



HAL
open science

Surfaces antimicrobiennes fonctionnelles écoresponsables

Laurence Gbaguidi

► **To cite this version:**

Laurence Gbaguidi. Surfaces antimicrobiennes fonctionnelles écoresponsables. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2025. Français. ⟨NNT : 2025SORUS095⟩. ⟨tel-05167099⟩

HAL Id: tel-05167099

<https://theses.hal.science/tel-05167099v1>

Submitted on 17 Jul 2025

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.



HAL Authorization



Sorbonne Université

Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Laboratoire de Biodiversité et Biotechnologies Microbiennes

Surfaces Antimicrobiennes Fonctionnelles et Écoresponsables

Présentée par **Laurence GBAGUIDI**

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Cédric BOISSIERE, Lionel NICOLE et Raphaël LAMI

Présentée et soutenue publiquement le 9 avril 2025

Devant un jury composé de :

BRESSY Christine	Professeure, Université de Toulon	Rapportrice
BACKOV Rénal	Professeur, Université de Bordeaux 1	Rapporteur
BOISSIERE Cédric	Directeur de recherche CNRS, Sorbonne Université	Directeur de thèse
NICOLE Lionel	Maître de conférences, Sorbonne Université	Encadrant

Table des matières

Table des Abréviations.....	6
Introduction générale.....	10
Références.....	16
Chapitre 1 : Le <i>fouling</i> marin et les revêtements antifouling.....	23
I. Introduction.....	23
II. Processus de formation d'un biofilm.....	23
III. Les technologies antifouling.....	27
III.1. Les revêtements antifouling chimiquement actifs.....	27
III.2. Les revêtements passifs à effets de surface.....	32
III.3. Impacts environnementaux dans le domaine maritime.....	47
IV. Réseaux hybrides type interpénétrés.....	49
IV.1. Principe du sol-gel.....	49
IV.2. Matériaux hybrides.....	51
IV.3. Intérêt des réseaux hybrides interpénétrés.....	56
V. Conclusion et philosophie de travail.....	61
VI. Conclusion générale du chapitre.....	62
Références.....	64
Chapitre 2 : Techniques expérimentales, méthodes d'analyses.....	79
I. Introduction.....	79
II. Les différentes techniques d'analyse de la structure locale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	79
II.1. Détermination du taux de conversion en monomères méthacrylates.....	80
II.2. Détermination du taux de condensation des précurseurs siliciques.....	82
II.3. Etude de l'organisation en masse par RMN : relaxation spin-réseau des protons.....	85
III. Dépôt de revêtements par trempage-retrait (dip-coating).....	87
IV. La nano-indentation.....	90
V. Mesures des énergies de surface.....	94
VI. Mesures ellipsométriques.....	97

VI.1. Interaction entre la lumière et les matériaux.....	100
VI.2. Modèles	101
VI.3. Instrumentation et paramètres de mesure	102
VI.4. Ellipsométrie <i>In situ</i> en cellule liquide.....	103
VII. Cisaillement en compression	105
VIII. Conclusion	112
Références	113
Chapitre 3 : Elaboration de revêtements à base de réseaux interpénétrés.....	119
I. Introduction.....	119
II. Protocole général.....	119
III. Systèmes à base de Trifluoroéthyle Méthacrylate (TFEMA).....	125
III.1. Influence de l'agent de couplage	125
III.2. Influence du rapport agent de couplage / précurseur silicique	146
III.3. Détermination du seuil d'agent de couplage.....	155
IV. Systèmes à base de monomères méthacrylates non fluorés.....	170
IV.1. Protocoles de synthèse - Compositions.....	170
IV.2. Propriétés des revêtements.....	173
IV.3. Conclusion.....	180
V. Choix des compositions	181
Références	185
Chapitre 4 : Adhérence et vieillissement en milieux modèles et représentatifs.....	191
VI. Introduction	191
VII. Adhérence – Test au pseudobernacle	191
VII.1. Matériaux de référence et méthodologie.....	191
VII.2. Influence du module élastique	193
VII.3. Influence de l'énergie de surface	196
VII.4. Conclusion.....	198
VIII. Vieillissement en milieux modèles.....	199
VIII.1. Evolution du module d'élasticité réduit et de l'énergie de surface après immersion en milieux aqueux	199

VIII.2. Suivi <i>in situ</i> en immersion en milieu aqueux.....	208
IX. Etude <i>in vivo</i> de la croissance des biofilms	213
IX.1. Introduction	213
IX.2. Matériel et méthodes.....	214
IX.3. Analyse des propriétés <i>antifouling</i> des revêtements après développement d'un biofilm marin en eau de mer naturelle.....	223
IX.4. Évaluation des impacts écotoxicologiques sur les revêtements testés	236
X. Conclusion générale	243
Références	245
Conclusion générale.....	251
Annexes	257
Annexe 1	257
Mesures ellipsométriques.....	257
RMN Temps de relaxation spin-réseau T_1 (1H).....	263
Annexe 2	265
Annexe 3	267
Polymérisation thermique et photocondensation.....	267
Polymérisation thermique et condensation sous humidité relative, catalysée par du dilaurate de dioctylétain.....	269
Annexe 4	272
Références	273

Table des Abréviations

AC	Agent de couplage
AcBu	Acétate de butyle
AIBN	Azobisisobutyronitrile
BPO	Peroxyde de benzoyle
CMR	Cancérogène, mutagène, reprotoxique
COV	Composés organiques volatiles
Cr(acac) ₃	Acétylacétonate de chrome
DMDDES	Diméthyl-diéthoxysilane
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EPS	Exopolymères
EtOH	Ethanol
FFT	Transformé de Fourier
FRC	Fouling release coatings
FRw	Fouling Rate Weighted
FTIR	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
HCl	Acide chlorhydrique
HEMA	Méthacrylate d'hydroxyéthyle
HFP DPI	Hexafluorophosphate de diphényliodonium
HR	Humidité relative
MaPTMS	Méthacryloxypropyltriméthoxysilane
MAS	Magic angle spinning (rotation à l'angle magique en RMN)
MBu	Méthacrylate de butyle
MEB	Microscope électronique à balayage
MLau	Méthacrylate de lauryle
MM	Monomère méthacrylate
MMe	Méthacrylate de méthyle
MOF	Metal Organic Framework
MSE	Medium square error (erreur quadratique moyenne)
MTES	Méthyltriéthoxysilane
PAG	Acide photo généré
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEG	Poly(éthylène glycol)
PEGMEM	Poly(éthylène glycol) méthyle ether méthacrylate
PEHD	Polyéthylène haute densité

PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PFAS	Alkyls perfluorés et polyfluorés
PIB	Produit intérieur brut
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle acrylique
PS	Précurseur silicique
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RIP	Réseaux interpénétrés
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAMs	Self-Assembled Monolayers
SEM-FEG	Microscope électronique à canon à émission de champs
SN	Substitution nucléophile
TAR	Tours aéroréfrigérantes
TBT	Tributylétain
TC	Temps court
TEOS	Tétraéthoxysilane
TFEMA	Trifluoroéthylméthacrylate
TIAC	Toxi-infections alimentaires collectives
TL	Temps long
TMOS	Tétraméthylorthosilicate
TTR	Taux théorique de réticulation
UV	Ultra-Violet

Introduction générale

Introduction générale

Le phénomène d'encrassement ou *fouling* est intimement lié à l'existence de biofilms. L'élaboration de revêtements *antifouling* reposera donc sur la propriété antibiofilms et/ou antimicrobienne de ces derniers. Cette propriété nécessite en premier lieu de définir ce que sont les biofilms. Il s'agit d'assemblages microbiens complexes formés de cellules (bactéries, champignons, microalgues) et d'une matrice extracellulaire. Ils se développent naturellement dans tout milieu humide, aérien, aquatique ou confiné. Il s'agit d'ailleurs de la forme la plus commune sous laquelle on retrouve les microorganismes dans leur environnement naturel ; l'état dit planctonique de ces derniers, c'est-à-dire dispersés dans un milieu liquide, n'étant qu'un état transitoire avant la colonisation d'une nouvelle surface. ¹⁻³

Bien que ces biofilms puissent être utiles dans certains cas (tractus intestinal, épuration des eaux usées, procédés de fermentation), les conséquences de leur existence vis-à-vis de l'homme et de ses activités sont le plus souvent néfastes, touchant de surcroît de très nombreux secteurs économiques – Figure 1. ⁴

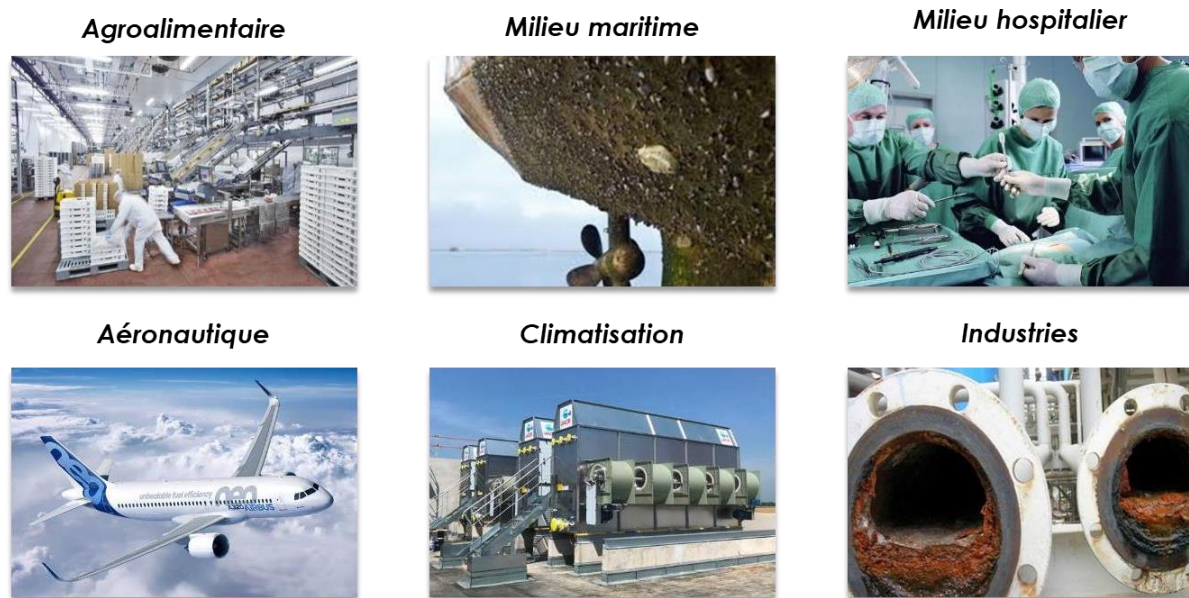


Figure 1: Exemples de secteurs touchés par les biofilms et le fouling.

