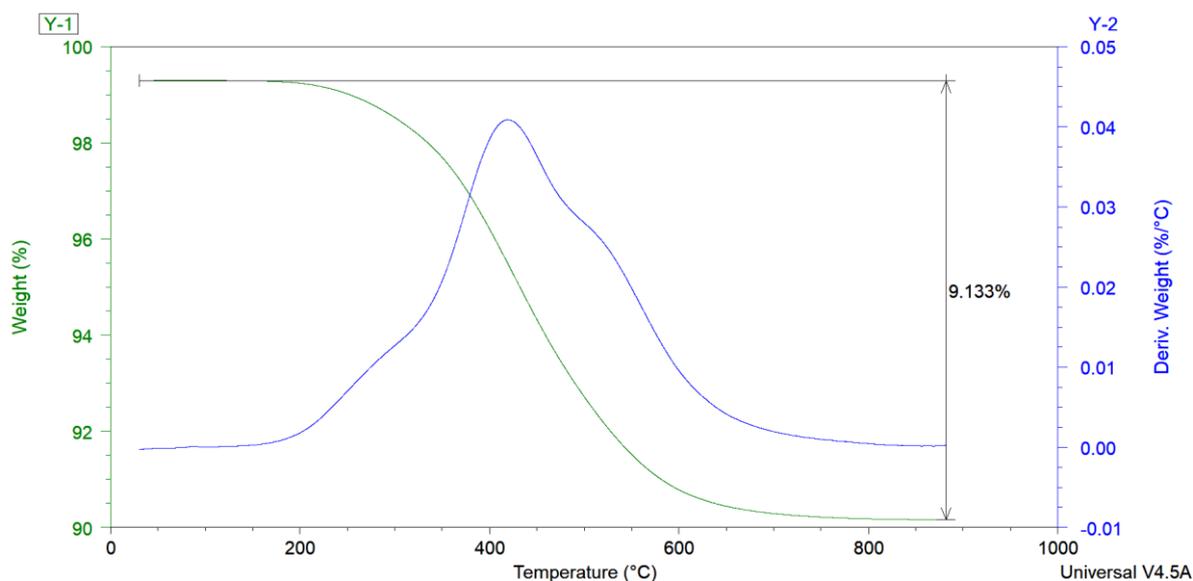
Pour réaliser le greffage, une silice hydrophile N20 et une silice semi-hydrophile H20 pour lesquelles des fonctions silanols sont présentes en surface, sont considérées.

Nous nous sommes inspirés du protocole expérimental réalisé par F. Peditto ¹⁵³ :

1. La silice est séchée à 150°C pendant 18h
2. Dans un erlen meyer, nous ajoutons :
 - 2g de silice séchée
 - 1mL de silane fonctionnel
 - un mélange H₂O/EtOH (50/50 v/v) pour atteindre un volume total de 100 mL
 - CH₃COOH pour obtenir une solution de pH égal à 4
3. La solution est agitée sous ultrasons pendant 2h à température ambiante
4. La solution est filtrée (le silane hydrolysé est alors essentiellement adsorbé en surface)
5. Le produit est placé au four pendant 4h à une température de 120°C (étape de condensation)
6. Le produit est lavé à l'éthanol
7. Le produit est placé au four pendant 2h à une température de 120°C

Nous avons vérifié que le greffage a bien eu lieu en analysant la dégradation thermique des particules de silice greffée en ATG (analyses thermogravimétriques). La perte de masse représente la décomposition des groupements organiques greffés à la surface, c'est-à-dire les silanes condensés.

Pour cela, les particules de silice greffée sont soumises, sous azote, à une rampe en température de 30 à 900°C avec une vitesse de 10°C.min⁻¹. Nous observons une perte de masse de 9,1% pour les particules de silice hydrophile greffée et une perte de masse de 6,7% pour les particules de silice semi-hydrophobe greffée (**Figure 159**).



Pour les deux particules de silice N20 & H20, nous n'observons qu'une seule dégradation qui débute vers 200°C. Cette dégradation montre que les silanes ont été greffés à la surface de la silice. La silice plus riche en silanols (N20) a, en effet, une perte de masse plus grande (donc plus de silane greffé) que la silice H20 sur laquelle des silanols avaient été déjà consommés pour la rendre semi-hydrophobe.

Pour une même fraction massique de particules de silice, le greffage entraîne une perte de la superhydrophobie (**Figure 160**). Ceci prouve que la réaction entre les fonctions époxy localisées à la surface des particules de silice greffée et les fonctions époxy cycloaliphatique de la matrice polymère a bien eu lieu menant, à une silice moins bien positionnée en surface. De plus, les particules de silice ne peuvent plus s'agglomérer entre elles pour créer de la rugosité. Ceci est cohérent avec des recherches rapportées dans la littérature ^{131,151}.

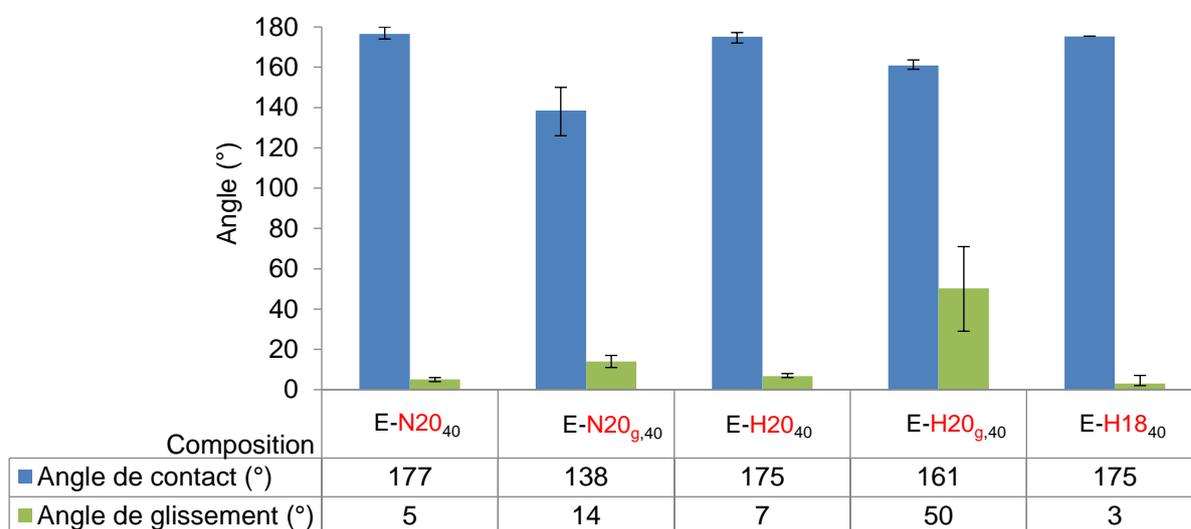


Figure 160- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du greffage des particules de silice– E-X₄₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Avec les particules de silice semi-hydrophobe fonctionnalisée époxy, une rugosité plus importante est observée (**Figure 161**). Seulement, une partie de la surface de la silice est fonctionnalisée avec des fonctions époxy et polymérise avec les fonctions époxy cycloaliphatique de la matrice polymère. Ceci laisse l'opportunité aux particules de s'agglomérer (taille moyenne des agglomérats 2 μm) mais avec plus de difficultés qu'une particule de silice non fonctionnalisée.

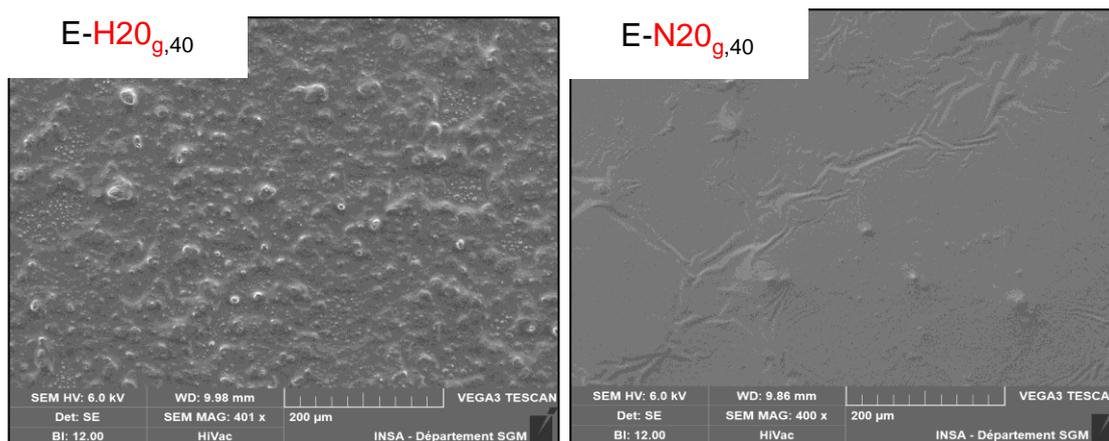


Figure 161- Micrographies MEB de la micro-structuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) préparés avec des particules de silice fonctionnalisée époxy- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

La profilométrie confirme la diminution significative de la rugosité de surface entraînée par le greffage de fonctions époxy à la surface des particules de silice (**Figure 162**). Nous retrouvons également bien une rugosité légèrement, plus importante pour les particules de silice semi-hydrophobe greffée, H20_g en comparaison avec la silice hydrophile greffée N20_g.

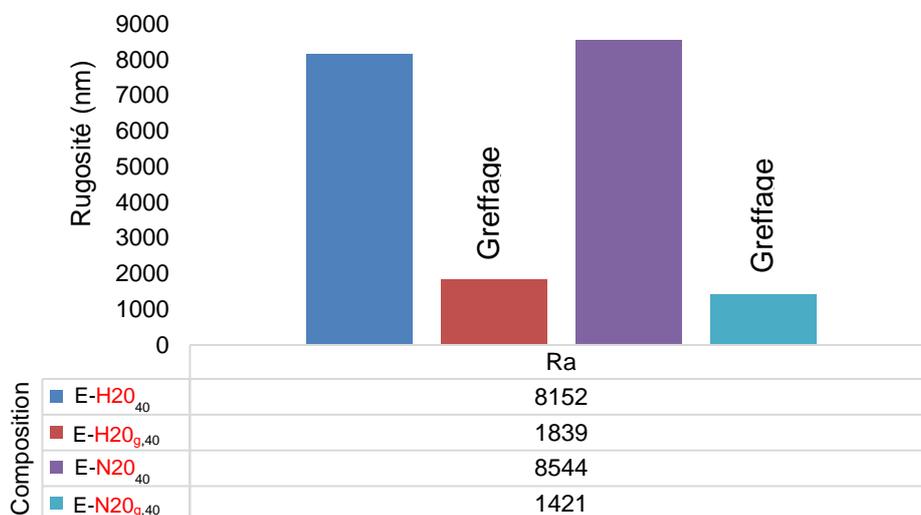


Figure 162- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : effet du greffage de fonctions époxy à la surface de la silice H20 & N20 - E-X₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Pour une fraction massique de silice greffée de 40% par rapport au prépolymère, les propriétés superhydrophobes de la surface sont perdues mais toute trace de résidus d'abrasion est éliminée (**Figure 163**). Le greffage de la silice permet de renforcer la résistance au frottement. Cette observation est valable pour les deux types de particules de silice greffée N20 et H20. De plus, avec ces silices greffées, les revêtements sont transparents confirmant l'absence d'agglomérats de taille conduisant à une diffusion de la lumière.



Figure 163- Elimination des résidus d'abrasion d'un revêtement photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm²-3min) à base de particules de silice hydrophile N20 greffée -E-N20_{g,40} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Nous avons fait varier les fractions massiques de silice greffée afin de savoir s'il était possible de retrouver les propriétés superhydrophobes tout en conservant la résistance à l'abrasion.

Que cela soit pour les particules de silice semi-hydrophobe greffé H20 ou les particules de silice hydrophile greffée N20, la superhydrophobie est retrouvée pour une fraction massique de particules de silice greffée de 60% (**Figure 164**).

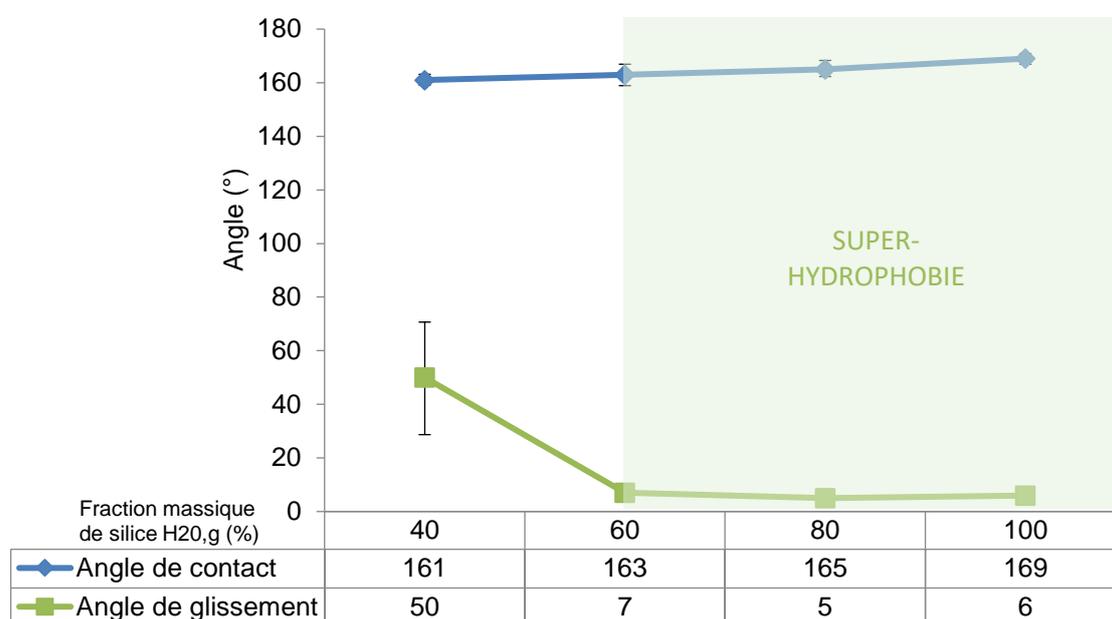


Figure 164- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silice greffée (E-H20_{g,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

A 60% en masse de silice, la résistance à l'abrasion, résolue par le greffage de la silice à plus faible fraction massique, n'est plus suffisante. Nous observons de nouveau des résidus lors d'un frottement à la surface de l'échantillon.

d- Effet d'additifs de type silane

Après de nombreuses tentatives pour éliminer les résidus après un frottement des surfaces, nous observons qu'un compromis est possible. En effet, si une forte fraction massique de silice permet d'atteindre la superhydrophobie mais est à l'origine d'une faible résistance au frottement, réduire la fraction massique de silice permet effectivement de s'affranchir de ses résidus mais sans obtenir une superhydrophobie.

Nous avons, alors, tenté d'ajouter dans la formulation deux types de silane : un silane fluoré (triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)silane) pour exalter le caractère hydrophobe de la surface et un silane possédant une fonction époxy (triéthoxy [3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane), le même utilisé pour modifier la surface des particules de silice. Ce dernier silane est sélectionné pour sa capacité à s'auto-condenser, à copolymériser avec la matrice polymère silicone époxy pour former un réseau interpénétré¹⁵⁴ et à co-condenser avec le silane fluoré. Ces différentes réactions peuvent, en effet, conduire à des interfaces et états de dispersion différents.

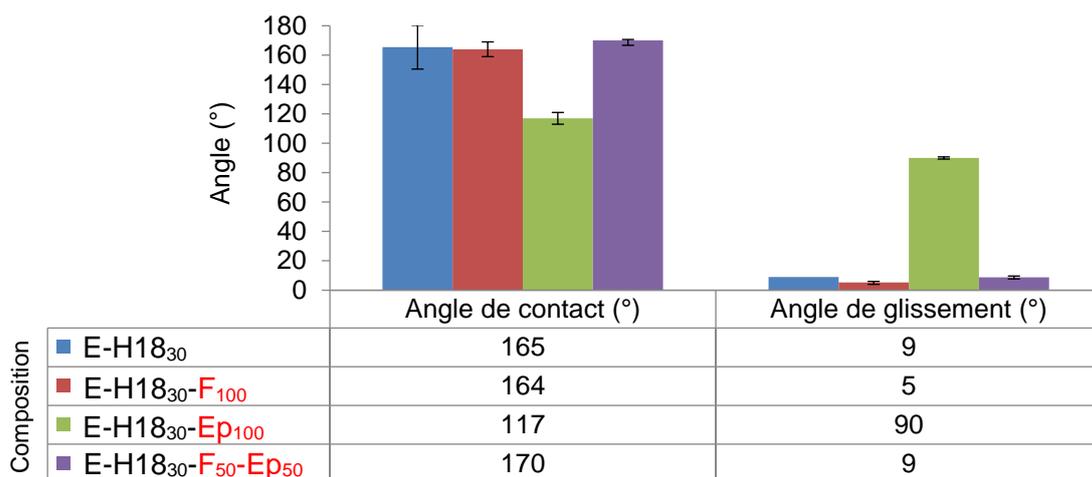


Figure 165- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements silicone photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de l'ajout direct de différents silanes - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

L'ajout direct des silanes fluorés (E-H18₃₀-F₁₀₀) ne modifie pas les propriétés de superhydrophobie de la surface des revêtements et leur résistance au frottement n'est toujours pas suffisante (**Figure 165**).

L'ajout direct des silanes fonctionnalisés époxy (E-H18₃₀-E₁₀₀) entraîne la perte de la superhydrophobie (**Figure 165**) : l'angle de contact des revêtements diminue ($\Theta < 150^\circ$). Ceci est cohérent car les fonctions époxy sont des fonctions polaires qui augmentent la tension de surface des polymères⁴⁴ mais la résistance au frottement est suffisante due à la réaction de condensation entre les fonctions époxy des silanes et les époxy cycloaliphatique de la matrice polymère. La rugosité de la surface diminue et ceci pourrait expliquer pourquoi l'angle de glissement augmente.

L'ajout cumulé des deux silanes dans la formulation (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₅₀) permet, à la fois, d'obtenir une surface dont la résistance à l'abrasion est suffisante (**Figure 166**), et une surface superhydrophobe. Ce comportement des revêtements peut s'expliquer par le fait que les silanes fonctionnalisés époxy peuvent condenser avec les fonctions époxy cycloaliphatique de la matrice polymère et également condenser avec les silanes fluorés sous forme de nanoparticules de silice comme décrit dans la littérature¹⁵⁵⁻¹⁶⁰.

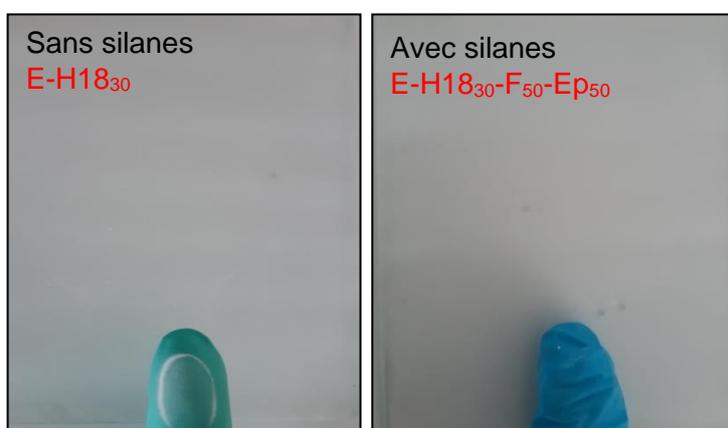


Figure 166- Effet de l'ajout de deux types de silane sur le taux de résidus des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

La combinaison des deux silanes permet d'ajouter une rugosité supplémentaire. En effet, des agglomérats sphériques, de dimension plus faible que les agglomérats de silice pyrogénée, issus de la co-condensation des silanes s'ajoutent à la structure de base. Ces agglomérats mesurent en moyenne 2,4 μm à la surface (**Figure 167**).

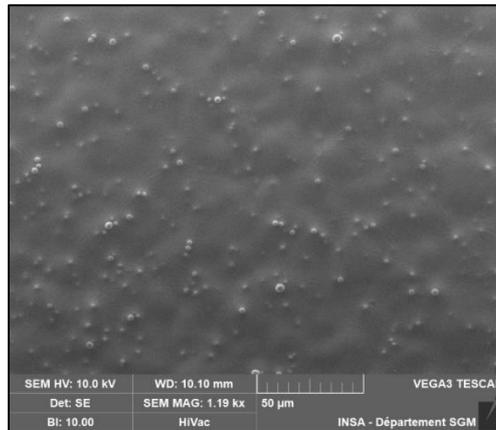


Figure 167- Micrographies MEB de la microstructure de surface d'un revêtement silicone photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm²-3min) dont la formulation intègre deux silanes (triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6-nonafluorohexyl)silane et triéthoxy [3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane) – E-H18₃₀-Ep₅₀-F₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

On peut supposer que trois phénomènes interviennent lors de la polymérisation, mais aussi avant celle-ci (**Figure 168**):

- Réaction des fonctions époxy cycloaliphatique de la matrice polymère silicone époxy
- Réaction entre les fonctions époxy cycloaliphatique de la matrice polymère et du silane fonctionnalisé époxy (augmentation de la résistance au frottement). La réaction entre le silane et les fonctions époxy cycloaliphatique de la matrice polymère permet de créer une couche à la surface des agglomérats de silice. Les particules de silice sont positionnées dans le volume de la matrice.
- Co-condensation des silanes d'une même nature et/ou des deux types de silane qui conduisent à une échelle de rugosité additionnelle venant compenser la perte de la rugosité liée à la formation de la couche protectrice citée au-dessus.

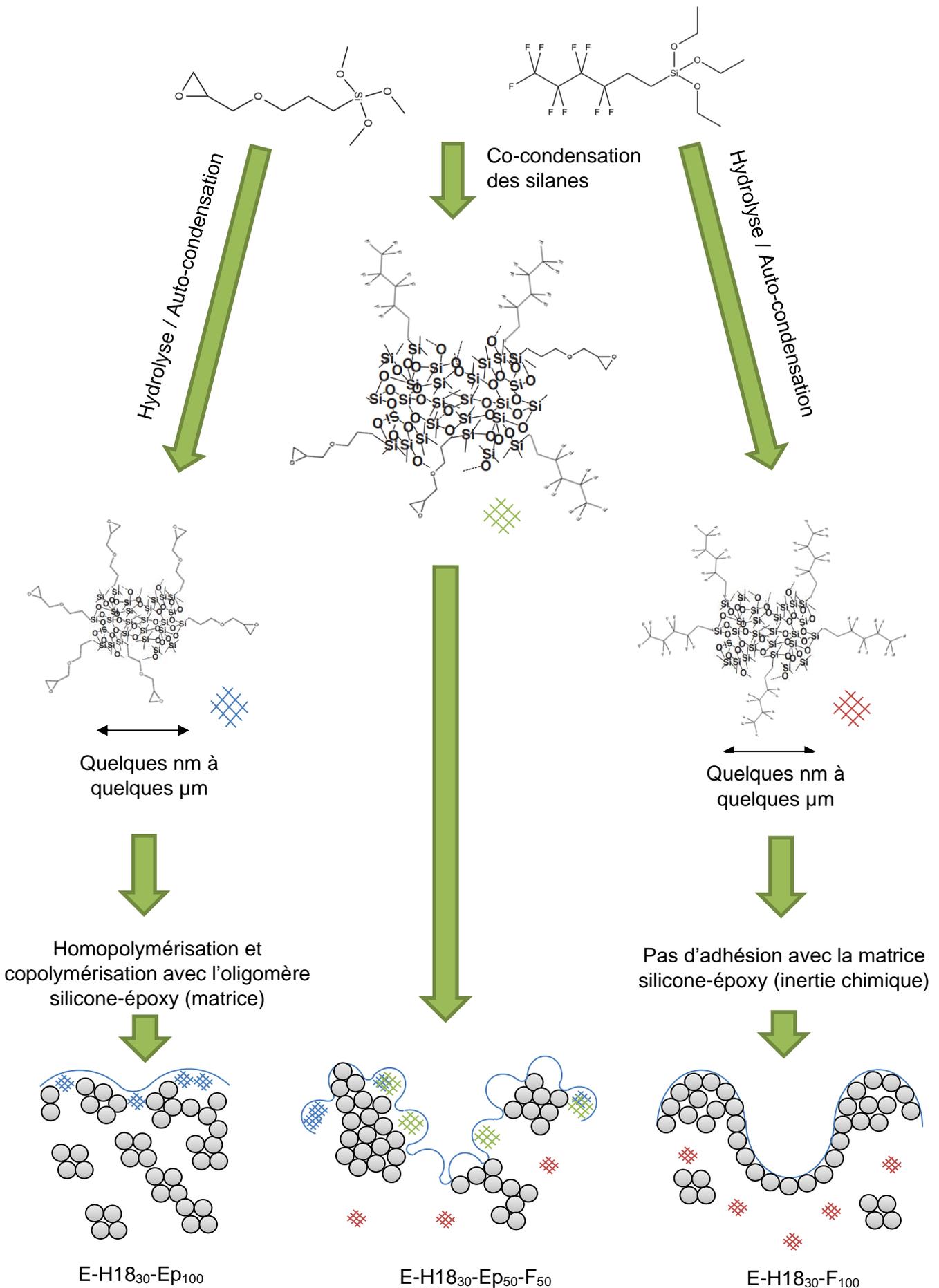


Figure 168 – Mécanismes de réaction possibles pour des formulations réactives incluant des additifs de type silane fonctionnel époxy et/ou fluoré- Structurations de surface obtenues

3- Conclusion

Pour augmenter la résistance au frottement des revêtements, nous avons étudié plusieurs voies de formulation qui sont concentrées, tout particulièrement, sur :

- la combinaison de charges de silice pyrogénée de différentes énergies de surface.
- le greffage de fonctions époxy à la surface des particules de silice capable de former une adhésion forte avec la matrice polymère et une plus grande dispersion dans le volume de celle-ci.
- l'addition de silane fonctionnalisé (réactifs avec la matrice polymère et fluorés).

Seule l'addition de deux silanes dont l'un présente une fonction époxy et l'autre une chaîne perfluorée, a permis de s'affranchir des résidus d'abrasion tout en conservant un caractère superhydrophobe de la surface du revêtement.

Dans la prochaine partie de ce chapitre, nous tenterons d'optimiser ces formulations afin d'obtenir des revêtements robustes, facilement et rapidement mis en œuvre.

IV- DESIGN DE REVETEMENTS SUPERHYDROPHOBES OPTIMISES

Après avoir proposé une formulation réactive photopolymérisable permettant une résistance suffisante au frottement tout en conservant un caractère superhydrophobe, nous cherchons à optimiser la formulation et le procédé de mise en œuvre mais aussi à comprendre les mécanismes mis en jeu dans la structuration du revêtement.

1-Optimisation de la formulation

a-Influence de la concentration en fluorosilane

Nous avons fait varier la concentration de silane fluoré dans la formulation. L'objectif est de diminuer la concentration de ce composé deux fois plus coûteux que le silane fonctionnalisé époxy et toxique à long terme pour les organismes aquatiques s'il est relargué dans les milieux aquatiques.

La concentration en silane fonctionnalisé époxy est fixée à 50% en masse. Les fractions massiques suivantes de silane fluoré ont été étudiés : 4, 10, 20, 30 et 50% en masse par rapport à celle du prépolymère (**Figure 169**).

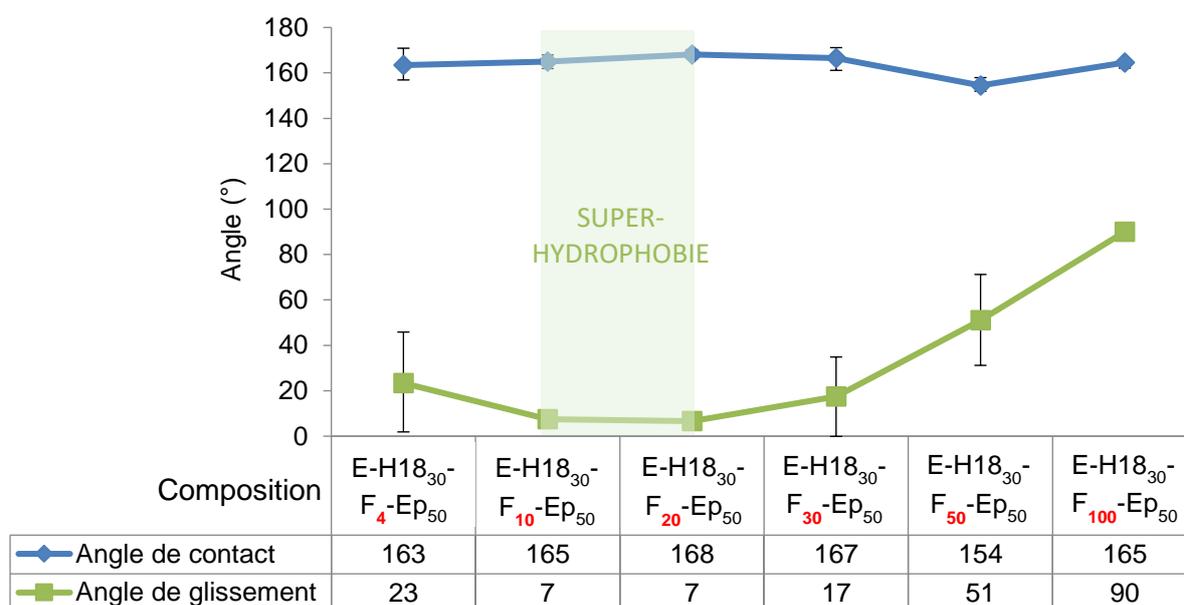


Figure 169- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silane fluoré- fraction massique de silane époxy fixe, E-H18₃₀-F_x-Ep₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

L'angle de contact varie très peu avec la fraction de silane fluoré ajoutés dans le mélange réactif. Concernant l'angle de glissement, ce dernier diminue avec la fraction massique de silane fluoré et augmente à partir de 30%. La superhydrophobie est perdue pour de telles fractions.

La résistance à l'abrasion de ces surfaces augmente avec la fraction massique de silane fluoré jusqu'à atteindre une résistance suffisante à partir de 20% en masse.

La surface présente une rugosité plus importante pour une faible fraction massique de fluorosilane ajoutée (10% en masse) (**Figure 170**). En effet, davantage de petits agglomérats peuvent être observés à la surface contrairement aux surfaces obtenues pour des fractions de 30 et 50%. Cette observation pourrait expliquer pourquoi la superhydrophobie est perdue pour ces concentrations de silane : la rugosité n'est pas suffisante pour piéger de l'air dans la microstructure de surface.

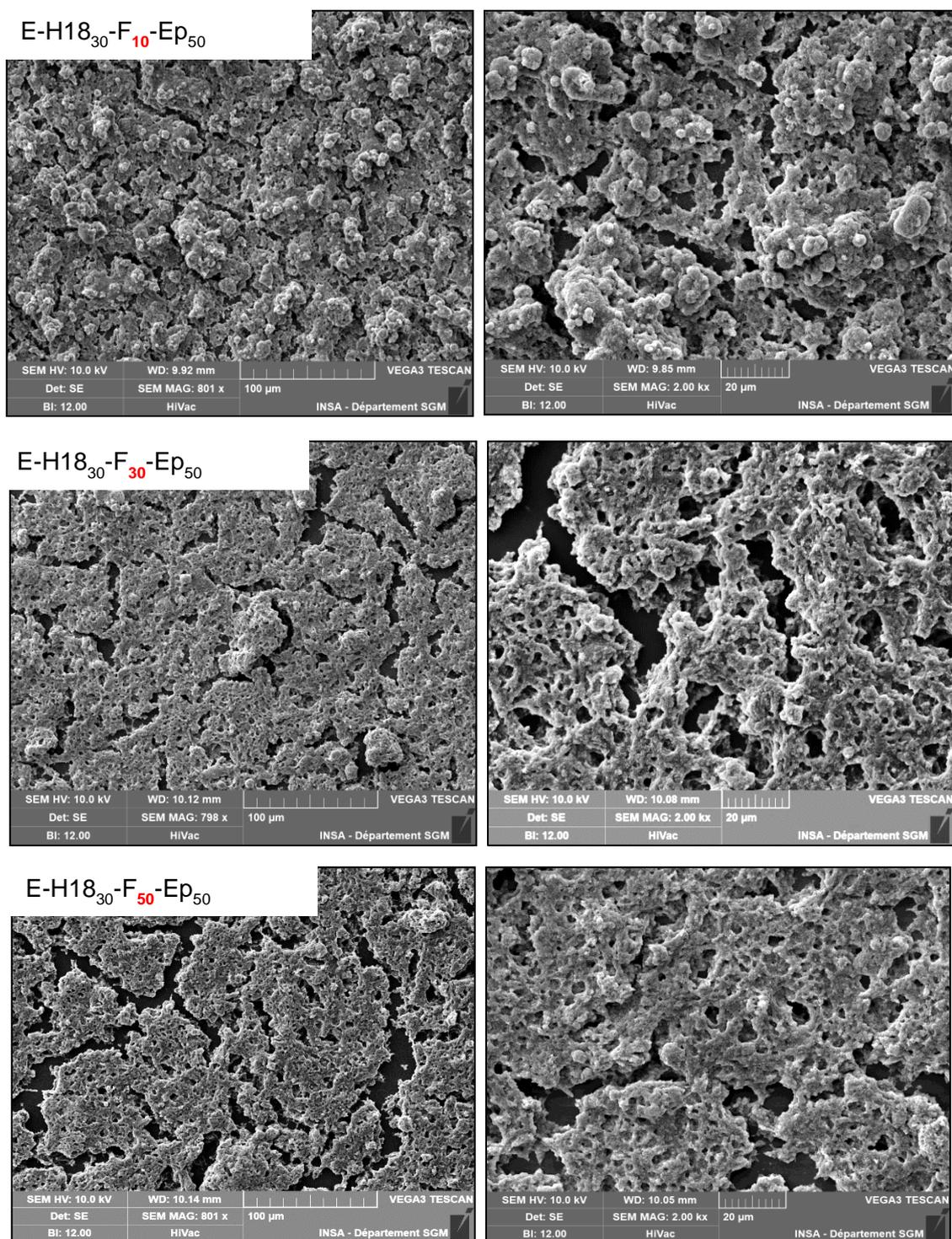


Figure 170- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silane fluoré– Fraction massique de silane fonctionnalisé époxy invariante (50%) – E-H18₃₀-F_x-Ep₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Cette observation est confirmée par les analyses de profilométrie (**Figure 171**).

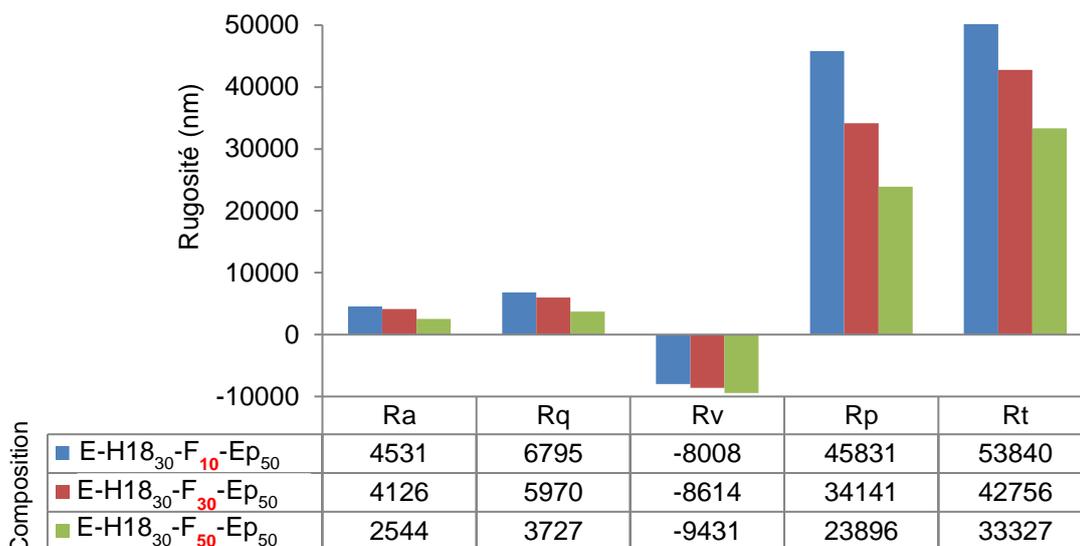


Figure 171- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silane fluoré- E-H18₃₀-F_x-Ep₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Il semble nécessaire d'ajouter 20% en masse de silane fluoré pour augmenter suffisamment la résistance au frottement tout en maintenant les propriétés de superhydrophobie de la surface. En deçà de cette valeur, la résistance n'est pas suffisante et au-delà, la superhydrophobie est perdue, probablement due aux réactions d'hydrolyse/condensation entre les silanes devenues prédominantes et entraînant la formation d'une matrice de silice (inversion de phase) et « lissant » alors la structure créée par les agglomérats de silice.

b-Influence de la concentration en silane fonctionnalisé époxy

i-Silane fonctionnalisé époxy

Contrairement à la partie précédente, nous avons fait varier la fraction massique de silane fonctionnalisés époxy tout en conservant la même fraction massique de fluorosilane à 50%.

Les fractions massiques suivantes ont été considérées : 10, 20, 30 et 50% en masse par rapport à celle du prépolymère silicone époxy.