On peut, par exemple, citer la diminution importante (jusqu'à 50 %) du coefficient de transfert de chaleur dans les échangeurs de chaleur industriels. Il est estimé que 7,5% des frais d'entretien industriels des usines de transformation sont directement liés à la croissance des biofilms. ⁵ Cette dégradation de performances implique alors un suivi constant des équipements et engendre de longues périodes de coupure pour assurer leur maintenance et remise à niveau (3 mois en moyenne pour un condenseur de centrales thermiques EDF pour une opération de détubage-retubage). ⁶ Au niveau maritime, l'industrie navale et les structures portuaires sont particulièrement impactées par les biofilms. ⁷ En effet, la colonisation d'une

surface vierge depuis l'adhésion de bactéries jusqu'à l'apparition de macro-algues et d'invertébrés marins tels que les moules et bernacles provoque une augmentation de la traînée des navires et dans une moindre mesure de leur poids (ce qui se traduit par une consommation en carburant accrue de 30 à 50 %, une perte d'autonomie et de rayon d'action), une réduction de la vitesse et de la manœuvrabilité, des changements au niveau des écosystèmes marins (introduction d'espèces exotiques invasives) et surtout une corrosion accélérée des matériaux (biocorrosion).⁷⁻⁸

Ce phénomène de biocorrosion, connu sous l'acronyme MIC (Microbiologically Influenced Corrosion), ne touche d'ailleurs pas que le secteur maritime. Il impacte toutes les structures industrielles immergées ou opérant en milieu humide comme les échangeurs thermiques, les pipelines et autres canalisations comme celles de l'eau potable.^{6, 9-11} Dans les usines de dessalement de l'eau de mer pour la production d'eau potable, le coût d'entretien lié aux biofilms représente 30% des coûts opérationnels.¹² Les mécanismes de biocorrosion des métaux et alliages métalliques sont particulièrement complexes avec de très nombreux paramètres critiques tels que la composition chimique de la couche protectrice (oxyde natif ou peinture), la nature chimique du milieu, l'hétérogénéité du biofilm, son stade de développement ou encore les conditions d'aération. Dans le cas des aciers inoxydables, il a été par exemple observé que le potentiel de corrosion de ces alliages augmentait avec la présence de biofilms en milieux aérés (eau de mer naturelle) les rendant par là même plus sensibles à la corrosion.¹⁰ A contrario dans des milieux anaérobies, la présence de bactéries sulfatoréductrices modifie la composition et la stabilité des couches passives natives (remplacement des oxydes par des sulfures métalliques par exemple) induisant alors des vitesses de corrosion élevées.¹¹ Les hétérogénéités, que l'on peut rencontrer dans les biofilms matures ou en milieu faiblement oxygéné avec la présence de microenvironnements oxiques ou anoxiques, provoquent là encore des phénomènes de corrosion exacerbés avec à la fois une augmentation du potentiel de corrosion du métal dans les zones aérobies et une fragilisation des couches passives natives due à des changements de composition dans les zones anaérobies.⁹

Le domaine de l'aéronautique n'échappe pas à la problématique des biofilms notamment au niveau des circuits d'eau (eau potable et eaux grises) et des réservoirs de kérosène. En effet, la présence de microorganismes dans ces derniers, liée à celle de l'eau dans le carburant, peut aller jusqu'à bloquer la circulation du kérosène tout en favorisant des phénomènes de biocorrosion notamment à l'intérieur des réservoirs situés dans les ailes des avions.¹³⁻¹⁷ Dans l'industrie pétrolière, des problématiques similaires sont récurrentes. En effet, la croissance rapide des biofilms dans les canalisations où circule le pétrole est responsable de 20 à 30% des coûts liés à la corrosion.¹⁸ Cette proportion est d'ailleurs probablement très largement sous-estimée, la présence de biofilm accélérant fortement les processus de corrosion « purement » chimiques.¹⁹

Hormis leur implication dans les dysfonctionnements et la dégradation d'installations industrielles mobiles ou fixes, les biofilms ont également très souvent un impact négatif au niveau sanitaire. Cet impact sanitaire concerne plus particulièrement l'industrie agroalimentaire, le monde médical et celui de la cosmétique, et conduit régulièrement à des infections chroniques et des hospitalisations. Dans le cas de l'industrie agroalimentaire, les biofilms sont présents dans tous les secteurs et à tous les niveaux de la chaîne de production. En effet, tout milieu soumis à des conditions d'humidité intermédiaires ou élevées est confronté à la formation de biofilms sauf dans le cas d'équipements ou de conditions stériles. Et même dans ce dernier cas, entre deux procédures de stérilisation ou de nettoyage-désinfection, la présence de microorganismes dans le milieu environnant peut engendrer la formation de biofilms et ce en quelques heures. Il en résulte alors la contamination d'aliments se traduisant par l'apparition de toxi-infections alimentaires collectives (TIAC), maladies dont les conséquences sont telles qu'elles sont à déclaration obligatoire auprès de l'agence Santé Publique France. Les biofilms sont ainsi impliqués dans 40% des toxi-infections en France.¹⁹ Si on prend le cas de la *Listeria monocytogenes*, bactérie responsable de la listériose, infection pouvant conduire jusqu'à des méningites, des septicémies et des avortements pour les femmes enceintes, il a été montré que des imperfections dans les matériaux en contact avec les aliments (aspérités et cavités rendant le processus de désinfection localement moins efficace) ainsi que des conditions environnementales favorables permettaient la survie de cette bactérie dans des usines agroalimentaires et ce pendant de longues périodes.²⁰⁻²¹

Au niveau médical proprement dit, les biofilms sont responsables d'un certain nombre d'infections chroniques.²²⁻²³ Ces infections sont généralement plus difficiles à diagnostiquer car les symptômes sont moins précis que dans le cas des infections aiguës et leurs évolutions dans le temps sont plus lentes.^{22, 24} Une autre caractéristique (et non des moindres) de ces infections chroniques réside dans la difficulté de les combattre du fait de la très grande résistance des bactéries présentes dans les biofilms vis-à-vis notamment des antibiotiques.²³ En effet, l'environnement particulier du biofilm confère aux bactéries une résistance accrue aux agents antibactériens, aux métaux lourds ou encore aux désinfectants chimiques.²⁵⁻²⁶ Cette résistance se traduit par une implication des biofilms dans plus de la moitié des infections nosocomiales et dans toutes les infections prothétiques.^{19, 23, 27} On a ainsi pu observer la présence de biofilms sur un certain nombre d'éléments médicaux tels que des pansements, du matériel de suture, des tubes de drainage, des seringues, des cathéters, des pacemakers, des prothèses, des lentilles de contact ...^{23, 28-30} Plusieurs hypothèses impliquant l'effet barrière de la gangue polymère (constituée majoritairement d'eau, d'ions et d'exopolymères ou EPS pour Extracellular Polymeric Substances), l'existence de microenvironnements défavorables à

l'action des antibiotiques (zones carencées en nutriments, en oxygène ou localement présentant une acidité plus marquée) et/ou encore l'émergence de phénotype persistant chez les bactéries présentes dans les biofilms ont été émises pour expliquer cette résistance exacerbée. ^{23, 31-33}

Des infections graves peuvent aussi survenir en dehors du monde médical et du milieu hospitalier. C'est le cas par exemple au niveau des tours aéroréfrigérantes (TAR), des réseaux de distribution d'eau chaude, des climatiseurs, des bains à jet, des bains à remous et plus généralement tout milieu impliquant des eaux tièdes (de 30 à 60°C) dans lequel la prolifération de biofilms à *Legionella pneumophila*, bactérie responsable de la légionellose, peut être favorisée. La légionellose est une maladie potentiellement mortelle qui se manifeste par des infections pulmonaires aiguës de type pneumopathies. La maladie peut évoluer avec deux types de complications : une insuffisance respiratoire irréversible et une insuffisance rénale aiguë, qui sont alors souvent fatales chez les individus les plus fragiles (personnes opérées, âgées et nourrissons). ³⁴ L'une des difficultés avec la légionellose réside dans sa facilité de propagation (notamment par le biais des aérosols émis par les TAR) conduisant alors à de véritables épidémies (taux de mortalité moyen 10%). ³⁵

Dans une moindre mesure le secteur de la cosmétique et des produits d'hygiène est aussi touché par les biofilms et les contaminations bactériennes qui en résultent. ³⁶⁻³⁷ Bien que le risque sanitaire soit moindre dans ce cas de figure, il peut s'avérer délicat si les produits sont appliqués au niveau de microcoupures de la peau, de muqueuses ou de la cornée surtout pour des individus immunodéprimés. A titre d'exemple, une étude sur des masccaras a révélé la présence de *Staphylococcus aureus* sur près de 80 % des échantillons étudiés. ³⁷ De même, le secteur du tourisme est impacté par la formation des biofilms : la dégradation des patrimoines historiques entraîne une baisse de la fréquentation touristique ou des coûts de restauration importants. Le cas le plus connu est probablement celui de la grotte de Lascaux où les peintures rupestres sont affectées de façon récurrente par des biofilms formés d'algues et de champignons, entraînant la construction des fac-similés aujourd'hui visités. ³⁸ Enfin, un phénomène encore très largement sous-évalué est celui de la toxicité des composés utilisés pour la lutte *antifouling* : toxicité pour la santé humaine et les utilisateurs de ces produits chimiques, toxicité pour l'environnement et les êtres vivants. ⁷ Par exemple, les isothiazolinones (la principale classe de composés utilisés dans la lutte antifouling) sont connues pour causer des allergies et dermatites tout en étant écotoxiques. ³⁹⁻⁴¹ C'est le cas aussi des ammoniums quaternaires dont l'écotoxicité est progressivement évaluée. ⁴² Un autre point important à considérer est l'évolution constante de la législation au sujet de ces produits biocides à visée *antifouling*, dont les usages sont restreints d'année en année par les réglementations nationales et européennes au fur et à mesure que leur toxicité est mise au jour, ⁴³ restreignant

ainsi l'usage des solutions *antifouling* disponibles sur le marché ou leur périmètre d'utilisations envisageables.