La concentration en silane fonctionnalisé époxy (glycidyle) ne semble pas avoir d'influence sur la mouillabilité des surfaces: l'angle de contact et l'angle de glissement restent inchangés (**Figure 172**). Nous observons, cependant, une augmentation de l'angle de glissement pour un taux de 30% en masse. Ce résultat est à prendre avec précautions car la marge d'erreur est importante et les résultats sont difficilement reproductibles.

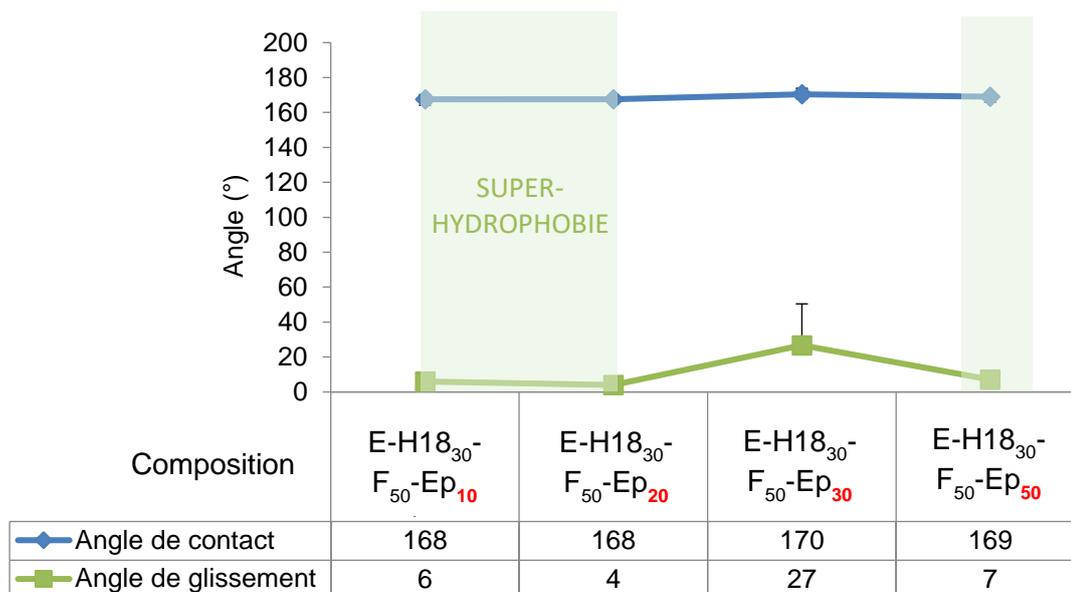


Figure 172- Angles de contact et de glissement de l'eau pour des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silane fonctionnalisé époxy (glycidyle)- fraction massique de fluorosilane constante - E-H18₃₀-F₅₀-Ep_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL-Vitesse de rotation 0,24°/s

Nous pouvons supposer que la superhydrophobie peut être atteinte pour une fraction massique de silane fonctionnalisé époxy de 30% mais que la microstructure de surface formée est différente compte-tenu de la sensibilité des réactions d'hydrolyse/condensation des silanes à certains paramètres comme la température¹⁶¹, le taux d'humidité^{162,163},... etc. Ces paramètres sont difficilement contrôlables que cela soit au sein d'un laboratoire ou sur le terrain (lors d'une compétition par exemple). Nous supposons, donc, que les conditions expérimentales ont pu être différentes entraînant des microstructures de surface différentes et donc des propriétés de mouillabilité différentes. L'élaboration du revêtement est, donc, difficilement reproductible avec l'addition directe de silane dans la formulation photopolymérisable. Il est, donc, important de prendre en compte les paramètres déterminants influençant les cinétiques de réaction de condensation des organosilanes utilisés afin d'obtenir un revêtement le plus reproductible possible.

Il est à noter que la formulation avec 20% en masse de silane fonctionnalisé époxy (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀) présente une bonne reproductibilité quant aux propriétés de surface des revêtements finaux. De plus, pour une telle fraction massique, la résistance à l'abrasion est suffisante et les propriétés superhydrophobes de la surface sont maintenues. En deçà de cette valeur, la résistance n'est pas suffisante et au-delà, des problèmes de reproductibilité interviennent.

ii- Silane fonctionnalisé époxy cycloaliphatique

Dans un deuxième temps, nous avons modifié la nature du groupement réactif (époxy) en ayant recours à un silane fonctionnalisé époxy cycloaliphatique. Les résultats se révèlent non concluants. En effet, la superhydrophobie est perdue. Nous avons alors fait varier la fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 afin de comparer les comportements obtenus avec un silane fonctionnalisé époxy (**Figure 173**).

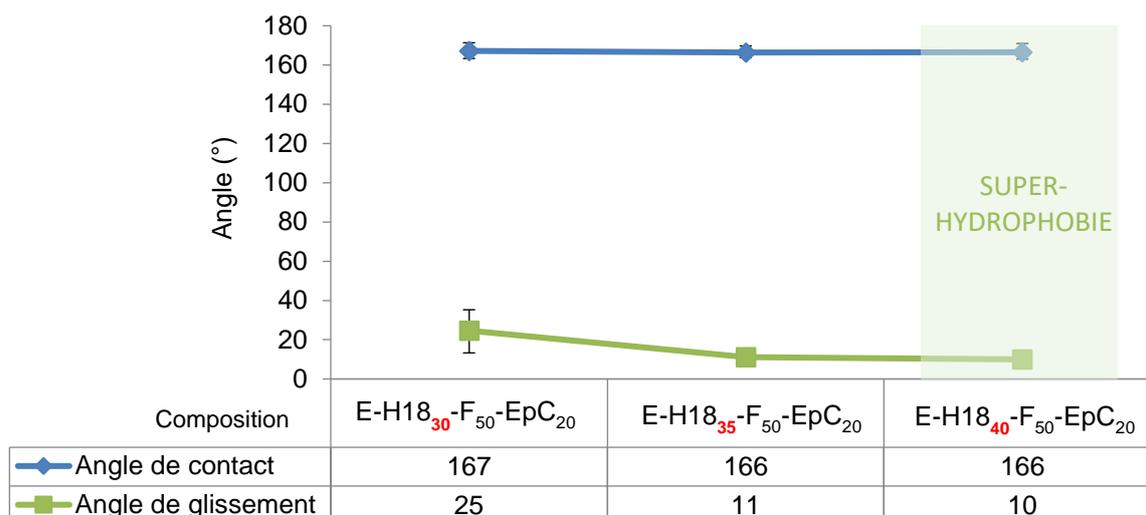


Figure 173- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silice hydrophobe H18– Recours à un silane fonctionnalisé époxy cycloaliphatique - E-H18_x-F₅₀-EpC₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La superhydrophobie n'est pas atteinte lorsqu'une fraction massique de 30% en masse de silice hydrophobe H18 est ajoutée dans la formulation. Il est, en effet, nécessaire d'ajouter 40% en masse pour obtenir la superhydrophobie.

Le ratio massique entre les deux types de silane a alors été étudié afin de savoir si une telle voie pouvait permettre d'atteindre la superhydrophobie. Nous avons, dans un premier temps, fixé la fraction massique de silane fluoré à 50% et celle de silice hydrophobe à 30% et, les fractions massiques de silane époxy cycloaliphatique à 10, 20, 50 et 100% en masse par rapport au prépolymère silicone-époxy ont été considérés.

Quelle que soit la fraction, la superhydrophobie est difficilement atteinte et est perdue pour une fraction trop importante en silane fonctionnalisé époxy cycloaliphatique (**Tableau 35**).

Composition	Angle de contact (°)	Angle de glissement (°)
E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -EpC ₁₀	166 ± 3	10 ± 3
E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -EpC ₂₀	167 ± 6	10 ± 3
E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -EpC ₅₀	153 ± 11	90 ± 0
E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -EpC ₁₀₀	118 ± 22	90 ± 0

Tableau 35 - Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de silane époxy cycloaliphatique- E-H18₃₀-F₅₀-EpC_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Nous avons, dans un second temps, fixé la fraction massique de silane époxy cycloaliphatique à 50% et celle de silice hydrophobe à 30% et nous avons fait varier la fraction de silane fluoré. Les fractions massiques suivantes ont été analysées : 10, 20, 50 et 100% (par rapport au prépolymère). Quelle que soit la fraction considérée, la superhydrophobie n'est jamais atteinte (**Tableau 36**).

Composition	Angle de contact (°)	Angle de glissement (°)
E-H18 ₃₀ -F ₁₀ -EpC ₅₀	149 ± 4	90
E-H18 ₃₀ -F ₂₀ -EpC ₅₀	130 ± 4	90
E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -EpC ₅₀	143 ± 12	90
E-H18 ₃₀ -F ₁₀₀ -EpC ₅₀	140 ± 15	90

Tableau 36- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de fluorosilane- E-H18₃₀-F_x-Ep₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Le recours à un silane fonctionnalisé époxy cycloaliphatique n'apporte pas de résultats concluants. La réactivité de ce groupement semble trop importante. Par conséquent, les réactions entre le silane et la matrice polymère sont trop prédominantes gommant alors la structuration apportée par les particules de silice. Cette observation est confirmée par le fait qu'il nécessaire d'ajouter une très faible concentration en époxy silane pour se rapprocher de la superhydrophobie.

c- Influence de la fraction massique en silane réactif et fluoré

Nous avons fait varier la fraction massique globale des deux types de silane en conservant un ratio 1 :1. Les fractions massiques totales en silane suivantes ont été considérées : 20, 40, 60, 80 et 100% (par rapport au prépolymère) (**Figure 174**).

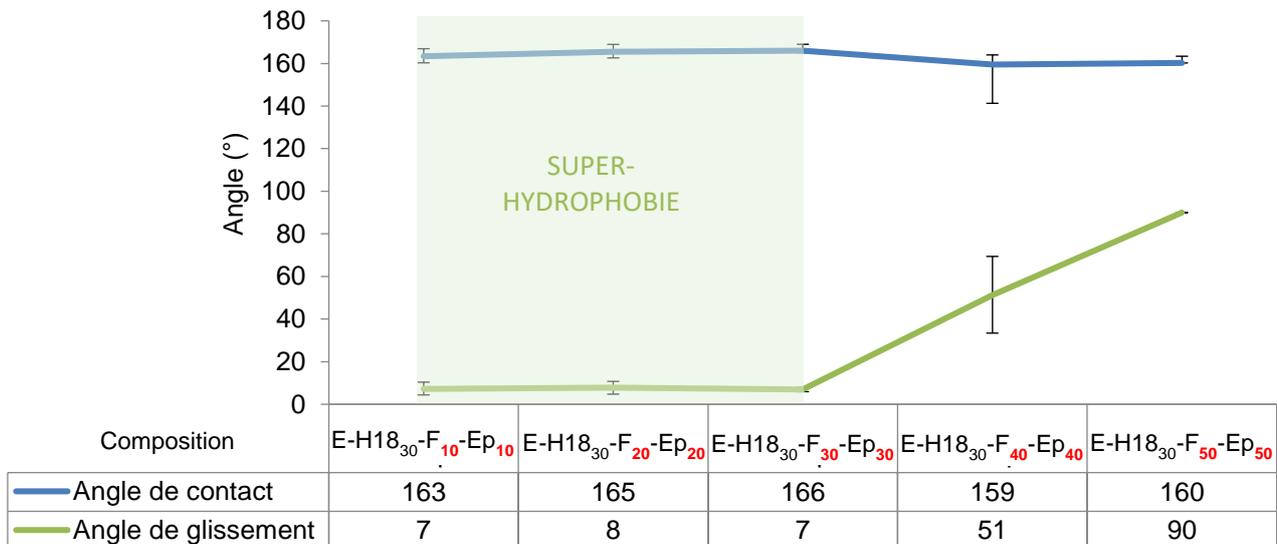


Figure 174- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique globale de silane - E-H18₃₀-F_x-Ep_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La fraction massique globale de silane n'a pas une très grande influence sur l'angle de contact avec l'eau. Ce dernier varie peu mais diminue légèrement à partir de 80% en masse de silane dans la formulation (40% de silane fluoré / 40% de silane époxy). Quant à l'angle de glissement, ce dernier augmente de manière significative à partir de 80% en masse totale de silane. A partir de cette fraction, la superhydrophobie est perdue.

La surface ne présente plus la rugosité requise lorsque la fraction massique totale en silane dans la formulation est trop importante. Très peu d'agglomérats sont, en effet, présents à la surface (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₅₀) (**Figure 175**).

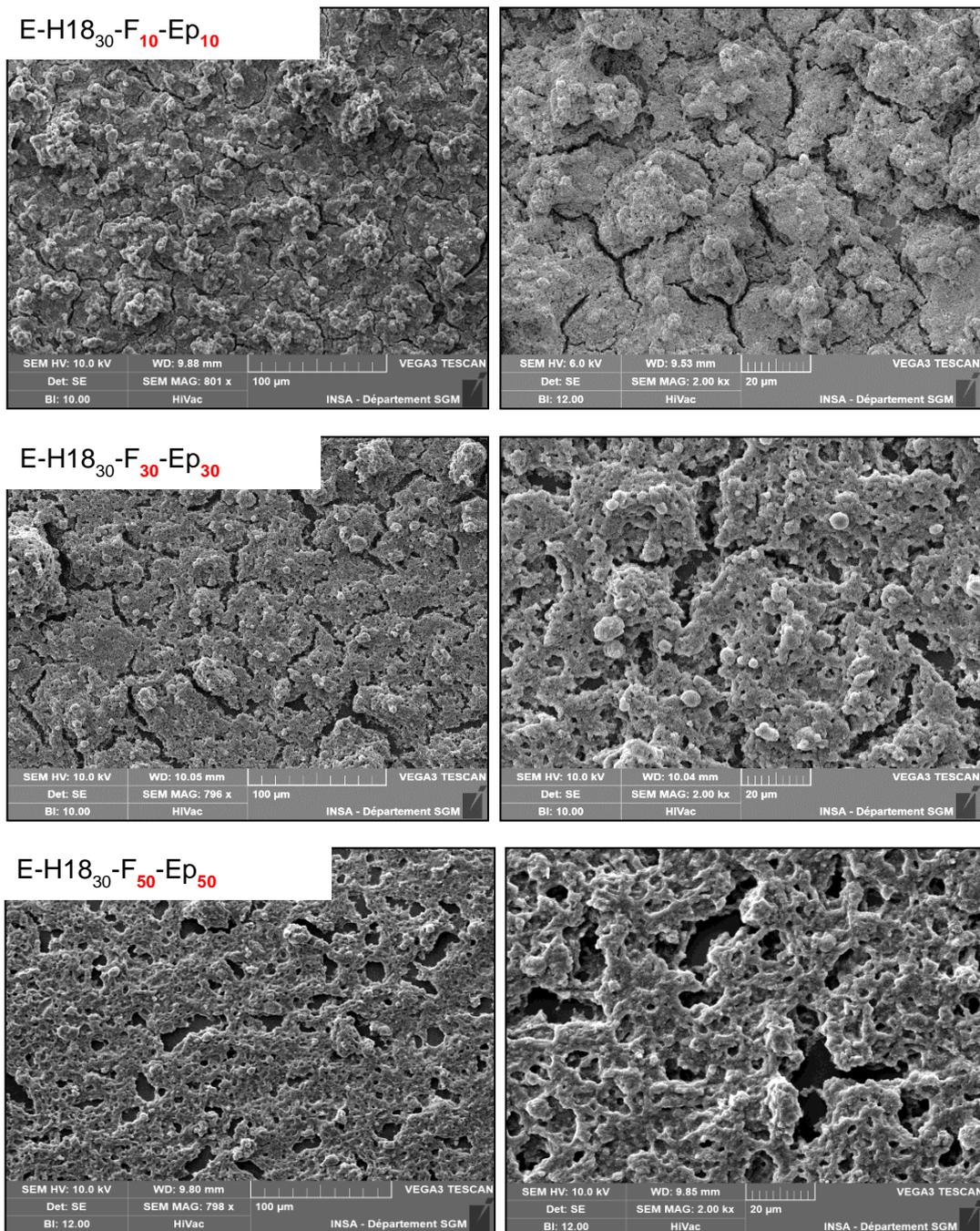


Figure 175- Micrographies MEB de la microstructure de surface des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique globale en silane – E-H18₃₀-F_x-Ep_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

La diminution de la rugosité est confirmée par analyse profilométrique (**Figure 176**). Lorsque la fraction massique totale en silane est élevée, la réaction de copolymérisation entre les silanes fonctionnalisés époxy et les époxy de la matrice polymère et les réactions d'hydrolyse/condensation entre les silanes deviennent dominantes et ont tendance à masquer la rugosité créée par les agglomérats de particules de silice. N. Valipour & *al* ont supposé dans leur étude sur des systèmes voisins qu'une fraction trop importante en fluoropolymère pouvait entraîner la migration des chaînes fluor dans les aspérités, diminuant ainsi la rugosité ^{34,43,164}.

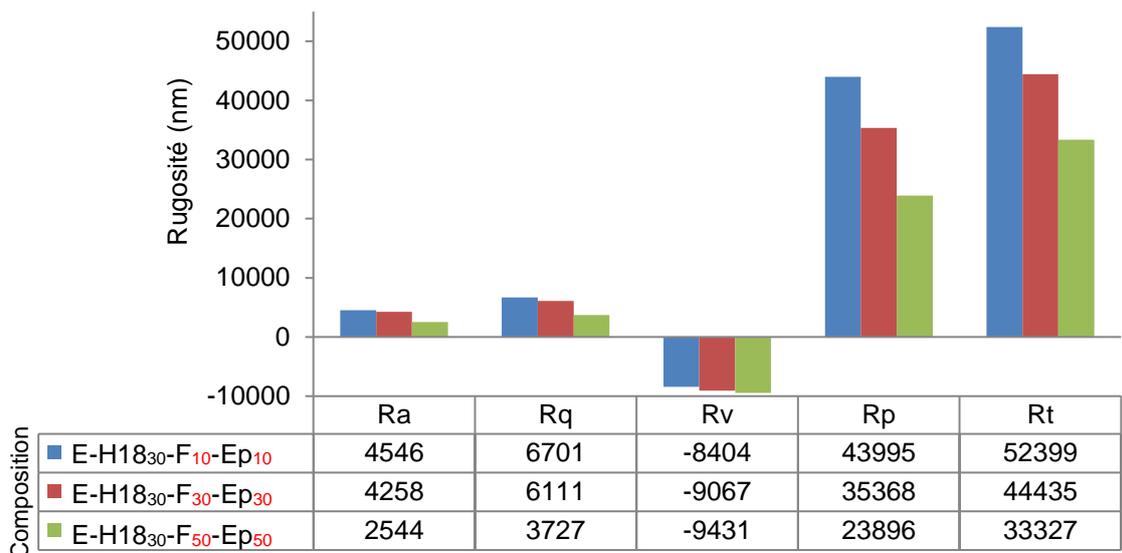


Figure 176- Profils de rugosité pour des fractions massiques globales en silane (fluoré et époxy) différentes dans la formulation de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) – E-H18₃₀-F_x-Ep_x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

En conclusion, la superhydrophobie peut être atteinte pour une fraction massique totale de silane comprise entre 20 et 60% et la résistance à l'abrasion est atteinte pour une fraction massique en silane supérieure à 40%.

Il semblerait, toutefois, qu'il est nécessaire de considérer une fraction massique globale de silane comprise entre 40 et 60% (avec un ratio 1 :1 entre les deux silanes). Pour de telles fractions massiques, la résistance au frottement est suffisante et le caractère superhydrophobe de la surface est atteint.

Un schéma récapitulant les résultats de mouillabilité obtenus lors des études précédentes, considérant différents silanes est donné dans la **Figure 177**.

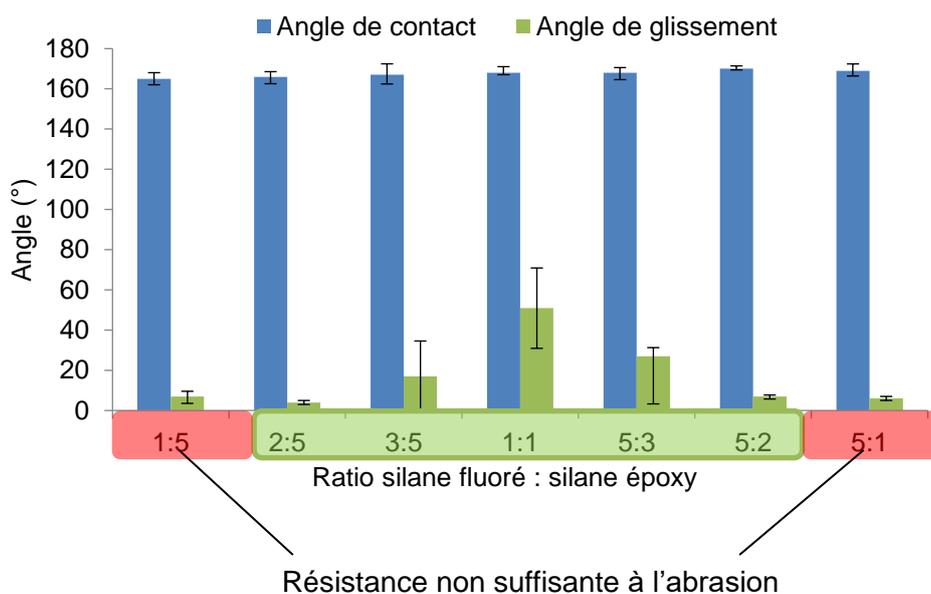


Figure 177- Optimisation des fractions massiques et ratio de silane fluoré et époxy considérés dans la formulation de revêtements photopolymérisés

Lorsque le ratio entre les deux silanes se rapproche de 1 :1, la superhydrophobie est difficilement atteinte (la reproductibilité des expériences est remise en cause).

Au regard de ces résultats, on pourrait conclure qu'il est nécessaire d'avoir un déficit de l'un des deux silanes pour obtenir une surface superhydrophobe suffisamment résistante au frottement sans que, toutefois, cette observation présente une base logique.

Or, le ratio 1 :1 correspond à une formulation qui intègre la plus forte fraction de silane (**Tableau 37**) :

Ratio silane fluoré : silane époxy	1 :5	2 :5	3 :5	1 :1	5 :3	5 :2	5 :1
Fraction massique globale (% massique par rapport au prépolymère)	60	70	80	100	80	70	60

Tableau 37 – Fraction massique globale en silanes additionnés dans la formulation en fonction du ratio entre silane fluoré : silane époxy

Le ratio entre les deux types de silane ne semble pas être le critère le plus discriminant mais plutôt la fraction massique totale en silane dans la formulation. Il semble donc important d'avoir la fraction minimale en silane pour obtenir une résistance au frottement suffisante. Une fraction de silane trop élevée entraîne des difficultés de reproductibilité du caractère superhydrophobe et de la résistance au frottement. Ceci est dû à la sensibilité, à certaines conditions, de la réaction de condensation entre les silanes.

Cette hypothèse a été confirmée avec l'expérience considérant un ratio entre les deux silanes 1 :1 et une fraction massique globale en silane dans la formulation variable (**Tableau 38**) :

Fraction massique globale (% par rapport au prépolymère)- Ratio 1 :1	20	40	60	80	100
Angle de contact (°)	163	165	166	159	160
Angle de glissement (°)	7	8	7	51	90

Tableau 38 – Angle de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) pour un ratio entre les deux silanes fixé à 1:1 et une fraction massique totale variable – E-H18₃₀-F_x-Ep_x- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Pour un ratio 1 :1, la superhydrophobie n'est pas atteinte pour une fraction massique globale en silane de 100%. En revanche, pour un même ratio, la superhydrophobie est de nouveau atteinte pour des fractions massiques en silane moindres. Il est donc nécessaire de privilégier des fractions de silane plus faibles dans la formulation.

La microscopie électronique à balayage confirme la non-reproductibilité des résultats lorsque la fraction massique globale de silane est trop importante. En effet, la morphologie des surfaces est différente bien qu'elles aient été réalisées selon le même protocole (**Figure 178**). La seule différence entre ces différents clichés est que les échantillons ont été réalisés à des jours différents.

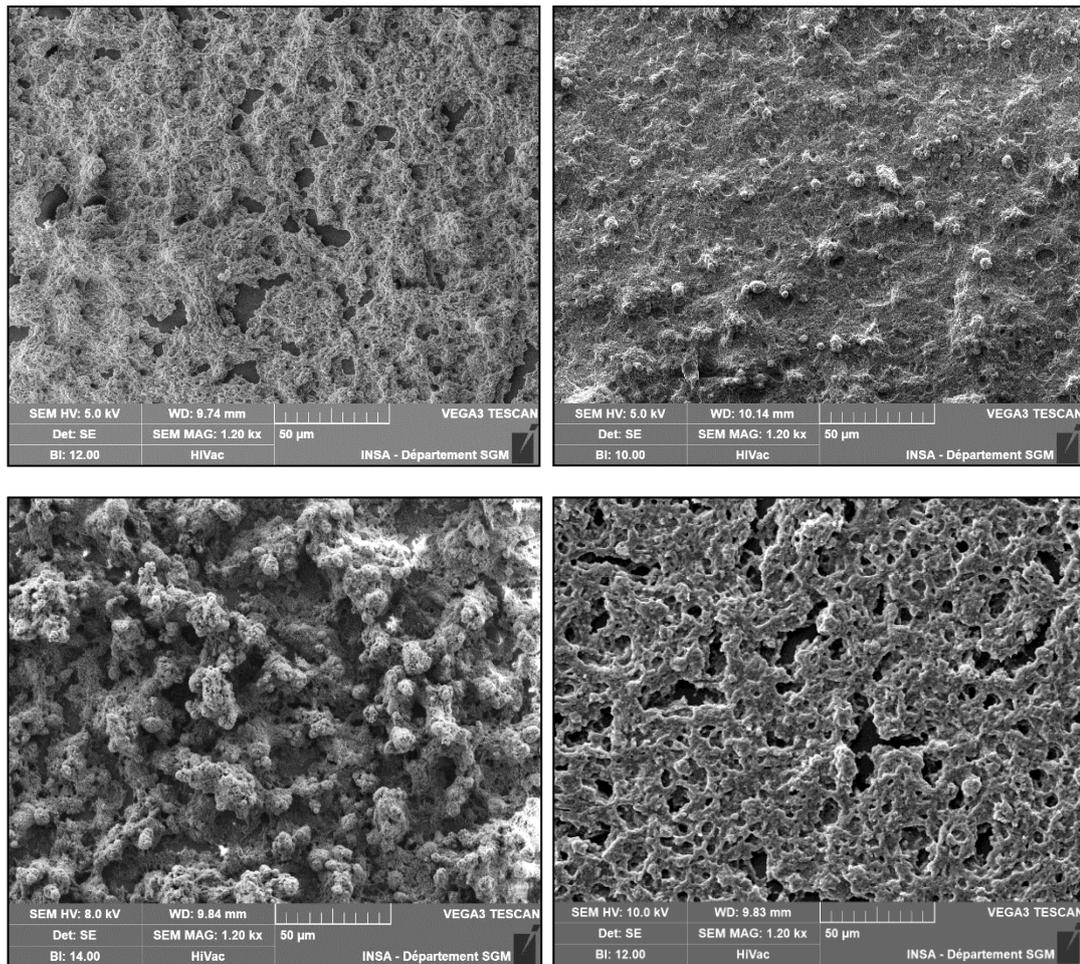


Figure 178- Micrographies MEB de la microstructuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) préparés dans les mêmes conditions et en suivant le même protocole de mise en œuvre- Problématique de reproductibilité - H18₃₀-F₅₀-Ep₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Nous supposons de nouveau que l'hydrolyse et la condensation des silanes ne procèdent pas à la même vitesse en fonction de la température et/ou du taux d'humidité^{162,163,165} lors de la préparation des revêtements. De plus, avec une forte fraction massique de silane dans la formulation, la condensation de ces derniers devient probablement prédominante et entraîne la formation d'une matrice de silice (inversion de phase). Cette formation serait alors préjudiciable à l'obtention d'une superhydrophobie avec la formation d'une surface inorganique de faible rugosité.

Il est, donc, important de ne pas considérer une trop grande fraction massique de silane dans la formulation afin d'éviter la formation d'une matrice par inversion de phase inorganique¹⁶⁶. Il convient, donc, de déterminer les paramètres intervenant sur les réactions d'hydrolyse/condensation pour contrôler la cinétique de ces dernières afin qu'elles ne soient pas trop rapide pour obtenir un revêtement superhydrophobe de manière reproductible.

d- Influence de la fraction massique de silice hydrophobe H18

La fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 dans la formulation suivante E-H18_x-F₅₀-Ep₂₀ peut être également étudiée pour limiter l'utilisation de celles-ci.

Comme précédemment, une augmentation de l'angle de contact et une diminution de l'angle de glissement de l'eau sur les revêtements photopolymérisés sont bien observées avec l'augmentation de la fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 dans la formulation initiale (**Figure 179**).

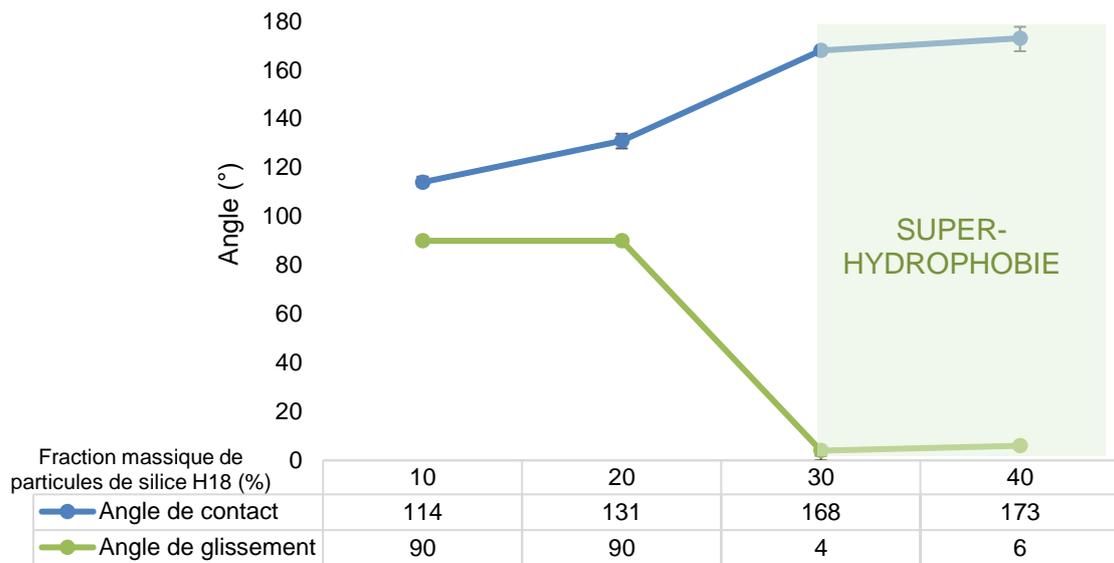


Figure 179- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 - E-H18_x-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating - Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La superhydrophobie du revêtement photopolymérisé est toujours atteinte à partir de 30% en masse de particules de silice hydrophobe.

La surface présente une faible rugosité pour une fraction inférieure à 20% (par rapport à la masse du prépolymère) (**Figure 180**). La rugosité ne semble alors pas suffisante pour obtenir une surface superhydrophobe pour ces fractions. Toutefois, elle commence à augmenter à partir de 20% en masse de silice hydrophobe H18 et à partir de 30%, la surface semble présenter une rugosité à double échelle.

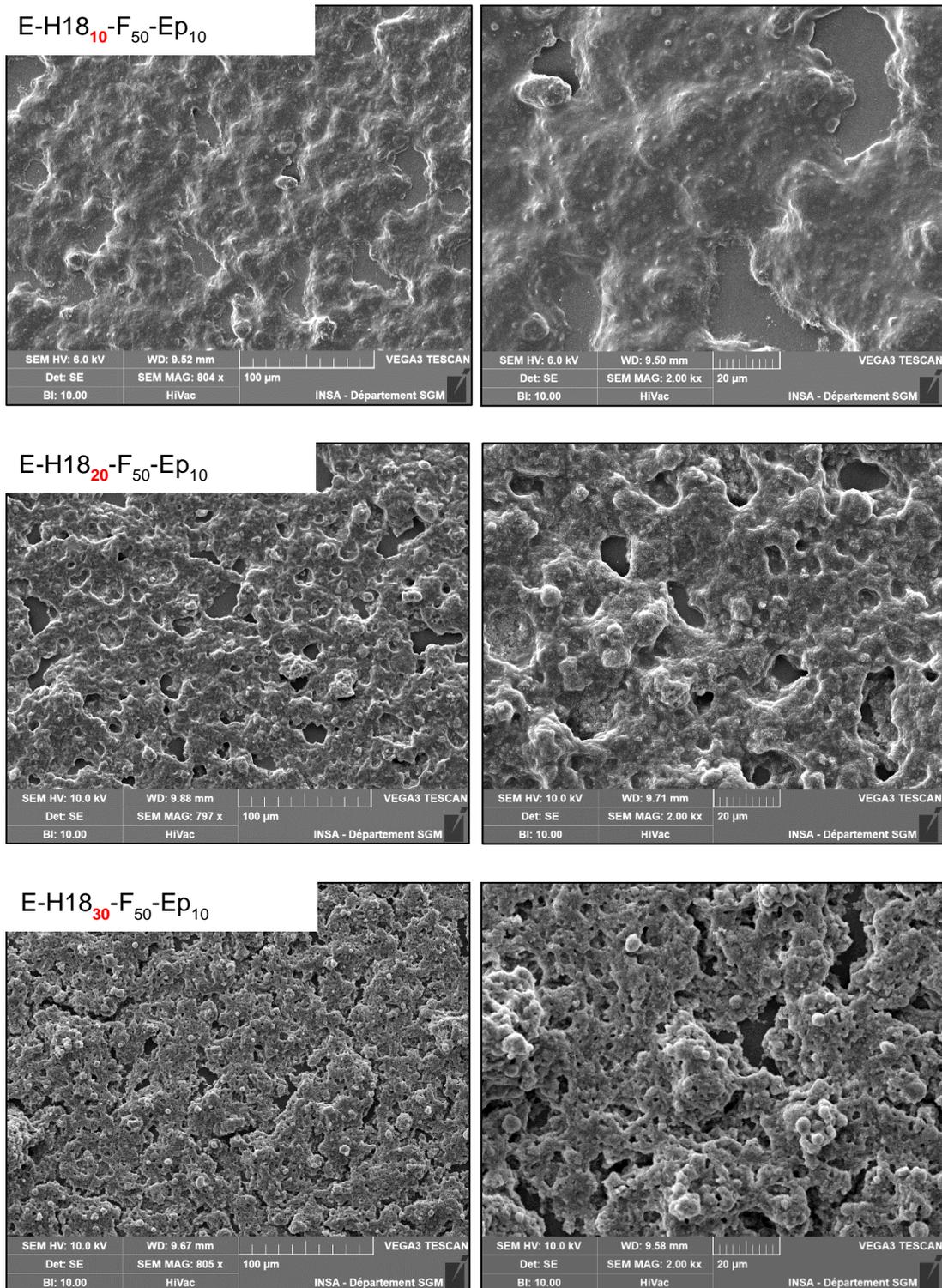


Figure 180- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la fraction massique de particules de silice hydrophobe introduite - E-H18_x-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Cette observation est confirmée par profilométrie (**Figure 181**) puisqu'une augmentation (certes faible) de la rugosité avec la fraction massique de silice hydrophobe est observée.

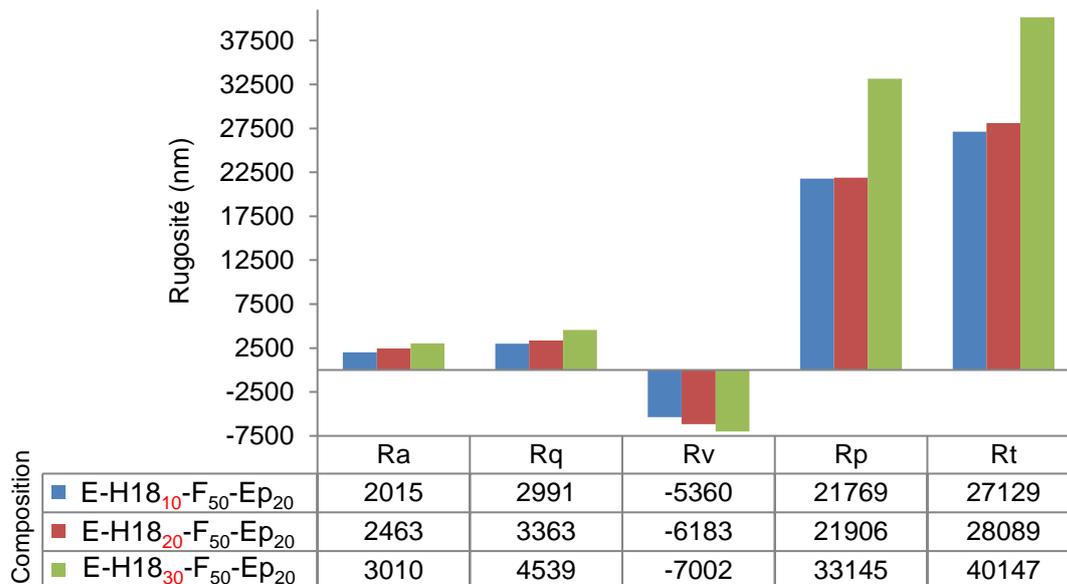


Figure 181- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : influence de la fraction massique de silice hydrophobe dans la formulation sur la rugosité de la surface - E-H18_x-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

La résistance au frottement est bien augmentée et est suffisante quelle que soit la fraction massique de silice dans la formulation. Il est, donc, recommandé de considérer une fraction de 30% en masse, par rapport au prépolymère, de silice hydrophobe H18 dans la formulation pour conserver le caractère superhydrophobe des revêtements photopolymérisés.

e- Influence de la nature du solvant de pulvérisation

Puisque le THF est un solvant cancérigène, une alternative plus vertueuse a été recherchée (le revêtement a, en effet, pour but d'être projeté sur une coque de bateau directement avant une compétition sportive).

La même formulation E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ sera conservée. Les solvants testés et leurs caractéristiques sont données sur la **Figure 182** :

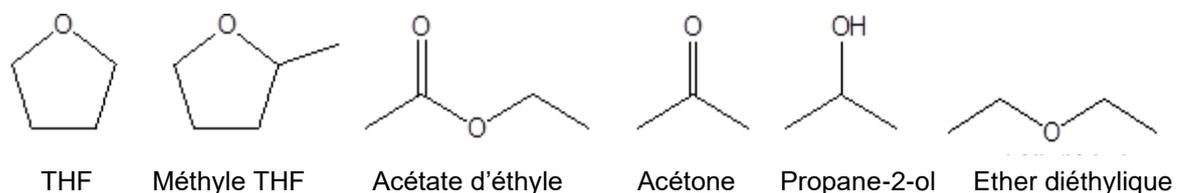


Figure 182- Structure chimique des différents solvants testés

Solvant pulvérisation	Température d'ébullition (°)	Nature	Moment dipolaire (C.m)	Constante diélectrique (F/m)
Ether diéthylique	35	Apolaire	1,15	4,33
THF (référence)	66	Polaire aprotique	1,75	7,58
Acétone	56	Polaire aprotique	2,88	20,7
Acétate d'éthyle	77,1	Polaire aprotique	1,78	6,02
Méthyle THF	80,2	Polaire aprotique	/	/
Propane-2-ol	82,5	Polaire protique	1,69	18,3

Tableau 39- Différentes propriétés des solvants considérés en substitution du THF pour la pulvérisation du revêtement silicone-époxy

La température d'ébullition apparaît comme le plus déterminant dans l'obtention de la superhydrophobie, plus que la polarité du solvant utilisé (**Figure 183**).

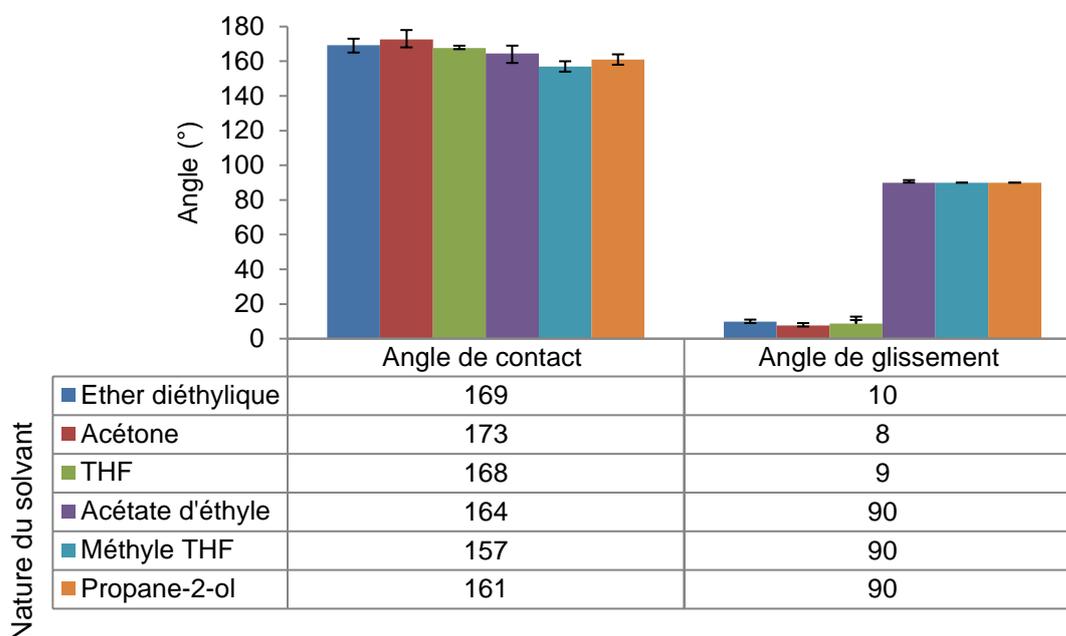


Figure 183- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la nature du solvant - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Lorsque le solvant possède une température d'ébullition basse, inférieure à 77°C, la superhydrophobie est atteinte et au-dessus de cette température, elle est perdue. Un solvant ayant une température d'ébullition basse permet une évaporation rapide du solvant et donc une structuration de surface (obtenue par pulvérisation au cours de laquelle l'évaporation du solvant joue un rôle important)^{69,141,167}. En effet, lors de la pulvérisation, l'évaporation rapide du solvant permet d'obtenir une goutte concentrée en agglomérats de silice lors de son impact sur le substrat^{141,167}.

L'évaporation rapide du solvant permet d'obtenir une surface avec une rugosité plus prononcée et ceci est confirmé par les analyses de rugosité (**Figure 184**). Ainsi, les trois solvants, conduisant à des revêtements au caractère superhydrophobe à savoir le THF, l'éther diéthylique et l'acétone, conduisent à une rugosité la plus élevée du revêtement photopolymérisé.

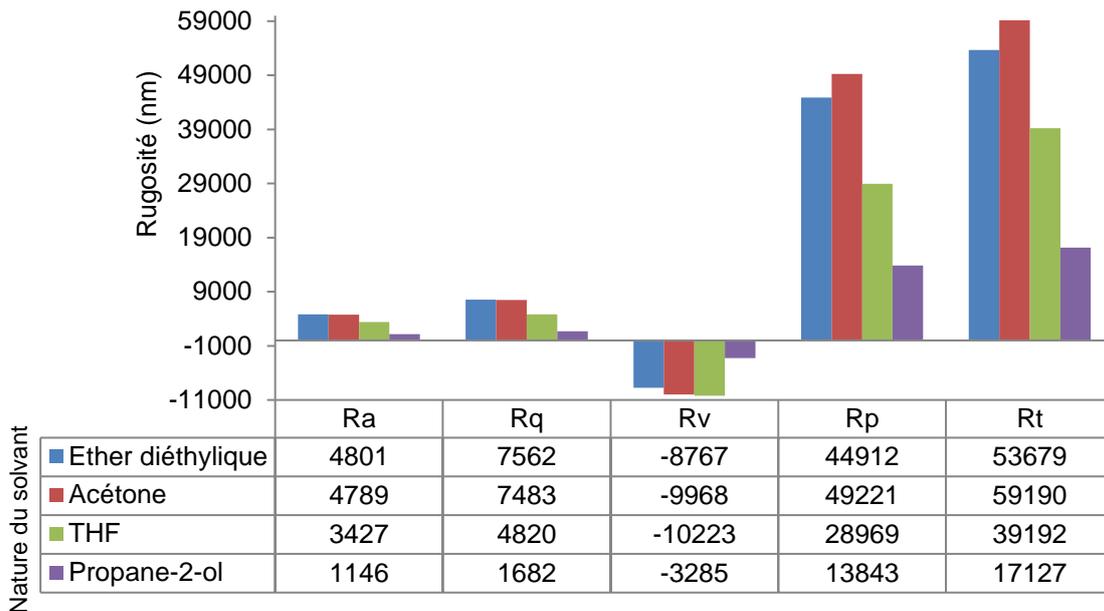


Figure 184- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : influence de la nature du solvant - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Pour les revêtements élaborés par pulvérisation avec l'acétone ou l'éther diéthylique, le comportement au frottement est légèrement moindre que ceux des revêtements réalisés avec le THF. Pour les solvants comme l'acétate d'éthyle, le méthyle THF et le propane-2-ol, les revêtements obtenus présentent une résistance à l'abrasion médiocre. Le THF semble être le meilleur des solvants. C'est pourquoi, nous avons décidé de poursuivre avec ce solvant.

2- Intervention des paramètres procédé de mise en œuvre des revêtements photopolymérisables

Alors que la composition de la formulation est définie, les paramètres de procédé de mise en œuvre notamment de pulvérisation doivent être étudiés afin d'obtenir un revêtement au caractère superhydrophobe, durable et reproductible. Nous rappelons que la formulation retenue est composée d'une matrice silicone PDMS fonctionnalisée époxy additivée avec 30% en masse de silice hydrophobe H18 et additionnée de 50% en masse de silane fluoré et 20% en masse de silane époxy, E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀.

a- Structuration du revêtement en différentes couches

L'influence du nombre de couches projetées sur le comportement au mouillage par l'eau du revêtement final E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ a été étudiée. La superhydrophobie est atteinte à partir de deux couches projetées à la surface du substrat (**Figure 185**).

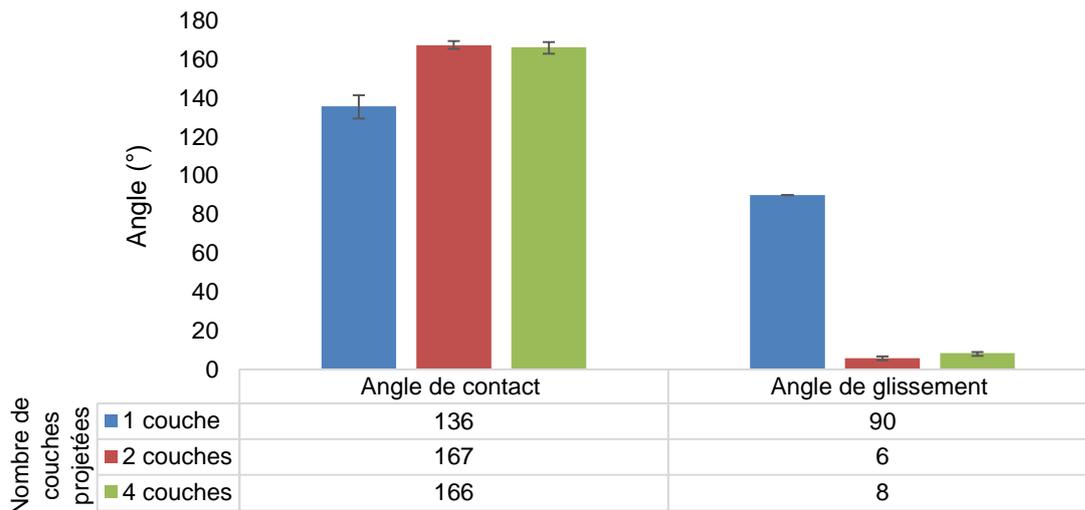
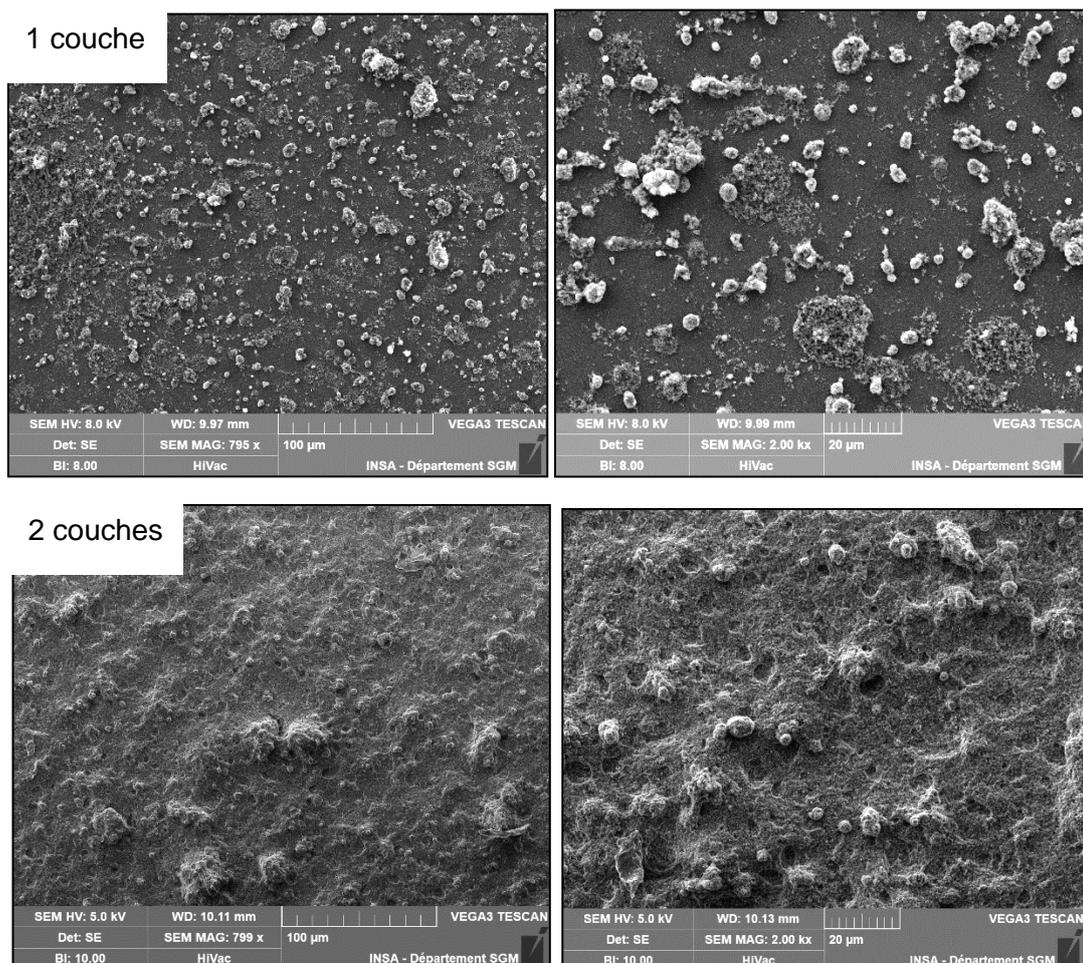


Figure 185—Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du nombre de couches pulvérisées - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La rugosité augmente avec le nombre de couches projetées sur le substrat (**Figure 186**).



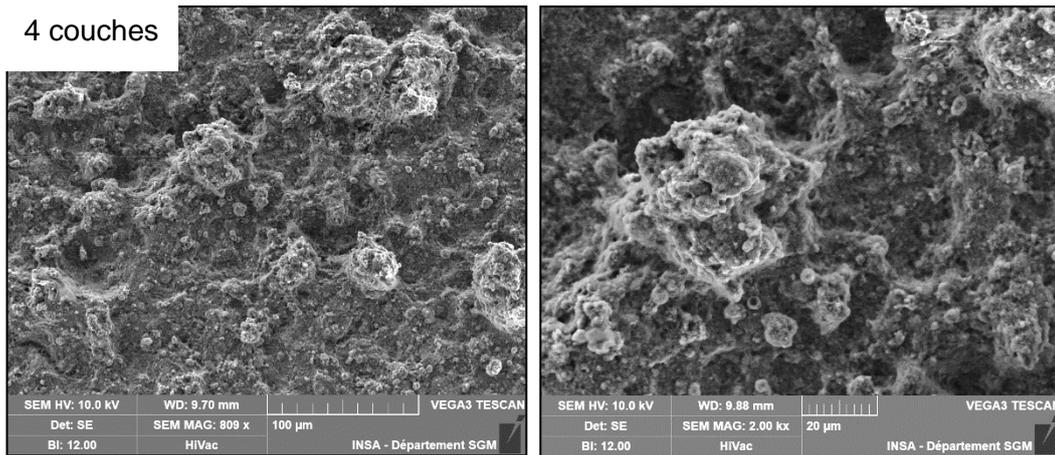


Figure 186- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du nombre de couches pulvérisées- E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Ceci est cohérent puisqu'en augmentant le nombre de couches, les agglomérats à la surface du revêtement augmentent en nombre. Ces derniers s'accumulent sur la surface avec le nombre de couches projetées.

Pour une couche projetée, les agglomérats ont une taille moyenne de 3 µm. Lors de la projection d'une deuxième couche, la taille des agglomérats est la même mais le fond de la structure est complètement tapissé de particules de silice conduisant à une surface complètement rugueuse multi-échelles. Enfin, pour 4 couches projetées à la surface du substrat, la taille des agglomérats est en moyenne de 3,7 µm mais de très gros agglomérats de 41 µm se forment également.

L'augmentation de la rugosité avec le nombre de couches projetées est confirmée par profilométrie (**Figure 187**).

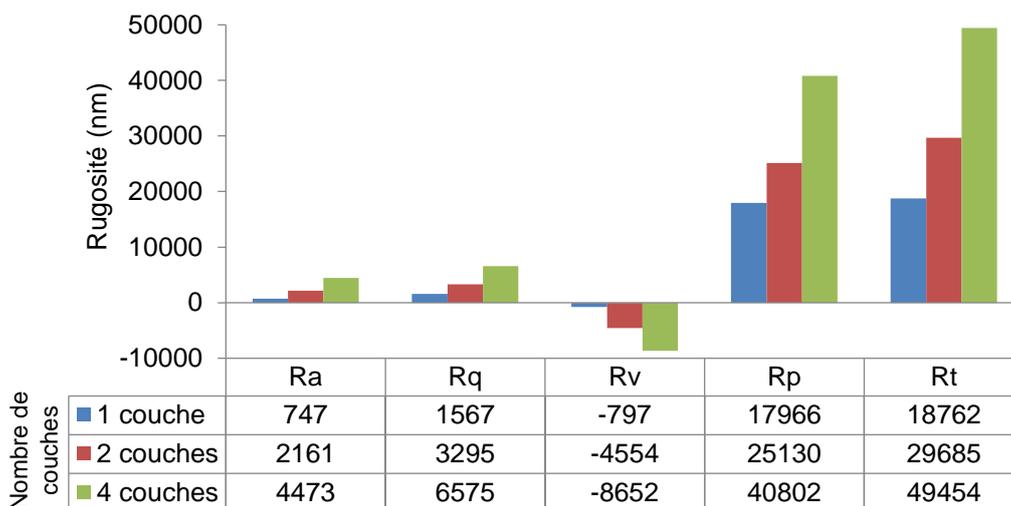


Figure 187- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : Effet du nombre de couches pulvérisées - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Ainsi, deux couches à la surface du substrat seront nécessaires pour avoir une rugosité suffisante pour atteindre la superhydrophobie avec un angle de contact de 167° et un angle de glissement de 6°.

b- Influence de la distance de projection spray

La distance entre la buse de spray et le substrat est également un paramètre important. Aussi, les distances suivantes : 2, 8, et 14cm ont été testées pour une même formulation (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀).

La superhydrophobie est perdue lorsque la distance de pulvérisation est trop grande (**Figure 188**).

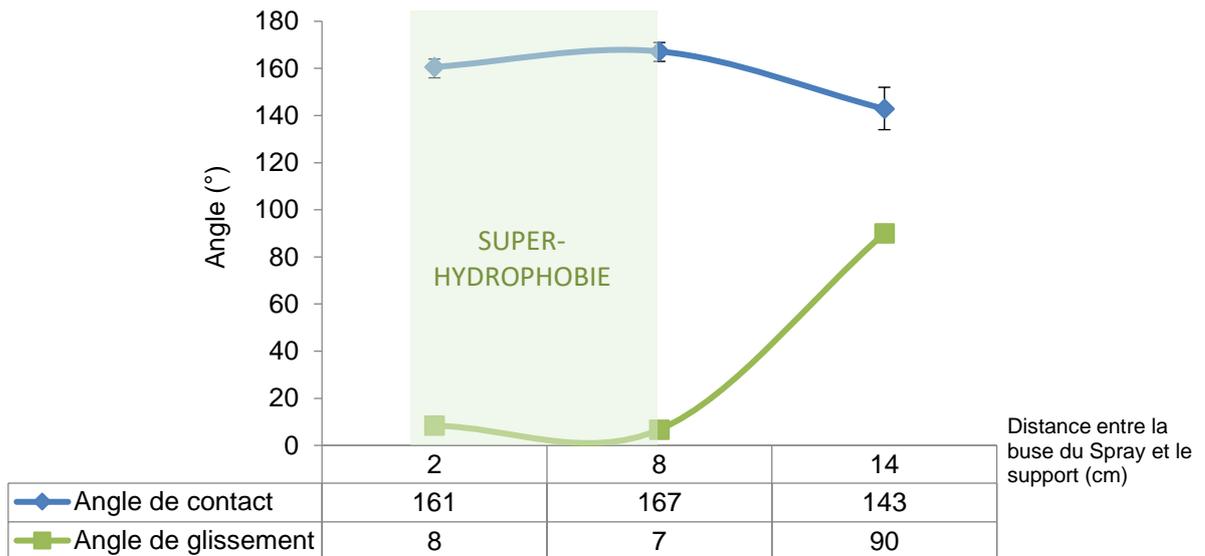
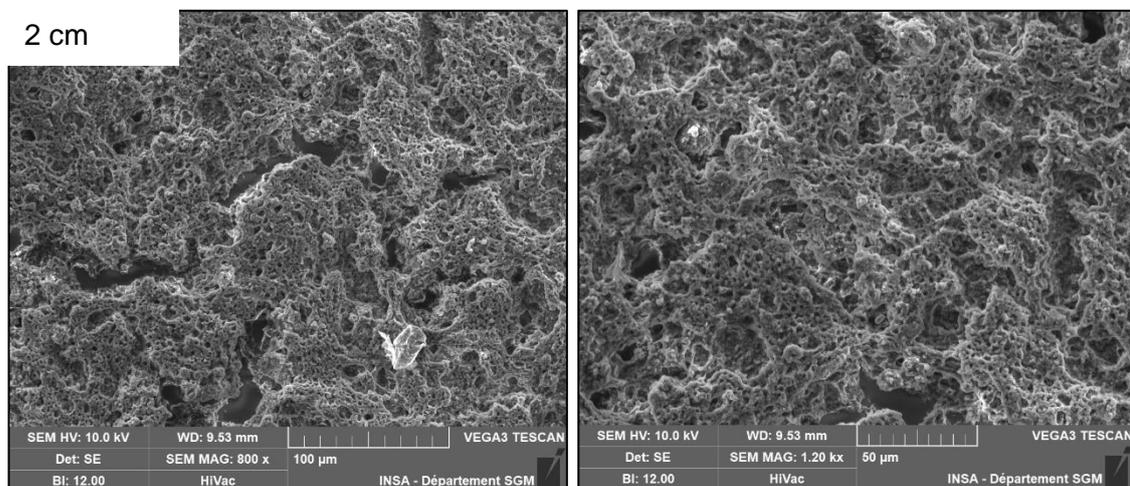


Figure 188- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements silicone photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la distance de pulvérisation - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Lorsque le spray est placé à une distance trop grande par rapport à la surface, les agglomérats sont plus dispersés sur la surface (**Figure 189**). La surface n'a pas les paramètres de rugosité requis pour permettre d'atteindre une superhydrophobie. Les agglomérats en surface sont, en effet, trop espacés les uns des autres.



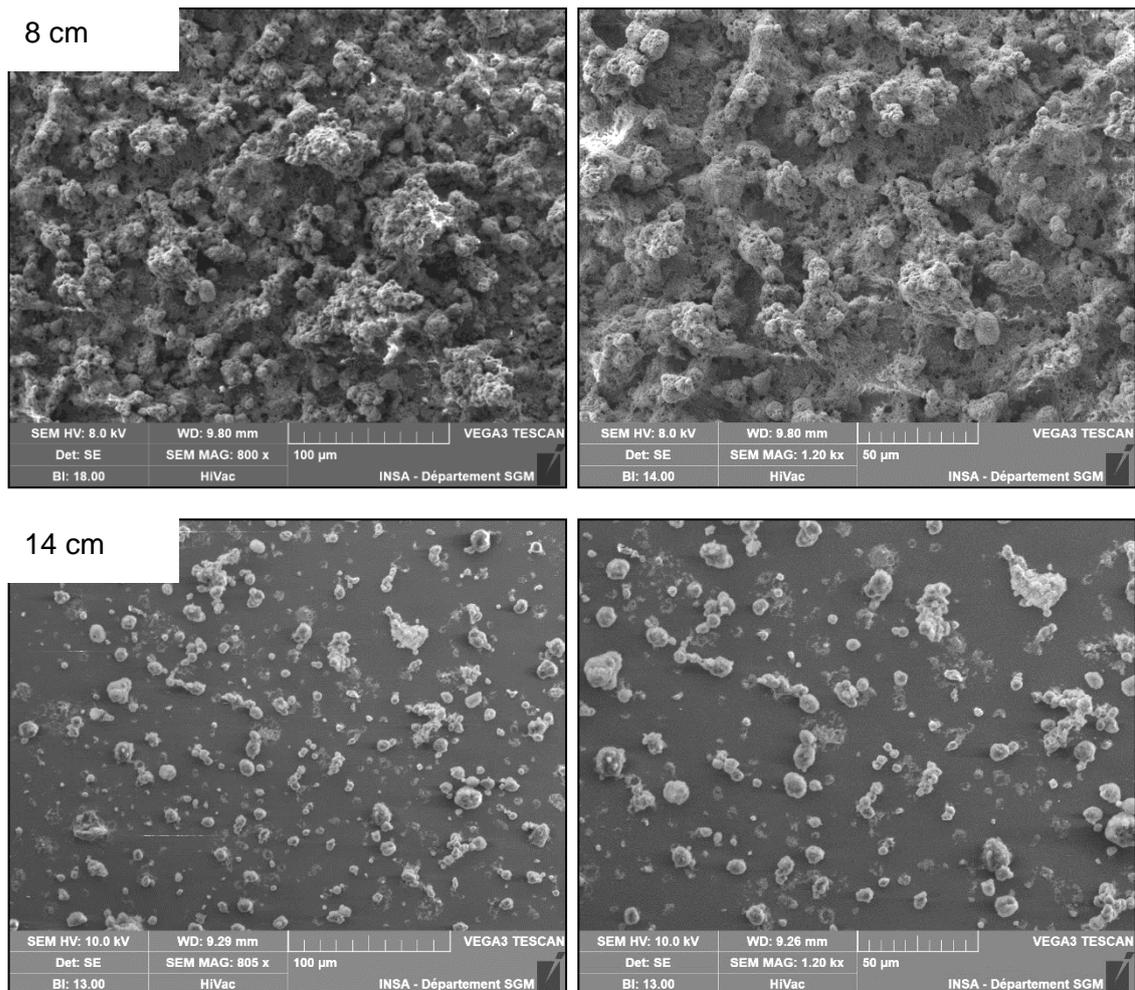


Figure 189- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) mis en œuvre par pulvérisation à différentes distances buse / substrat - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

La résistance au frottement est suffisante dans tous les cas. Il sera conseillé, néanmoins, de mettre en œuvre par pulvérisation avec de courtes distances de projection afin d'obtenir un revêtement superhydrophobe.

c- Influence de la pression de projection

Nous avons évalué l'influence de la pression d'air en entrée du système de projection par pulvérisation sur la structuration de surface du revêtement photopolymérisé E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀.

La superhydrophobie est perdue pour une projection effectuée à faible pression (1 bar) (**Figure 190**). Ceci est cohérent puisqu'une pression faible mène à une vitesse d'évaporation du solvant plus faible et donc à une structuration de surface de rugosité plus faible¹⁶⁷.

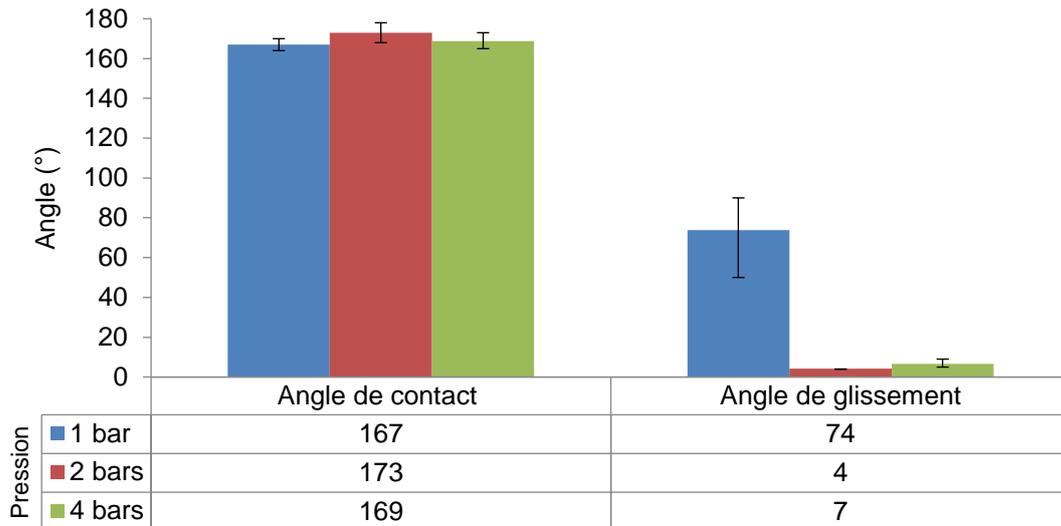
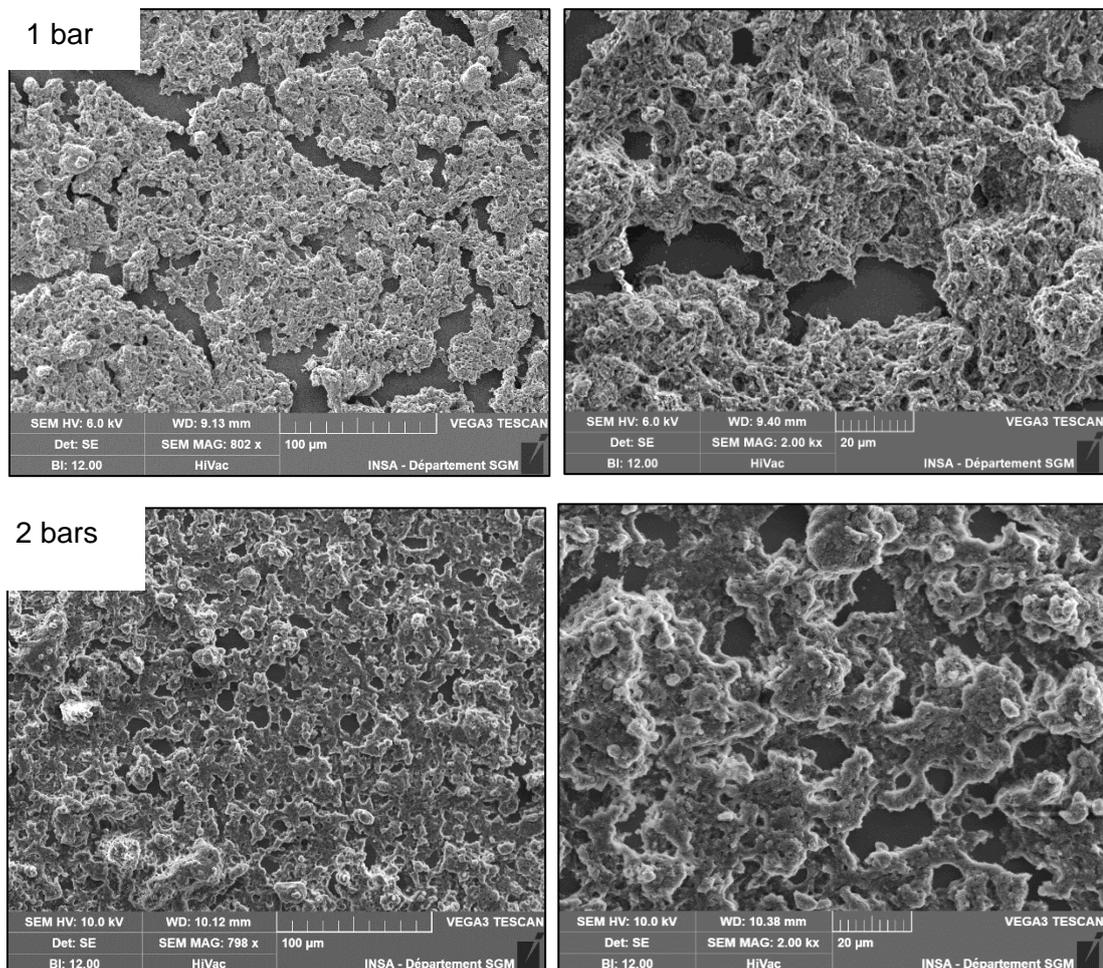


Figure 190 - Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) mis en œuvre par pulvérisation à différentes pressions - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Cependant, il est difficile d'observer des différences de rugosité entre les différents revêtements mis en œuvre par pulvérisation à différentes pressions via la microscopie électronique à balayage (**Figure 191**).



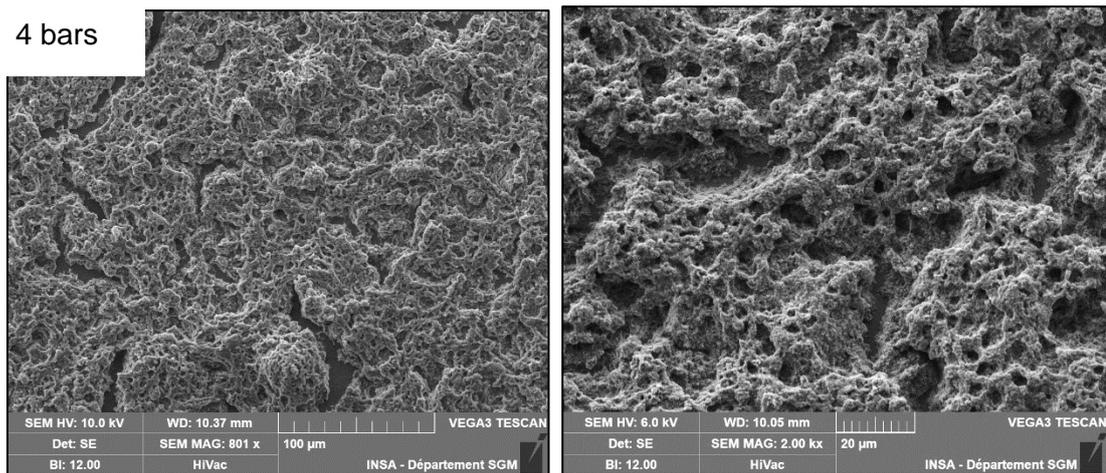


Figure 191- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la pression de pulvérisation - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Les analyses de profilométrie ne révèlent, également, pas de différences majeures entre les trois conditions de pulvérisation excepté une légère diminution de la rugosité de surface pour une pression appliquée de 1 bar (**Figure 192**).

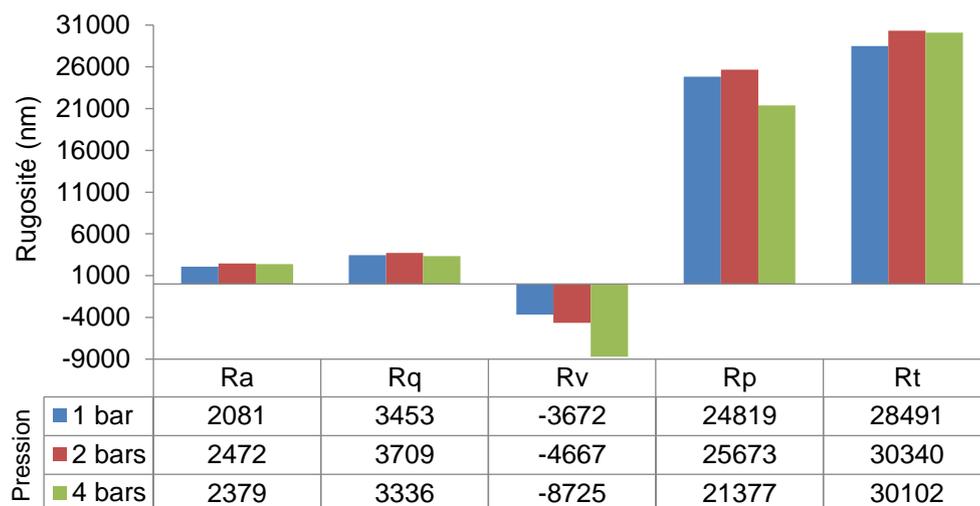


Figure 192- Profils de rugosité pour des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) appliqués à différentes pressions - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Il sera préférable d'appliquer une pression minimale de 2 bars pour obtenir la superhydrophobie des revêtements.

d- Influence du temps de séchage après pulvérisation et avant polymérisation

Le temps de séchage c'est-à-dire le temps entre projection du revêtement sur le support et polymérisation sous UV a également été étudié. En effet, si des silanes sont directement additionnés, ce temps peut être un paramètre jouant un rôle important puisque des réactions d'hydrolyse-condensation ainsi que l'évaporation du solvant peuvent intervenir dans cette

période de temps. Il était fixé à 2h jusqu'à présent. Ainsi, les temps de séchage de 0 à 24h ont été considérés.

Le temps de séchage après la pulvérisation de la formulation sur substrat ne modifie que très peu les propriétés de mouillabilité de la surface (**Figure 193**). La superhydrophobie est atteinte quel que soit le temps de séchage fixé.