Enfin, l'épidémie de Covid-19 a mis en lumière récemment la nécessité d'analyser plus finement les phénomènes aux interfaces milieu environnant - matériaux et ce en relation avec le monde du vivant. En effet, il a été mis en évidence au cours de l'année 2020 une durée de vie variable de ce virus en fonction de la nature du matériau contaminé (carton, plastique, métal, verre ...) or la surface d'un matériau n'est pas représentative du matériau lui-même (un métal est par exemple la plupart du temps passivé par une couche isolante d'oxyde natif). De plus, toute surface en interaction avec le milieu extérieur sera plus ou moins polluée par la présence de composés organiques et inorganiques. Ces composés ainsi adsorbés forment alors un film dit de conditionnement qui peut favoriser l'étape de colonisation microbienne si les conditions sont réunies (milieu humide ou immersion dans l'eau). Les microorganismes et virus ne « voient » donc pas la même surface que nous et on peut dès lors se poser des questions sur l'environnement plus ou moins protecteur conféré par un biofilm aux virus ⁴⁴⁻⁴⁶ mais aussi sur la durabilité de surfaces dites anti-Covid-19 une fois polluées et dont les fonctions anti-Covid-19 ne sont plus accessibles (et donc efficaces).

Enfin, pour mieux appréhender l'impact des biofilms sur l'homme et ses activités, il apparaît utile de le chiffrer au niveau mondial et par secteurs d'activité. En ce sens, il a été récemment estimé que le coût financier annuel lié aux biofilms est de l'ordre de 5000 milliards de dollars US au niveau mondial ce qui représente près de 5% du PIB mondial (chiffres 2022) – *Figure 2*. ⁴⁷

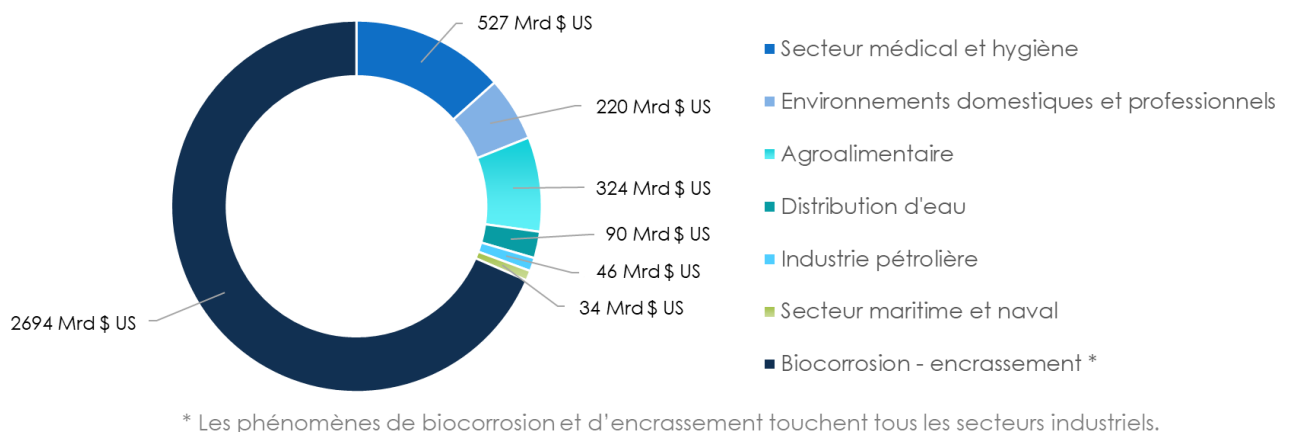


Figure 2 : Répartition des coûts liés au biofilms en milliards de dollars US au niveau mondial par secteur et par an. ⁴⁷

En résumé. Il ressort donc de cette introduction que les problématiques engendrées par l'existence de biofilms **impactent de très nombreux secteurs industriels** avec comme conséquence une **dégradation des installations industrielles et de leurs performances** engendrant alors des coûts importants notamment au niveau de la maintenance et des réparations sans compter ceux liés à leur immobilisation. D'un point de vue sanitaire, les **biofilms** sont **responsables de très nombreuses infections**. En effet, la résistance accrue des bactéries et autres microorganismes présents dans la structure protectrice et complexe des biofilms rend le processus curatif très délicat. Les conséquences là encore ont un coût économique très important avec de nombreuses hospitalisations et traitements médicaux lourds sans oublier ceux liés aux arrêts de travail temporaires ou permanents mais surtout sans compter l'aspect humain avec les décès qu'elles occasionnent. Enfin, la **toxicité des composés biocides** rend leur usage de plus en plus restreint par les réglementations nationales, européennes et mondiales. Il apparaît donc qu'une **étude fine des interactions revêtement - biofilm dans des environnements représentatifs puis opérationnels est nécessaire pour concevoir de nouveaux revêtements antimicrobiens durables.**

Références

1. Zobell, C. E., The effect of solid surfaces upon bacterial activity. *Journal of Bacteriology* **1943**, 46 (1), 39-56. <https://doi.org/10.1128/jb.46.1.39-56.1943>
2. Costerton, J. W.; Lewandowski, Z.; Caldwell, D. E.; Korber, D. R.; Lappin-Scott, H. M., Microbial biofilms. *Annual Review of Microbiology* **1995**, 49 (1), 711-745. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.003431>
3. Potera, C., Studying slime. *Environmental Health Perspectives* **1998**, 106 (12), A604-A606. <https://doi.org/10.1289/ehp.98106a604>
4. Vishwakarma, V., Impact of environmental biofilms: Industrial components and its remediation. *J. Basic Microbiol.* **2019**, 1-9. <https://doi.org/10.1002/jobm.201900569>
5. Ibrahim, H. A.-H., Fouling in Heat Exchangers. In *MATLAB - A Fundamental Tool for Scientific Computing and Engineering Applications*, Katsikis, V. N., Ed. IntechOpen: **2012**; Vol. 3. <https://doi.org/10.5772/46462>
6. Culha, O.; Gunerhan, H.; Biyik, E.; Ekren, O.; Hepbasli, A., Heat exchanger applications in wastewater source heat pumps for buildings: A key review. *Energy and Buildings* **2015**, 104, 215-232. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.07.013>
7. Lejars, M.; Margailan, A.; Bressy, C., Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chemical Reviews* **2012**, 112 (8), 4347-4390. <https://doi.org/10.1021/cr200350v>
8. Schultz, M. P.; Bendick, J. A.; Holm, E. R.; Hertel, W. M., Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling* **2011**, 27 (1), 87-98. <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.542809>
9. Enning, D.; Venzlaff, H.; Garrelfs, J.; Dinh, H. T.; Meyer, V.; Mayrhofer, K.; Hassel, A. W.; Stratmann, M.; Widdel, F., Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust. *Environmental Microbiology* **2012**, 14 (7), 1772-1787. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2012.02778.x>
10. Scotto, V.; Lai, M. E., The ennoblement of stainless steels in seawater: a likely explanation coming from the field. *Corrosion Science* **1998**, 40 (6), 1007-1018. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00038-9)
11. Sherar, B. W. A.; Power, I. M.; Keech, P. G.; Mitlin, S.; Southam, G.; Shoesmith, D. W., Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion. *Corrosion Science* **2011**, 53 (3), 955-960. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.027>
12. Maddah, H.; Chogle, A., Biofouling in reverse osmosis: phenomena, monitoring, controlling and remediation. *Applied Water Science* **2017**, 7 (6), 2637-2651. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0493-1>
13. Gaylarde, C. C.; Bento, F. M.; Kelley, J., Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. *Revista de Microbiologia* **1999**, 30, 01-10. <https://doi.org/10.1590/S0001-37141999000100001>
14. McNamara, C. J.; Perry, T. D.; Leard, R.; Bearce, K.; Dante, J.; Mitchell, R., Corrosion of aluminum alloy 2024 by microorganisms isolated from aircraft fuel tanks. *Biofouling* **2005**, 21 (5-6), 257-265. <https://doi.org/10.1080/08927010500389921>

15. Passman, F. J., Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 – a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2013**, 81, 88-104. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.08.002>
16. Siry, C., New technology for tank inspections. *Lufthansa Technik - Connection* 2018, p 5.
17. Handschuh, H.; Ryan, M. P.; O'Dwyer, J.; Adley, C. C., Assessment of the Bacterial Diversity of Aircraft Water: Identification of the Frequent Fliers. *PloS one* **2017**, 12 (1), e0170567-e0170567. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170567>
18. Skovhus, T.; Enning, D.; Lee, J. S., *Microbiologically Influenced Corrosion in the Upstream Oil and Gas Industry*. Boca Raton: CRC Press: **2017**.
19. Guézennec, J., *Biodégradation des matériaux : Quels risques pour la santé et l'environnement ?* Éditions Quae: **2017**. <https://www.quae.com/produit/1349/9782759224531/biodegradation-des-materiaux>
20. Carpentier, B.; Cerf, O., Review — Persistence of *Listeria monocytogenes* in food industry equipment and premises. *International Journal of Food Microbiology* **2011**, 145 (1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.01.005>
21. Galié, S.; García-Gutiérrez, C.; Miguélez, E. M.; Villar, C. J.; Lombó, F., Biofilms in the Food Industry: Health Aspects and Control Methods. *Front Microbiol* **2018**, 9, 898-898. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00898>
22. Bjarnsholt, T., The role of bacterial biofilms in chronic infections. *APMIS* **2013**, 121 (s136), 1-58. <https://doi.org/10.1111/apm.12099>
23. Costerton, J. W.; Stewart, P. S.; Greenberg, E. P., Bacterial Biofilms: A Common Cause of Persistent Infections. *Science* **1999**, 284 (5418), 1318-1322. <https://doi.org/10.1126/science.284.5418.1318>
24. Costerton, J. W., Chapter 4 - Replacement of Acute Planctonic by Chronic Biofilm Diseases. In *The Biofilm Primer*, Costerton, J. W., Ed. Springer-Verlag: **2007**. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68022-2_5
25. Teitzel, G. M.; Parsek, M. R., Heavy Metal Resistance of Biofilm and Planktonic *Pseudomonas aeruginosa*. *Applied and Environmental Microbiology* **2003**, 69 (4), 2313-2320. <https://doi.org/10.1128/aem.69.4.2313-2320.2003>
26. Høiby, N.; Bjarnsholt, T.; Givskov, M.; Molin, S.; Ciofu, O., Antibiotic resistance of bacterial biofilms. *International Journal of Antimicrobial Agents* **2010**, 35 (4), 322-332. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2009.12.011>
27. Silverstein, A.; Donatucci, C. F., Bacterial Biofilms and implantable prosthetic devices. *International Journal of Impotence Research* **2003**, 15 (5), S150-S154. <https://doi.org/10.1038/sj.ijir.3901093>
28. Donlan, R. M., Biofilm formation: A clinically relevant microbiological process. *Clin. Infect. Dis.* **2001**, 33 (8), 1387-1392. <https://doi.org/10.1086/322972>
29. Pavithra, D.; Doble, M., Biofilm formation, bacterial adhesion and host response on polymeric implants - issues and prevention. *Biomedical Materials* **2008**, 3 (3), 13. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/3/3/034003>
30. Cole, N.; Hume, E. B. H.; Vijay, A. K.; Sankaridurg, P.; Kumar, N.; Willcox, M. D. P., In Vivo Performance of Melimine as an Antimicrobial Coating for Contact Lenses in Models of CLARE

and CLPU. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **2010**, 51 (1), 390-395. <https://doi.org/10.1167/iovs.09-4068>