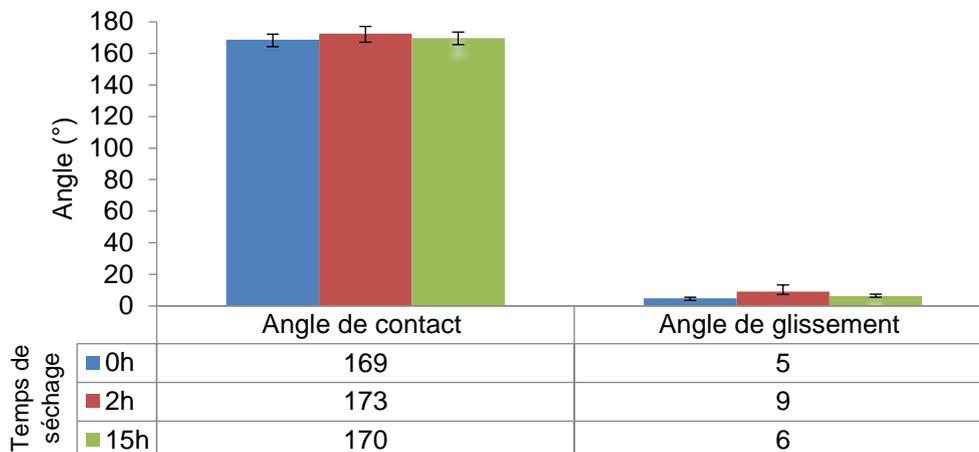
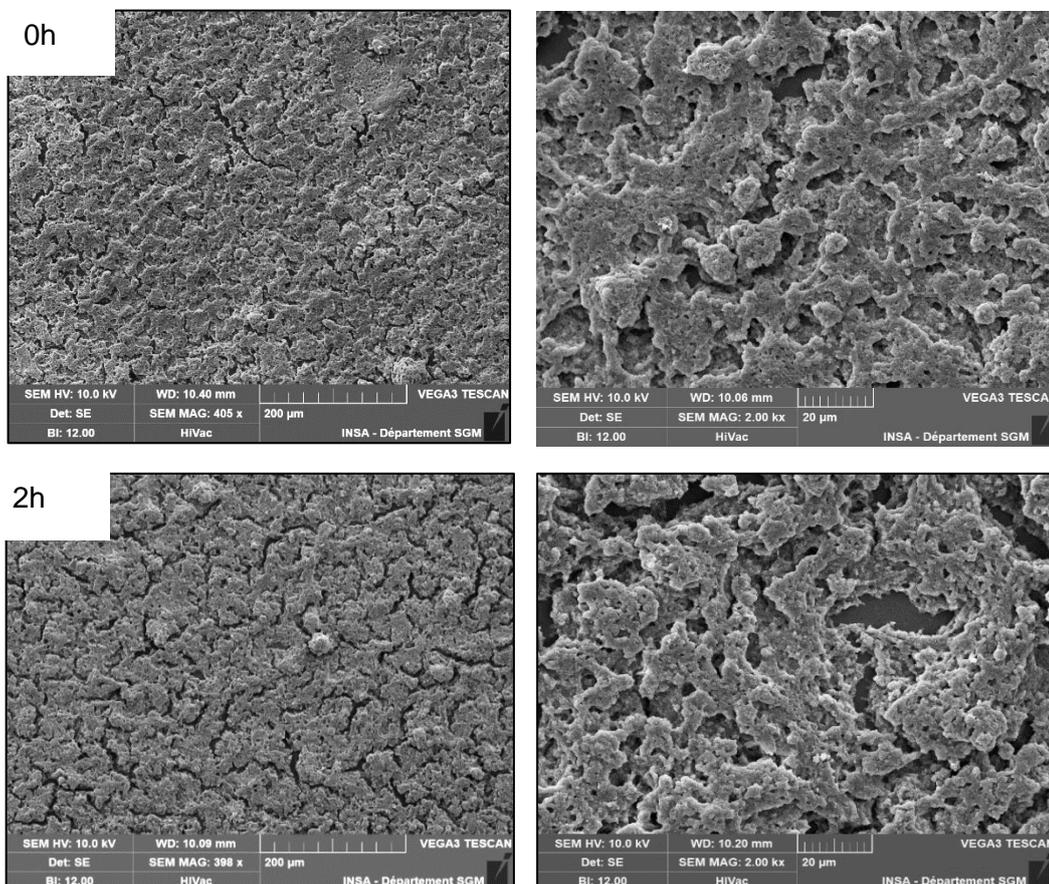


Figure 193- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du temps de séchage du solvant - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

A l'échelle de la microstructure de la surface, la morphologie demeure quasiment inchangée avec ce temps de mise en œuvre (**Figure 194**).



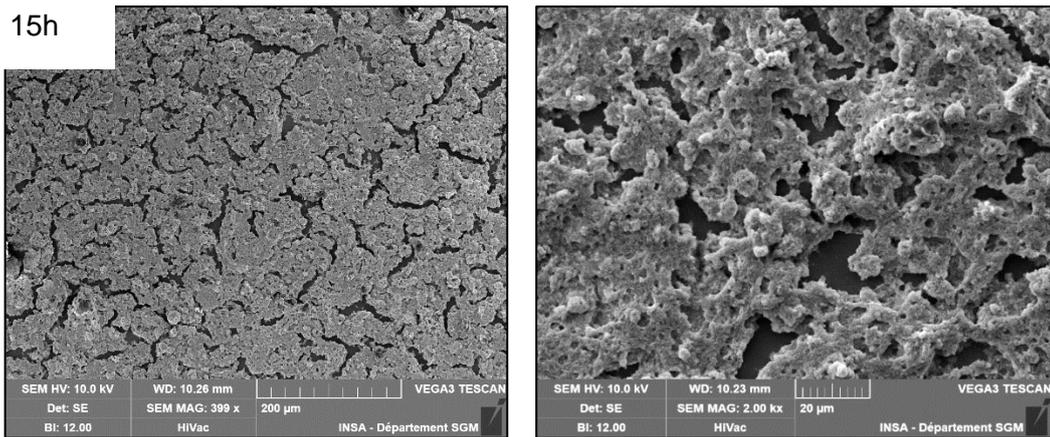


Figure 194- Micrographies MEB de la microstructure de surface des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du temps de séchage après pulvérisation de la formulation sur le substrat- E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Les analyses de profilométrie de la surface démontrent une invariance de la rugosité en fonction du temps de séchage (**Figure 195**). Cette observation confirme que, pendant la pulvérisation, le solvant est complètement évaporé lors de l'impact de la goutte, constituée du milieu réactionnel et des agglomérats de silice, à la surface du substrat. De plus, aucune réaction d'hydrolyse/condensation ne semble intervenir pendant cette période de séchage.

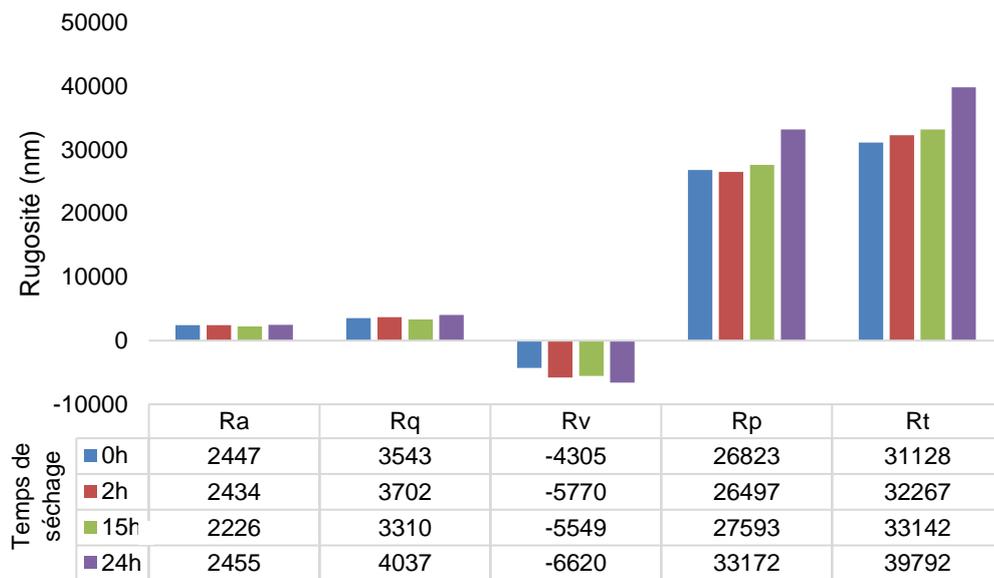


Figure 195- Profils de rugosité pour des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min): influence du temps de séchage après pulvérisation - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Les résultats sont similaires à ceux obtenus sans silanes. L'étape de séchage ne semble pas indispensable et n'influence en aucun cas ni la résistance au frottement qui est suffisante dans tous les cas ni le caractère superhydrophobe de la surface qui est maintenu.

Ainsi, nous conserverons tout de même une étape de séchage de 2h.

e- Influence de la méthode de mélangeage

La méthode de mélangeage utilisée pour disperser les particules de silice hydrophobe dans la formulation réactive a également été analysée. Nous avons ainsi comparé des outils de dispersion mécanique, magnétique, ultrasonore et manuelle afin de vérifier si des conditions de mélange les plus rudimentaires pouvaient suffire ou si des outils plus sophistiqués sont nécessaires (**Tableau 40**) :

Méthode de mélangeage	Température (°C)	Temps (min)
Mélangeur planétaire (2500tr/min)	25	4
Agitation magnétique	25	
Ultrasons	25	
Manuel	25	

Tableau 40- Paramètres des techniques utilisées pour disperser les particules de silice dans la formulation silicone-époxy - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀

Le procédé pour disperser les particules de silice n'impacte pas les propriétés de mouillabilité de la surface du revêtement (**Figure 196**).

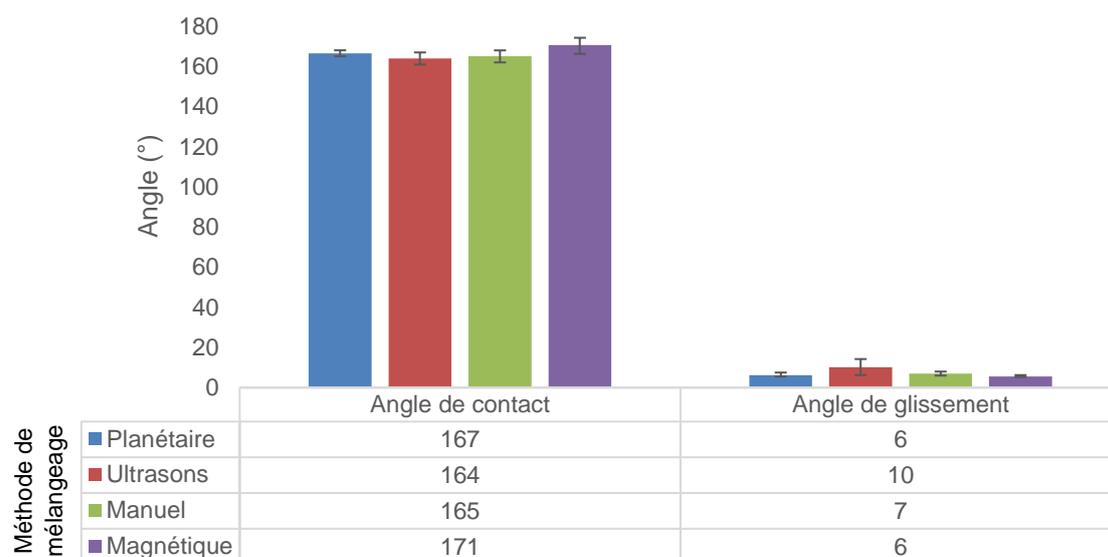


Figure 196- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du procédé de dispersion des particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

Les morphologies de surface sont légèrement différentes d'un procédé à un autre (**Figure 197**). Nous retrouvons des structures similaires pour un mélange manuel, mécanique et un mélange avec agitation magnétique.

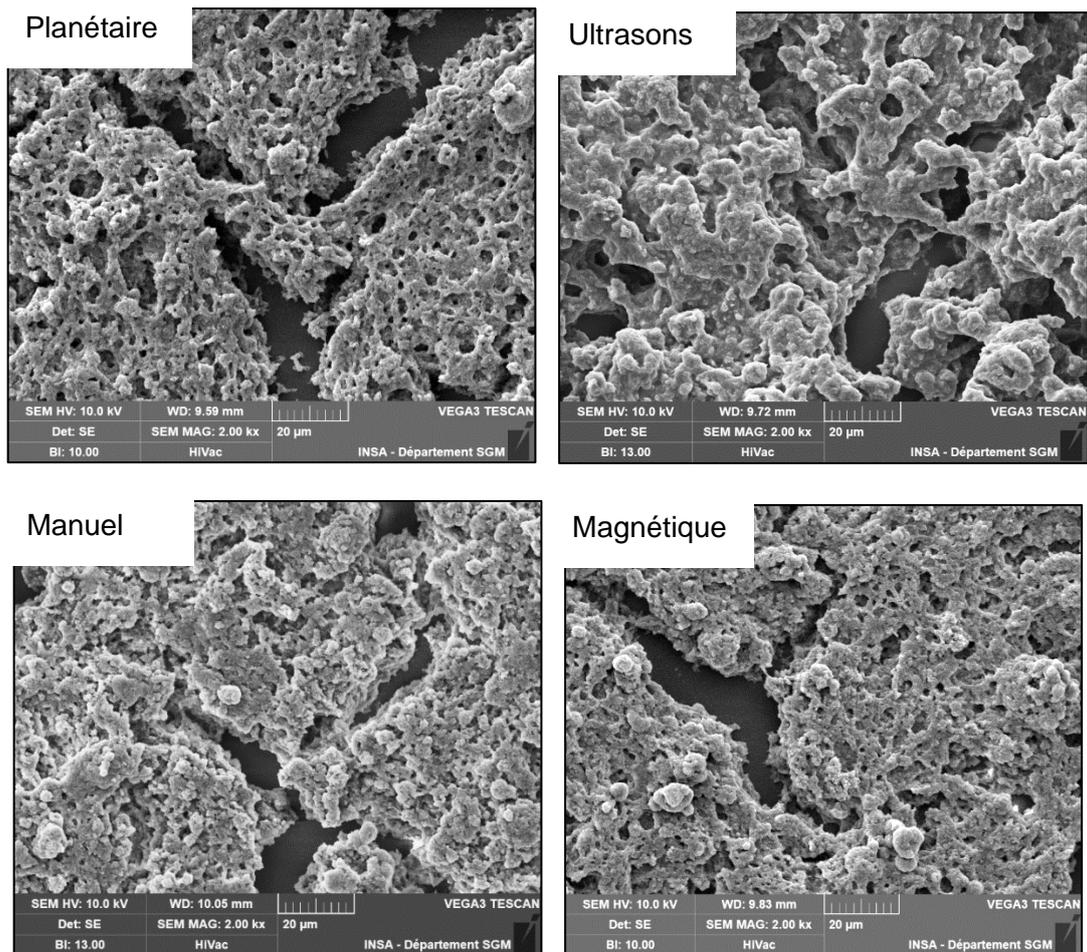


Figure 197- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du procédé de dispersion des particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation- E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

L'analyse de la rugosité des surfaces par profilométrie révèle de légères différences entre les différents procédés (**Figure 198**). Le recours aux ultrasons pour disperser les particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation confère au revêtement la rugosité de surface la plus faible. Nous supposons que les ultrasons ont tendance à casser les agglomérats de silice entraînant une rugosité plus faible. Au contraire, les méthodes de dispersion les plus douces comme les mélangeages manuels ou magnétiques permettent d'obtenir des surfaces dont la rugosité est plus importante. Les agglomérats restent intacts.

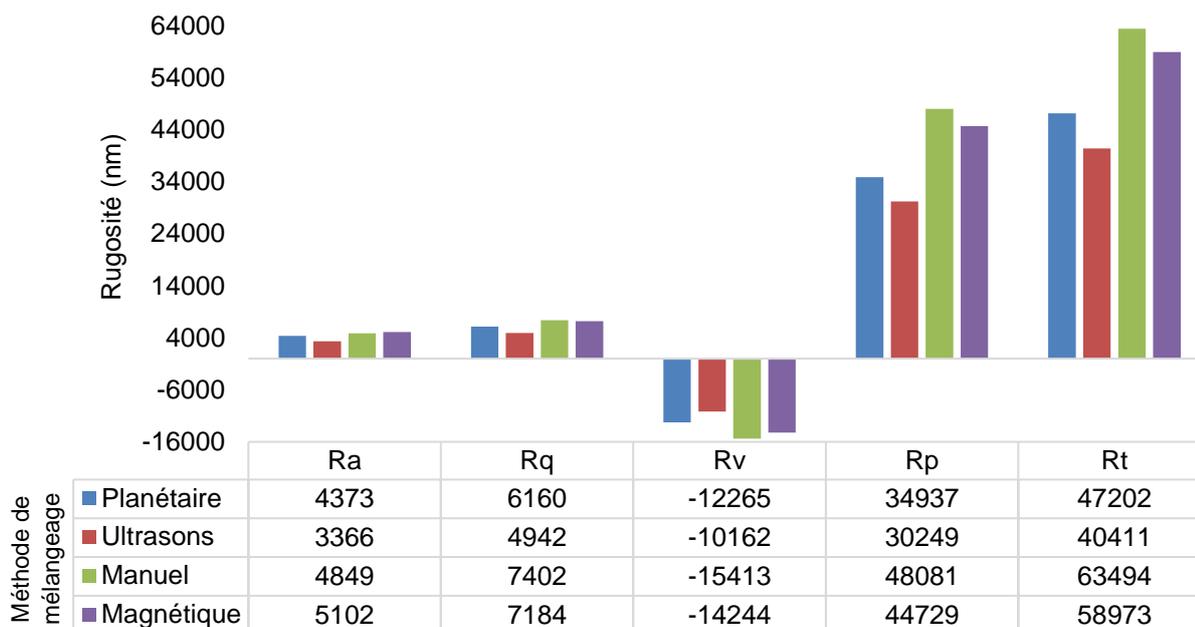


Figure 198–Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : influence du procédé utilisé pour disperser les particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Il est donc recommandé d'avoir recours à des procédés de mélangeage doux lors de la dispersion des particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation pour conserver une rugosité la plus élevée possible. Ceci est dans un but de piéger un maximum d'air à l'intérieur des rugosités de surface, et par conséquent de conserver les propriétés superhydrophobes.

f- Influence de la température lors de l'étape de séchage

Nous avons modifié la température du mélange réactionnel afin d'observer son influence sur les réactions d'hydrolyse/condensation.

Nous avons testé les conditions suivantes :

- La formulation, une fois projetée, est placée à 3°C.
- La formulation, une fois projetée, est placée à température ambiante.
- La formulation, une fois projetée, est placée à 40°C.

La superhydrophobie est maintenue lorsque la formulation est entreposée à froid ou à température ambiante (**Figure 199**). Ceci est cohérent puisque le stockage dans un lieu où la température est basse ralentit la cinétique d'hydrolyse/condensation des silanes. Il est important de ne pas dépasser une température de 25°C au risque d'accélérer les réactions d'hydrolyse/condensation¹⁶⁸ et de perdre les propriétés superhydrophobes. Pour rappel, nous avons supposé, précédemment, que la co-condensation des silanes entraînait la génération d'une phase inorganique qui conduit à une surface de faible rugosité.

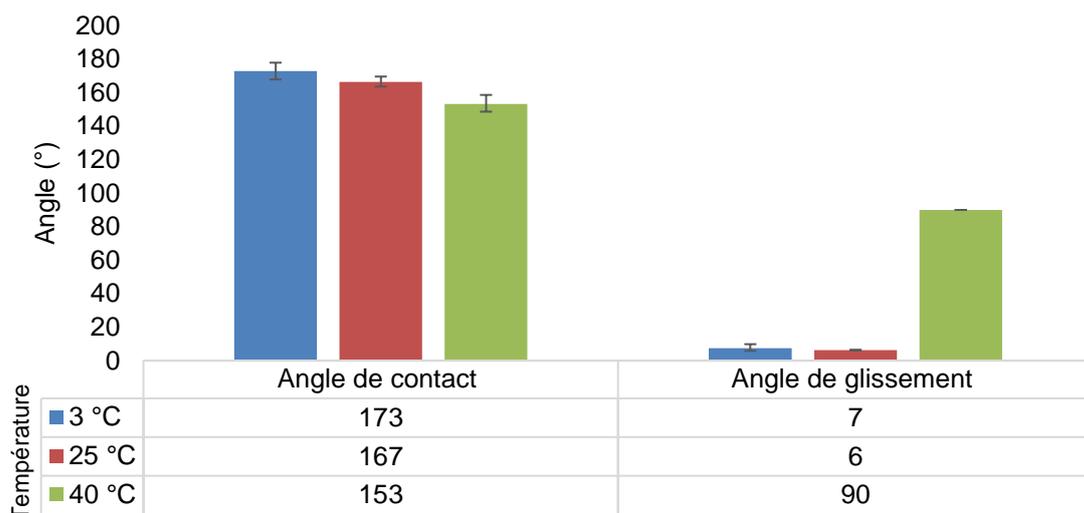
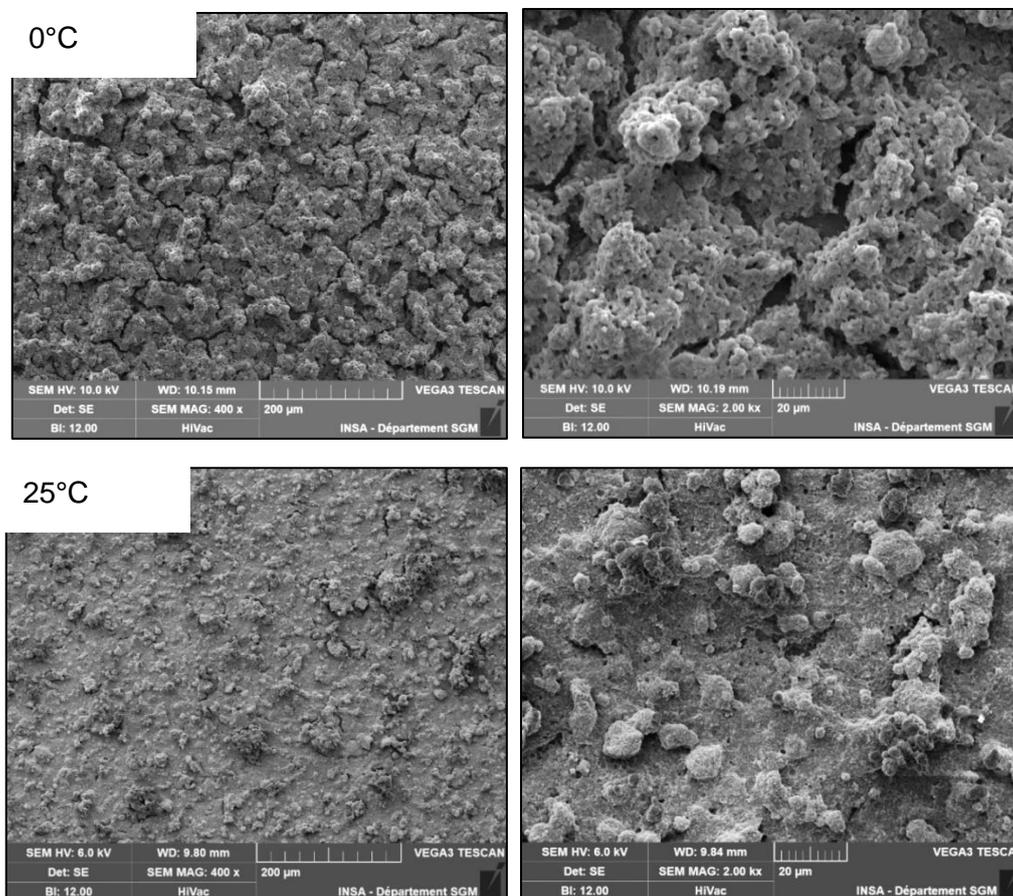


Figure 199- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la température de stockage des échantillons lors de la période de séchage - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s

La recommandation de ne pas dépasser la température de 25°C lors du stockage des échantillons avant polymérisation est également valable avant l'étape de projection.

La température de stockage des échantillons a une influence sur la morphologie de surface des revêtements (**Figure 200**). Le stockage à basse température permet d'obtenir des structures de surface de fortes rugosités.



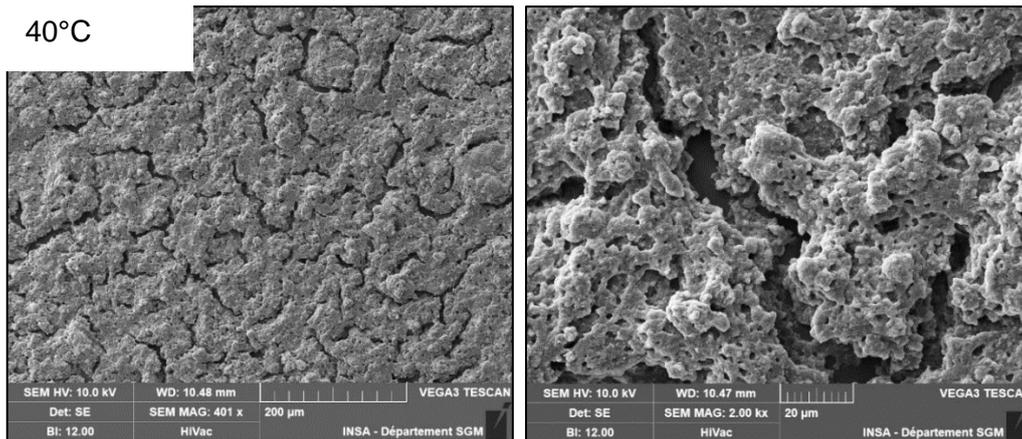


Figure 200-Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la température de stockage des formulations lors de la période de séchage - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Ces observations sont confirmées par les analyses des profils de rugosité (**Figure 201**). La rugosité diminue lorsque la température de stockage des échantillons augmente.

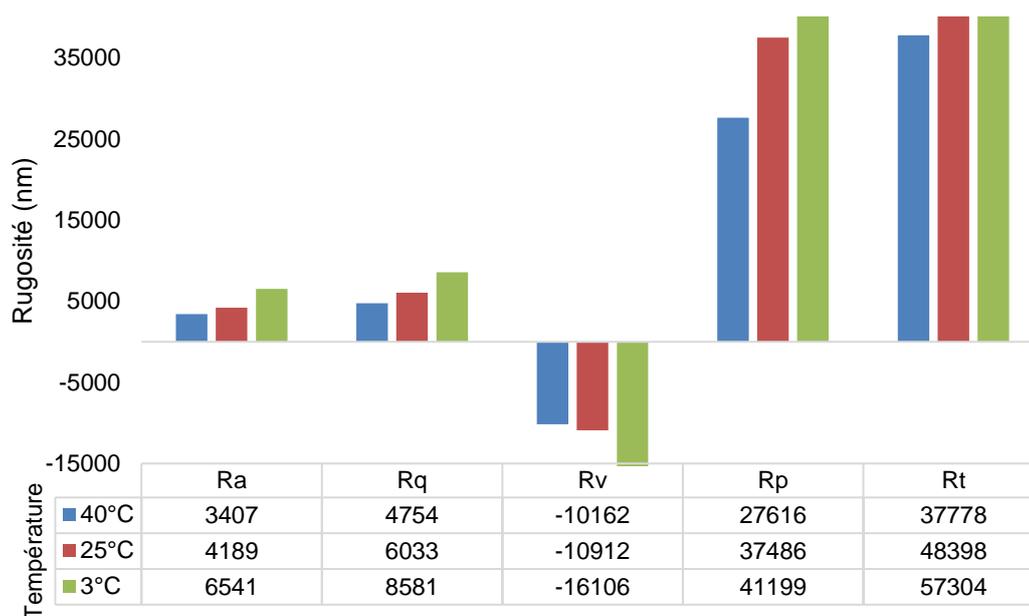


Figure 201- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) : influence de la température de séchage - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Il sera recommandé de porter une attention toute particulière à la température de stockage des formulations pendant la période de séchage fixée à 2h. En effet, une température trop élevée de l'atmosphère extérieure peut entraîner une perte des propriétés superhydrophobes du revêtement due à la réaction dominante et rapide de co-condensation des silanes. Si les températures sont trop élevées, il est préférable de supprimer l'étape de séchage et de polymériser directement le revêtement sous UV. En effet, précédemment, nous avons pu observer que le temps de séchage n'influçait pas les résultats et qu'il pouvait être envisagé de polymériser sous UV directement après la pulvérisation de la formulation sur le substrat.

3- Conclusion

Dans cette partie de chapitre, nous avons tenté d'optimiser le procédé et ses conditions afin qu'il devienne le plus simple et le plus reproductible possible afin que le revêtement puisse être projeté par un manipulateur non initié et sous n'importe quelle condition météorologique.

L'étude de la réaction d'hydrolyse/condensation des silanes lors de leur ajout dans la formulation a mis en lumière des problèmes de reproductibilité. Nous avons tenté de déterminer les paramètres déterminants qui sont susceptibles d'entraîner la perte de la superhydrophobie. Nous avons pu conclure qu'il était indispensable de porter une attention particulière à la température afin que celle-ci ne dépasse pas 25°C. Il est également indispensable de manipuler le plus rapidement possible et de ne pas trop attendre avant de pulvériser la formulation à la surface après sa réalisation.

Cette partie a, également, permis de fixer quelques paramètres du procédé afin de s'assurer d'obtenir de façon reproductible un revêtement superhydrophobe durable. Ces paramètres concernent, entre autre, la pression appliquée pour la pulvérisation, et la distance entre applicateur et substrat.

V- CONCLUSION

Le but des travaux exposés dans ce chapitre est d'obtenir une surface superhydrophobe conduisant potentiellement à une réduction de la traînée.

Nous avons, dans un premier temps, structuré la surface des revêtements photopolymérisés par différentes voies :

- Obtention de surfaces avec une structure rectiligne.
- Obtention de surfaces avec une structure rectiligne de dimensions plus petites par ponçage de la surface du revêtement.
- Obtention de surfaces rugueuses qui s'apparentent à la structure d'une feuille de lotus. Pour cela, des nanoparticules de silice hydrophobe (30% en masse) ont été ajoutées dans la formulation avant photopolymérisation.

Seule la dernière technique a permis d'obtenir un revêtement aux propriétés superhydrophobes, c'est-à-dire présentant un angle de contact avec l'eau supérieur à 150° et un angle de glissement inférieur à 10°C.

Cependant, ces surfaces obtenues présentent une faible résistance au frottement (présence de résidus d'abrasion). Nous avons donc tenté de s'affranchir de ces résidus afin d'éviter que ces composés ne se retrouvent dans le milieu aquatique lors d'une compétition. Nous avons, donc, étudié plusieurs voies, dont, l'addition de particules de silice d'énergie de surface différente (hydrophiles, semi-hydrophobes et hydrophobes), le greffage de fonctions époxy à la surface de particules de silice afin que ces dernières puissent réagir avec la matrice polymère, l'ajout de nouveaux composés tels que des organosilanes, dans la formulation de base. L'ajout de deux types de silane, l'un fonctionnalisé époxy et l'autre avec une chaîne perfluorée ont permis de s'affranchir des résidus d'abrasion. En présence de ces silanes, plusieurs mécanismes prennent place. Le silane fonctionnalisé époxy réagit avec la matrice ce qui permet d'augmenter la résistance au frottement en ancrant les agglomérats de silice dans la matrice. Les deux silanes réagissent entre eux par une réaction de condensation pour apporter une rugosité supplémentaire (de plus petite échelle). Enfin, le silane fluoré permet de diminuer l'énergie de surface du revêtement.

Nous avons alors optimisé la formulation et le procédé pour définir une méthode simple, rapide et robuste. Néanmoins, des problèmes de reproductibilité liés à la sensibilité aux conditions de température, d'humidité et de temps des réactions d'hydrolyse /condensation des silanes ont été révélés. Il était donc important de connaître les paramètres influençant ces réactions pour pouvoir mieux les contrôler. L'effet de la température lors de la réalisation du revêtement apparaît ainsi comme un paramètre de premier ordre pour obtenir des surfaces superhydrophobes. De plus, nous avons pu fixer certains paramètres du procédé comme la pression d'application du spray lors de la projection de la formulation sur le substrat, le nombre de couches à projeter et la distance à maintenir entre le pistolet et le substrat.

CHAPITRE V

REDUCTION DE LA TRAINEE ET DURABILITE

Ce chapitre se divisera en deux parties. La première partie consiste à évaluer la réduction de la traînée des surfaces sélectionnées. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire LMFA (Laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique).

La deuxième partie de ce chapitre étudiera la durabilité dans le temps des revêtements les plus prometteurs

TABLE DES MATIERES

I- REDUCTION DE LA TRAINEE	204
1- MONTAGE EXPERIMENTAL	204
2- CALCUL DU COEFFICIENT DE TRAINEE.....	206
3- RESULTATS	207
4- INTERPRETATION	210
5- CONCLUSION.....	215
II- DURABILITE DU REVETEMENT.....	216
1-MESURES D'ABRASION.....	216
2-TEST D'IMMERSION DES REVETEMENTS	217
a-Comportement du revêtement immergé	217
b-Influence de la profondeur d'immersion	218
c-Influence du temps de contact avec l'eau de la surface du revêtement	219
3-CONCLUSION.....	221
III- CONCLUSION	222

I- REDUCTION DE LA TRAINEE

Pour quantifier la résistance au frottement, nous avons souhaité se rapprocher des conditions réelles. Une collaboration avec le laboratoire LMFA UMR 5509 sur le site de l'INSA de Lyon (Nicolas Rivière & Diégo Lopez) a été mise en œuvre afin de mesurer un coefficient de frottement des revêtements.

1- Montage expérimental

Pour réussir à mesurer un coefficient de frottement dans les conditions les plus représentatives, une plaque, enduite du revêtement photopolymérisé est suspendue dans un canal via le dispositif illustré ci-dessous (**Figure 202**). Un flux d'eau est libéré à un débit donné et s'écoule de manière parallèle à la plaque. L'eau, en s'écoulant le long de la plaque, exerce une force sur cette dernière, plus ou moins importante en fonction de la vitesse du flux et de la nature du revêtement déposé sur la plaque.

La plaque est en aluminium de dimension 210mm x 300mm et une épaisseur de 1,5mm.

Le montage est tenu en équilibre par l'intermédiaire d'un fléau qui repose, à l'une de ses extrémités sur une balance et, à l'autre la plaque d'aluminium revêtue (**Figure 202**).



Figure 202 – Montage expérimental de mesure du coefficient de la traînée de frottement

La plaque d'aluminium, immergée dans l'eau, est soumise à plusieurs forces : une force s'exerçant dans le sens inverse du flux d'eau, F_x et la poussée d'Archimède F_a . La force F_x , opposée au flux d'eau, se décompose en la traînée de pression (qui sera identique à toutes les plaques revêtues) et la traînée de frottement. Une autre force, une force verticale, F_b est mesurée par la balance et est localisée au niveau de celle-ci (**Figure 203**).

Lorsque le flux d'eau s'écoule le long de la plaque, le mouvement de balancier sera plus ou moins important en fonction de la force exercée sur la plaque. Si la force exercée au niveau de la plaque est grande, le système aura, alors, tendance à venir s'appuyer davantage sur la balance. La masse lue sur la balance est alors plus élevée. Cette dernière est d'autant plus élevée que le débit de l'eau est élevé ou que l'eau adhère à la surface du revêtement de par sa nature ou sa rugosité.

h_{im} : hauteur de la plaque immergée dans l'eau (m)
 L_b : distance entre le pivot et la balance = 0,117m
 m : distance entre le pivot et la fixation de la plaque = 0,415m
 L_o : distance entre le pivot et le centre de la partie immergée de la plaque (m) = $m + (\ell - h_{im}) + h_{im}/2$
 L : longueur de la plaque = 0,30m
 ℓ : largeur de la plaque = 0,021m
 e : épaisseur de la plaque = 0,0015m

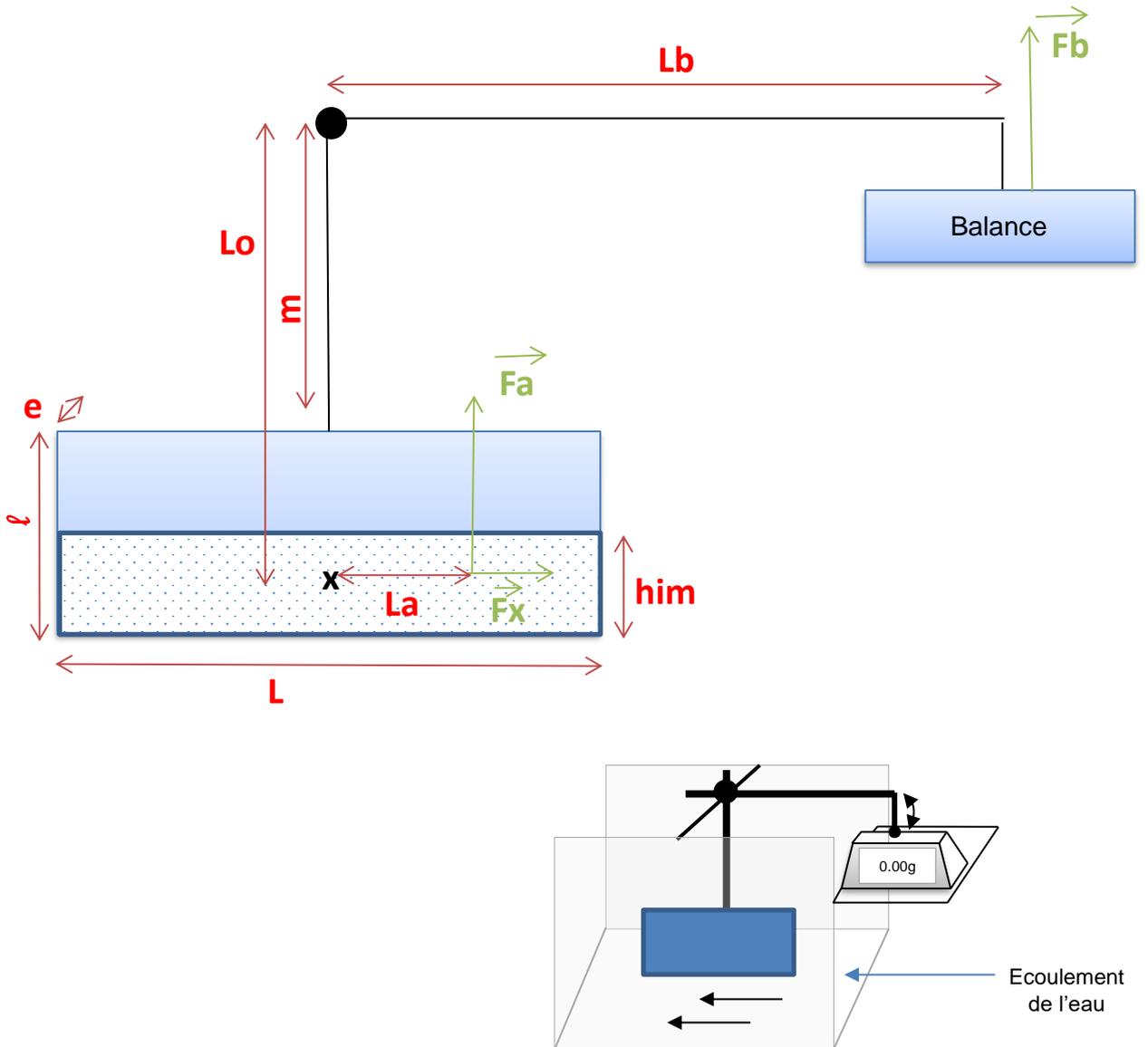


Figure 203 –Montage expérimental pour mesurer le coefficient de frottement des revêtements développés

La lecture de cette masse sur la balance permet d'accéder à un coefficient de traînée de frottement à l'aide du modèle présenté dans la partie suivante.

Plusieurs échantillons seront testés et comparés :

- Plaque d'aluminium non revêtue dénommée « Aluminium ».

- Plaque d'aluminium recouverte d'un revêtement silicone-époxy présentant aucune rugosité, c'est-à-dire sans l'introduction de nanoparticules de silice dans la formulation. Seule la formulation de référence composée du prépolymère et du photoamorceur est projetée (E). Elle sera dénommée « surface lisse ».
- Plaque d'aluminium recouverte d'un revêtement silicone-époxy poncé. Elle sera dénommée « surface poncée ».
- Plaque d'aluminium recouverte du revêtement superhydrophobe sans organosilanes (E-H18₃₀).
- Plaque d'aluminium recouverte du revêtement optimisé par addition des organosilanes (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀).

2- Calcul du coefficient de traînée

Lorsque le système est à l'équilibre, les moments exercés sont également à l'équilibre :

$$-L_o.F_x + L_a.F_a + L_b.F_b = 0$$

F_b représente le produit de la masse lue sur la balance, m_b et de l'accélération normale de la pesanteur, $g = 9,81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$:

$$F_b = m_b \cdot g$$

Dans cet équilibre, la longueur L_a est indéterminée puisque nous ne connaissons pas la localisation du point d'origine de la force issue de la poussée d'Archimède. Or, dans le cas où le débit d'eau est nul ($u=0$), $F_x=0$. Par conséquent :

$$L_a.F_a + L_b.F_{b(u=0)} = 0$$

$$\text{Ainsi, } L_a.F_a = - L_b.F_{b(u=0)}$$

$L_b.F_{b(u=0)}$ est facilement mesurable expérimentalement donc nous pouvons alors remonter à la force F_x :

$$-L_o.F_x = L_b.F_b - L_b.F_{b(u=0)}$$

$$\text{Soit : } -L_o.F_x = L_b \cdot (F_b - F_{b(u=0)})$$

De plus, F_x peut s'exprimer suivant :

$$F_x = 0,5 \cdot \rho \cdot u^2 \cdot e \cdot h_{im} \cdot C_{xp} + 0,5 \cdot \rho \cdot u^2 \cdot 2L \cdot h_{im} \cdot C_{xf}$$

avec,

ρ : densité du fluide (ici l'eau)

u : vitesse du flux (m/s) avec $u = \frac{Q}{b \cdot h}$

avec Q : débit (m³/s)
 b : largeur du canal = 0,25m
 h : hauteur immergée totale (m)
 C_{xp} : coefficient de la traînée de pression
 C_{xf} : coefficient de la traînée de frottement

Nous supposerons dans la suite que la traînée de pression est négligeable par rapport à la traînée de frottement. Ainsi, nous obtenons la relation suivante :

$$F_x = 0,5 \cdot \rho \cdot u^2 \cdot 2L \cdot h_{im} \cdot C_{xf}$$

$$F_x = \rho \cdot u^2 \cdot L \cdot h_{im} \cdot C_{xf}$$

$$F_x = \frac{L_a \cdot F_a + L_b \cdot F_b}{L_o} = \rho \cdot u^2 \cdot L \cdot h_{im} \cdot C_{xf}$$

C_{xf} est le coefficient de la traînée de frottement et représente la donnée que nous allons chercher à obtenir pour chaque surface. C_{xf} correspond à la pente de la droite de $\frac{F_x}{\rho \cdot h_{im} \cdot L} = f(u^2)$.

3- Résultats

Dans cette partie, nous allons expliciter la méthodologie utilisée pour réaliser toutes les mesures du coefficient de traînée de frottement. Nous allons prendre le cas de la plaque d'aluminium non revêtue.

La première étape est la mesure de la force issue de la poussée d'Archimède. Pour rappel,

$$L_a \cdot F_a = - L_b \cdot F_b (u=0)$$

La force F_{b(u=0)} qui dépend de la hauteur d'immersion de la plaque dans l'eau pour une vitesse du flux d'eau nulle. Par conséquent, cette force a été mesurée pour différentes hauteurs d'immersion, celles-ci variant entre 3 et 13cm. Seules les premières hauteurs d'immersion seront présentées ici pour une meilleure clarté (**Tableau 41**).

Hauteur de la plaque immergée, h _{im} (m)	0,035	0,045	0,055	0,065	0,075
Masse m _b (kg)	-0,0012	-0,0022	-0,0028	-0,0034	-0,0042
L _b (m)	0,117	0,117	0,117	0,117	0,117
g (m.s ⁻²)	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81
F _b (N)	-0,0115	-0,0214	-0,0279	-0,0337	-0,0413
F _a · L _a = - L _b · F _{b(u=0)} (N.m)	0,0013	0,0025	0,0033	0,0039	0,0048

Tableau 41 - Calcul du moment F_a · L_a

Nous traçons alors le moment F_a · L_a en fonction de la hauteur de plaque immergée dans l'eau (**Figure 204**),

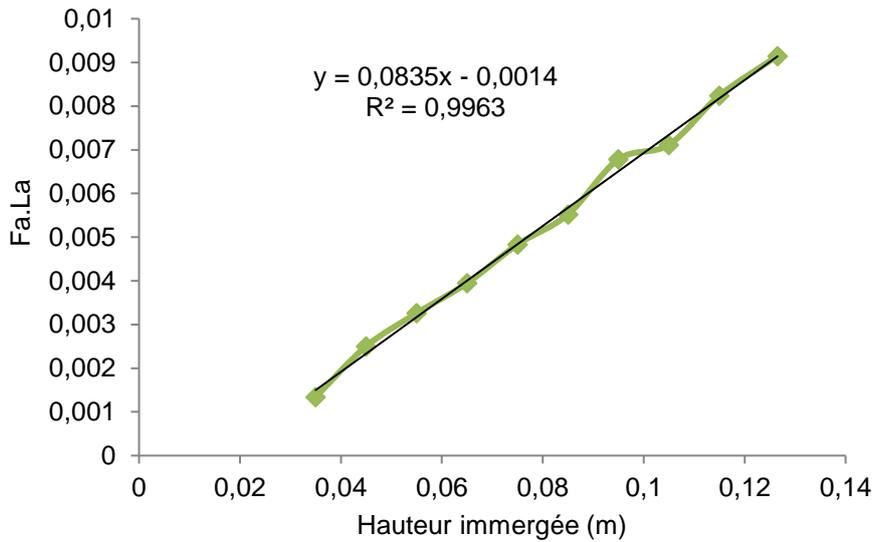


Figure 204- Evolution du moment $L_a.F_a$ en fonction de la hauteur de plaque immergée dans l'eau

permettant, dans un deuxième temps, le calcul de la valeur de F_x :

$$F_x = \frac{L_a.F_a + L_b.F_b}{L_o} = \rho.u^2.L.h_{im}.C_{xf} = \rho.\left(\frac{Q}{b.h}\right)^2.L.h_{im}.C_{xf}$$

Pour cela, nous avons mesuré la masse m_b pour différents débits d'eau appliqués. Le débit d'eau appliqué varie de 8 à 28 L/s. La masse est relevée sur une durée de 2min avec une mesure par seconde afin d'avoir un ensemble de mesures pour un débit choisi. Pour chacun de ces débits, le régime turbulent est atteint.

Puis, nous avons pu calculer la valeur de F_x pour chaque débit.

Comme précédemment, les premiers résultats seront présentés dans le tableau suivant pour une meilleure clarté (**Tableau 42**). La valeur de $F_a.L_a$ est calculée d'après l'équation explicitée, précédemment, en traçant $F_a.L_a$ en fonction de la hauteur immergée h_{im} .

Le débit lu sur le débitmètre est corrigé selon la formule suivante :

$$Q_{\text{corrigé}} = 0,0012.Q^2 + 1,1341.Q$$

Q (m ³ /s)	0,0083	0,0105	0,0123	0,0140	0,0161	0,0204
Q _{corrigé} (m ³ /s)	0,0094	0,0119	0,0139	0,0159	0,0182	0,7171
m _b (kg)	0,011	0,016	0,028	0,035	0,044	0,052
F _b (N)	0,1113	0,1612	0,2138	0,2763	0,3412	0,4291
L _b (m)	0,117	0,117	0,117	0,117	0,117	0,117
F _a .L _a (N,m)	0,0013	0,0019	0,0027	0,0033	0,0039	0,0048
L _o (m)	0,609	0,605	0,601	0,597	0,593	0,588
F _x = L _a .F _a +L _b .F _b /L _o (N)	0,0235	0,0344	0,0461	0,0596	0,0740	0,0935

Tableau 42 - Calcul de la donnée F_x

Nous avons calculé $F_x/(\rho \cdot h_{im} \cdot L)$ et u^2 pour toutes les surfaces (**Figure 205**).

$Q_{\text{corrigé}} \text{ (m}^3\text{/s)}$	0,0094	0,0119	0,0139	0,0159	0,0182	0,0204
$u = Q/b \cdot h \text{ (m/s)}$	0,5230	0,5937	0,6254	0,6625	0,7005	0,7171
$u^2 \text{ (m}^2\text{/s}^2)$	0,2735	0,3525	0,3911	0,4389	0,4908	0,5142
ρ	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Hauteur immergée (m)	0,032	0,028	0,040	0,049	0,056	0,054
L (m)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
$F_x/(\rho \cdot h_{im} \cdot L)$	0,0024	0,0029	0,0031	0,0035	0,0039	0,0042

b : largeur du canal (0,25m)

h : hauteur de l'eau

Tableau 43 - Calcul du coefficient de la traînée de frottement en fonction de la vitesse du flux

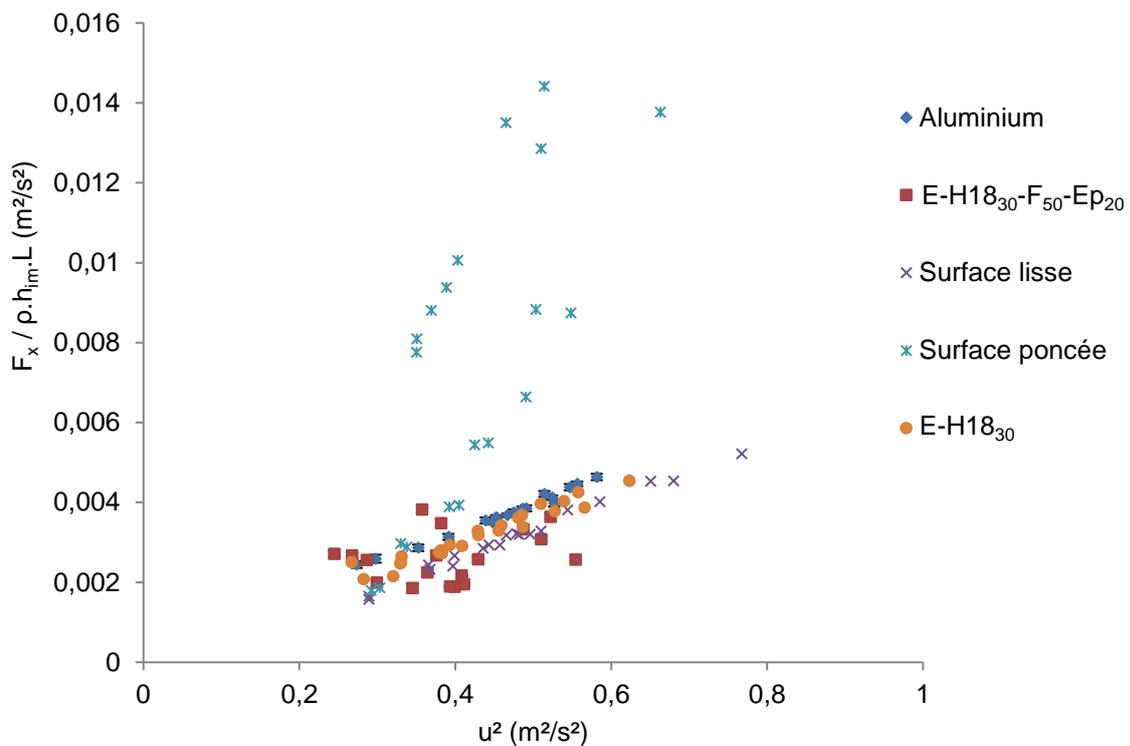


Figure 205- $F_x/\rho \cdot h_{im} \cdot L$ en fonction de u^2 pour les différentes surfaces

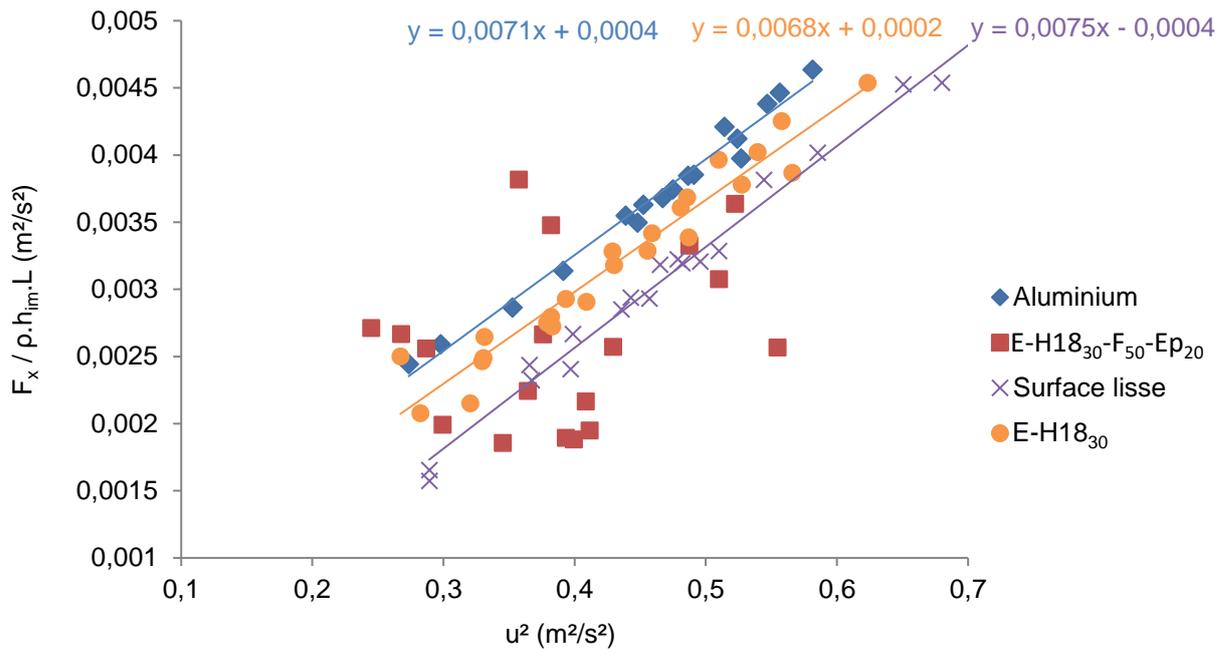


Figure 206 - Changement d'échelle du graphique précédent $F_x/p.h_{im}.L = f(u^2)$

4- Interprétation

Les valeurs du coefficient de frottement sont les pentes des courbes de tendance linéaires des résultats obtenus ci-dessus (**Figure 205**).

Type de surface	Coefficient de traînée de frottement	Coefficient de corrélation de la courbe de tendance
Surface poncée	0,0312	0,52
Surface lisse	0,0075	0,99
Aluminium	0,0071	0,98
Surface superhydrophobe - E-H18 ₃₀ .	0,0068	0,94
Surface superhydrophobe - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀	/	/

Tableau 44- Tableau récapitulatif des coefficients de la traînée de frottement obtenus pour les différents échantillons sélectionnés

Nous observons une diminution du coefficient de la traînée de frottement pour le revêtement superhydrophobe E-H18₃₀. La valeur du coefficient est diminuée de 9% par rapport à une plaque non structurée. Le coefficient de traînée de frottement pour le revêtement E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ n'est pas calculable car les valeurs sont trop dispersées ($R^2=0,08$) (**Tableau 44**).

Nous observons qu'une surface poncée a plutôt tendance à augmenter le coefficient de la traînée de frottement. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'eau pénètre dans les rugosités créées par le ponçage. Par conséquent, la surface mouillée est augmentée. Or, nous savons d'après B. Dean ² que l'augmentation de la surface mouillée entraîne une augmentation du taux de frottement. Nous pouvons supposer que les dimensions des canaux issus du ponçage ne sont pas optimales pour obtenir les mêmes bénéfices qu'une peau de requin.

Afin de confirmer la fiabilité des observations précédentes, nous avons calculé l'incertitude pour chaque valeur de u^2 et $F_x/\rho \cdot h_{im} \cdot L$, et, pour toutes les surfaces. La méthode suivante a été utilisée pour les calculer.

On notera $y = \frac{F_x}{\rho \cdot h_{im} \cdot L}$ et $x = u^2$ sur lesquelles le calcul d'incertitude sera effectué :

$$y = \frac{F_x}{\rho \cdot h_{im} \cdot L} \text{ avec } F_x = \frac{L_a \cdot F_a + L_b \cdot F_b}{L_o} = \frac{m \cdot h_{im} + n + L_b \cdot F_b}{L_o} = \frac{m \cdot h_{im} + n}{L_o} + \frac{L_b \cdot F_b}{L_o}$$

$m \cdot h_{im} + n$ représente l'équation de la droite $F_a \cdot L_a = f(h_{im})$.

Notons $a = \frac{m \cdot h_{im} + n}{L_o}$ et $b = \frac{L_b \cdot F_b}{L_o}$. D'où $F_x = a + b$ et donc $y = \frac{a + b}{\rho \cdot h_{im} \cdot L}$

L'incertitude de F_x est :

$$\Delta F_x = \Delta a + \Delta b \text{ avec } \Delta a = \left(\frac{\Delta h_{im}}{h_{im}} + \frac{\Delta L_o}{L_o} \right) \cdot a \text{ et } \Delta b = \left(\frac{\Delta m_b}{m_b} + \frac{\Delta L_b}{L_b} + \frac{\Delta L_o}{L_o} \right) \cdot b$$

L'incertitude sur y est :

$$\Delta y = \left(\frac{\Delta F_x}{F_x} + \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta h_{im}}{h_{im}} + \frac{\Delta L}{L} \right) \cdot y$$

L'incertitude des différentes données de la formule précédente sont les suivantes :

- $\Delta h_{im} = 0,001\text{m}$
- $\Delta L_o = 0,002\text{m}$
- Δm_b : nous avons calculé l'intervalle de confiance à 95%. Pour rappel, pour chaque débit appliqué, la masse est relevée toute les secondes pendant 2min. L'intervalle de confiance est donc calculé de la manière suivante :

$$\sigma(X) = \frac{2 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{\sqrt{n}}$$

$n=120$, le nombre total de mesures

\bar{X} : la moyenne des masses mesurées sur 2 min

- $\Delta L_b = 0,001\text{m}$
- $\Delta \rho = 1$
- $\Delta L = 0,0005\text{m}$

Puis,

$$x = u^2 = \left(\frac{Q}{b \cdot h}\right)^2$$

On en déduit l'incertitude sur la donnée x :

$$\Delta x = 2 \cdot \frac{\Delta u}{u} \cdot x = 2 \cdot \left(\frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta h}{h}\right) \cdot x$$

L'incertitude des différentes données de la formule précédente sont les suivantes :

- $\Delta Q = 7\%$
- $\Delta b = 0,002\text{m}$
- $\Delta h = 0,001\text{m}$

Nous obtenons le graphique suivant avec les incertitudes (**Figure 207**).

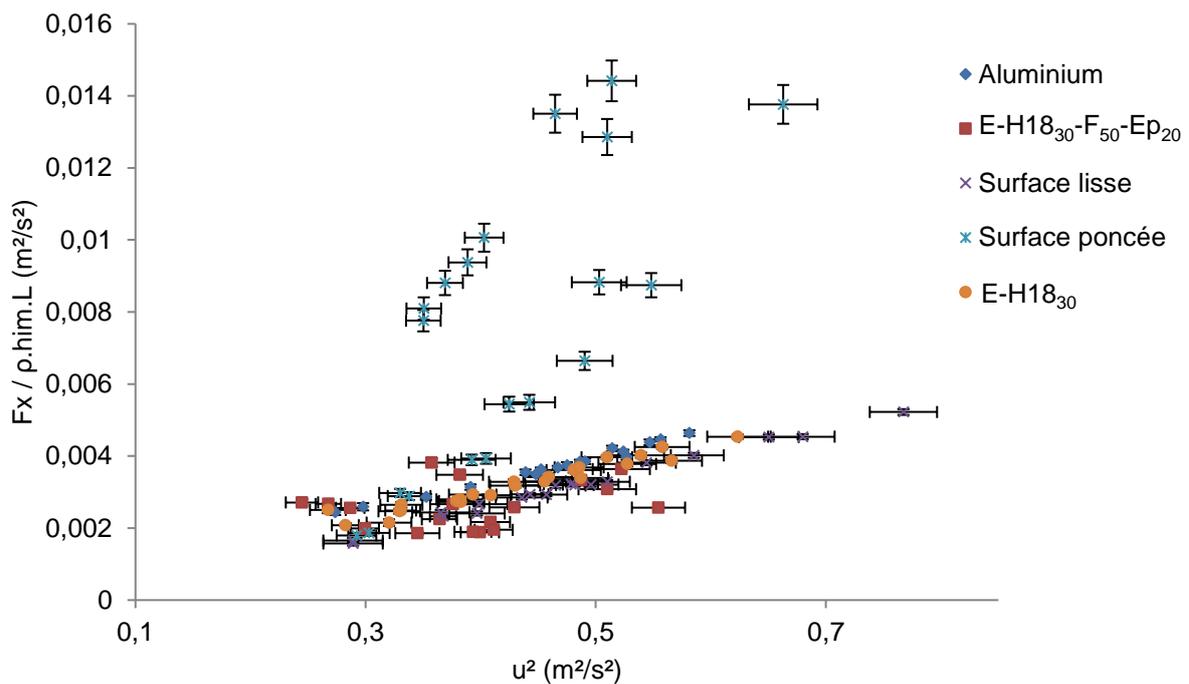


Figure 207- Graphique représentant $F_x/\rho \cdot h_{im} \cdot L$ en fonction de u^2 pour différents échantillons avec calcul de l'incertitude

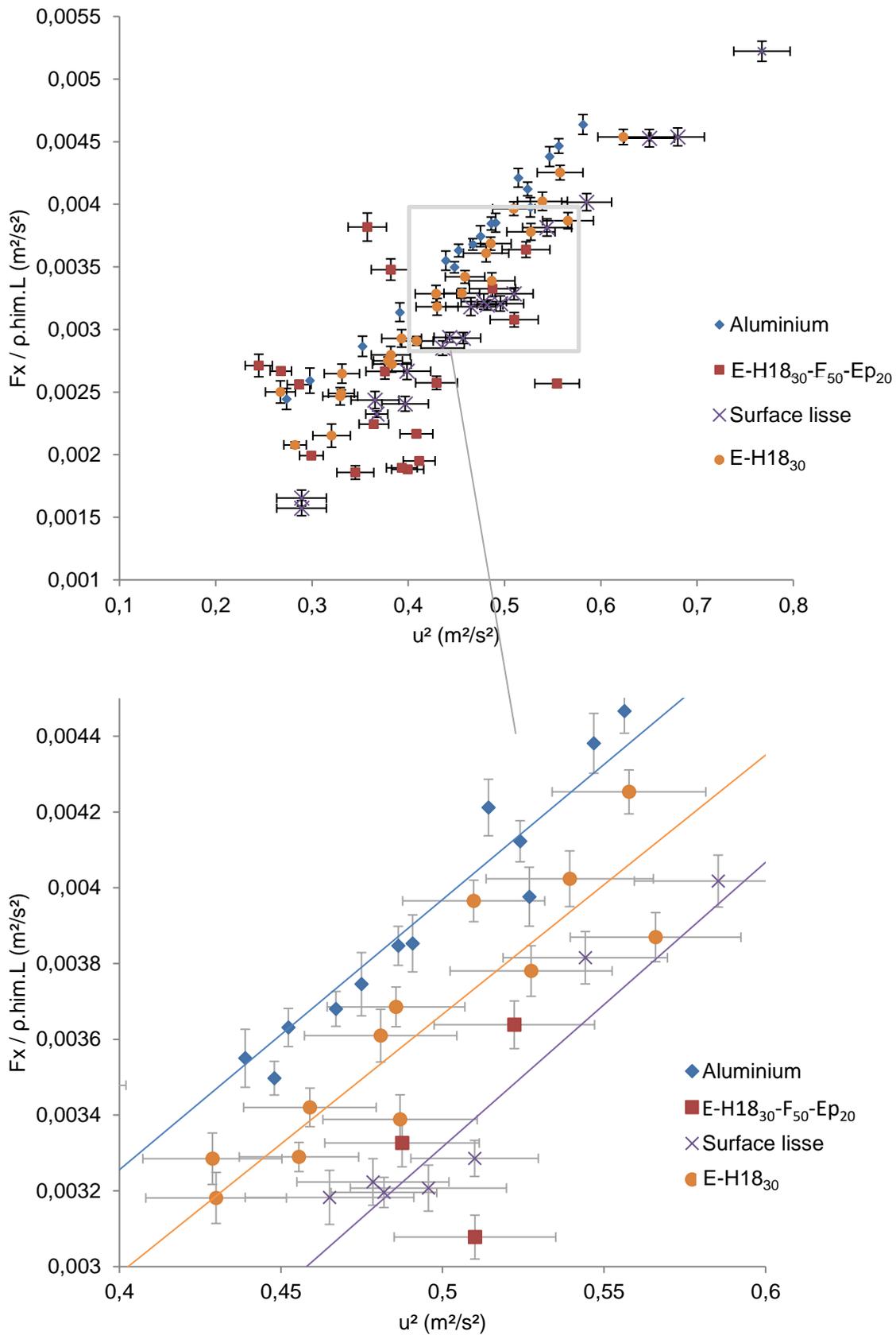


Figure 208- Changement d'échelle du graphique précédent $F_x/p.him.L = f(u^2)$ avec calcul des incertitudes

Les domaines d'incertitude se recouvrent et il est donc difficile de conclure quant à l'efficacité des surfaces analysées sur le coefficient de traînée même s'il semblerait qu'une tendance se dessine.

Dans le calcul du coefficient de la traînée de frottement, nous avons fait l'hypothèse, au départ, que la traînée de pression était négligeable face à la traînée de frottement. Or, selon les résultats obtenus, il est possible que cette dernière ait un poids plus important que ce que nous avons supposé dans les calculs. Par conséquent, le fait que les incertitudes se chevauchent ne signifie pas qu'il n'existe pas de différences entre les différents coefficients de la traînée de frottement mais cela peut, simplement, montrer que le coefficient issu de la traînée de pression a un poids finalement important et masque les différences entre les coefficients de la traînée de frottement.

Dans ce cas, il est nécessaire de réussir à isoler le coefficient de la traînée de frottement de celui de pression. Ceci demande une réflexion plus complexe qui, faute de temps, n'a pas pu être approfondie.

D'autres méthodes avaient pu être utilisées pour mesurer la force de traînée à l'échelle du laboratoire.

Il est possible, en effet, d'avoir recours à des mesures rhéologiques ⁷² (**Figure 209**). Le but est alors de mesurer le couple exercé par la géométrie avec comme liquide, l'eau lorsque la vitesse de rotation de la géométrie augmente. Dans l'étude rapportée dans la littérature, l'équipe utilise une géométrie de type plan-plan.

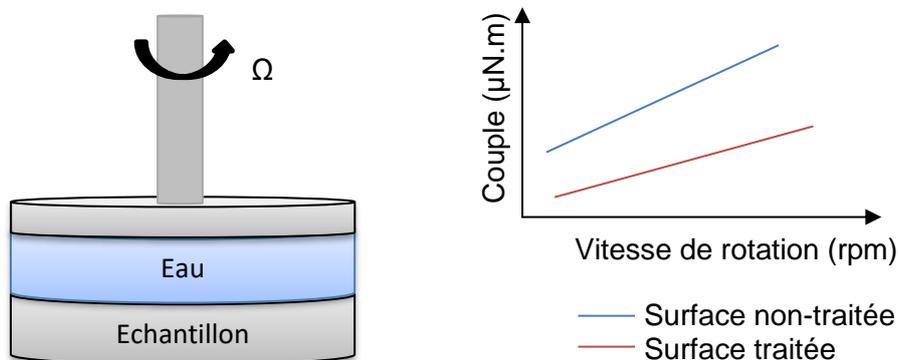


Figure 209 - Montage expérimental pour mesurer, à l'échelle laboratoire, une réduction de traînée - Méthode 1

La réduction de traînée est ensuite calculée de la manière suivante :

$$\text{Réduction de traînée (\%)} = (1 - M_{\text{traitée}} / M_{\text{non-traitée}}) \times 100\%$$

$M_{\text{traitée}}$ = couple de friction mesuré pour une surface traitée

$M_{\text{non-traitée}}$ = couple de friction mesuré pour une surface non- traitée

En revanche, ce type de manipulation ne peut pas permettre d'atteindre un écoulement avec un nombre de Reynolds proche des conditions d'écoulement rencontrés lors d'une course d'aviron.

La mesure de la vitesse d'une surface, revêtue du revêtement, glissant à la surface de l'eau a été également rapportée dans la littérature¹⁴⁰. L'échantillon est tiré via un système de poids selon le schéma suivant (**Figure 210**).

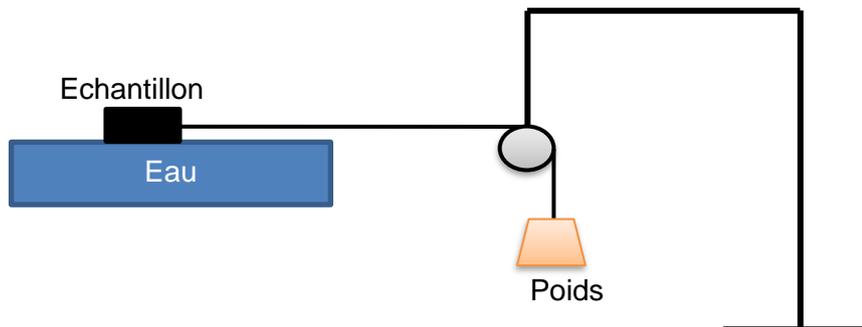


Figure 210 - Montage expérimental pour mesurer, à l'échelle laboratoire, une réduction de traînée - Méthode 2

Là encore, ce type de manipulation ne permet pas de se rapprocher des vitesses d'un bateau lors d'une course d'aviron (5m/s).

5- Conclusion

Grâce à la collaboration effectuée avec le laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique, nous avons eu l'opportunité de calculer le coefficient de la traînée de frottement pour les différents revêtements développés au cours de ce travail.

Les résultats sont peu concluants entre les différentes surfaces compte-tenu des incertitudes de mesure même si une tendance semble montrer que la surface superhydrophobe E-H18₃₀ diminue le coefficient de la traînée de frottement. Il existe d'autres méthodes issues de la littérature qui pourraient être utilisées à l'échelle du laboratoire pour mesurer un coefficient de frottement mais qui sont peu représentatives de l'écoulement contre une coque d'un bateau d'aviron.

II- DURABILITE DU REVETEMENT

1-Mesures d'abrasion

La résistance à l'abrasion des revêtements photopolymérisés a été évaluée à l'aide de l'abrasimètre Taber. Trois surfaces ont été comparées : le revêtement sans aucune structuration (E), le revêtement développé sans silanes (E-H18₃₀) et le revêtement optimisé avec l'addition de silanes dans la formulation (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀).

Pour cela, nous avons appliqué différents nombres de cycle d'abrasion (entre 10 et 400 cycles) et nous avons mesuré la perte de masse. Nous avons utilisé une meule abrasive constituée d'un nombre de 1420 particules abrasives par cm² (CS10). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant (**Tableau 45**) :

Nombre de cycles d'abrasion	Revêtement lisse	Revêtement superhydrophobe – E-H18 ₃₀	Revêtement superhydrophobe – E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀
10	1,7	/	3,7
25	10,7	/	9,3
50	23,2	12,2	15,4
75	/	14,2	19
100	34,8	15,6	21
200	49,1	17,6	25,7
400	55,9	16,8	29,9

Tableau 45- Perte de masse de trois revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) (revêtement lisse (E) & revêtement structuré avec (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀) et sans silanes (E-H18₃₀)) en fonction du nombre de cycles d'abrasion - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

L'ajout de particules de silice hydrophobe H18 permet de renforcer la résistance à l'abrasion de nos surfaces (**Figure 211**). Ceci est cohérent puisque la silice est connue pour renforcer les propriétés mécaniques d'un matériau¹⁶⁹⁻¹⁷¹.

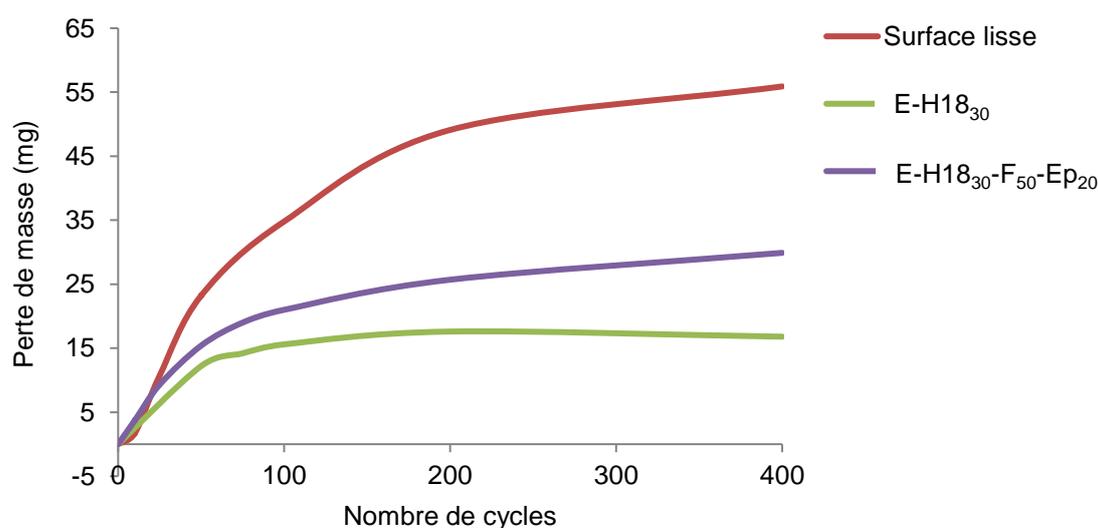


Figure 211- Perte de masse en fonction du nombre de cycles abrasifs pour trois revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) (revêtement lisse (E) & revêtements structurés avec (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀) et sans silanes (E-H18₃₀)) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Dans le chapitre précédent, nous avons remarqué que la résistance à l'abrasion des revêtements superhydrophobes sans l'addition de silanes, E-H18₃₀ devait être améliorée (présence de résidus lors de frottements). Il s'avère, cependant, qu'ils présenteraient déjà une meilleure résistance à l'abrasion que les surfaces de faible rugosité.