31. Stewart, P. S.; William Costerton, J., Antibiotic resistance of bacteria in biofilms. *The Lancet* **2001**, 358 (9276), 135-138. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(01\)05321-1](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(01)05321-1)

32. Flemming, H. C.; Wingender, J.; Szewzyk, U.; Steinberg, P.; Rice, S. A.; Kjelleberg, S., Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nat. Rev. Microbiol.* **2016**, 14 (9), 563-575. <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2016.94>

33. Flemming, H. C.; Wingender, J., The biofilm matrix. *Nat. Rev. Microbiol.* **2010**, 8 (9), 623-633. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>

34. Institut Pasteur, <https://www.pasteur.fr/fr/centre-medical/fiches-maladies/legionellose>.

35. Tours aéroréfrigérantes : la légionellose sévit toujours ! *Tours aéroréfrigérantes : la légionellose sévit toujours ! Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels - Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire* **2016**. https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/20160427_FL_Legionellose_PA_FR_Vfin.pdf

36. Lundov, M. D.; Zachariae, C., Recalls of microbiologically contaminated cosmetics in EU from 2005 to May 2008. *International Journal of Cosmetic Science* **2008**, 30 (6), 471-474. <https://doi.org/10.1111/j.1468-2494.2008.00475.x>

37. Giacomel, C. B.; Dartora, G.; Diefethaeler, H. S.; Haas, S. E., Investigation on the use of expired make-up and microbiological contamination of mascaras. *International Journal of Cosmetic Science* **2013**, 35 (4), 375-380. <https://doi.org/10.1111/ics.12053>

38. Bastian, F.; Jurado, V.; Novakova, A.; Alabouvette, C.; Saiz-Jimenez, C., The microbiology of Lascaux Cave. *Microbiology-Sgm* **2010**, 156, 644-652. <https://doi.org/10.1099/mic.0.036160-0>

39. Garcia-Hidalgo, E.; Sottas, V.; von Goetz, N.; Hauri, U.; Bogdal, C.; Hungerbuhler, K., Occurrence and concentrations of isothiazolinones in detergents and cosmetics in Switzerland. *Contact Dermatitis* **2017**, 76 (2), 96-106. <https://doi.org/10.1111/cod.12700>

40. Vermeirssen, E. L. M.; Campiche, S.; Dietschweiler, C.; Werner, I.; Burkhardt, M., Ecotoxicological Assessment of Immersion Samples from Facade Render Containing Free or Encapsulated Biocides. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2018**, 37 (8), 2246-2256. <https://doi.org/10.1002/etc.4176>

41. Varga, Z.; Nicol, E.; Bouchonnet, S., Photodegradation of benzisothiazolinone: Identification and biological activity of degradation products. *Chemosphere* **2020**, 240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124862>

42. Gadea, R.; Fernandez Fuentes, M. A.; Pulido, R. P.; Galvez, A.; Ortega, E., Effects of exposure to quaternary-ammonium-based biocides on antimicrobial susceptibility and tolerance to physical stresses in bacteria from organic foods. *Food Microbiology* **2017**, 63, 58-71. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2016.10.037>

43. Cheyne, I., Regulation of Marine Antifouling in International and EC Law. In *Biofouling*, **2010**; pp 306-318. <https://doi.org/10.1002/9781444315462.ch21>

44. Bekliz, M.; Brandani, J.; Bourquin, M.; Battin, T. J.; Peter, H., Benchmarking protocols for the metagenomic analysis of stream biofilm viromes. *PeerJ* **2019**, 7. <https://doi.org/10.7717/peerj.8187>

45. Thoulouze, M.-I.; Alcover, A., Can viruses form biofilms? *Trends in Microbiology* **2011**, 19 (6), 257-262. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2011.03.002>
46. Wingender, J.; Flemming, H.-C., Biofilms in drinking water and their role as reservoir for pathogens. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2011**, 214 (6), 417-423. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.05.009>
47. Camara, M.; Green, W.; MacPhee, C. E.; Rakowska, P. D.; Raval, R.; Richardson, M. C.; Slater-Jefferies, J.; Steventon, K.; Webb, J. S., Economic significance of biofilms: a multidisciplinary and cross-sectoral challenge. *npj Biofilms and Microbiomes* **2022**, 8 (1). <https://doi.org/10.1038/s41522-022-00306-y>

Chapitre 1

Le *fouling* marin et les revêtements
antifouling

Chapitre 1 : Le <i>fouling</i> marin et les revêtements antifouling	23
I. Introduction.....	23
II. Processus de formation d'un biofilm	23
III. Les technologies antifouling.....	27
III.1. Les revêtements antifouling chimiquement actifs.....	27
III.2. Les revêtements passifs à effets de surface	32
III.3. Impacts environnementaux dans le domaine maritime.....	47
IV. Réseaux hybrides type interpénétrés	49
IV.1. Principe du sol-gel.....	49
IV.2. Matériaux hybrides	51
IV.3. Intérêt des réseaux hybrides interpénétrés	56
V. Conclusion et philosophie de travail.....	61
VI. Conclusion générale du chapitre.....	62
Références	64

Chapitre 1 : Le fouling marin et les revêtements antifouling

I. Introduction

La formation du fouling biologique sur des surfaces immergées dépend de nombreux facteurs comme les conditions environnementales (température, pH, salinité ...), les interactions interfaciales (nature chimique, charge et énergie de surface, composants chimiquement actifs ...) et les facteurs physiologiques (type de micro-organisme, stade de croissance, activité métabolique). Cependant, parmi ces nombreux facteurs, seules les interactions interfaciales constituent des paramètres maîtrisables permettant de limiter ou de contrôler, dans une certaine mesure, la formation de biofilms sur une surface donnée. Il apparaît donc la conception de revêtements présentant des propriétés de surface optimales en termes d'énergie de surface, de module d'élasticité, d'épaisseur et de topologie de leur surface notamment à l'échelle nanométrique peut apporter une réponse à la problématique des biofilms en général et de celle du fouling marin en particulier. L'adhésion des bio-organismes sur des surfaces immergées résulte de processus physiques tel qu'un ancrage mécanique et/ou chimiques basés sur des interactions intermoléculaires. Ces dernières impliquent tous les types d'interactions : de faibles comme les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène à forte comme les liaisons ioniques, covalentes et iono-covalentes. La force d'adhésion dépend donc du type d'interaction de surface, du mécanisme de rupture lors de l'élimination des micro-organismes et de la surface totale concernée. Il existe ainsi, pour un revêtement, une grande variété de propriétés de surface qui peuvent permettre de limiter la formation d'un biofilm et ce à ses différents stades de croissance. En toute généralité, la conception de revêtements dits antibiofilm repose sur trois approches fondamentales dépendantes de leurs propriétés de surface : (i) interdire le contact ou éliminer les micro-organismes fixés sur la surface via des revêtements chimiquement actifs (antifouling coatings – AF), (ii) limiter les interactions micro-organismes – revêtement pour faciliter l'élimination des biofilms sous de faibles contraintes (fouling release coatings – FRC), (iii) éliminer le fouling biologique fortement attaché sur la surface via des processus de nettoyage. Ce chapitre traitera donc les aspects revêtements permettant de limiter la formation d'un biofilm sur une surface donnée.

II. Processus de formation d'un biofilm

L'élaboration de revêtements antibiofilms implique au préalable la connaissance des processus liés à la formation d'un biofilm sur une surface donnée. Bien que chaque situation soit spécifique puisque dépendante du milieu environnant, de la nature de la surface et du type de microorganismes impliqués, le processus de formation d'un biofilm est généralement modélisé en 5 grandes étapes (Figure 1).

La première étape repose sur l'adsorption de protéines, d'ions, de lipides, de peptides et autres nutriments organiques sur la surface à coloniser.¹ Il en résulte alors la formation d'un film chimique complexe et hétérogène dit de « conditionnement » qui va permettre l'adhésion et la croissance du biofilm bactérien. Cette accumulation de molécules à l'interface liquide-solide se traduit notamment par un enrichissement en nutriments à la surface solide par rapport au milieu liquide, favorisant ainsi la migration bactérienne vers un milieu plus viable (chimiotactisme positif).² La présence de ce film de conditionnement ne se limite pas à des aspects nutritionnels mais a d'autres effets d'ordre physico-chimique. Ce film modifie l'énergie de surface, l'hydrophilie, les charges et la chimie de surface, le caractère acido-basique ou encore la rugosité de la surface solide. Toutes ces modifications contribuent alors à favoriser l'adhésion des bactéries.³ Les cinétiques de formation de ce film de conditionnement varient selon les milieux, les saisons et la nature chimique de la surface mais elles sont en général très rapides (ordre de grandeur : de quelques minutes avec les premières adsorptions à plusieurs heures pour la phase de croissance).^{1,4}

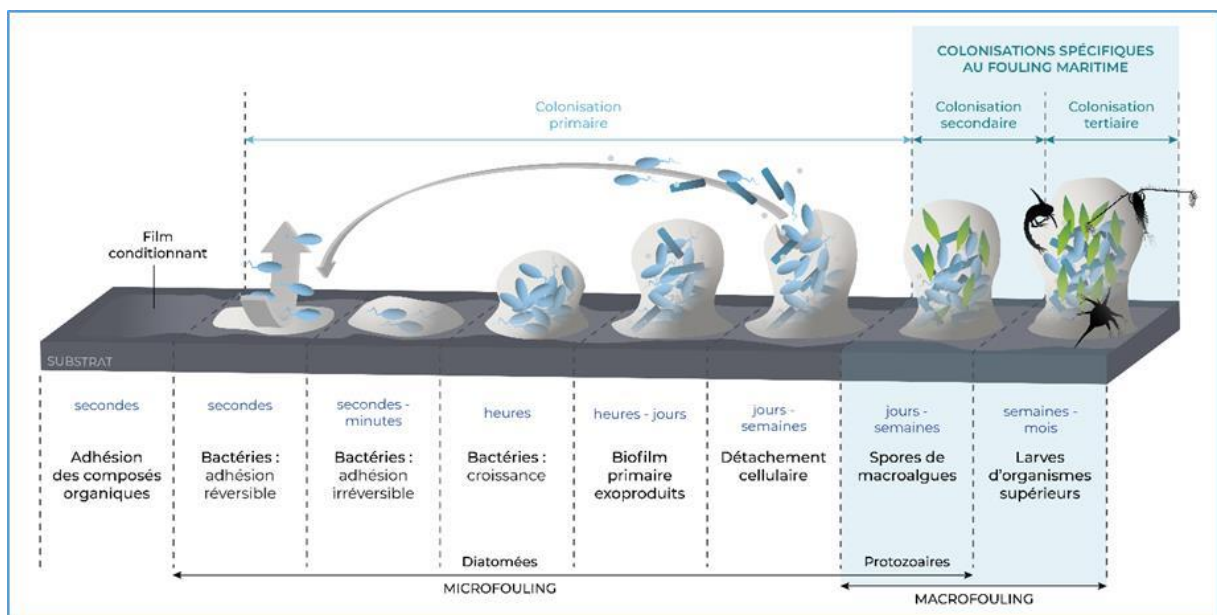


Figure 1: Les différentes étapes de développement d'un biofilm.