Il semblerait que l'addition d'organosilanes dans la formulation permet de résister au frottement mais cela n'est plus vrai dans le cas d'un test d'abrasion exerçant une force à la surface beaucoup plus importante. En effet, le revêtement superhydrophobe optimisé avec des silanes (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀) démontre, finalement, une résistance à l'abrasion plus faible que le revêtement superhydrophobe sans silanes (E-H18₃₀). Nous pouvons supposer que, dans le cas du revêtement avec silanes, E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀, ce sont les particules de silice ainsi que les condensats de silane qui se décrochent de la surface, alors que, dans le cas du revêtement sans silanes, c'est uniquement la silice qui est retrouvée sous forme de résidus d'abrasion. Par conséquent, la fraction de matière endommagée est plus faible dans le cas du revêtement sans silanes.

2-Test d'immersion des revêtements

Nous avons étudié la persistance du caractère superhydrophobe des revêtements lorsque ces derniers sont immergés dans l'eau. Il est, en effet, important de savoir si l'état de mouillage de Cassie-Baxter est stable dans le temps et sous la surface de l'eau.

a-Comportement du revêtement immergé

Nous avons étudié le comportement de mouillage d'une plaque dont une face est revêtue avec la formulation optimisée (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀) au cours de ces travaux.

Nous avons pu remarquer qu'en fonction du côté de l'échantillon immergé, le comportement au mouillage n'est pas le même. En effet, lorsque la face non revêtue est en contact de l'eau, la plaque coule (**Figure 212**). La surface devient argentée due à la réflexion de la lumière des poches d'air⁸⁶.

En revanche, lorsque le côté revêtu de l'échantillon est en contact de l'eau, la plaque flotte à l'image d'insectes capables de progresser sur la surface de l'eau (effet Cheerios)^{53,172-175} (**Figure 212**). Cette caractéristique est bénéfique pour l'application visée car ceci permettrait d'augmenter la flottabilité du bateau diminuant ainsi les forces de frottement au contact de la coque puisqu'une plus faible aire de surface est alors en contact avec le flux d'eau.

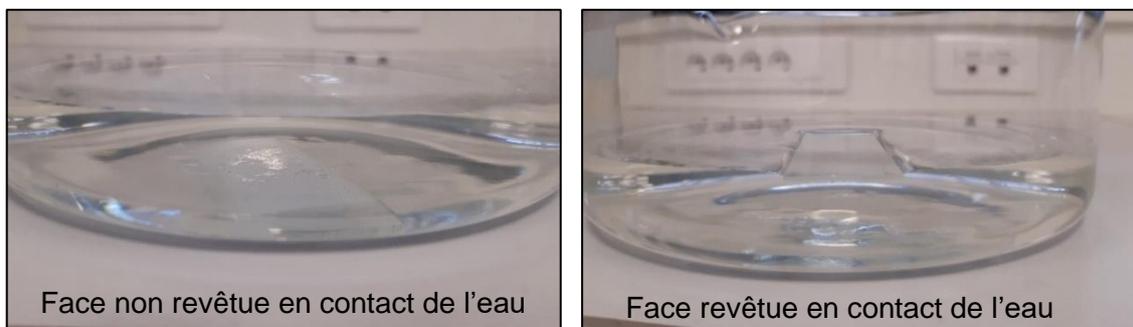


Figure 212- Comportement au mouillage des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du côté de la plaque en contact de l'eau -E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Lorsque la face revêtue est en contact de la surface de l'eau, nous pouvons remarquer comme une imprégnation progressive de la structuration par l'eau ¹⁷⁶ (**Figure 213**).

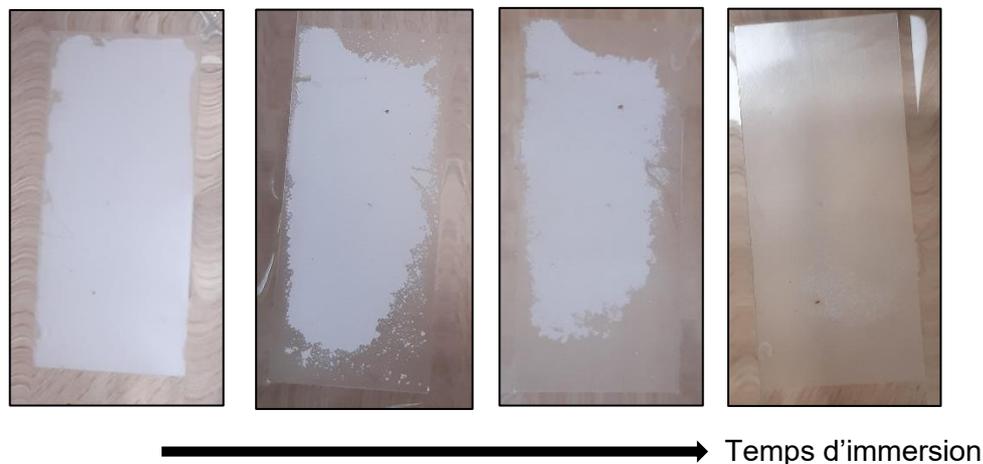


Figure 213- Etat de la surface en fonction du temps d'immersion des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Par microscopie électronique à balayage, nous n'observons pas de changements particuliers de la microstructure de la surface du revêtement avant et après immersion. Cette dernière n'est pas détruite lors de l'immersion (**Figure 214**).

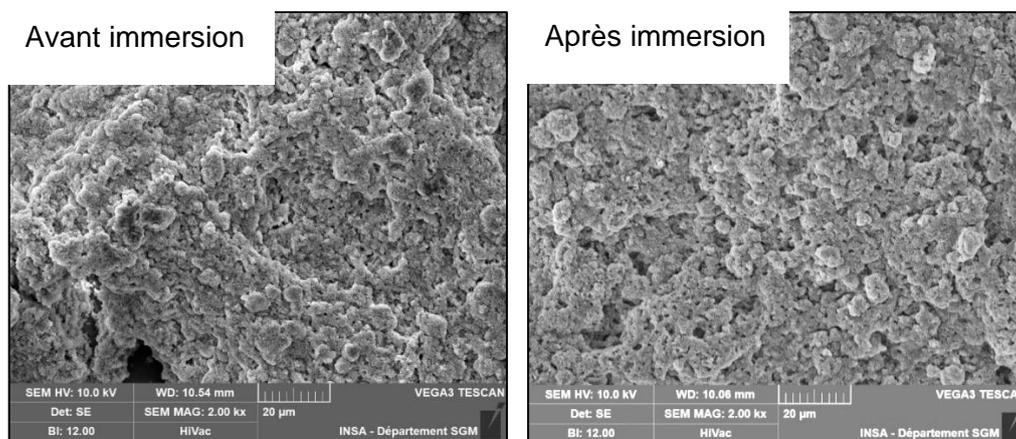


Figure 214- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) avant et après immersion dans l'eau pendant 5min - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

b-Influence de la profondeur d'immersion

Nous avons désiré étudier l'influence de la profondeur d'immersion sur la mouillabilité des surfaces, c'est-à-dire la pression d'eau exercée sur la surface. Pour cela, nous avons immergé les surfaces pendant 5min avec des profondeurs d'eau différentes : 0 (0Pa); 2,5 (245Pa) et 4,5cm (441Pa). Une perte prématurée de la superhydrophobie, pour des profondeurs d'immersion importantes, est attendue puisque la pression sur les poches d'air est plus importante et peut alors conduire à un mouillage du fond des aspérités ^{51,54,177}.

La profondeur d'immersion dans l'eau n'a pas d'influence sur l'angle de contact avec l'eau. L'angle de glissement, après immersion dans l'eau, reste inchangé pour des pressions faibles mais il augmente lorsque la pression exercée à la surface est grande (441Pa) (la superhydrophobie est perdue ⁵⁸) (**Figure 215**). Ces observations sont donc cohérentes aux attentes.

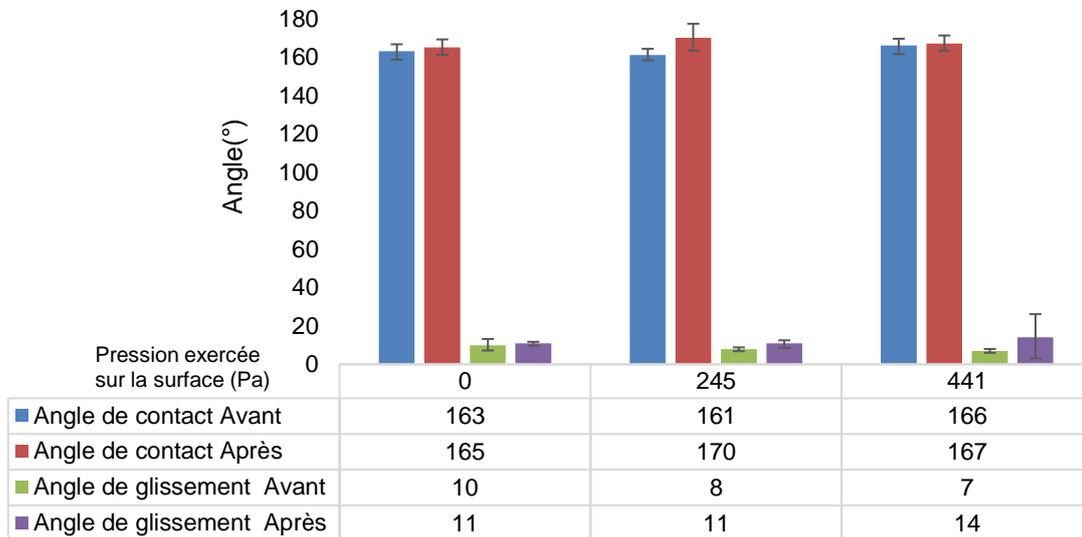


Figure 215- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la profondeur d'immersion- Temps d'immersion 5min- E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL-Vitesse de rotation 0,24°/s

c-Influence du temps de contact avec l'eau de la surface du revêtement

Nous avons étudié l'influence du temps d'immersion dans l'eau sur les propriétés de mouillage des surfaces par l'eau. Pour cela, les surfaces sont immergées dans l'eau pendant des temps différents : 1, 3, 5 et 10min et à une profondeur d'immersion nulle (la pression exercée sur la surface du revêtement est nulle). Rappelons qu'une course d'aviron dure entre 5 et 10min.

L'angle de contact ne varie pas avec le temps d'immersion et est quasiment identique à celui obtenu avant immersion (**Figure 216**). L'angle de glissement, quant-à lui, demeure quasiment inchangé après immersion des surfaces dans l'eau. Les poches d'air, piégées dans la structure, semblent résister à l'immersion dans l'eau pour une pression faible. La superhydrophobie est, donc, maintenue pour des temps d'immersion de 10min.

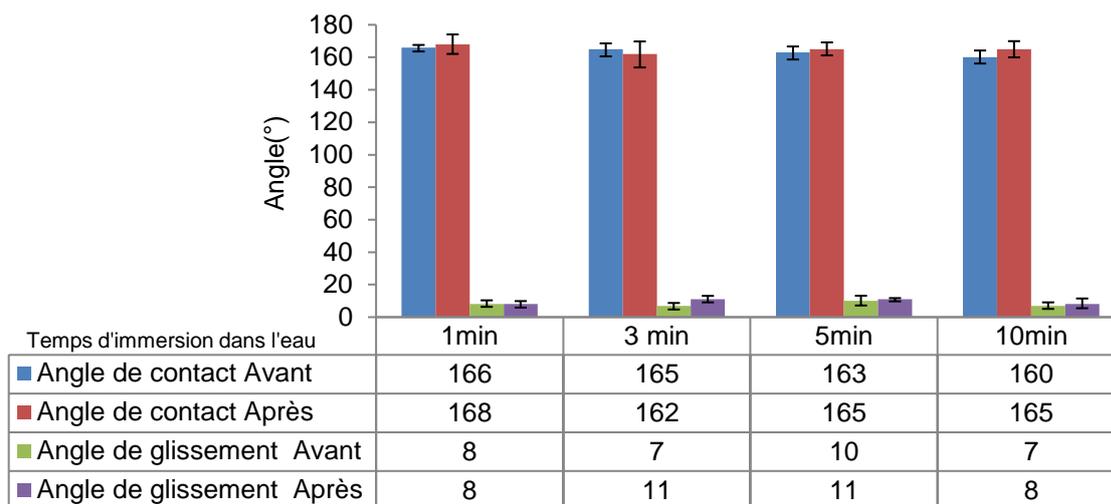


Figure 216- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du temps de contact avec l'eau- Pression exercée sur la surface nulle - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

Nous avons réitéré les mesures avec une pression exercée à la surface plus importante (196Pa). Pour cela, les surfaces sont immergées dans l'eau pendant des temps différents : 1, 3, 5 et 10min à une profondeur h= 2 cm soit une pression équivalente à 196Pa (**Figure 217**).

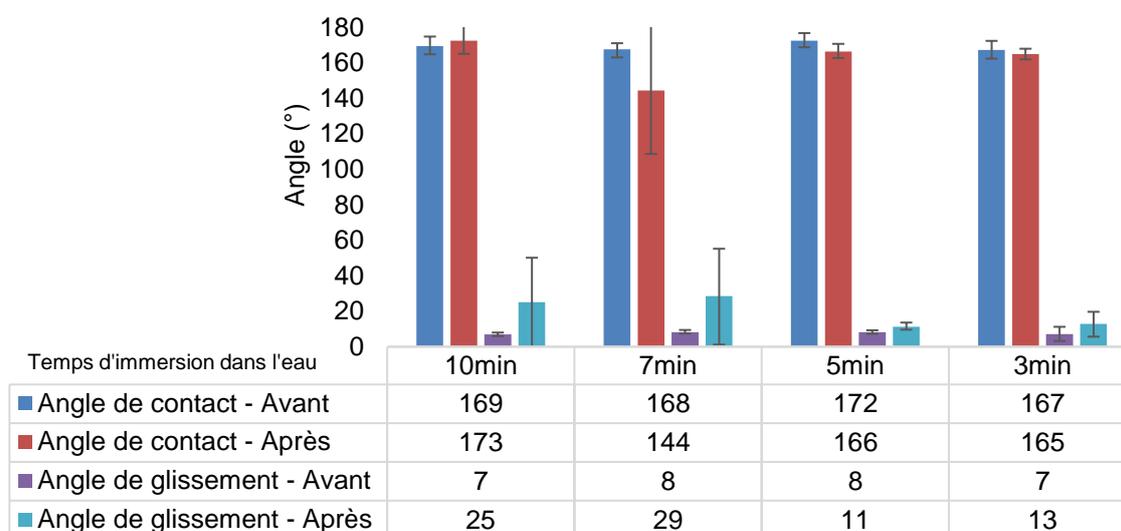


Figure 217 - Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du temps d'immersion- Pression exercée sur la surface de 196Pa - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars

L'angle de contact avec l'eau demeure, dans la majorité des cas, inchangé lorsque le temps d'immersion augmente. En revanche, l'angle de glissement avec l'eau augmente significativement après un temps d'immersion des revêtements dans l'eau de 7min (**Figure 217**). La superhydrophobie est perdue (nous rappelons que, pour un même temps d'immersion, la superhydrophobie était maintenue pour une pression à la surface nulle). Les poches d'air deviennent de plus en plus petites avec le temps d'immersion^{51,54,55,177}. La

transition du régime de Cassie-Baxter à Wenzel prend place d'autant plus prématurément que la pression exercée sur la surface du revêtement est grande.

En sortant de l'eau, les échantillons sont secs sur une majeure partie de la surface. Certaines zones sont mouillées par l'eau retenant les gouttes d'eau. Ceci laisse supposer que la superhydrophobie est perdue à certains endroits du revêtement. De plus, ces zones mouillées sont plus larges lorsque le temps d'immersion dans l'eau est long.

Nous avons alors laissé les surfaces revêtues à l'air libre, à température ambiante, pendant 12h pour savoir si les surfaces recouvraient leur caractère superhydrophobe après séchage. L'angle de contact varie très peu et l'angle de glissement rediminue de nouveau. Cependant, les surfaces ne retrouvent jamais le même comportement de mouillage qu'elles possédaient avant immersion sauf pour des temps d'immersion relativement courts (inférieurs à 5min).

3-Conclusion

Concernant la persistance du caractère superhydrophobe des revêtements lors de leur immersion dans l'eau, nous avons pu remarquer que de manière générale la superhydrophobie est maintenue quelle que soit le temps d'immersion dans l'eau lorsque la pression exercée sur la surface est faible.

Cependant, lorsque la pression à la surface augmente, la superhydrophobie est perdue de manière prématurée. L'interface air/liquide devient plus instable face à l'augmentation de la pression et les poches d'air piégées dans les aspérités (régime de mouillage de Cassie-Baxter) se remplissent progressivement d'eau entraînant une augmentation de l'adhésion de la goutte à la surface des revêtements. Même un séchage à l'air libre ne permet pas de recouvrer les propriétés d'origine.

III- CONCLUSION

L'analyse de la réduction de traînée en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique ne permettent pas de conclure clairement sur la réduction de la traînée avec les revêtements superhydrophobes mis en œuvre. Les premiers résultats pourraient toutefois laisser sous-entendre que les revêtements superhydrophobes développés sans silanes (E-H18₃₀) permet d'apprécier une diminution du coefficient de la traînée de frottement et donc de la force de traînée globale mais des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette observation.

Lorsque les revêtements développés (E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀) sont immergés dans l'eau, ces derniers peuvent conserver leurs propriétés superhydrophobes si et seulement si la pression exercée à la surface reste faible. Lorsque que cette pression augmente (augmentation de la profondeur d'immersion), l'interface air/liquide devient instable et le caractère superhydrophobe est perdu de manière prématurée. Même après un séchage à l'air libre, les surfaces ne retrouvent pas complètement leurs propriétés d'origine.

Enfin, nous avons pu observer que les substrats recouverts du revêtement, en contact de l'eau, ont la capacité de flotter. Ceci est un grand avantage pour le projet car cela signifie que ce type de revêtement pourrait augmenter la flottabilité du bateau. Ainsi, moins de surface est en contact avec l'eau diminuant ainsi les forces de frottement.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail est de définir une formulation et un procédé d'élaboration pour réaliser un revêtement capable de réduire les forces de traînée lorsque ce dernier est en contact avec un flux d'eau. Ce revêtement est destiné à être appliqué sur une coque de bateau d'aviron afin d'aider l'équipe de France d'aviron à améliorer leurs performances de vitesse.

Pour réduire les forces de traînée, il existe deux stratégies principales qui ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche rapportés dans la littérature et qui font appel à des structurations de surface de type :

- peau de requin
- feuille de lotus

Toutes ces surfaces font appel à une microstructuration de surface. Nous avons opté pour la voie de structuration de type feuille de lotus (surfaces superhydrophobes) pour réussir à réduire les forces de traînée.

La formulation du revêtement fait appel à un prépolymère constitué d'une chaîne PDMS fonctionnalisée méthacrylate ou époxy cycloaliphatique, capable d'être photopolymérisé. En effet, ce procédé présente de nombreux avantages. C'est un procédé simple à mettre en œuvre qui ne demande pas de compétences particulières, économique et respectueux de l'environnement. Avec ce type de procédé nous pouvons envisager de polymériser le revêtement directement sur le terrain avant une compétition.

La photopolymérisation s'avère difficile pour un prépolymère silicone fonctionnalisé méthacrylate. En effet, ce type de fonction polymérise à l'aide d'un mécanisme radicalaire connu pour sa sensibilité à l'oxygène. La sensibilité à l'oxygène est ici exacerbée par le fait que le PDMS est fortement perméable aux gaz. Par conséquent, nous avons décidé de poursuivre l'étude avec la photopolymérisation du prépolymère PDMS fonctionnalisé époxy cycloaliphatique, très prometteuse. Cette fonction, contrairement aux méthacrylates polymérise selon un mécanisme cationique, non sensible à l'oxygène.

Avec le prépolymère fonctionnalisé époxy, nous avons étudié le mécanisme de la photopolymérisation à l'aide des méthodes spectroscopiques IR, Raman et calorimétrique DSC-UV. Ces techniques ont permis de suivre la polymérisation sous exposition UV in situ et dans les conditions d'usage. De plus, elles ont permis de fixer les paramètres permettant d'obtenir une polymérisation optimale c'est-à-dire une conversion maximale avec une vitesse de polymérisation rapide. A l'issue de ces travaux, les points suivants peuvent être mis en avant :

- le photoamorceur 4-octyloxyphenyl phényliodonium hexafluoro antimonate présente une bonne efficacité dans l'amorçage de la réaction. La formulation peut photopolymériser sous rayonnement solaire mais le processus est plus long
- une concentration de 1% en masse de photoamorceur doit être considéré
- une irradiation à une puissance lumineuse maximale pour accélérer la polymérisation et diminuer le temps d'induction
- une augmentation de la température est bénéfique puisqu'elle permet d'accélérer la polymérisation et de réduire le temps d'induction
- l'addition de différents composés (charges, silanes, eau) est possible
- le recours à la lampe LED plutôt qu'une lampe mercure pour obtenir une meilleure conversion de la réaction.

Une fois la formulation photopolymérisable optimisée, nous avons essayé de structurer la surface afin d'obtenir une surface superhydrophobe similaire à la surface des feuilles de lotus. Pour cela, plusieurs méthodes de structuration ont été envisagées telles que l'impression d'un motif à la surface du revêtement à l'aide d'une barre structurée ou le ponçage de la surface à l'aide du papier de verre. Ces deux méthodes n'ont pas permis d'atteindre la superhydrophobie compte-tenu des dimensions de la structure trop grandes pour piéger de l'air à l'intérieur. Puis, guidés par la littérature, nous parvenons à obtenir des revêtements superhydrophobes via la pulvérisation d'une formulation chargée de particules de silice hydrophobe à une fraction massique de 30%. Nous obtenons des surfaces rugueuses constituées d'agglomérats de particules primaires de silice. Ce sont des structures possédant la double-échelle micrométrique et nanométrique.

Cependant, ces revêtements présentent une faible résistance à l'abrasion. Pour cela, nous sommes intervenus sur les paramètres du procédé avec, par exemple, le nombre de couches projetées ou l'ajout d'une étape de lavage. Puis, nous avons tenté de modifier la formulation en additionnant des particules de silice d'énergie de surface différente ou en greffant des fonctions époxy (glycidyle) à la surface des particules de silice pour favoriser la réaction de ces dernières avec la matrice polymère et ainsi obtenir une adhésion forte silice-matrice. Puis, l'addition de deux types d'organosilane dans la formulation a alors été étudiée. Le premier silane possède une chaîne fluorée et le deuxième est fonctionnalisé d'un groupe époxy (glycidyle). Ces deux silanes permettent de s'affranchir des résidus de silice issus de la faible résistance au frottement de ces surfaces. Plusieurs phénomènes sont alors mis en jeu :

- le silane fonctionnalisé époxy réagit avec la matrice polymère et renforce la résistance à l'abrasion des surfaces
- les deux silanes réagissent entre eux par une réaction de condensation formant des condensats de silice de faible dimension et apportent à la fois une rugosité supplémentaire qui compense la rugosité perdue lors de la réaction entre le silane époxy et la matrice et une résistance supplémentaire au frottement (génération d'une structuration en double échelle)
- le silane fluoré va contribuer à la diminution de l'énergie de surface

Avec une telle formulation, nous avons optimisé la formulation et les paramètres de procédé afin d'obtenir un revêtement robuste et reproductible quelles que soit les conditions d'application. Pour la formulation et le procédé, différents paramètres ont pu être définis comme une fraction massique totale d'organosilane comprise entre 40 et 80% est requise. Pour des fractions massiques plus faibles, la résistance à l'abrasion n'est pas suffisante et au-dessus, des problèmes de reproductibilité sont rencontrés. En effet, si la concentration de silane est trop importante, les réactions de co-condensation sont dominantes et la superhydrophobie est très vite perdue par diminution de la rugosité de surface

Nous avons donc développé un revêtement qui répond à tous les critères du cahier des charges mais d'autres pistes intéressantes méritent d'être étudiées. Une première perspective serait la substitution des silanes fluorés, composés toxiques, par un organosilane porteur d'une longue chaîne carbonée. Une deuxième perspective est le remplacement du solvant THF, cancérigène. Des premières études ont été portées au cours de cette thèse mais elles n'ont pas été approfondies. Une dernière perspective serait d'envisager une surface superhydrophile comme réductrice des forces de traînée.

Lorsque nous avons réussi à développer une formulation et un procédé, facile d'utilisation et robuste, nous avons testé nos surfaces au contact d'un flux d'eau afin de mesurer un coefficient de frottement. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique. Malheureusement, les résultats n'ont pas permis de

conclure clairement quant-à l'efficacité des revêtements sur la réduction de la traînée bien qu'une tendance montrant une réduction du coefficient de la traînée de frottement semble se dessiner. Il peut être intéressant d'approfondir l'étude ou de tester directement les revêtements en conditions réelles sur bateau d'aviron.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la durabilité de nos revêtements immergés dans l'eau. La superhydrophobie est maintenue le temps d'une course d'aviron (entre 5 et 7min) pour des pressions exercées à la surface du revêtement faibles. En revanche, lorsque la profondeur d'immersion augmente, la superhydrophobie est, plus facilement, perdue. Il semblerait que les poches d'air piégées dans les aspérités de surface ne soient pas assez robustes pour résister à la pression de l'eau. De nombreuses perspectives peuvent être réalisées dans cette partie. La première est l'étude de l'adhésion des organismes marins sur ces surfaces superhydrophobes. En effet, il pourrait être intéressant de savoir si les organismes marins ou les sels peuvent dégrader les propriétés superhydrophobes de la surface le temps d'une course. De plus, il serait intéressant de savoir si des composés sont relargués dans le milieu aquatique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Nicaud, G. Les Secrets de La Combinaison Speedo. *Le figaro*. 2008.
- (2) Dean, B.; Bhushan, B. Shark-Skin Surfaces for Fluid-Drag Reduction in Turbulent Flow: A Review. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*. **2010**, *368* (1929), 4775–4806. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0201>.
- (3) Lang, A.; Motta, P.; Habegger, M. L.; Hueter, R.; Afroz, F. Shark Skin Separation Control Mechanisms. *Marine Technology Society Journal* **2011**, *45* (4), 208–215. <https://doi.org/10.4031/MTSJ.45.4.12>.
- (4) Zhu, Y.; Yang, F.; Guo, Z. Bioinspired Surfaces with Special Micro-Structures and Wettability for Drag Reduction: Which Surface Design Will Be a Better Choice? *Nanoscale* **2021**, *13* (6), 3463–3482. <https://doi.org/10.1039/d0nr07664c>.
- (5) Ras, R. H. A.; Marmur, A. *Non-Wettable Surfaces: Theory, Preparation and Applications*, Royal Society of Chemistry.; 2016.
- (6) Dean, B.; Bhushan, B. The Effect of Riblets in Rectangular Duct Flow. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (8), 3936–3947. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.067>.
- (7) Zhang, S.; Ouyang, X.; Li, J.; Gao, S.; Han, S.; Liu, L.; Wei, H. Underwater Drag-Reducing Effect of Superhydrophobic Submarine Model. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31* (1), 587–593. <https://doi.org/10.1021/la504451k>.
- (8) On th Drag Reduction of the Shark Skin. *23rd Aerospace Sciences Meeting 1985*, AIAA 1985-546. <https://doi.org/10.2514/6.1985-546>.
- (9) Bechert, D. W.; Bruse, M.; Hage, W.; Meyer, R. Fluid Mechanics of Biological Surfaces and their Technological Application. *Naturwissenschaften* **2000**, *87* (4), 157–171. <https://doi.org/10.1007/s001140050696>.
- (10) Bechert, D. W.; Bruse, M.; Hage, W. Experiments with Three-Dimensional Riblets as an Idealized Model of Shark Skin. *Experiments in Fluids* **2000**, *28* (5), 403–412. <https://doi.org/10.1007/s003480050400>.
- (11) Mchale, G.; Ledesma-Aguilar, R.; Wells, G. G. Interfacial Strategies for Smart Slippery Surfaces. *J Bionic Eng* **2020**, *17* (4), 633–643. <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0057-9>.
- (12) Zhao, D.; Huang, Z.; Wang, M.; Wang, T.; Jin, Y. Vacuum Casting Replication of Micro-Riblets on Shark Skin for Drag-Reducing Applications. *Journal of Materials Processing Technology* **2012**, *212* (1), 198–202.
- (13) Xue, Y.; Chu, S.; Lv, P.; Duan, H. Importance of Hierarchical Structures in Wetting Stability on Submersed Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2012**, *28* (25), 9440–9450. <https://doi.org/10.1021/la300331e>.
- (14) Lee, C.; Chang-Jin, C. J. K. Maximizing the Giant Liquid Slip on Superhydrophobic Microstructures by Nanostructuring Their Sidewalls. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, *25* (21), 12812–12818. <https://doi.org/10.1021/la901824d>.
- (15) Cao, Y.; Jana, S.; Tan, X.; Bowen, L.; Zhu, Y.; Dawson, J.; Han, R.; Exton, J.; Liu, H.; McHale, G.; Jakubovics, N. S.; Chen, J. Antiwetting and Antifouling Performances of Different Lubricant-Infused Slippery Surfaces. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2020**, *36* (45), 13396–13407. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00411>.
- (16) Bengaluru Subramanyam, S. B.; Azimi, G.; Varanasi, K. K. Designing Lubricant-Impregnated Textured Surfaces to Resist Scale Formation. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1* (2), 1300068. <https://doi.org/10.1002/admi.201300068>.
- (17) Friedmann, E.; Portl, J.; Richter, T. A Study of Shark Skin and Its Drag Reducing Mechanism. In *Advances in Mathematical Fluid Mechanics*; 2010; pp 271–285.
- (18) Xin, H.; DeYuan, Z. Study on The Micro-Replication of Shark Skin. *Sci China Ser E-Tech Sci* **2008**, *51* (7), 890–896. <https://doi.org/10.1007/s11431-008-0080-2>.

- (19) Bhushan, B. Biomimetics: Lessons from Nature-fn Overview. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2009**, 367 (1893), 1445–1486. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0011>.
- (20) Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta* **1997**, 202 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>.
- (21) Walsh, M. J.; Lindemann, A. M. Optimization and Application of Riblets for Turbulent Drag Reduction. *22nd Aerospace Sciences Meeting* **1984**, AIAA PAPER 84-0347. <https://doi.org/10.2514/6.1984-347>.
- (22) Pu, X.; Li, G.; Huang, H. Preparation, Anti-Biofouling and Drag-Reduction Properties of a Biomimetic Shark Skin Surface. *Biol. Open* **2016**, 5 (4), 389–396. <https://doi.org/10.1242/bio.016899>.
- (23) Walsh, M. J.; Weinstein, L. M. Drag and Heat Transfer on Surfaces with Small Longitudinal Fins. *11th Fluid and Plasma Dynamics Conference* **1978**, AIAA PAPER 78-1161. <https://doi.org/10.2514/6.1978-1161>.
- (24) Kurita, M.; Nishizawa, A.; Kwak, D.; Iijima, H.; Iijima, Y.; Takahashi, H.; Sasamori, M.; Abe, H.; Koga, S.; Nakakita, K. Flight Test of a Paint-Riblet for Reducing Skin-Friction. *2018 Applied Aerodynamics Conference* **2018**, AIAA 2018-3005. <https://doi.org/10.2514/6.2018-3005>.
- (25) Lee, S.-J.; Choi, Y.-S. Decrement of Spanwise Vortices by a Drag-Reducing Riblet Surface. *Journal of Turbulence* **2008**, 9 (23), 1–15. <https://doi.org/10.1080/14685240802251517>.
- (26) Lee, S. J.; Lee, S. H. Flow Field Analysis of a Turbulent Boundary over a Riblet Surface. *Experiments in Fluids* **2001**, 30 (2), 153–166. <https://doi.org/10.1007/s003480000150>.
- (27) Bhushan, B.; Jung, Y.; Koch, K. Micro-, Nano- And Hierarchical Structures For Superhydrophobicity, Self-Cleaning And Low Adhesion. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2009**, 367 (1894), 1631–1672. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0014>.
- (28) Suzuki, Y.; Kasagi, N. Turbulent Drag Reduction Mechanism Above a Riblet Surface. *AIAA Journal* **1994**, 32 (9), 1781–1790. <https://doi.org/10.2514/3.12174>.
- (29) Raayai-Ardakani, S.; McKinley, G. H. Geometric Optimization of Riblet-Textured Surfaces for Drag Reduction in Laminar Boundary Layer Flows. *Phys. Fluids* **2019**, 31 (5), 053601. <https://doi.org/10.1063/1.5090881>.
- (30) Bhushan, B.; Jung, Y. C. Wetting, Adhesion and Friction of Superhydrophobic and Hydrophilic Leaves and Fabricated Micro/Nanopatterned Surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20 (22), 225010. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/22/225010>.
- (31) Holloway, P. J. Surface Factors Affecting the Wetting of Leaves. *Pestic. Sci.* **1970**, 1, 156–163. <https://doi.org/10.1002/ps.2780010411>.
- (32) Hong, D.; Bae, K.; Hong, S.-P.; Park, J.; Choi, I. S.; Cho, W. K. Mussel-Inspired, Perfluorinated Polydopamine for Self-Cleaning Coating on Various Substrates. *Chem. Commun* **2014**, 50 (79), 11649–11652. <https://doi.org/10.1039/c4cc02775b>.
- (33) Saïdi, S.; Guittard, F.; Guimon, C.; G eribaldi, S. Low Surface Energy Perfluorooctylalkyl Acrylate Copolymers for Surface Modification of PET. *Macromol. Chem. Phys* **2005**, 206 (11), 1098–1105. <https://doi.org/10.1002/macp.200500015>.
- (34) Valipour, N.; Birjandi, F. Ch.; Sargolzaei, J. Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2014**, 448 (1), 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.016>.
- (35) Genzer, J.; Efimenko, K. Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and their Relevance to Marine Fouling: A Review. *Biofouling* **2006**, 22 (5), 339–360. <https://doi.org/10.1080/08927010600980223>.
- (36) Aulin, C.; Yun, S. H.; W agberg, L.; Lindstrom, T. Design of Highly Oleophobic Cellulose Surfaces from Structured Silicon Templates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (11), 2443–2452. <https://doi.org/10.1021/am900394y>.
- (37) Hsieh, C.-T.; Chen, J.-M.; Kuo, R.-R.; Lin, T.-S.; Wu, C.-F. Influence of Surface Roughness on Water- and Oil-Repellent Surfaces Coated with Nanoparticles. *Applied Surface Science* **2005**, 240 (1–4), 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.016>.