Après la formation du film de conditionnement, suit une première étape d'adhésion des bactéries dite « réversible ». Sous l'effet de processus actifs ou passifs dépendant de la mobilité intrinsèque des bactéries (chimiotactisme) ou des forces hydrodynamiques liées au milieu environnant, les bactéries vont pouvoir s'approcher de la surface et s'y fixer via des interactions faibles (forces de van der Waals, forces électrostatiques et interactions hydrophobes).⁵ Lors de cette première adhésion, les bactéries sont toujours mobiles et peuvent être facilement détachées de la surface sous de faibles sollicitations.⁶ Il s'ensuit alors une transition vers l'adhésion dite irréversible qui nécessitera l'utilisation de produits chimiques et/ou des opérations de nettoyage physiques (brossage, grattage) pour éliminer les microorganismes.

Cet état de transition entre adhésion réversible et irréversible implique alors des forces plus importantes comme des liaisons hydrogène, des liaisons covalentes ou iono-covalentes et des interactions hydrophobes.² L'adhésion irréversible est quant à elle assurée par différents appendices que possèdent les bactéries comme les pili et fimbriae, des protéines d'ancrage, ainsi que par la sécrétion d'exopolysaccharides protecteurs, et, mettent en jeu de très nombreuses interactions (van der Waals, liaisons hydrogène, ioniques et iono-covalentes, interactions hydrophobes...),^{2,7}

Viennent ensuite les étapes de maturation et de détachement cellulaire. Durant ces étapes, la structure du biofilm subit une augmentation de taille liée à la multiplication cellulaire ainsi qu'à la production importante des EPS. Il acquiert ainsi une structure tridimensionnelle hétérogène constituée d'une matrice polymère très abondante dans laquelle sont enchâssées les bactéries. Cette matrice protège non seulement les bactéries des agressions extérieures mais leur permet aussi de communiquer entre elles (quorum sensing) via la production de messagers chimiques (auto-inducteurs) qui induiront alors la sécrétion de protéines et autres substances nécessaires à leur survie. Cette sécrétion de messagers chimiques joue un rôle lors de la constitution d'un biofilm puisqu'ils peuvent activer la production de protéines favorisant la fixation des bactéries sur une surface (adhésines). Sous l'effet de ces signaux métaboliques circulant dans les biofilms, les microorganismes modifient leur physiologie et sécrètent un ensemble de protéines spécifiques permettant le développement du biofilm selon les différentes étapes décrites.⁸ Après cette phase de maturation, l'affaiblissement local en nutriments ainsi que des conditions extérieures (dynamique des fluides, effets de cisaillement) conduisent ensuite à l'étape de détachement cellulaire se traduisant par la dispersion d'un certain nombre de bactéries et/ou de fragments du biofilm dans le milieu environnant qui pourront alors coloniser de nouvelles surfaces. Pendant ces deux dernières phases, d'autres organismes peuvent venir coloniser ce biofilm primaire en milieu marin comme des spores d'algues, de champignons, des diatomées mais aussi des larves de macroorganismes qui y trouveront un terrain favorable à leur développement. L'ensemble de ces êtres vivants constituent alors un biofilm secondaire qui pourra lui-même être colonisé plus tard par des macroalgues et des invertébrés marins tels que les moules, colonisation conduisant alors au phénomène de macrofouling.⁹

Ces différentes étapes de développement ont ainsi conduit à l'élaboration de plusieurs stratégies visant à limiter la formation ou la croissance des biofilms (Figure 2). Parmi ces stratégies, il est possible de distinguer celles impliquant des techniques dites physiques basées sur des processus d'électrolyse, d'irradiation ou de sonochimie et celles dites chimiques basées sur le désigne de revêtements.⁹⁻¹² Toutefois, les techniques dites physiques sont en général moins efficaces, plus coûteuses et moins pratiques, mais peuvent être parfois utiles pour des embarcations de faibles tailles. Concernant les revêtements, au niveau de la phase de

conditionnement, les réponses apportées par la communauté scientifique reposent sur la conception de surfaces antiadhésives ou de surfaces permettant de dégrader les protéines. En ce qui concerne les phases d'adhésion bactérienne, la stratégie suivie implique le développement de surfaces antibactériennes dont les composants biocides peuvent être d'origine inorganique (cuivre, argent ...), organique (ammoniums quaternaires, polymères cationiques, antibiotiques, antiseptiques ...) ou biologique (enzymes ...). Une fois le biofilm constitué, des approches plus spécifiques ont été étudiées ciblant soit la dégradation des composants (exopolysaccharides, protéines ou ADN) de la matrice protectrice polymère du biofilm par des enzymes soit la perturbation du système de communication des bactéries (quorum quenching - quorum sensing). Cependant, la diversité des populations bactériennes dans un biofilm est extrêmement importante.¹³ Chaque population bactérienne dans un biofilm produit sa propre matrice, ses propres messagers chimiques et protéines. Or la plupart des solutions antifouling durables actuellement disponibles ne ciblent qu'une fraction des populations constituant les biofilms (ou qu'un aspect de leur activité), expliquant ainsi leur efficacité assez limitée. Il apparaît donc impératif de trouver des stratégies multi-niveaux impliquant des éléments à spectre large ou une combinaison d'éléments si ces derniers sont plus spécifiques à une espèce donnée, afin d'élaborer des matériaux et des revêtements présentant des propriétés antifouling satisfaisantes.

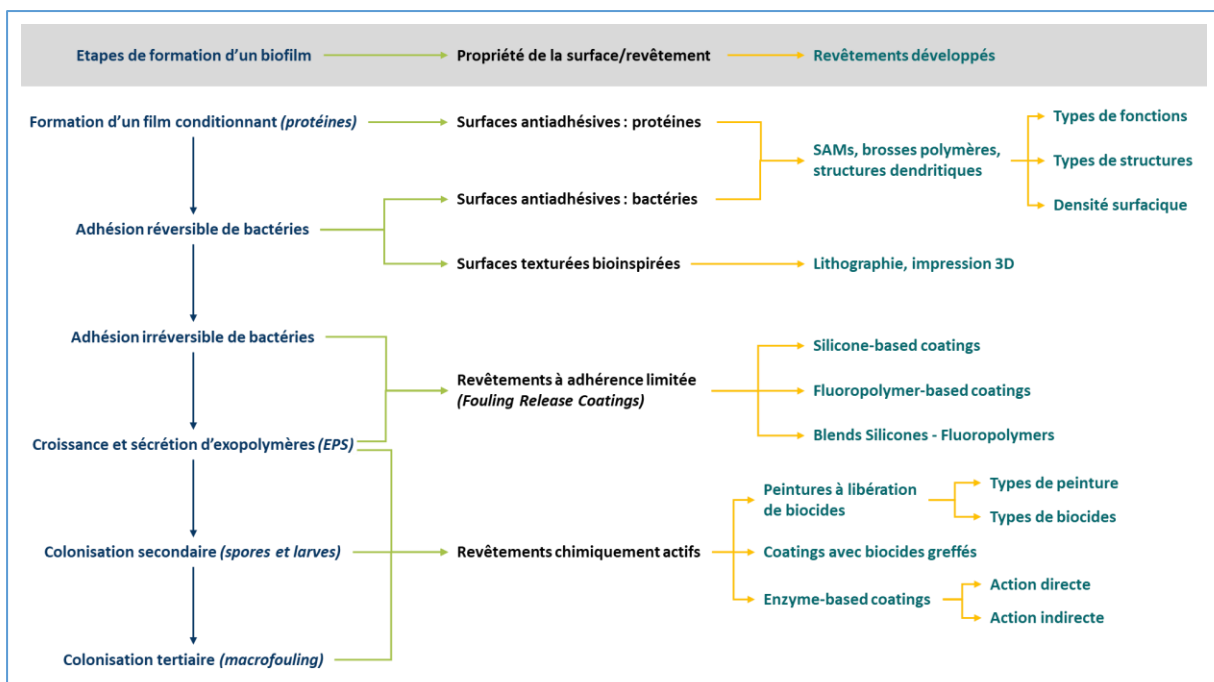


Figure 2 : Résumé des différents revêtements ayant des propriétés antifouling en relation avec les différentes étapes de développement d'un biofilm.

III. Les technologies antifouling

Les revêtements *antifouling* sont habituellement classées selon leur mode d'action vis-à-vis du *fouling* marin (figure 2). Il existe deux grandes familles de revêtements : ceux présentant une activité dite biocide via la libération de composés chimiquement actifs qui vont inhiber ou détruire les organismes vivants et ceux qui vont limiter l'adhésion du *fouling* marin sur une surface donnée.¹⁴ Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur les revêtements chimiquement actifs puis nous aborderons les revêtements dits passifs.

III.1. Les revêtements antifouling chimiquement actifs

Les revêtements dits actifs ont été les premiers à démontrer une grande efficacité *antifouling* durable et à moindre coût avec l'avènement dans les années 1960-70 des peintures autopolissantes à base d'étain (tributylétain ou TBT).⁹ Historiquement, la reprise des activités économiques mondiales suite à la guerre de 1939-45 a conduit à l'apparition du transport maritime par conteneurs à la fin des années 1950 ce qui a révolutionné le transport des marchandises et a permis une expansion rapide de l'économie mondiale jusqu'au premier choc pétrolier en 1973¹⁵. À peu près au même moment, les propriétés biocides des composés organostanniques, comme le tributylétain (TBT), ont été découvertes. Les peintures antifouling contenant du TBT ont rapidement conquis le marché en raison de leur grande efficacité à long terme, ce qui présentait des avantages économiques majeurs pour le commerce maritime et la navigation de plaisance. Appliqué sur tous les types de navires, des petits yachts privés aux grands porte-conteneurs et pétroliers, le TBT a donc été répandu en grandes quantités dans le monde entier. Par la suite, des études scientifiques ont permis de se rendre compte du très fort impact des rejets de TBT et de co-biocides contenus dans les formulations des peintures antifouling sur l'environnement aquatique en contaminant les eaux et en s'accumulant dans les organismes non ciblés. À la fin des années 1970 et au début des années 1980, les cultures d'huîtres dans le bassin d'Arcachon ont souffert de graves déformations de la coquille, d'une limitation de leur croissance et de problèmes majeurs au niveau reproductif. Cela a entraîné non seulement une réduction drastique de la valeur marchande des huîtres, mais aussi une perte totale des larves d'huîtres nécessaires à leur culture, ce qui s'est traduit par de graves pertes financières pour les exploitations conchylicoles. Des études en laboratoire et *in situ* ont montré que le TBT rejeté par les bateaux de plaisance dans les marinas voisines était responsable d'anomalies de la coquille et inhibait la croissance et la survie des larves d'huîtres *Crassostrea gigas*¹⁶.

Par ailleurs, de nombreuses études menées au Royaume-Uni ont mis en évidence une forte corrélation entre l'utilisation du TBT et le développement d'organes sexuels mâles en plus des

organes femelles chez les gastéropodes marins et l'ont attribuée à l'interférence du TBT avec le système endocrinien des mollusques^{17,18}. Après l'introduction de restrictions partielles interdisant l'utilisation du TBT sur les petits bateaux, un rétablissement rapide de l'état des huîtres et des gastéropodes marins a été observé en France et au Royaume-Uni^{16,19,20}. Malgré une série de restrictions nationales sur l'utilisation du TBT pour les petits bateaux dans le monde entier, l'application continue de peintures antifouling contenant du TBT dans la marine marchande a conduit à une omniprésence du TBT dans les sédiments, la flore et la faune des océans du monde entier, et reste un défi pour les écosystèmes marins. En conséquence, en 2008, l'Organisation maritime internationale a interdit l'utilisation des peintures antifouling contenant du TBT à l'échelle mondiale²¹.

Ces restrictions réglementaires ont ainsi conduit à un renouveau des systèmes antifouling à base de cuivre dont les propriétés biocides sont connues depuis le XVII^e siècle et ont été utilisées jusqu'à la percée du TBT. Les peintures à base de cuivre contiennent principalement de l'oxyde cuivreux (Cu₂O), du thiocyanate de cuivre (CuSCN) ou du cuivre métallique comme biocide²². Le contact avec l'eau entraîne la formation d'ions cuivre (Cu²⁺), qui engendre un environnement localement toxique à proximité du revêtement. Lorsque les ions de cuivre diffusent depuis la surface, ils sont généralement neutralisés par des interactions de types ligands organiques et inorganiques, ce qui réduit les effets toxiques à une certaine distance de la surface²³. Néanmoins, avant même l'entrée en vigueur de la nouvelle réglementation, les premières inquiétudes concernant la sécurité de ces formulations alternatives ont été soulevées en raison du manque de données sur la toxicité et l'évaluation des risques potentiels pour les organismes marins non ciblés²⁴.

En effet, dans le Bassin d'Arcachon, où l'utilisation du TBT a été interdite dès 1982 et où des peintures à base de cuivre ont été utilisées à la place, il a été observé une augmentation de la teneur en cuivre dans les huîtres²⁵. En 1986, les effets mortels de fortes concentrations en cuivre sur les huîtres *C. gigas* ont été signalés dans la zone côtière de Taïwan²⁶. L'algue brune *Fucus vesiculosus* s'est avérée être la plus sensible au cuivre pendant la phase de germination. Malheureusement, la haute saison et donc l'augmentation des rejets en cuivre par les bateaux de plaisance dans la mer Baltique coïncident avec la période de libération des gamètes et affectent donc de manière significative la fertilisation et la germination de *Fucus vesiculosus*, ce qui peut entraîner une modification de la diversité génétique²⁷. Le cuivre présent dans les sédiments des régions côtières s'est également révélé génotoxique pour le vers annélide polychète marin *Alitta virens*²⁸.

Le cuivre n'est cependant qu'une partie de la problématique de ces nouveaux systèmes biocides. Etant donné que certains groupes d'algues (par exemple *Enteromorpha*, *Ectocarpus*, *Achnanthes*) sont résistants au cuivre et afin de prévenir efficacement tous les types de fouling biologique, les peintures antifouling sont complétées par des co-biocides dits « boosters », tels

que les herbicides couramment utilisés dans l'industrie phytosanitaire²⁹. L'effet à large spectre de ces biocides boosters sur l'écosystème marin soulève également des préoccupations environnementales considérables. Des alertes avaient déjà été lancées au début des années 1990, lorsque des niveaux extrêmement élevés (jusqu'à 1,7 µg/L) de l'herbicide - algicide IRGAROL 1051 ont été découverts dans les eaux côtières de la Côte d'Azur³⁰. Par la suite, la présence dans l'environnement aquatique de co-biocides boosters, tels que l'IRGAROL 1051, le Diuron, le Sea-Nine 211™, le Dichlofluanide, le Chlorothalonil ..., a été observée dans le monde entier³¹. Des concentrations d'IRGAROL 1051 nettement inférieures à celles observées dans les zones contaminées se sont révélées toxiques pour les communautés de phytoplancton et de périphyton^{30,32}. Il a été observé que l'accumulation et/ou l'interaction des biocides boosters affectait la croissance des algues non ciblées et entraînait le développement d'une tolérance des communautés microbiennes marines à l'égard des produits toxiques^{33,34}. Ces observations mettent en lumière les graves conséquences écologiques liées à l'utilisation de ces biocides boosters, telles qu'une perte de la biodiversité et une réduction de l'efficacité des peintures antifouling.

Aujourd'hui, toutes les peintures antifouling contenant des biocides sont soumises à des réglementations strictes concernant le taux de libération et doivent faire l'objet d'un processus d'enregistrement particulièrement coûteux. Par exemple, pour qu'une peinture antifouling contenant un biocide soit mise sur le marché européen, elle doit être approuvée conformément au règlement sur les produits biocides ((UE) n° 528/2012)³⁵. Par conséquent, même si les peintures antifouling à base de cuivre offrent une protection adéquate contre le fouling biologique, leur avenir est incertain et pourrait connaître le même sort que celui du TBT et ce en raison des signes croissants de leurs impacts négatifs sur l'écosystème marin.

A côté des composés biocides de synthèse, des efforts ont été dédiés à la recherche de biocides naturels. Ces composés ciblent des mécanismes-clés de la formation des biofilms (entre autres, la communication chimique intra- et inter-espèces ou quorum sensing) et pourraient ainsi limiter la colonisation des surfaces sans pour autant présenter d'activité biocides³⁶⁻³⁹. D'autres composés naturels aux activités plus complexes (en particulier des enzymes, dont certaines ont également des activités anti-quorum) ont été aussi testés dans des revêtements antifouling dits actifs. Ces enzymes peuvent agir sur différents mécanismes-clés impliqués dans la formation des biofilms : dégrader certains organismes responsables du phénomène de fouling, décomposer une partie de la matrice polymère (EPS) ou encore induire la production de biocides naturels^{40,41}. L'une des difficultés dans l'usage de ces stratégies est que ces mécanismes, outre leur variabilité inter-bactérienne, ne sont pas exprimés dans tous les types de biofilms ou sous toutes les conditions environnementales, limitant l'efficacité actuelle de ces solutions potentielles. Cependant, la connaissance des mécanismes de compétition entre microorganismes au sein des biofilms et plus généralement

le développement de telles approches dites de « biomimétisme » reste une voie de recherche très prometteuse pour faire émerger des composés antifouling à forte activité.⁴²

D'un point de vue matériaux, au niveau de la délivrance des composés biocides, plusieurs types de matrices ont été développés : les matrices insolubles (contact leaching coatings), les matrices mixtes (controlled depletion polymer coatings) et les matrices hydrolysables (self-polishing copolymers coatings) (Figure 3)^{9,43}.

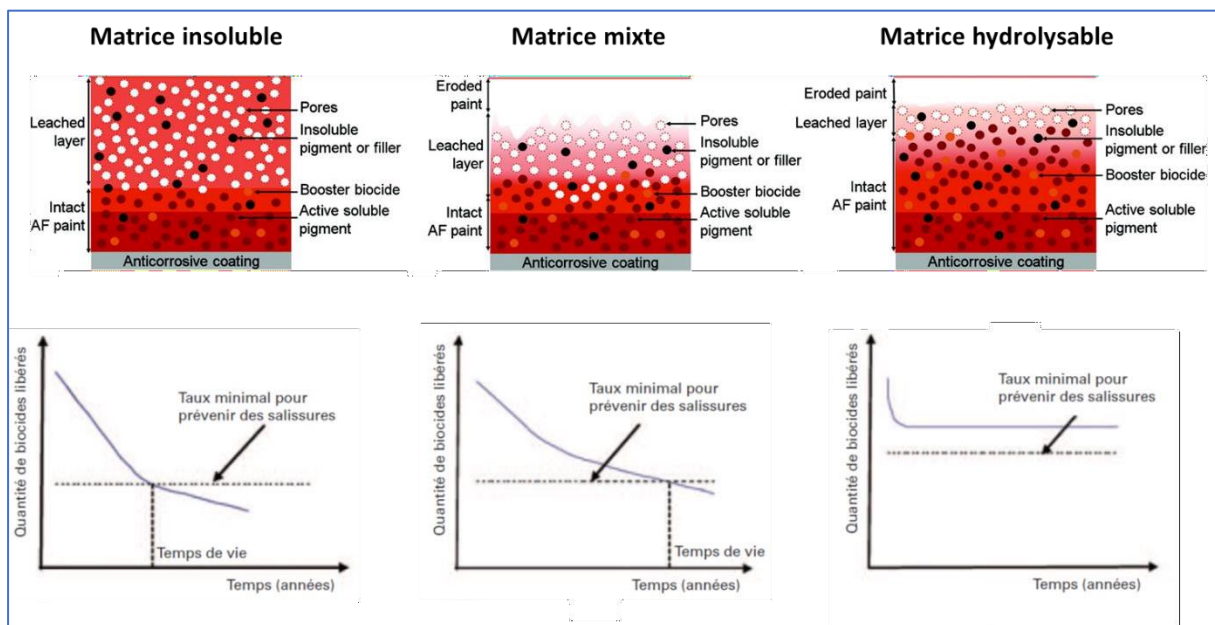


Figure 3: Représentation schématique des 3 types de matrices utilisés dans les peintures antifouling et cinétiques de libération des composés biocides correspondants^{9,44}

Les matrices insolubles dans l'eau de mer sont constituées de liants à haute masse moléculaire tels que les polymères vinyliques, acryliques, époxydes ou de caoutchouc chloré. Les biocides, à l'état moléculaire ou sous forme de particules, peuvent être alors mélangés en très grande quantité avec les éléments de la matrice (polymères et charges insolubles). Leur intégrité dans l'eau étant maintenue au cours de l'immersion, elles ne sont donc pas sujettes à un phénomène d'érosion et la libération des composés biocides se fait par un processus de solubilisation par l'eau de mer puis diffusion à travers la porosité de la matrice, porosité générée par la dissolution des pigments biocides solubles présents dans les couches supérieures (figure 3). Le phénomène de diffusion des espèces biocides dans l'épaisseur du revêtement devenant de plus en plus important avec le temps d'immersion, le taux de libération des biocides diminue progressivement rendant la protection de plus en plus inefficace. La durée de vie de ces peintures se trouve ainsi limitée : seulement de 12 à 24 mois en fonction de la sévérité des conditions d'exposition, ce qui limite leur utilisation pour les navires militaires et la marine marchande. Une durée de vie aussi courte est liée à la cinétique de libération des biocides : élevée au début puis trop faible pour permettre d'atteindre les valeurs minimales requises pour avoir un effet antifouling. Cette faiblesse est amplifiée par la porosité et la rugosité créées qui

favorise alors le phénomène de fouling tout en limitant la diffusion des composés biocides restants.