- (38) Ishino, C.; Okumura, K.; Quéré, D. Wetting Transitions on Rough Surfaces. *Europhys. Lett.* **2004**, *68* (3), 419–425. <https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10206-6>.
- (39) Barrio-Zhang, H.; Ruiz-Gutiérrez, E.; Armstrong, S.; McHale, G.; Wells, G. G.; Ledesma-Aguilar, R. Contact-Angle Hysteresis and Contact-Line Friction on Slippery Liquid-like Surfaces. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2020**, *36* (49), 15094–15101. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02668>.
- (40) Miwa, M.; Nakajima, A.; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2000**, *16* (13), 5754–5760. <https://doi.org/10.1021/la991660o>.
- (41) Latthe, S. S.; Terashima, C.; Nakata, K.; Fujishima, A. Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf. *Molecules* **2014**, *19* (4), 4256–4283. <https://doi.org/10.3390/molecules19044256>.
- (42) Liravi, M.; Pakzad, H.; Moosavi, A.; Nouri-Borujerdi, A. A Comprehensive Review on Recent Advances in Superhydrophobic Surfaces and their Applications for Drag Reduction. *Progress in Organic Coatings* **2020**, *140*, 105537. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105537>.
- (43) Hsieh, C.-T.; Wu, F.-L.; Chen, W.-Y. Super Water- and Oil-Repellencies from Silica-Based Nanocoatings. *Surface & Coatings Technology* **2009**, *203* (22), 3377–3384. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.04.025>.
- (44) Bhushan, B.; Jung, Y.-C. Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction. *Progress in Materials Science* **2011**, *56* (1), 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.
- (45) Cao, L.; Hu, H.-H.; Gao, D. Design and Fabrication of Micro-Textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23* (8), 4310–4314. <https://doi.org/10.1021/la063572r>.
- (46) Ma, Y.; Cao, X.; Feng, X.; Ma, Y.; Zou, H. Fabrication of Super-Hydrophobic Film from PMMA with Intrinsic Water Contact Angle Below 90°. *Polymer* **2007**, *48* (26), 7455–7460. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.10.038>.
- (47) Tejado, A.; Chen, W. C.; Alam, M. N.; van de Ven, T. G. M. Superhydrophobic Foam-Like Cellulose Made of Hydrophobized Cellulose Fibres. *Cellulose* **2014**, *21* (3), 1735–1743. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0247-x>.
- (48) Nilsson, M. A.; Daniello, R. J.; Rothstein, J. P. A Novel and Inexpensive Technique for Creating Superhydrophobic Surfaces Using Teflon and Sandpaper. *J. Phys. D: Appl. Phys* **2010**, *43* (4), 045301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/4/045301>.
- (49) Jung, Y. C.; Bhushan, B. Biomimetic Structures for Fluid Drag Reduction in Laminar and Turbulent Flows. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22* (3), 035104. Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/3/035104>.
- (50) Nosonovsky, M.; Bhushan, B. Roughness-Induced Superhydrophobicity: a Way to Design Non-Adhesive Surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20* (22), 225009. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/22/225009>.
- (51) Gaddam, A.; Agrawal, A.; Joshi, S. S.; Thompson, M. C. Utilization of Cavity Vortex To Delay the Wetting Transition in One- Dimensional Structured Microchannels. *Langmuir* **2015**, *31* (49), 13373–13384. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03666>.
- (52) Patankar, N. A. Thermodynamics of Trapping Gases for Underwater Superhydrophobicity. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**, *32* (27), 7023–7028. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01651>.
- (53) Feng, X.-Q.; Gao, X.; Wu, Z.; Jiang, L.; Zheng, Q.-S. Superior Water Repellency of Water Strider Legs with Hierarchical Structures: Experiments and Analysis. *Langmuir* **2007**, *23* (9), 4892–4896. <https://doi.org/10.1021/la063039b>.
- (54) Bobji, M. S.; Kumar, S. V.; Asthana, A.; Govardhan, R. N. Underwater Sustainability of the “Cassie” State of Wetting. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, *25* (20), 12120–12126. <https://doi.org/10.1021/la902679c>.
- (55) Piao, L.; Park, H. Two-Dimensional Analysis of Air–Water Interface on Superhydrophobic Grooves under Fluctuating Water Pressure. *Langmuir: the ACS*

- journal of surfaces and colloids* **2015**, 31 (29), 8022–8032. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01847>.
- (56) Hokmabad, B. V.; Ghaemi, S. Effect of Flow and Particle-Plastron Collision on the Longevity of Superhydrophobicity. *Sci Rep* **2017**, 7 (1), 41448. <https://doi.org/10.1038/srep41448>.
- (57) Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Effects of Surface Structure On The Hydrophobicity And Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir* **2002**, 18 (15), 5818–5822. <https://doi.org/10.1021/la020088p>.
- (58) Espy, G. Superhydrophobic Thermoplastics Obtained by Simple Texturing Processes, Université de Lyon, Villeurbanne, 2021.
- (59) Quéré, D. Non-Sticking Drops. *Reports on Progress in Physics* **2005**, 68 (11), 2495–2532. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/11/r01>.
- (60) Smith, J. D.; Dhiman, R.; Anand, S.; Reza-Garduno, E.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H.; Varanasi, K. K. Droplet Mobility on Lubricant-Impregnated Surfaces. *Soft Matter* **2013**, 9 (6), 1772–1780. <https://doi.org/10.1039/c2sm27032c>.
- (61) Hooda, A.; Goyat, M. S.; Pandey, J. K.; Kumar, A.; Gupta, R. A Review On Fundamentals, Constraints and Fabrication Techniques of Superhydrophobic Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2020**, 142, 105557. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105557>.
- (62) Li, X.; Ma, X.; Lan, Z. Dynamic Behavior of the Water Droplet Impact on a Textured Hydrophobic/Superhydrophobic Surface: The Effect of the Remaining Liquid Film Arising on the Pillars' Tops on the Contact Time. *Langmuir* **2010**, 26 (7), 4831–4838. <https://doi.org/10.1021/la903603z>.
- (63) Forsberg, P.; Nikolajeff, F.; Karlsson, M. Cassie–Wenzel and Wenzel–Cassie Transitions on Immersed Superhydrophobic Surfaces under Hydrostatic Pressure. *Soft Matter* **2011**, 7 (1), 104–109. <https://doi.org/10.1039/c0sm00595a>.
- (64) Sun, C.; Ge, L.-Q.; Gu, Z.-Z. Fabrication of Super-Hydrophobic Film with Dual-Size Roughness by Silica Sphere Assembly. *Thin Solid Films* **2007**, 515 (11), 4686–4690. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.027>.
- (65) Chen, Y.; Zhang, Y.; Shi, L.; Li, J.; Xin, Y.; Yang, T.; Guo, Z. Transparent Superhydrophobic/Superhydrophilic Coatings for Self-Cleaning and Anti-Fogging. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101 (3), 033701. <https://doi.org/10.1063/1.4737167>.
- (66) Zhu, M.; Zuo, W.; Yu, H.; Yang, W.; Chen, Y. Superhydrophobic Surface Directly Created by Electrospinning Based on Hydrophilic Material. *Journal of Materials Science* **2006**, 41, 3793–3797. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5910-z>.
- (67) Basu, B. B. J.; Paranthaman, A. K. A Simple Method for the Preparation of Superhydrophobic PVDF–HMFS Hybrid Composite Coatings. *Applied Surface Science* **2009**, 255 (8), 4479–4483. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.065>.
- (68) Lv, C.; Wang, H.; Liu, Z.; Wang, C.; Li, H.; Zhao, Y.; Zhu, Y. A Fluorine-Free Superhydrophobic PPS Composite Coating with High Thermal Stability, Wear Resistance, Corrosion Resistance. *Progress in Organic Coatings* **2017**, 110, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.049>.
- (69) Steele, A.; Bayer, I.; Loth, E. Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization. *Nano letters* **2009**, 9 (1), 501–505. <https://doi.org/10.1021/nl8037272>.
- (70) Gong, X.; He, S. Highly Durable Superhydrophobic Polydimethylsiloxane/Silica Nanocomposite Surfaces with Good Self-Cleaning Ability. *ACS Omega* **2020**, 5 (8), 4100–4108. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03775>.
- (71) Aruna, S. T.; Binsy, P.; Edna, R.; Bharathibai, J. B. Properties of Phase Separation Method Synthesized Superhydrophobic Polystyrene Films. *Applied Surface Science* **2012**, 258 (7), 3202–3207. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.064>.
- (72) Wang, C.; Tang, F.; Li, Q.; Zhang, Y.; Wang, X. Spray-Coated Superhydrophobic Surfaces with Wear-Resistance, Drag-Reduction and Anti-Corrosion Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, 514, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.059>.

- (73) Wang, N.; Tang, L.; Cai, Y.; Tong, W.; Xiong, D. Scalable Superhydrophobic Coating with Controllable Wettability and Investigations of Its Drag Reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, *555*, 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.011>.
- (74) Fourmentin, A.; Galy, J.; Charlot, A.; Gérard, J.-F. Bioinspired Silica-Containing Polyurethane-Acrylate Films: Towards Superhydrophobicity with Tunable Water Adhesion. *Polymer* **2018**, *155*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.09.016>.
- (75) Wu, X.; Zheng, L.; Wu, D. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Microstructured ZnO-Based Surfaces via a Wet-Chemical Route. *Langmuir* **2005**, *21* (7), 2665–2667. <https://doi.org/10.1021/la050275y>.
- (76) Latthe, S. S.; Demirel, A. L. Polystyrene/Octadecyltrichlorosilane Superhydrophobic Coatings with Hierarchical Morphology. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (2), 246–249. <https://doi.org/10.1039/c2py20731a>.
- (77) Oliveira, N. M.; Reis, R. L.; Mano, J. F. Superhydrophobic Surfaces Engineered Using Diatomaceous Earth. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (10), 4202–4208. <https://doi.org/10.1021/am4003759>.
- (78) Jin, H.; Laiho, A.; Pynnonen, H.; Paltakari, J.; Marmur, A.; Ikkala, O.; Ras, R. H. A. Superhydrophobic and Superoleophobic Nanocellulose Aerogel Membranes as Bioinspired Cargo Carriers on Water and Oil. *Langmuir* **2011**, *27* (5), 1930–1934. <https://doi.org/10.1021/la103877r>.
- (79) Söz, C. K.; Yilgör, E.; Yilgör, I. Influence of the Coating Method on the Formation of Superhydrophobic Silicone–Urea Surfaces Modified with Fumed Silica Nanoparticles. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *84*, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.03.015>.
- (80) Ke, Q.; Fu, W.; Wang, S.; Tang, T.; Zhang, J. Facile Preparation of Superhydrophobic Biomimetic Surface Based on Octadecyltrichlorosilane and Silica Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (8), 2393–2398. <https://doi.org/10.1021/am1004046>.
- (81) Yuan, Z.; Chen, H.; Tang, J.; Chen, X.; Zhao, D.; Wang, Z. Facile Method to Fabricate Stable Superhydrophobic Polystyrene Surface by Adding Ethanol. *Surface & Coatings Technology* **2007**, *201* (16–17), 7138–7142. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.021>.
- (82) Zhou, X.; Sun, S.; Zhang, C.; Wang, X.-Y.; Li, Y.-L.; Jiang, Y. Facile Fabrication of Durable Superamphiphobic PET Fabrics. *J. Coat. Technol. Res.* **2020**, *17* (3), 711–718. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00289-0>.
- (83) Elzaabalawy, A.; Meguid, S. Development of Novel Superhydrophobic Coatings Using Siloxane-Modified Epoxy Nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *398*, 125403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125403>.
- (84) Sedai, B. R.; Khatiwada, B. K.; Mortazavian, H.; Blum, F. D. Development of Superhydrophobicity in Fluorosilane-Treated Diatomaceous Earth Polymer Coatings. *Applied Surface Science* **2016**, *386*, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.009>.
- (85) Perera, H. J.; Mortazavian, H.; Blum, F. D. Surface Properties of Silane-Treated Diatomaceous Earth Coatings; the Effect of Alkyl Chain Length. *Langmuir* **2017**, *33* (11), 2799–2809. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00015>.
- (86) Qu, M.; Liu, S.; He, J.; Feng, J.; Yao, Y.; Hou, L.; Ma, X. Bioinspired Durable Superhydrophobic Materials with Antiwear Property Fabricated from Quartz Sands and Organosilane. *J Mater Sci* **2016**, *51* (1kinetics8), 8718–8727. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0134-y>.
- (87) Lin, Y.; Stansbury, J. W. Kinetics Studies of Hybrid Structure Formation by Controlled Photopolymerization. *Polymer* **2003**, *44* (17), 4781–4789. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00469-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00469-5).
- (88) Andrzejewska, E. Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Prog. Polym. Sci* **2001**, *26* (4), 605. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1).
- (89) Decker, C. Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromol. Rapid Commun* **2002**, *23* (18), 1067–1093. <https://doi.org/10.1002/marc.200290014>.

- (90) Crivello, J. V. UV and Electron Beam-Induced Cationic Polymerization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1999**, *151* (1–4), 8–21. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00109-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00109-3).
- (91) Decker, C. Photoinitiated Curing of Multifunctional Monomers. *Acta Polym.* **1994**, *45* (5), 333–347. <https://doi.org/10.1002/actp.1994.010450501>.
- (92) Khudyakov, I. V. Fast Photopolymerization of Acrylate Coatings: Achievements and Problems. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *121*, 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.030>.
- (93) Hoyle, C. E. Photocurable Coatings. *Photocurable Coatings. ACS Symposium Series* **1990**, *417*, 1–16.
- (94) Decker, C. Photoinitiated Crosslinking Polymerisation. *Prog. Polym Sci* **1996**, *21* (4), 593–650. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)00027-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00027-5).
- (95) Hageman, H. J. Photonitiators for Free Radical Polymerization. *Progress in Organic Coatings* **1985**, *13* (2), 123–150. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(85\)80021-2](https://doi.org/10.1016/0033-0655(85)80021-2).
- (96) Asmussen, S. V.; dell'Erba, I. E.; Schroeder, W. F.; Vallo, C. I. Photopolymerization of Methacrylate Monomers Using Polyhedral Silsesquioxanes Bearing Side-Chain Amines as Photoinitiator. *European Polymer Journal* **2012**, *48* (2), 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.12.003>.
- (97) Davidson, R. S.; Ellis, R.; Tudor, S.; Wilkinson, S. A. The Photopolymerization of Acrylates and Methacrylates Containing Silicon. *Polymer* **1992**, *33* (14), 3031. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90091-A](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90091-A).
- (98) Bongiovanni, R.; Sangermano, M. UV-Curing Science and Technology. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **2014**, 1–20. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst621>.
- (99) Bi, Y.; Neckers, D. C. A Visible Light Initiating System for Free Radical Promoted Cationic Polymerization. *Macromolecules* **1994**, *27* (14), 3683–3693. <https://doi.org/10.1021/MA00092A001>.
- (100) Jang, M.; Crivello, J. V. Synthesis and Cationic Photopolymerization of Epoxy-Functional Siloxane Monomers and Oligomers. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2003**, *41*, 3056–3073. <https://doi.org/10.1002/pola.10890>.
- (101) Decker, C.; Nguyen Thi Viet, T.; Decker, D.; Weber-Koehl, E. UV-Radiation Curing of Acrylate/Epoxy Systems. *Polymer* **2001**, *42* (13), 5531–5541. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00065-9).
- (102) Crivello, J. V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators. *J Polym Sci A: Polym Chem* **1999**, *37* (23), 4241–4254. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19991201\)37:23<4241::AID-POLA1>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19991201)37:23<4241::AID-POLA1>3.0.CO;2-R).
- (103) J.V Crivello; Lam, J. H. W. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* **1977**, *10* (6), 1307. <https://doi.org/10.1021/ma60060a028> Photochemistry and Photopolymerization Activity of Diaryliodonium Salts.
- (104) Fouassier, J. P.; Burr, D.; Crivello, J. V. Photochemistry and Photopolymerization Activity of Diaryliodonium Salts. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **1994**, *31* (6), 677–701. <https://doi.org/10.1080/10601329409349748>.
- (105) Ortiz, R. A.; Cisneros, M. L.; Garcia, G. A. Synthesis of Novel Highly Reactive Silicone-Epoxy Monomers for Cationic Photopolymerizations. *Polymer* **2005**, *46* (24), 10663–10671. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.049>.
- (106) Crivello, J. V.; Lee, J. L. The Synthesis, Characterization, and Photoinitiated Cationic Polymerization of Silicon-Containing Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1990**, *28* (3), 479–503. <https://doi.org/10.1002/pola.1990.080280303>.
- (107) Crivello, J. V.; Sangermano, M. Visible and Long-Wavelength Photoinitiated Cationic Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, *39* (3), 343–356. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010201\)39:3<343::AID-POLA1001>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010201)39:3<343::AID-POLA1001>3.0.CO;2-J).

- (108) Acosta, O. R.; Lopez, D. P.; Cisneros, M. L.; Valverde, J. C. R.; Crivello, J. V. A Kinetic Study of the Acceleration Effect of Substituted Benzyl Alcohols on the Cationic Photopolymerization Rate of Epoxidized Natural Oils. *Polymer* **2005**, *46* (5), 1535–1541. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.020>.
- (109) Degirmenci, M.; Hepuzer, Y.; Yagci, Y. One-Step, One-Pot Photoinitiation of Free Radical and Free Radical Promoted Cationic Polymerizations. *J Appl Polym Sci* **2002**, *85*, 2389–2395. <https://doi.org/10.1002/app.10853>.
- (110) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. Dye-Sensitized Photoinitiated Cationic Polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1978**, *16*, 2441–2451. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170161004>.
- (111) Braun, H.; Yagci, Y.; Nuyken, O. Copolymerization of Butyl Vinyl Ether and Methyl Methacrylate by Combination of Radical and Radical Promoted Cationic Mechanisms. *European Polymer Journal* **2002**, *38* (1), 151–156. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00170-7).
- (112) Pappas, S. P. Photoinitiation of Cationic and Concurrent Radicalcationic Polymerization. Part V. *Progress in Organic Coatings* **1985**, *13* (1), 35–64. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(85\)80002-9](https://doi.org/10.1016/0033-0655(85)80002-9).
- (113) Pappas, S. P.; Gatechair, L. R.; Jilek, J. H. Photoinitiation of Cationic Polymerization. III. Photosensitization of Diphenyliodonium and Triphenylsulfonium Salts. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1984**, *22*, 77–84. <https://doi.org/10.1002/polb.198400004>.
- (114) Crivello, J. V.; Fan, M. Novel Platinum-Containing Initiators for Ringopening Polymerizations. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **1991**, *29*, 1853–1863. <https://doi.org/10.1002/pola.19910540116>.
- (115) Crivello, J. V.; Fan, M. Regioselective Rhodium-Containing Catalysts for Ring-Opening Polymerizations and Hydrosilylations. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 1–11. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300101> Mechanistic Study of the Reactivity of 3,4-Epoxy cyclohexyl methyl 3',4'-Epoxy cyclohexancarboxylate in Photoinitiated Cationic Polymerizations.
- (116) Crivello, J. V.; Varlemann, U. Mechanistic Study of the Reactivity of 3,4-Epoxy cyclohexyl methyl 3',4'-Epoxy cyclohexancarboxylate in Photoinitiated Cationic Polymerizations. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* **1994**, *33*, 2473–2486. <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080331421> Synthesis of New Hybrid Monomers and Oligomers Containing Cationic and Radical Polymerizable Vinyl Groups and Their Photoinitiated Polymerization.
- (117) Itoh, H.; Kameyama, A.; Nishikubo, T. Synthesis of New Hybrid Monomers and Oligomers Containing Cationic and Radical Polymerizable Vinyl Groups and Their Photoinitiated Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* **1996**, *34*, 217–222. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19960130\)34:2<217::AID-POLA8>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19960130)34:2<217::AID-POLA8>3.0.CO;2-Q).
- (118) Sperling, L. H.; Hu, R. Interpenetrating Polymer Network. In *Polymer Blends Handbook*; Dordrecht, 2014; Vol. 10, p 48.
- (119) Sun, P.; Feng, X.; Tian, G.; Zhang, X.; Chu, J. Ultrafast Self-Healing Superhydrophobic Surface for Underwater Drag Reduction. *Langmuir* **2022**, *38* (35), 10875–10885. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01566>.
- (120) Esposito Corcione, C.; Striani, R.; Frigione, M. Hydrophobic Photopolymerizable Nanostructured Hybrid Materials: An Effective Solution for the Protection of Porous Stones. *Polymer Composites* **2015**, *36* (6), 1039–1047. <https://doi.org/10.1002/pc.23367>.
- (121) Li, Y.; Ren, M.; Lv, P.; Liu, Y.; Shao, H.; Wang, C.; Tang, C.; Zhou, Y.; Shuai, M. A Robust and Flexible Bulk Superhydrophobic Material from Silicone Rubber/Silica Gel Prepared by Thiol–Ene Photopolymerization. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (12), 7242–7255. <https://doi.org/10.1039/C8TA11111A>.
- (122) El Foughaili, B.; Ibrahim, A.; Dietlin, C.; Chemtob, A.; Allonas, X.; Croutxé-Barghorn, C. Single-Step Formation of Superhydrophobic Surfaces Using Photobase-Catalyzed Sol-

- Gel Process. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *137*, 105293. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105293>.
- (123) Xiong, L.; Kendrick, L. L.; Heusser, H.; Webb, J. C.; Sparks, B. J.; Goetz, J. T.; Guo, W.; Stafford, C. M.; Blanton, M. D.; Nazarenko, S.; Patton, D. L. Spray-Deposition and Photopolymerization of Organic–Inorganic Thiol–Ene Resins for Fabrication of Superamphiphobic Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (13), 10763–10774. <https://doi.org/10.1021/am502691g>.
- (124) Sparks, B. J.; Hoff, E. F. T.; Xiong, L.; Goetz, J. T.; Patton, D. L. Superhydrophobic Hybrid Inorganic–Organic Thiol–Ene Surfaces Fabricated via Spray-Deposition and Photopolymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (5), 1811–1817. <https://doi.org/10.1021/am303165e>.
- (125) Shang, Q.; Chen, J.; Liu, C.; Hu, Y.; Hu, L.; Yang, X.; Zhou, Y. Facile Fabrication of Environmentally Friendly Bio-Based Superhydrophobic Surfaces via UV-Polymerization for Self-Cleaning and High Efficient Oil/Water Separation. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *137*, 105346. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105346>.
- (126) Li, Y.; Shao, H.; Lv, P.; Tang, C.; He, Z.; Zhou, Y.; Shuai, M.; Mei, J.; Lau, W.-M. Fast Preparation of Mechanically Stable Superhydrophobic Surface by UV Cross-Linking of Coating onto Oxygen-Inhibited Layer of Substrate. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *338*, 440–449. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.044>.
- (127) Pathreker, S.; Chando, P.; Chen, F.-H.; Biria, S.; Li, H.; Finkelstein, E. B.; Hosein, I. D. Superhydrophobic Polymer Composite Surfaces Developed via Photopolymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (9), 4661–4672. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00744>.
- (128) Verho, T.; Bower, C.; Andrew, P.; Franssila, S.; Ikkala, O.; Ras, R. H. A. Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces. *Advanced Materials* **2011**, *23* (5), 673–678. <https://doi.org/10.1002/adma.201003129>.
- (129) Deng, X.; Mammen, L.; Butt, H.-J.; Vollmer, D. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science* **2012**, *335* (6064), 67–70. <https://doi.org/10.1126/science.1207115>.
- (130) Wahab, R.; Mahat, N. *Protocols and Methods for Developing Green Immobilized Nanobiocatalysts for Esterification Reactions*; 2016.
- (131) Fourmentin, A. *Revêtements Polyuréthane-Acrylate Organiques/Inorganiques Superhydrophobes*, Université de Lyon, 2016.
- (132) Boey, F.; Rath, S. K.; Ng, A. K.; Abadie, M. J. M. Cationic UV Cure Kinetics for Multifunctional Epoxies. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86* (2), 518–525. <https://doi.org/10.1002/app.11041>.
- (133) Golaz, B.; Michaud, V.; Letierrier, Y.; Månson, J.-A. E. UV Intensity, Temperature and Dark-Curing Effects in Cationic Photo-Polymerization of a Cycloaliphatic Epoxy Resin. *Polymer* **2012**, *53* (10), 2038–2048. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.025>.
- (134) Arribas, C.; González-González, A.; Prolongo, M. G.; Prolongo, S. G. Influence of Temperature and BN Nanoparticles on UV, Thermal and Dark Curing of a Cycloaliphatic Epoxy Resin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2020**, *142* (2), 617–627. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09441-0>.
- (135) Cai, D.; Neyer, A.; Kuckuk, R.; Heise, H. M. Raman, Mid-Infrared, near-Infrared and Ultraviolet–Visible Spectroscopy of PDMS Silicone Rubber for Characterization of Polymer Optical Waveguide Materials. *Journal of Molecular Structure* **2010**, *976* (1), 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.03.054>.
- (136) Mailhot, B.; Morlat-Thérias, S.; Ouahioune, M.; Gardette, J.-L. Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206* (5), 575–584. <https://doi.org/10.1002/macp.200400395>.
- (137) Cho, J.-D.; Ju, H.-T.; Hong, J.-W. Photocuring Kinetics of UV-Initiated Free-Radical Photopolymerizations with and without Silica Nanoparticles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (3), 658–670. <https://doi.org/10.1002/pola.20529>.
- (138) Lecamp, L.; Pavillon, C.; Lebaudy, P.; Bunel, C. Influence of Temperature and Nature of Photoinitiator on the Formation Kinetics of an Interpenetrating Network Photocured

- from an Epoxide/Methacrylate System. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.09.003>.
- (139) Chen, W.; Wang, W.; Luong, D.; Li, J.; Granja, V.; Advincula, P.; Ge, C.; Chyan, Y.; Yang, K.; Algozeeb, W.; Higgs, C.; Tour, J. Robust Superhydrophobic Surfaces via the Sand-In Method. *ACS applied materials & interfaces* **2021**, *14* (30), 35053–35063. <https://doi.org/10.1021/acsmi.2c05076>.
- (140) Wu, Y.; Shen, Y.; Tao, J.; He, Z.; Xie, Y.; Chen, H.; Jin, M.; Hou, W. Facile Spraying Fabrication of Highly Flexible and Mechanically Robust Superhydrophobic F-SiO₂@PDMS Coatings for Self-Cleaning and Drag-Reduction Applications. *New J. Chem.* **2018**, *42* (22), 18208–18216. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04275F>.
- (141) Simovich, T.; Wu, A. H.; Lamb, R. N. Hierarchically Rough, Mechanically Durable and Superhydrophobic Epoxy Coatings Through Rapid Evaporation Spray Method. *Thin Solid Films* **2015**, *589*, 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.065>.
- (142) Lee, J.; Hwang, H. S.; Lo, T. N. H.; Koh, W.-G.; Park, I. Effect of Silica Size and Content on Superamphiphobic Properties of Silica-Fluoropolymer Core-Shell Coatings. *Polymers* **2020**, *12* (12), 2864–2880. <https://doi.org/10.3390/polym12122864>.
- (143) Celik, N.; Torun, I.; Ruzi, M.; Esidir, A.; Onses, M. S. Fabrication of Robust Superhydrophobic Surfaces by One-Step Spray Coating: Evaporation Driven Self-Assembly of Wax and Nanoparticles into Hierarchical Structures. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *396*, 125230. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125230>.
- (144) Zhou, S.; Wu, L.; Shen, W.; Gu, G. Study on the Morphology and Tribological Properties of Acrylic Based Polyurethane/Fumed Silica Composite Coatings. *Journal of Materials Science* **2004**, *39* (5), 1593–1600. <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000016157.19241.57>.
- (145) Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; Newton, M. I.; Chabrol, G.; Perry, C. C. Dual-Scale Roughness Produces Unusually Water-Repellent Surfaces. *Advanced Materials* **2004**, *16* (21), 1929–1932. <https://doi.org/10.1002/adma.200400315>.
- (146) Nosonovsky, M.; Bhushan, B. Hierarchical Roughness Makes Superhydrophobic States Stable. *Microelectronic Engineering* **200AD**, *84* (3), 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.10.054>.
- (147) Zhang, X.-C.; Chen, Y.-Z.; Yu, J.; Guo, Z.-X. Thermoplastic Polyurethane/Silica Nanocomposite Fibers by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49* (23), 1683–1689. <https://doi.org/10.1002/polb.22359>.
- (148) Afzal, A.; Siddiqi, H.; Saeed, S.; Ahmad, Z. The Influence of Epoxy Functionalized Silica Nanoparticles on Stress Dispersion and Crack Resistance in Epoxy-Based Hybrids. *Materials Express* **2011**, *1*, 299–306. <https://doi.org/10.1166/mex.2011.1042>.
- (149) Paquien, J.-N. Etude Des Propriétés Rhéologiques et de l'Etat de Dispersion de Suspensions PDMS/Silice Rheological Properties and Dispersion of PDMS/Silica Suspensions, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- (150) Bugnicourt, E. Development of Sub-micro Structured Composites Based on an Epoxy Matrix and Pyrogenic Silica, National Institute of Applied Sciences (INSA), Lyon, 2005.
- (151) Kang, S.; Hon, S.; Choe, C.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J. Preparation and Characterization of Epoxy Composites Filled with Functionalized Nanosilica Particles Obtained via Sol-gel Process. *Polymer* **2001**, *42* (3), 879–887. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00392-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00392-X).
- (152) Isin, D.; Kayaman-Apohan, N.; Güngör, A. Preparation and Characterization of UV-Curable Epoxy/Silica Nanocomposite Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *65* (4), 477–483. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.04.007>.
- (153) Peditto, F. Photopolymerized Micro-and Nano-Composites : Interface Chemistry and Its Role on Interfacial Adhesion, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.
- (154) Ochi, M.; Takahashi, R.; Terauchi, A. Phase Structure and Mechanical and Adhesion Properties of Epoxy/Silica Hybrids. *Polymer* **2001**, *42* (12), 5151–5158. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00935-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00935-6).
- (155) Surivet, F.; Thanh My, L.; Pascault, J.-P.; Quang Tho, P. Organic-Inorganic Hybrid Materials. I: Hydrolysis and Condensation Mechanisms Involved in Alkoxysilane-

- Terminated Macromonomers. *Macromolecules* **1992**, *25* (17), 4309–4320. <https://doi.org/10.1021/ma00043a011>.
- (156) Matejka, L.; Dusek, K.; Plestil, J.; Kriz, J.; Lednicky, F. Formation and Structure of the Epoxy-Silica Hybrids. *Polymer* **1998**, *40* (1), 171. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00214-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00214-6).
- (157) Idris, A.; Man, Z.; Maulud, A. S.; Bustam, M. A.; Mannan, H. A.; Ahmed, I. Investigation on Particle Properties and Extent of Functionalization of Silica Nanoparticles. *Applied Surface Science* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144978>.
- (158) Ahmad, Z.; Al-Sagheer, F. Novel Epoxy–Silica Nano-Composites Using Epoxy-Modified Silica Hyper-Branched Structure. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *80*, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.016>.
- (159) Venkateswara Rao, A.; Kulkarni, M. M.; Amalnerkar, D. P.; Seth, T. Superhydrophobic Silica Aerogels Based on Methyltrimethoxysilane Precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *330* (1), 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.048>.
- (160) Kaddami, H.; Surivet, F.; Gérard, J. F.; Lam, T. M.; Pascault, J. P. Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized by Reaction with Alkoxysilanes: Effect of the Acid-to-Alkoxide Ratio on Morphology. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1994**, *4* (2), 183–198. <https://doi.org/10.1007/BF01036542>.
- (161) Davis, S. R.; Brough, A. R.; Atkinson, A. Formation of Silica/Epoxy Hybrid Network “Polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *315* (1–2), 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01431-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01431-X).
- (162) van Bommel, M. J.; Bernards, T. N. M.; Boonstra, A. H. The Influence of the Addition of Alkyl-Substituted Ethoxysilane on the Hydrolysis—Condensation Process of TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *128* (3), 231–242. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90461-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90461-E).
- (163) Bernards, T. N. M.; van Bommel, M. J.; Boonstra, A. H. Hydrolysis-Condensation Processes of the Tetra-Alkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in Some Alcoholic Solvents. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *134* (1–2), 1–13. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90005-Q](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90005-Q).
- (164) Perera, H. J.; Khatiwada, B. K.; Paul, A.; Mortazavian, H.; Blum, F. D. Superhydrophobic surfaces with silane-treated diatomaceous earth/resin systems. *J. APPL. POLYM. SCI* **2016**, 44072. <https://doi.org/10.1002/app.44072>.
- (165) Kang, T.; Jang, I.; Oh, S.-G. Surface Modification of Silica Nanoparticles Using Phenyl Trimethoxy Silane and Their Dispersion Stability in N-Methyl-2-Pyrrolidone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *501*, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.060>.
- (166) Hajji, P.; David, L.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Vigier, G. Synthesis, Structure, and Morphology of Polymer–Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37* (22), 3172–3187. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19991115\)37:22<3172::AID-POLB2>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19991115)37:22<3172::AID-POLB2>3.0.CO;2-R).
- (167) Yeong, Y. H.; Davis, A.; Steele, A.; Loth, E.; Bayer, I. S. Spray Deposition Effects on Superhydrophobicity and Durability of Nanocoatings. *Surface Innovations* **2014**, *2* (2), 70–78. <https://doi.org/10.1680/si.13.00044>.
- (168) Riegel, B.; Blittersdorf, S.; Kiefer, W.; Hofacker, S.; Müller, M.; Schottner, G. Kinetic Investigations of Hydrolysis and Condensation of the Glycidoxypropyltrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxy-Silane System by Means of FT-Raman Spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *226* (1), 76–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00487-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00487-0).
- (169) Rosso, P.; Ye, L.; Friedrich, K.; Sprenger, S. A Toughened Epoxy Resin by Silica Nanoparticle Reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100* (3), 1849–1855. <https://doi.org/10.1002/app.22805>.
- (170) Tsai, J.-L.; Hsiao, H.; Cheng, Y.-L. Investigating Mechanical Behaviors of Silica Nanoparticle Reinforced Composites. *Journal of Composite Materials* **2010**, *44* (4), 505–524. <https://doi.org/10.1177/0021998309346138>.

- (171) Matějka, L.; Dukh, O.; Kolařík, J. Reinforcement of Crosslinked Rubbery Epoxies by In-Situ Formed Silica. *Polymer* **2000**, *41* (4), 1449–1459. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00317-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00317-1).
- (172) Watson, G. S.; Cribb, B. W.; Watson, J. A. Experimental Determination of the Efficiency of Nanostructuring on Non-Wetting Legs of the Water Strider. *Acta Biomaterialia* **2010**, *6* (10), 4060–4064. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.04.016>.
- (173) Dickinson, M. How to Walk on Water. *NATURE*. 2003, p 621.
- (174) Shi, F.; Niu, J.; Liu, J.; Liu, F.; Wang, Z.; Feng, X.-Q.; Zhang, X. Towards Understanding Why a Superhydrophobic Coating is Needed by Water Striders. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (17), 2257–2261. <https://doi.org/10.1002/adma.200700752>.
- (175) Gao, X.; Jiang, L. Water-Repellent Legs of Water Striders. *Nature* **2004**, *432* (7013), 36. <https://doi.org/10.1038/432036a>.
- (176) Reyssat, M. Splendeur et Misère de l'effet Lotus, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007.
- (177) Poetes, R.; Holtzmann, K.; Franze, K.; Steiner, U. Metastable Underwater Superhydrophobicity. *PRL* **2010**, *105*, 166104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.166104>.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Représentation de la force de traînée de frottement à laquelle la coque de bateau est soumise lors d'une course d'aviron	11
Figure 2 – Image à gauche : nouvelle combinaison LZR Racer commercialisée par la société Speedo - Image au centre : structure de la fibre textile qui compose la combinaison observée au microscope ² - Image à droite : structure d'une peau de requin observée au microscope ³	11
Figure 3 - Structure d'une feuille de lotus et comportement d'une goutte d'eau sur la surface structurée	12
Figure 4- Schématisation du comportement du flux d'eau dans un régime laminaire ^{6,7}	25
Figure 5- Profil de vitesse du flux d'eau en régime turbulent ⁶	26
Figure 6- Récapitulatif des deux stratégies principales pour réduire la force de traînée ^{6,12-16}	27
Figure 7- Structure d'une peau de requin observée par microscopie électronique à balayage (MEB) ²²	28
Figure 8- Impact de la structure de type « peau de requin » sur la traînée ^{2,6,10}	29
Figure 9 - Exemples de structuration de surface pour observer une réduction de la traînée ⁹	29
Figure 10 - Schématisation de l'équation de Young-Dupré	31
Figure 11- Caractérisation des surfaces en fonction de l'angle de contact avec l'eau.....	31
Figure 12- Régimes de mouillage d'une goutte déposée sur une surface rugueuse en fonction de son état d'équilibre – régime de Wenzel à gauche et de Cassie-Baxter à droite ⁴²	32
Figure 13- Réduction de la traînée à l'aide de surfaces superhydrophobes ⁵	33
Figure 14 - Etat de mouillabilité en fonction de la géométrie de la structure ⁴⁵	34
Figure 15- Observation par microscopie (MEB) de la structure multi-échelles d'une feuille de lotus ²⁷	34
Figure 16 - Influence de la pression hydraulique due à la variation de la profondeur d'immersion sur la stabilité de l'interface air/liquide ⁵¹	35
Figure 17 - Comparaison de la forme de l'interface en fonction du temps et de l'espacement entre les aspérités rectangulaires - a) Espacement entre les aspérités de 5µm - b) Espacement entre les aspérités de 35µm ⁵⁵	35
Figure 18 - Condition pour obtenir un état de Cassie-Baxter stable ⁵⁹	36
Figure 19 - Différentes configurations des surfaces LIS ⁶⁰	37
Figure 20- Structuration de type peau de requin par moulage ¹²	38
Figure 21 - Principe de la photolithographie ⁴⁵ et exemple du type de structure obtenue ⁶² ..	38
Figure 22- Principe de la technique d'électrospinning- Micrographie MEB des structures obtenues ⁶⁵	39
Figure 23 (gauche) - Schéma explicatif du principe de la gravure par plasma.....	39
Figure 24 (droite) - Micrographies MEB d'une surface silicone – Différentes structurations sont obtenues en faisant varier le ratio SF ₆ (hexafluorure de soufre)/O ₂ du gaz ⁵	39
Figure 25 - Micrographies MEB de la formulation TPSC (copolymère polydiméthylsiloxane-urée)/silice déposée sur une plaque de verre par enduction centrifuge a) une couche, b) deux couches, c) trois couches, d) quatre couches ⁷⁸	40
Figure 26- Protocole expérimental pour obtenir une surface superhydrophobe via l'ajout de quartz fonctionnalisés – Qu. M & al ⁸⁵	41
Figure 27- Mécanisme de décomposition sous UV d'un photoamorceur unimoléculaire	43
Figure 28 - Mécanisme de décomposition sous UV d'un photoamorceur bimoléculaire.....	43
Figure 29 - Formation d'un radical à l'aide d'une amine	44