Pour pallier cette baisse d'activité, les matrices mixtes ont été développées par la suite. Les matrices mixtes sont composées de résines acryliques insolubles et de dérivés de colophane (le colophane ou rosine est une résine naturel extrait de certains conifères). Ces derniers permettent l'hydratation puis l'érosion du revêtement qui conduit alors à une libération plus graduelle des biocides par rapport aux matrices insolubles. Toutefois, dans ce cas aussi, la libération des biocides n'est pas constante dans le temps : (trop) importante au cours des premiers jours d'immersion puis trop faible pour empêcher l'encrassement. Ces revêtements permettent cependant de prolonger la durée de protection jusqu'à 36 mois. Ce phénomène d'érosion contrôlée permet aussi une élimination plus efficace du fouling.

Ce couplage libération contrôlée de biocide et érosion du revêtement est aussi à la base de la conception des matrices hydrolysables autopolissantes^{43,45,46}. Ces matrices sont constituées de copolymères (méth)acrylates avec deux types de groupements pendants : un groupement non hydrolysable hydrophobe et un groupement hydrolysable pouvant avoir une action biocide. Le mécanisme d'action de ces revêtements se déroule en plusieurs étapes. Après immersion, l'eau diffuse dans le revêtement provoquant la dissolution des pigments solubles et/ou des particules biocides. Comme la matrice est hydrophobe, la pénétration de l'eau liée à la dissolution des pigments solubles est réduite aux premières couches du revêtement. Les groupements ester (méth)acryliques hydrolysables présents dans les copolymères subissent ensuite une hydrolyse lente et contrôlée dans les conditions légèrement alcalines de l'eau de mer, cette réaction étant limitée à quelques micromètres de la surface. Cette hydrolyse modifie la balance hydrophile/hydrophobe de la matrice (remplacement de groupements plutôt hydrophobes par des groupements ioniques hydrophiles $-\text{COO}^- \text{Na}^+$), change de la température de transition vitreuse des copolymères et favorise l'absorption d'eau et le gonflement du polymère.⁴⁷ Avec le temps, la dissolution des pigments solubles et/ou des particules biocides devient de plus en plus importante fragilisant alors les premières couches du revêtement et favorisant leur érosion ainsi que l'apparition d'une nouvelle surface antifouling. La vitesse de libération des biocides est contrôlée par le degré de polymérisation (masse moléculaire du copolymère) et le caractère hydrophile du liant après hydrolyse des fonctions esters qui dépend de la proportion de groupements hydrolysables dans le copolymère. Les peintures de ce type sont formulées pour avoir un taux d'érosion proche de 5-20 μm par an ce qui permet de porter la durée de vie de la protection antifouling jusqu'à 5 ans (la durée de vie étant aussi modulable par l'épaisseur préconisée de la peinture). Ces revêtements, que l'on trouve commercialement sous les dénominations silyl, copper, zinc acrylate antifouling, ne sont toutefois pas aussi efficaces que ceux à base de TBT et leur écotoxicité est également un sujet de controverse comme il a été vu plus haut.⁴²

III.2. Les revêtements passifs à effets de surface

La difficulté de prévenir efficacement la formation du fouling marin sans introduire de substances toxiques dans l'environnement aquatique a poussé les chercheurs à développer des technologies alternatives sans biocides. Une approche en particulier a été suivie par la communauté scientifique depuis les années 1980 et repose sur la conception de revêtements présentant des propriétés anti-adhésives qui empêcheraient les organismes marins de se fixer sur une coque^{48,49}. Cependant, il est extrêmement difficile de trouver un revêtement universel en raison de la grande diversité des mécanismes d'adhésion qui varient au sein et avec le type de micro-organismes, ainsi qu'avec la situation géographique et les changements saisonniers (comme la salinité, la clarté, la température et les micronutriments disponibles)⁵⁰. L'une des principales approches dans cette stratégie repose sur l'élimination facilitée des espèces responsables du fouling marin. Elle est basée sur l'observation que les micro-organismes adhèrent peu sur les substrats ayant une faible énergie de surface et peuvent donc être facilement éliminés si des forces de cisaillement s'exercent sur la surface, par exemple lors du déplacement d'un navire ou lors d'une procédure de nettoyage⁵¹. Cet effet de désencrassement est renforcé si une texturation de surface à l'échelle nanométrique ou microscopique est introduite dans le revêtement, engendrant alors un comportement superhydrophobe dans le régime de Cassie-Baxter⁵². Les revêtements antifouling sont principalement basés sur des fluoropolymères ou les silicones tels que le polydiméthylsiloxane (PDMS). Les silicones sont considérés comme des matériaux plus avantageux en termes de propriétés antifouling en raison d'un module d'élasticité plus faible, qui permet une déformation mécanique sous contrainte et donc un mécanisme de propagation des fissures facilité, similaire au processus de pelage⁹. Cependant, s'il est utilisé seul, le silicone présente des inconvénients majeurs, tels qu'une faible adhérence aux substrats, une susceptibilité aux dommages mécaniques ainsi qu'un comportement antifouling médiocre dans des conditions statiques. Ce dernier point est associé à l'adsorption non spécifique de protéines en raison de l'hydrophobie intrinsèque du silicone, ce qui donne lieu à la formation d'un biofilm et à la formation subséquente de fouling biologique nécessitant des forces de cisaillement plus élevées pour être éliminées. Cette partie sera donc dédiée aux différents revêtements étudiés visant à éliminer le biofouling sous faibles sollicitations et ce pour chaque étape de développement du biofilm (Figure 2).

III.2.1. Les surfaces antiadhésives vis-à-vis des protéines

Si on prend en compte la variabilité importante des conditions environnementales ainsi que la très grande diversité des biofilms,^{9,53} l'approche qui semble la plus universelle porte sur l'élaboration de surfaces antiadhésives. Ces propriétés antiadhésives doivent s'exprimer vis-à-

vis des éléments composant le film de conditionnement mais aussi vis-à-vis des microorganismes eux-mêmes. En ce sens, des surfaces capables de limiter l'adsorption de protéines ont été largement étudiées ces dernières décennies⁵⁴. Parmi les différentes fonctionnalités chimiques testées, les composés contenant plusieurs motifs éthylène glycol ($[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$) ont démontré une très faible affinité vis-à-vis des protéines.⁵⁴⁻⁵⁶ Les propriétés de répulsion d'une surface recouverte par des PEG/PEO (poly(éthylène glycol) ou poly(oxyde d'éthylène)) dépendent toutefois d'un certain nombre de facteurs comme par exemple la voie de synthèse qui joue sur la densité de chaînes greffées par unité de surface (absorption physique ou chimique, greffage covalent d'un bloc ou polymérisation in situ ...). Or, il apparaît que plus la densité de groupements PEG/PEO est élevée, plus la répulsion sera optimale. Ainsi les voies de synthèse telles que l'adsorption physique ou le greffage de blocs PEG/PEO, qui limitent le taux de recouvrement d'une surface, pour des raisons d'encombrement stérique, sont les moins efficaces.

L'efficacité des surfaces recouvertes de PEG/PEO repose sur plusieurs phénomènes. On peut citer l'apparition de forces élastiques répulsives dues à la compression des chaînes PEG/PEO lors de l'approche d'une protéine vers la surface auxquelles s'ajoute une désolvation partielle des chaînes PEG/PEO qui déstabilise alors l'équilibre osmotique du système PEG/PEO- H_2O ^{57,58}. Ces deux effets viennent ainsi s'opposer à l'adsorption de protéines et sera d'autant plus marqué que la densité et la longueur des chaînes PEG/PEO seront élevées, le premier paramètre étant plus important que le second (à densité égale, une surface recouverte par des chaînes PEG/PEO plus longues est plus efficace). Ces conclusions ont été vérifiées expérimentalement avec la synthèse de monocouches auto-assemblées (ou SAMs pour self-assembled monolayers) présentant une très forte densité de chaînes PEG/PEO mais ne contenant que peu de groupes EO (n compris entre 3 et 17)^{55,59}. Les interactions entre les chaînes PEG/PEO et les molécules d' H_2O avec l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène semblent être aussi à la base de cette propriété de répulsion des protéines^{58,60,61}.