Figure 30 - Monomères polymérisables via un mécanisme radicalaire	44
Figure 31- Silane fonctionnalisé avec des fonctions acrylate ⁹⁶	44
Figure 32- Polymérisation radicalaire d'un composé de type acrylate ⁹¹	45
Figure 33- Etude cinétique de la polymérisation d'un acrylate ⁹⁰	46
Figure 34 - Réaction entre l'oxygène et un radical amine ⁹⁵	47
Figure 35- Structure chimique de photoamorceurs cationiques ⁹³	47
Figure 36 - Structure chimique du photoamorceur sel de (4-alkoxyphényl)phényliodonium..	48
Figure 37- Oxydation d'un radical à l'aide d'un photoamorceur cationique ¹⁰⁸	49
Figure 38- Structure chimique de quelques photosensibilisateurs usuellement considérés ..	50
Figure 39- Mécanisme d'activation indirecte d'un photoamorceur	50
Figure 40 - Monomères photopolymérisables via un mécanisme cationique	52
Figure 41- Hiérarchie de réactivité de différentes natures de fonctions époxy suivant un mécanisme de polymérisation cationique.....	52
Figure 42- Interactions intermoléculaires d'une fonction éther glycidylque ⁹⁹	52
Figure 43- Monomères ou oligomères de type polysiloxane synthétisés et photopolymérisés par Crivello J.V & al ¹⁰⁵	53
Figure 44- Polymérisation d'une fonction époxy via un mécanisme cationique ¹⁰⁴	54
Figure 45- Mécanisme réactionnel démontrant l'effet de l'eau sur l'homopolymérisation des fonctions époxy ¹⁰⁰	54
Figure 46- Schéma d'un réseau polymère interpénétré à gauche et d'un réseau polymère semi- interpénétré à droite, dont seul un réseau est réticulé ¹¹⁷	55
Figure 47- Protocole expérimental utilisé pour la mise en œuvre d'un revêtement photopolymérisable selon L. Xiong et al ¹²²	56
Figure 48- Composés considérés par B.J. Sparks <i>et al</i> ¹²³	57
Figure 49- Photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone	66
Figure 50 - Photoamorceur (4-octyloxyphényl) phényliodonium hexafluoroantimonate	66
Figure 51- Photoamorceur (7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl) phényliodonium hexafluoroantimonate.....	66
Figure 52 - Préparation de la silice pyrogénée ¹²⁷	67
Figure 53- Particule de silice HDK 18 dont la surface a été modifiée ¹²⁸	68
Figure 54- Triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane.....	68
Figure 55- Structure du triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane.....	69
Figure 56 - Structure du silane triméthoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)éthyl] silane.....	69
Figure 57- Pistolet à peinture utilisé - Aérographe double action AG4 Mecafer.....	71
Figure 58- Spectre d'émission de la lampe LED 365nm considérée.....	72
Figure 59- Puissance lumineuse de la lampe LED 365nm en fonction de l'intensité lumineuse- Temps d'exposition UV : 1min.....	72
Figure 60- Puissance lumineuse dans les UV-B de la lampe LED 365nm en fonction du temps d'irradiation et pour différentes intensités lumineuses (en %).....	73
Figure 61- Evolution de la température de la lampe LED 365nm au cours du temps en fonction de la puissance lumineuse.....	73
Figure 62 – Puissances émises (en mW/cm ²) par le rayonnement solaire dans les différents domaines de longueurs d'onde – Météo ensoleillée (27/04/2021)	74
Figure 63- Puissances émises par le rayonnement solaire dans les différents domaines de longueurs d'onde – Météo nuageuse (26/04/2021)	75
Figure 64- Exemple de spectre IR obtenu pour une formulation de référence polymérisée sous UV pendant 5 min à une puissance de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm.....	76
Figure 65- Exemple de spectre Raman obtenu pour une formulation de référence polymérisée sous UV pendant 5min à une puissance de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm	77

Figure 66- Exemple du type de spectre obtenu pour le photoamorceur Sylanto 7MS – 0,009g/L	78
Figure 67- Exemple de spectre DSC obtenu du prépolymère silicone-époxy seul avant polymérisation- Rampe de 10°C/min ; Atmosphère azote	78
Figure 68 - Spectre d'émission UV de la lampe DSC-UV	79
Figure 69- Exemple du type de spectre DSC-UV obtenu du prépolymère silicone-époxy polymérisé sous UV à une puissance de 380mW/cm ²	79
Figure 70- Exemple d'un profil de rugosité obtenu pour un film photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) E-H18 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	81
Figure 71 - Schéma des composantes du tensiomètre OCA 25 – Source : France Scientifique	82
Figure 72 - Mesure de l'angle de contact selon l'équation de Young-Dupré.....	82
Figure 73- Suivi du diamètre à la base de la goutte en fonction de l'angle d'inclinaison de la table	83
Figure 74- Détermination de l'angle de glissement à l'aide de la méthode des tangentes.....	83
Figure 75 - Méthode expérimentale pour déterminer l'hystérésis de mouillage-démouillage	84
Figure 76 - Suivi de l'angle de contact pour déterminer l'angle à l'avancée et au retrait	84
Figure 77- Calcul de l'hystérésis à l'aide de la table d'inclinaison	84
Figure 78 - Structure chimique du prépolymère silicone-méthacrylate – Mw = 10 000g/mol .	91
Figure 79- Spectre d'absorption UV du photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone	91
Figure 80 -Spectre IR du prépolymère silicone-méthacrylate avant et après irradiation sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm	92
Figure 81 Spectre DSC-UV obtenu pour la formulation de référence silicone-méthacrylate – Température 25°C- Puissance 452mW/cm ²	93
Figure 82- Structure chimique du 4-(diméthylamino)benzoate d'éthyle.....	93
Figure 83- Spectres IR du prépolymère silicone-méthacrylate irradié sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm ² pour différentes fractions massiques de co-amorceur- Lampe LED 365nm	94
Figure 84- Aspect visuel du film silicone-méthacrylate après UV, en fonction de la quantité de photoamorceur 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone	95
Figure 85- Gélification de la matrice silicone-méthacrylate sous le rayonnement solaire pendant 4h – Echantillon de gauche : 3% en masse de photoamorceur - échantillon de droite : 5% en masse de photoamorceur.....	96
Figure 86- Structure chimique du photoamorceur (diphénylphosphoryl)(mésityl)méthanone	96
Figure 87- Spectre d'absorption UV du photoamorceur (diphénylphosphoryl)(mésityl)méthanone.....	97
Figure 88- Structure chimique des monomères méthacrylate/acrylate testés.....	97
Figure 89- Spectre IR du monomère 2-hydroxyéthyl acrylate avant et après irradiation sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm ²	98
Figure 90 - Structure chimique du prépolymère copolymère époxycyclohexylméthylsiloxane – diméthylsiloxane - Mw = 10 000g/mol.....	100
Figure 91- Structure chimique du photoamorceur cationique, 4-octyloxyphényl phényliodonium hexafluoroantimonate.....	100
Figure 92- Spectre d'absorption UV du 4-octyloxyphényl phényliodonium hexafluoroantimonate	100
Figure 93-Exemple de spectre DSC-UV obtenu pour la formulation de référence – Température 25°C- Puissance 380mW/cm ²	101

Figure 94 – Rappel de la structure chimique du prépolymère époxy-silicone Copolymère époxycyclohexylméthylsiloxane – diméthylsiloxane.....	102
Figure 95 - Spectre DSC de la formulation de référence avant exposition aux UV- vitesse de montée 10°C/min- atmosphère azote.....	102
Figure 96– Conversion en fonction du temps d'exposition UV – DSC-UV- Température 25°C- Puissance 260mW/cm ²	103
Figure 97- Spectres IR obtenus avant et après polymérisation sous UV de la formulation constituée du prépolymère silicone-époxy et du photoamorceur- Puissance à saturation de 580 mW/cm ² - 5min - Lampe LED 365nm	104
Figure 98- Spectre IR du prépolymère silicone-époxy.....	105
Figure 99- Spectre IR du photoamorceur- 4-octyloxyphényl phényliodonium hexafluoroantimonate	105
Figure 100- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR.....	106
Figure 101- Spectre d'absorption du prépolymère époxy silicone	107
Figure 102 - Spectres Raman du prépolymère silicone époxy avant et après irradiation sous UV (5min) –Puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm	108
Figure 103 - Spectres Raman d'un échantillon irradié sous UV pendant 3min et analysé à différentes positions- Puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm.....	109
Figure 104-Spectres Raman du prépolymère silicone-époxy et du photoamorceur.....	110
Figure 105- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365 nm - Détermination par spectroscopie Raman.....	110
Figure 106- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm ² déterminée par spectroscopie Raman et IR – lampe LED 365nm.....	111
Figure 107- Analyse DSC d'un échantillon irradié au préalable pendant 30s sous UV - Puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Montée 10°C/min- Atmosphère azote	112
Figure 108- Structure chimique du photoamorceur cationique (7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl) phényliodonium hexafluoroantimonate- Sylanto-7MS	112
Figure 109- Spectre d'absorption UV du sel d'iodonium 7-méthoxy-4-méthylcoumarin-3-yl)phényliodonium hexafluoroantimonate	113
Figure 110 - Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV avec deux photoamorces différents – Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm ² – Détermination par spectroscopie IR.....	114
Figure 111- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV avec des photoamorces de natures différentes – Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm ² - Détermination par spectroscopie Raman	115
Figure 112- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour des concentrations différentes de photoamorceur – Puissance 260mW/cm ² - Détermination par DSC-UV.....	116
Figure 113 - Spectres IR de la formulation chargée de particules de silice H18 avant et après polymérisation – Lampe LED 365nm- Puissance 580mW/cm ² - 5min - Lampe LED 365nm.....	117
Figure 114- Conversion en fonction du temps d'exposition UV dont les formulations sont composées de charges inorganiques de différentes natures : silice hydrophobe H18 (à gauche) et silice hydrophile N20 (à droite) – Puissance 260 mW/cm ² - Analyse par DSC-UV	118
Figure 115 - Rappel de la structure chimique du triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)silane.....	118
Figure 116- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV pour différentes puissances de la lampe LED 365nm– Détermination par spectroscopie IR	120

Figure 117- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV pour différentes puissances lumineuses de la lampe LED 365nm – Détermination par spectroscopie Raman	122
Figure 118- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour différentes puissances de la lampe LED- Détermination par DSC-UV	123
Figure 119- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Deux lampes UV différentes – Détermination par spectroscopie IR	124
Figure 120- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Deux lampes UV différentes – Détermination par spectroscopie Raman	125
Figure 121- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Températures du milieu réactionnel différentes – Puissance 260mW/cm ² - Détermination par DSC-UV.....	126
Figure 122- Film mince (50µm) ayant une structure rectiligne- Formulation de référence (E)- Bar coater - Structuration avant photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm ² -3min).....	136
Figure 123- Profil de rugosité d'une surface structurée (impression d'un motif) - Formulation de référence (E) - Bar coater 50µm - Structuration avant photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm ² -3min)	137
Figure 124– Film mince (50µm) réalisé au bar coater et poncé avec du papier de verre P240 - Formulation de référence (E)- Structuration après photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm ² -3min)	138
Figure 125–Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la taille du grain du papier de verre- Formulation de référence (E) – Bar coater - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 6,08°/s	138
Figure 126- Profil de rugosité d'une surface réalisée au bar coater (50µm) et poncée avec du papier de verre P240- Formulation de référence (E)- Structuration après photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm ² -3min)	139
Figure 127- Aspect visuel d'un revêtement photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) et chargé de particules de silice hydrophobes H18 (E-H18 ₄₀) - Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars	140
Figure 128- Effet de la fraction massique de particules de silice hydrophobes H18 dans la formulation (E-H18 _x) sur l'aspect visuel des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) - Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars	140
Figure 129- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silice ajoutée dans la formulation - E-H18 _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s	141
Figure 130- Micrographies MEB de l'état de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) et chargés de particules de silice hydrophobes H18 (E-H18 ₃₀)- Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars.....	141
Figure 131- Formation d'une structuration multi-échelles rendue possible via l'évaporation du solvant ¹⁴⁰	142
Figure 132- Micrographies MEB de la microstructure de surfaces photopolymérisées (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de particules de silice hydrophobes H18 introduites dans la formulation référence- E-H18 _x - Spray coating -Buse 0,5cm- 2 bars.....	142
Figure 133- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : effet de la fraction massique de particules de silice hydrophobes H18 ajoutés dans la formulation de référence– E-H18 _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	143
Figure 134- Preuve de la faible résistance à l'abrasion des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) - E-H18 ₃₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	144

Figure 135- Micrographies MEB de la microstructure de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) non abrasées (gauche) et abrasées (droite) (issues de deux échantillons différents) - E-H18 ₃₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	144
Figure 136- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du nombre de couches pulvérisées - E-H18 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL-Vitesse de rotation 0,24°/s	146
Figure 137- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du nombre de couches projetées - E-H18 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	147
Figure 138- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : effet du nombre de couches projetées - E-H18 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	148
Figure 139- Mise en œuvre de divers revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) à gradient de composition - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	148
Figure 140- Angles de contact et de glissement avec l'eau en fonction des fractions massiques de silice dans les revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) à gradient de composition (la couche mouillée est dans les deux cas E-H18 ₂₀) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	149
Figure 141- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du temps de séchage après pulvérisation- E-H18 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	150
Figure 142- Résidus obtenus après un lavage avec un solvant de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) - E-H18 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	150
Figure 143- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la nature de la surface de la silice E-H18 ₄₀ / E-H20 ₄₀ / E-N20 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	151
Figure 144- Micrographies MEB de la microstructuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la nature de la silice intégrée dans la formulation (hydrophiles (E-N20 ₄₀)/semi-hydrophobes (E-H20 ₄₀)/hydrophobes (E-H18 ₄₀)) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	151
Figure 145- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : influence de la nature de la charge ajoutée dans la formulation de référence- E-H18 ₄₀ / E-H20 ₄₀ / E-N20 ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	152
Figure 146- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la nature et de la fraction massique de la silice - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL-Vitesse de rotation 0,24°/s	153
Figure 147- Influence de la fraction massique de particules de silice hydrophile N20 sur l'aspect visuel des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) – E-N20 _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	153
Figure 148- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique totale en silice hydrophile N20 et hydrophobe H18 dans la formulation initiale, E-H18/N20 _{1/1,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	154
Figure 149- Evolution de la microstructuration de revêtements photopolymérisés en fonction de la fraction massique totale de silice H18/N20- E-H18/N20 _{1/1,x}	155

Figure 150- Micrographies MEB de la structuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique totale de silice H18/N20 (ratio 1:1) – E-H18/N20 _{1/1,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	155
Figure 151- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique totale de silice – E-H18/N20 _{1/1,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	156
Figure 152- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) préparés avec différents ratios N20:H18 (silice hydrophile :silice hydrophobe) –E-H18/N20 _{x/x,40} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	156
Figure 153- Micrographies MEB de la microstructuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du ratio silice hydrophile : silice hydrophobe - E-H18/N20 _{x/x,40} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	157
Figure 154- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : effet du ratio entre silice hydrophile : silice hydrophobe (E-H18/N20 _{x/x,40}) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	157
Figure 155- Revêtements étudiés: nature des particules de silice de chaque couche projetée - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	158
Figure 156- Micrographies MEB de la structuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la nature de la silice incorporée dans la dernière couche du revêtement- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars....	159
Figure 157 - Mécanisme de réaction entre la particule de silice fonctionnalisée et la matrice polymère	160
Figure 158- Mécanisme d'hydrolyse du triéthoxy [3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane et de sa condensation sur la surface de silice.....	160
Figure 159 - Spectre ATG de la particule de silice hydrophile N20 greffée- (10°C.min ⁻¹ – Atmosphère azote)	161
Figure 160- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du greffage des particules de silice– E-X ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	162
Figure 161- Micrographies MEB de la microstructuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) préparés avec des particules de silice fonctionnalisée époxy- Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	162
Figure 162- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : effet du greffage de fonctions époxy à la surface de la silice H20 & N20 - E-X ₄₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	163
Figure 163- Elimination des résidus d'abrasion d'un revêtement photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) à base de particules de silice hydrophile N20 greffée -E-N20 _{g,40} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	163
Figure 164- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silice greffée (E-H20 _{g,x} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	164
Figure 165- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements silicone photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de l'ajout direct de différents silanes - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	165
Figure 166- Effet de l'ajout de deux types de silane sur le taux de résidus des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars...	165

Figure 167- Micrographies MEB de la microstructure de surface d'un revêtement silicone photopolymérisé (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) dont la formulation intègre deux silanes (triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)silane et triéthoxy [3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane) – E-H18 ₃₀ -Ep ₅₀ -F ₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	166
Figure 168 – Mécanismes de réaction possibles pour des formulations réactives incluant des additifs de type silane fonctionnel époxy et/ou fluoré- Structurations de surface obtenues .	167
Figure 169- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silane fluoré- fraction massique de silane époxy fixe, E-H18 ₃₀ -F _x -Ep ₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	169
Figure 170- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silane fluoré– Fraction massique de silane fonctionnalisés époxy invariante (50%) – E-H18 ₃₀ -F _x -Ep ₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	170
Figure 171- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silane fluoré- E-H18 ₃₀ -F _x -Ep ₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	171
Figure 172- Angles de contact et de glissement de l'eau pour des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silane fonctionnalisés époxy (glycidyle)- fraction massique de fluorosilane constante - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5μL-Vitesse de rotation 0,24°/s	172
Figure 173- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silice hydrophobe H18– Recours à un silane fonctionnalisés époxy cycloaliphatique - E-H18 _x -F ₅₀ -Ep _{C20} - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	173
Figure 174- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique globale de silane - E-H18 ₃₀ -F _x -Ep _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	174
Figure 175- Micrographies MEB de la microstructure de surface des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique globale en silane – E-H18 ₃₀ -F _x -Ep _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	175
Figure 176- Profils de rugosité pour des fractions massiques globales en silane (fluoré et époxy) différentes dans la formulation de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) – E-H18 ₃₀ -F _x -Ep _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	176
Figure 177- Optimisation des fractions massiques et ratio de silane fluoré et époxy considérés dans la formulation de revêtements photopolymérisés	176
Figure 178- Micrographies MEB de la microstructuration de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) préparés dans les mêmes conditions et en suivant le même protocole de mise en œuvre- Problématique de reproductibilité - H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	178
Figure 179- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de particules de silice hydrophobe H18 - E-H18 _x -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	179
Figure 180- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de particules de silice hydrophobe introduite - E-H18 _x -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	180

Figure 181- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : influence de la fraction massique de silice hydrophobe dans la formulation sur la rugosité de la surface - E-H18 _x -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	181
Figure 182- Structure chimique des différents solvants testés.....	181
Figure 183- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la nature du solvant - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	182
Figure 184- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : influence de la nature du solvant - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	183
Figure 185- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du nombre de couches pulvérisées - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	184
Figure 186- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du nombre de couches pulvérisées- E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	185
Figure 187- Profils de rugosité de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : Effet du nombre de couches pulvérisées - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	185
Figure 188- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements silicone photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la distance de pulvérisation - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	186
Figure 189- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) mis en œuvre par pulvérisation à différentes distances buse / substrat - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	187
Figure 190 - Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) mis en œuvre par pulvérisation à différentes pressions - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	188
Figure 191- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la pression de pulvérisation - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	189
Figure 192- Profils de rugosité pour des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) appliqués à différentes pressions - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	189
Figure 193- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du temps de séchage du solvant - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	190
Figure 194- Micrographies MEB de la microstructure de surface des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du temps de séchage après pulvérisation de la formulation sur le substrat- E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	191
Figure 195- Profils de rugosité pour des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min): influence du temps de séchage après pulvérisation - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	191

Figure 196- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du procédé de dispersion des particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s	192
Figure 197- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du procédé de dispersion des particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation- E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	193
Figure 198–Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : influence du procédé utilisé pour disperser les particules de silice hydrophobe H18 au sein de la formulation - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	194
Figure 199- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la température de stockage des échantillons lors de la période de séchage - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	195
Figure 200-Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la température de stockage des formulations lors de la période de séchage - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	196
Figure 201- Profils de rugosité des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) : influence de la température de séchage - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	196
Figure 202 – Montage expérimental de mesure du coefficient de la traînée de frottement..	204
Figure 203 –Montage expérimental pour mesurer le coefficient de frottement des revêtements développés	205
Figure 204- Evolution du moment $L_a.F_a$ en fonction de la hauteur de plaque immergée dans l'eau.....	208
Figure 205- $F_x/p.h_{im}.L$ en fonction de u^2 pour les différentes surfaces	209
Figure 206 - Changement d'échelle du graphique précédent $F_x/p.h_{im}.L = f(u^2)$	210
Figure 207- Graphique représentant $F_x/p.h_{im}.L$ en fonction de u^2 pour différents échantillons avec calcul de l'incertitude	212
Figure 208- Changement d'échelle du graphique précédent $F_x/p.h_{im}.L = f(u^2)$ avec calcul des incertitudes	213
Figure 209 - Montage expérimental pour mesurer, à l'échelle laboratoire, une réduction de traînée - Méthode 1	214
Figure 210 - Montage expérimental pour mesurer, à l'échelle laboratoire, une réduction de traînée - Méthode 2	215
Figure 211- Perte de masse en fonction du nombre de cycles abrasifs pour trois revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) (revêtement lisse (E) & revêtements structurés avec (E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀) et sans silanes (E-H18 ₃₀)) - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars	216
Figure 212- Comportement au mouillage des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction du côté de la plaque en contact de l'eau -E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	217
Figure 213- Etat de la surface en fonction du temps d'immersion des revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	218
Figure 214- Micrographies MEB de la microstructure de surface de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) avant et après immersion dans l'eau pendant 5min - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	218

Figure 215- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction de la profondeur d'immersion- Temps d'immersion 5min- E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5μL-Vitesse de rotation 0,24°/s..... 219

Figure 216- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du temps de contact avec l'eau- Pression exercée sur la surface nulle - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars 220

Figure 217 - Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm²-3min) en fonction du temps d'immersion- Pression exercée sur la surface de 196Pa - E-H18₃₀-F₅₀-Ep₂₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars 220

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Procédés de mise en œuvre d'une surface structurée en fonction de la stratégie adoptée pour réduire la force de traînée des surfaces.....	37
Tableau 2- Caractéristiques des prépolymères silicone fonctionnels ECMS-924 et DMS-R22 considérés (données du fournisseur)	65
Tableau 3- Propriétés physico-chimiques des silices pyrogénées considérées dans cette étude	67
Tableau 4- Caractéristiques du silane fluoré, triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohéxyl) silane	68
Tableau 5 - Caractéristiques du triéthoxy[3-(2-oxiranylméthoxy)propyl] silane.....	69
Tableau 6 - Caractéristiques du triméthoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)éthyl] silane.....	69
Tableau 7 - Mesure de la puissance émise par les rayonnements solaires au cours d'une journée ensoleillée (27/04/22)	75
Tableau 8- Conversion du prépolymère silicone-méthacrylate irradié sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm ² avec différentes fractions massiques de co-amorceur- Lampe LED 365nm	94
Tableau 9- Conversion du prépolymère silicone-méthacrylate irradiés sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm ² pour différentes fractions massiques de photoamorceur - Lampe LED 365nm	95
Tableau 10 - Calcul de la conversion de monomères acrylate/méthacrylate de différentes natures irradiés sous UV pendant 3min sous une puissance à saturation de 580 mW/cm ² ..	98
Tableau 11 - Conversion des fonctions époxy cycloaliphatique en fonction du temps d'exposition UV – DSC-UV- Température 25°C- Puissance 260mW/cm ²	103
Tableau 12- Identification des pics d'absorbance IR dont l'intensité varie sous une exposition UV pendant 5min du prépolymère époxy silicone – Puissance 580mW/cm ² - Lampe LED 365nm- Détermination par spectroscopie IR.....	104
Tableau 13- Conversion des fonctions époxy cycloaliphatique en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR	106
Tableau 14- Identification des pics d'absorbance du prépolymère époxy silicone dont la l'intensité dépend du temps d'irradiation – Lampe LED 365nm – 5min- Puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Détermination par spectroscopie Raman.....	108
Tableau 15- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm – Détermination par spectroscopie Raman	110
Tableau 16- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm ² - Sel ₃₅₀ – Détermination par spectroscopie IR	113
Tableau 17 - Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Lampe LED 365nm - Puissance 580mW/cm ² – Détermination par spectroscopie Raman	114
Tableau 18 - Caractéristiques de la polymérisation analysée par DSC-UV – Effet de la concentration de photoamorceur- Puissance 260mW/cm ²	116
Tableau 19 - Caractéristiques de la polymérisation analysée par DSC-UV – Influence des charges dans la formulation – Puissance 260mW/cm ²	117
Tableau 20- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR.....	119
Tableau 21- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 532 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR.....	119

Tableau 22- Conversion en fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 487 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR.....	119
Tableau 23- Conversion fonction du temps d'exposition UV pour une puissance à saturation de 433 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie IR.....	120
Tableau 24- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 580 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman.....	121
Tableau 25- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 532 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman.....	121
Tableau 26- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 487 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman.....	121
Tableau 27- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV - Puissance à saturation de 433 mW/cm ² - Lampe LED 365nm - Détermination par spectroscopie Raman.....	121
Tableau 28- Caractéristiques de la polymérisation analysée par DSC-UV – Effet de la puissance UV (mW/cm ²).....	122
Tableau 29- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Lampe mercure- Puissance 20mW/cm ² - Détermination par spectroscopie IR.....	124
Tableau 30- Conversion en fonction du temps d'exposition aux UV – Lampe mercure – Puissance 20mW/cm ² - Détermination par spectroscopie Raman.....	125
Tableau 31- Polymérisation analysée par DSC-UV – Influence de la température du milieu réactionnel – Puissance 260mW/cm ²	126
Tableau 32- Comparaison des angles de contact et de glissement avec l'eau entre une surface structurée (impression d'un motif) et lisse- Formulation de référence (E)- Bar coater 50µm- Structuration avant photopolymérisation (365nm-LED-580mW/cm ² -3min).....	137
Tableau 33- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silice et du procédé de dépôt – E-H18 _x - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	139
Tableau 34- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la nature des couches du revêtement - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	158
Tableau 35 - Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de silane époxy cycloaliphatique- E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -EpC _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars - Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	173
Tableau 36- Angles de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) en fonction de la fraction massique de fluorosilane- E-H18 ₃₀ -F _x -Ep ₅₀ - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	174
Tableau 37 – Fraction massique globale en silanes additionnés dans la formulation en fonction du ratio entre silane fluoré : silane époxy.....	177
Tableau 38 – Angle de contact et de glissement avec l'eau de revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) pour un ratio entre les deux silanes fixé à 1:1 et une fraction massique totale variable – E-H18 ₃₀ -F _x -Ep _x - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars- Eau distillée - Volume 5µL- Vitesse de rotation 0,24°/s.....	177
Tableau 39- Différentes propriétés des solvants considérés en substitution du THF pour la pulvérisation du revêtement silicone-époxy.....	182
Tableau 40- Paramètres des techniques utilisées pour disperser les particules de silice dans la formulation silicone-époxy - E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀	192
Tableau 41 - Calcul du moment F _a .L _a	207
Tableau 42 - Calcul de la donnée F _x	208

Tableau 43 - Calcul du coefficient de la traînée de frottement en fonction de la vitesse du flux	209
Tableau 44- Tableau récapitulatif des coefficients de la trainée de frottement obtenus pour les différents échantillons sélectionnés	210
Tableau 45- Perte de masse de trois revêtements photopolymérisés (365nm-LED-580mW/cm ² -3min) (revêtement lisse (E) & revêtement structuré avec (E-H18 ₃₀ -F ₅₀ -Ep ₂₀) et sans silanes (E-H18 ₃₀)) en fonction du nombre de cycles d'abrasion - Spray coating- Buse 0,5cm- 2 bars.....	216
Tableau 46 - Calcul de l'incertitude sur les données en abscisse et en ordonnée- résultats obtenus pour une plaque d'aluminium vierge. Seules les premières valeurs de débit sont montrées	258

Annexe 1 – Explications du principe de fonctionnement de différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette thèse

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Le faisceau incident est décomposé en rayons de différentes longueurs d'ondes et interagit avec l'échantillon. Le détecteur collecte les rayons transmis par l'échantillon. Lorsque que le rayon incident possède une énergie équivalente à celle de la vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement. La molécule se retrouve dans un état excité. Pendant la vibration, le moment dipolaire de la molécule change et est caractéristique de la nature de cette dernière.

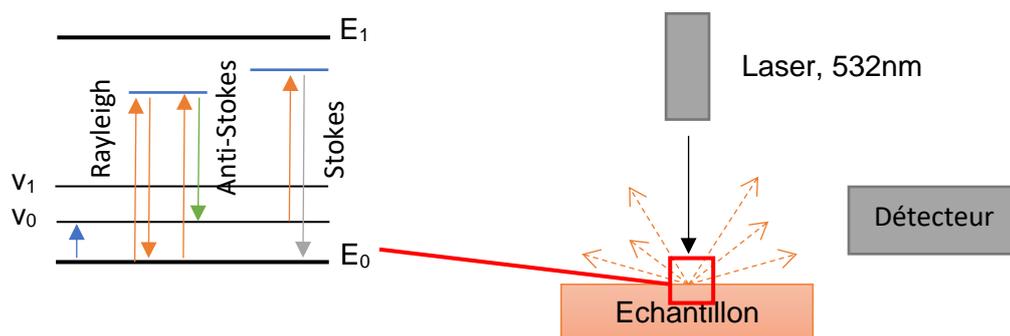
L'interférogramme obtenu est un signal brut et doit être converti pour obtenir le spectre IR tel que nous le connaissons. Pour cela, le logiciel a recours à la transformée de Fourier.

- **Spectroscopie Raman**

La technique de l'infrarouge par transmission repose sur la technique de l'absorption du rayonnement. L'échantillon est illuminé par un laser, ici à une longueur d'onde de 532nm. Plusieurs cas de figures se présentent pour les photons incidents qui rentrent en contact avec l'échantillon: ils peuvent être réfléchis, transmis ou diffusés (**Figure 65**).

Dans ce dernier cas, une grande partie des photons sont diffusés avec une longueur d'onde identique à celle du laser. Aucun échange d'énergie entre les photons et les atomes de l'échantillon n'a lieu. C'est la diffusion de Rayleigh ou dite élastique. Une autre partie des photons, quant à eux sont diffusés avec une longueur d'onde différente de celle du laser. La matière échange alors de l'énergie avec les photons incidents. C'est la diffusion Raman dite inélastique qui comprend le décalage de Stokes et le décalage anti-Stokes.

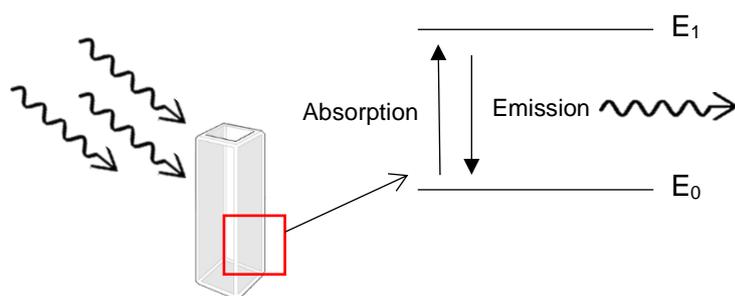
Dans le cas du décalage de Stokes, la longueur d'onde des photons diffusés est supérieure à celle des photons incidents. Inversement, dans le cas du décalage d'anti-Stokes, la longueur d'onde des photons diffusés est inférieure à celle des photons incidents.



Le spectroscope Raman ne prend en compte que les diffusions de Stokes et anti-Stokes. L'amplitude de ces décalages est caractéristique de la nature de l'échantillon.

- **Spectroscopie UV**

Cette technique consiste à analyser l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière. Une onde électromagnétique, provenant ici d'une lampe au deutérium et tungstène, est envoyée sur l'échantillon (**Figure 66**). Cette onde traverse, au préalable, un prisme afin de décomposer la lumière en plusieurs rayons monochromatiques de différentes longueurs d'onde. L'échantillon va interagir avec ces différents rayons en les absorbant. L'échantillon acquiert de l'énergie ce qui lui permettra de passer d'un niveau d'énergie E_0 à un niveau d'énergie E_1 . En revenant à son état d'énergie E_0 , l'échantillon émettra une onde électromagnétique. L'énergie de cette onde dépendra de la différence d'énergie entre les niveaux E_0 et E_1 et dépendra donc de la nature de l'échantillon.



Le passage du niveau d'énergie E_0 et E_1 ne peut avoir lieu si et seulement si l'énergie absorbée est suffisante. Cela dépendra donc de la longueur d'onde absorbée.

$$\Delta E = hc / \lambda$$

h est la constante de Planck ($h=6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

λ est la longueur d'onde absorbée

c est la célérité de la lumière

L'appareil mesure l'intensité de l'onde en sortie d'échantillon et calcule la transmittance ou l'absorbance pour chaque longueur d'onde émise.

$$T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$$

$$A = -\log(T)$$

- **Microscopie électronique à balayage**

Cette technique repose sur l'interaction électrons/matière. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. En rentrant en contact avec la matière, plusieurs types d'émissions peuvent être émis :

- **Les électrons rétrodiffusés.** L'électron incident interagit avec les atomes de l'échantillon et est réémis avec quasiment la même énergie. La quantité d'électrons récoltés est dépendante du numéro atomique de l'atome.

- **Les électrons secondaires.** L'électron incident vient ioniser un atome de l'échantillon situé à la surface. Un électron est éjecté et détecté. La quantité d'électrons secondaires récoltés va dépendre de la rugosité de surface de l'échantillon.
- **Les électrons Auger et photons X.** Un électron issu du faisceau incident peut arracher un électron situé sur une couche plus profonde d'un atome mettant ce dernier dans un état excité. Cet atome ionisé revient à un état fondamental en comblant la lacune électronique à l'aide d'un électron localisé sur une couche plus externe. L'électron perd, alors, en énergie. Cette perte d'énergie peut être transmise sous forme de photons X ou transmise à un électron situé sur une couche externe. Ce dernier est, ensuite, éjecté de la couche : c'est l'électron Auger.
Les photons X et les électrons Auger sont caractéristiques de la nature de l'atome et permettent, donc, d'obtenir des informations sur la nature chimique de la surface de l'échantillon.
- **Les électrons transmis**
- **Les électrons absorbés**

Seuls les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires et les photons X/ électrons Auger peuvent être détectés avec des détecteurs différents. Les autres types d'émission sont convertis en chaleur.

Annexe 2 – Calcul des incertitudes

Incertitude ordonnée							
y	0,0235	0,0218	0,0344	0,0461	0,0596	0,0607	0,0740
Delta y	0,0017	0,0017	0,0020	0,0023	0,0027	0,0028	0,0030
Fx	0,0235	0,0218	0,0344	0,0461	0,0596	0,0607	0,0740
Delta Fx	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001
a	0,0021	0,0015	0,0032	0,0045	0,0055	0,0052	0,0067
Delta a	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Delta him/him	0,0625	0,0714	0,0500	0,0408	0,0357	0,0370	0,0313
Delta Lo/Lo	0,0033	0,0033	0,0033	0,0033	0,0034	0,0033	0,0034
b	0,0214	0,0202	0,0312	0,0417	0,0542	0,0555	0,0673
Delta b	0,0004	0,0004	0,0006	0,0009	0,0011	0,0011	0,0014
Delta mb/mb	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Delta Lb/Lb	0,0171	0,0171	0,0171	0,0171	0,0171	0,0171	0,0171
Delta Lo/Lo	0,0033	0,0033	0,0033	0,0033	0,0034	0,0033	0,0034
Delta him/him	0,0625	0,0714	0,0500	0,0408	0,0357	0,0370	0,0313
Delta p/p	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Delta L/L	0,0067	0,0067	0,0067	0,0067	0,0067	0,0067	0,0067
Incertitude abscisse							
u ²	0,2735	0,2978	0,3525	0,3911	0,4389	0,4749	0,4908
Delta u	0,0579	0,0640	0,0726	0,0786	0,0868	0,0943	0,0954
Delta Q/Q	0,0700	0,0700	0,0700	0,0700	0,0700	0,0700	0,0700
Delta b/b	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
Delta h/h	0,0278	0,0294	0,0250	0,0225	0,0208	0,0213	0,0192

Tableau 46 - Calcul de l'incertitude sur les données en abscisse et en ordonnée- résultats obtenus pour une plaque d'aluminium vierge. Seules les premières valeurs de débit sont montrées



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'INSA LYON, MEMBRE DE L'UNIVERSITE DE LYON

NOM : TEISSONNIERE

DATE DE SOUTENANCE : 12/01/2023

Prénoms : Amélie Roseline Eugénie

TITRE : STRUCTURATION DE REVETEMENTS POLYMERE PHOTOPOLYMERISABLES POUR DE NOUVELLES SURFACES GLISSANTES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2023ISAL0002

Ecole doctorale : ED34 MATERIAUX

Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX

RESUME : Dans les travaux présentés, des revêtements polymère photopolymérisés capables de réduire la traînée des coques de bateau d'aviron ont été développés pour améliorer les performances sportives de l'équipe de France lors des Jeux Olympiques de 2024. Pour répondre à cet objectif, nous nous sommes inspirés des surfaces issues de la Nature et plus particulièrement des surfaces superhydrophobes des feuilles de lotus. Un prépolymère de type silicone réactif (méthacrylate ou époxy cycloaliphatique) photoréticulable apportant un caractère hydrophobe au revêtement final a été considéré. Afin d'atteindre une structuration de surface multi-échelles similaire, nous avons eu recours à un procédé de dépôt par pulvérisation (spray-coating) d'une formulation incluant des nanoparticules de silice pyrogénée hydrophobe et des organosilanes. La polymérisation des formulations a été étudiée à l'aide de différentes méthodes d'analyse spectroscopique (IR, Raman) et calorimétrique (DSC-UV) afin de déterminer les paramètres influençant la polymérisation et d'optimiser formulation et procédé. Les surfaces ont été caractérisées quant à leur microstructure ou topographie (microscopie électronique à balayage et profilométrie) et à leur mouillabilité avec l'eau (angle de contact à l'équilibre et angle de glissement). Ces revêtements ont été mis en œuvre par photopolymérisation, un procédé de choix pour sa simplicité, sa rapidité et sa faible empreinte environnementale (pas de solvant). Avec une telle nature de polymère et un tel type de procédé de mise en œuvre, il est alors possible d'envisager de projeter et réticuler cette formulation directement sur le terrain juste avant la compétition.

MOTS-CLÉS : Jeux Olympiques ; aviron ; réduction de la traînée ; PDMS ; photopolymérisation ; structuration ; nanoparticules de silice ; superhydrophobie ; feuille de lotus, durabilité

Laboratoire (s) de recherche : IMP – Ingénierie des matériaux polymères – UMR 5223 – INSA de Lyon

Directeur de thèse: JANNICK DUCHET-RUMEAU

Président de jury : Jean-Luc GARDETTE

Composition du jury : Cécile GOURGON ; Vincent ROUCOULES