Cependant, bien que les PEG/PEO soient des composés présentant de nombreux avantages dont une biocompatibilité importante, ils peuvent se montrer instables chimiquement et subir naturellement des dégradations notamment en présence de O_2 . Cette instabilité chimique a conduit la communauté scientifique à chercher d'autres alternatives aux PEG/PEO comme le propylène sulfoxyde⁶², le mannitol⁶³, la sarcosine⁶⁴, le maltose,^{55,59} l'acétylpipérazine,⁶⁴ le sorbitol perméthylé,⁶⁴ des composés zwitterioniques (la phosphorylcholine⁶⁵, la taurine⁶⁶, la bêtaïne,⁶⁶ le N,N-diméthyl-amino-propane-1-sulfonate⁶⁷, des paires d'ions sulfonate - ammonium⁶⁷ ...) ou encore des peptides.^{68,69} Il est aussi intéressant de noter que certaines d'entre elles jouent le rôle d'osmolytes ou d'agents kosmotropes permettant de stabiliser la structure tridimensionnelle des protéines tout en étant préférentiellement situées en périphérie de ces dernières donc avec des interactions très limitées.^{66,70} Parallèlement à cette recherche

de nouvelles fonctionnalités chimiques répulsives, des études ont été menées afin d'obtenir une densité optimale de fonctions répulsives avec différentes architectures telles que des brosse polymères ou des structures dendritiques.⁷¹⁻⁷⁴

Toutefois, bien que les SAMs et autres architectures proches présentent des performances très élevées vis-à-vis de cette propriété de répulsion des protéines, ces revêtements déposés majoritairement sur des substrats modèles parfaitement plans (Au, Ag, Si par exemple) n'ont quasiment jamais été testés en dehors du laboratoire c'est-à-dire en milieu réel où d'autres paramètres sont à prendre en compte pour assurer une robustesse mécanique et chimique, une durabilité au fil du temps et dans des conditions environnementales variées, une applicabilité réelle avec des moyens de dépôt industriels ou industrialisables sans compter la disponibilité commerciale, le coût économique et la conformité par rapport aux législations en vigueur. Compte-tenu de leurs caractéristiques, il apparaît fort peu probable que les SAMs puissent être utilisées en l'état dans de nombreux cas pratiques. Néanmoins, ces études apportent des pistes intéressantes sur les fonctionnalités chimiques que doivent présenter, en extrême surface, des revêtements conçus pour limiter de façon non-spécifique l'adsorption de protéines.

III.2.2. Les surfaces antiadhésives vis-à-vis des bactéries

De la même façon que des études ont porté sur l'élaboration de surfaces antiadhésives vis-à-vis des protéines, des recherches ont été menées sur des surfaces capables de repousser des bactéries elles-mêmes. Cependant, la complexité des systèmes vivants rend le design de telles surfaces bien plus délicates. En effet, un très grand nombre de facteurs sont à prendre en considération pour y parvenir (type et morphologie de microorganismes, conditions environnementales statiques et dynamiques, très importante diversité taxonomique et fonctionnelle des populations microbiennes des biofilms, effets de synergie entre les différents microorganismes ...) ce qui limite de fait la conception d'un revêtement universel capable de repousser les bactéries. Là encore, la littérature nous apporte quelques informations sur les propriétés physico-chimiques d'un revêtement qui sont susceptibles de limiter la colonisation d'une surface par des microorganismes.

Compte-tenu des propriétés répulsives des SAMs vis-à-vis des protéines, leur aptitude à contenir la colonisation bactérienne a été naturellement aussi testée^{63,75}. Bien que les SAMs étudiées soient moins efficaces pour repousser les bactéries que les protéines, ses surfaces ont démontré des propriétés de répulsion face à certaines cellules (Albino 3T3-Swiss fibroblasts, bovine capillary endothelial) et bactéries (*Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus*). Comme dans le cas des protéines, les surfaces recouvertes par des PEG/PEO sont les plus efficaces. Concernant les autres fonctions étudiées, il apparaît en général que celles qui sont

les moins répulsives pour les protéines le sont aussi pour les cellules et bactéries. Cependant, cette relation n'est pas aussi linéaire puisque certaines surfaces hautement répulsives vis-à-vis des protéines ne l'étaient plus vis-à-vis des cellules testées. Ce manque de corrélation est probablement dû à la complexité des mécanismes permettant à une cellule d'adhérer sur une surface donnée mais aussi à celle de la composition d'un milieu de culture^{76,77}. D'autres facteurs ont été aussi mis en avant pour expliquer la faculté pour des cellules d'adhérer ou non sur une surface comme la rugosité, les interactions électrostatiques, l'énergie de surface, la longueur des chaînes PEG/PEO (plus la longueur est importante plus la répulsion est effective), les charges de surface (une surface chargée négativement est plus efficace), l'hydrophobie des cellules testées (une cellule relativement hydrophobe adhère mieux qu'une cellule plus hydrophile).

III.2.3. Les surfaces texturées

La texturation d'une surface pour limiter le phénomène de bioadhésion est une approche qui s'inspire directement de la Nature (figure 4.1)^{14,52,78-80}. En effet, il s'agit d'un moyen de défense passif que certaines espèces ont développé au cours du temps. On retrouve ainsi de telles surfaces chez les dauphins⁸¹, les requins⁸²⁻⁸⁵, ou encore les coquilles de mollusques^{79,80}; ces surfaces pouvant limiter l'adhésion du micro- et du macrofouling (des bactéries⁸⁶ jusqu'aux bernacles^{83,86} en passant par les algues^{85,87}).

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'efficacité de telles surfaces comme des modifications au niveau des propriétés de mouillabilité de la surface, de la dynamique des fluides à proximité de ces microstructures ou de la quantité de points d'accroche disponibles pour un organisme marin⁹. Cette dernière hypothèse repose alors sur une sorte de non-adéquation entre la taille et la morphologie des organismes vivants responsables du phénomène de fouling et les caractéristiques dimensionnelles de la texturation de surface⁸⁸⁻⁹⁰. On peut ainsi considérer que si la dimension qui caractérise la texturation de surface (par exemple la distance entre deux microstructures adjacentes) est inférieure à celle de l'organisme vivant alors son adhésion sur une telle surface sera limitée du fait d'un nombre plus restreint de points d'accroche disponibles. A contrario, si la dimension de l'organisme vivant est inférieure à celle de la texturation de surface, le nombre de points de fixation potentiels augmente rendant ainsi son adhésion sur la surface plus forte. Ces considérations ont été vérifiées expérimentalement sur un certain nombre d'organismes marins comme les spores d'algues vertes, des diatomées, des vers tubicoles, des bryozoaires et des cypris.⁹ Au niveau des performances *antifouling*, ces surfaces texturées démontrent une efficacité plus importante dans des conditions dynamiques (écoulement de fluides) que dans des conditions statiques⁹¹. Cette observation paraît somme toute logique puisqu'elles ont été optimisées pour

des espèces en mouvement dans l'eau (requins et dauphins). D'un point de vue pratique, la texturation de surfaces (Figure 4(2)) a été réalisée par différentes techniques comme l'ablation laser, la photolithographie, l'impression 3D ou encore le moulage-impression (ou soft lithography).

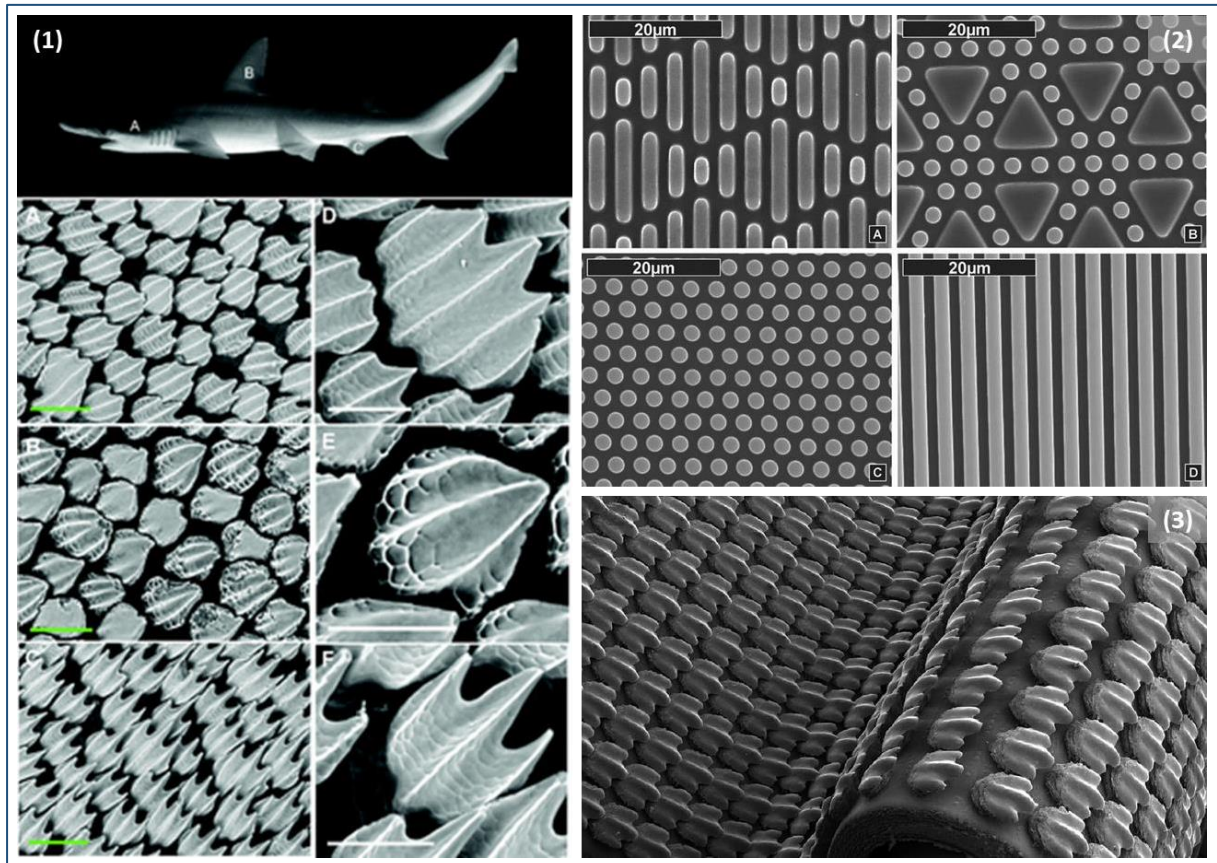


Figure 4: (1) Images MEB des denticules cutanées d'un requin localisées à différents endroits du corps (échelle verte = 200 µm pour les images A, B, C et échelle blanche = 100 µm pour les images correspondantes D, E, F)⁹². (2) Images MEB de patterning de surfaces démontrant des activités antifouling.⁸⁵ (3) Reproduction des denticules cutanées d'un requin par impression 3D.⁹²

Il existe cependant deux difficultés majeures liées à cette approche. La première réside dans les techniques de patterning de surface qui limitent la taille des échantillons et qui nécessitent des conditions d'application/fabrication assez strictes et coûteuses. La seconde est due à la grande variabilité de tailles et de morphologies des organismes marins susceptibles de générer le phénomène de biofouling. A titre d'exemples, les principales espèces impliquées dans le microfouling ont des tailles comprises entre 1 et 15 µm (bactéries ≈ 1 µm, diatomées de 3 à 15 µm, les spores d'algues de 5 à 10 µm) alors que celles impliquées dans le macrofouling sont plus importantes avec des tailles allant de 150 à 500 µm (vers tubicoles, bryozoaires, ascidies et larves de bernacles). Il ressort donc qu'une texturation de surfaces multi-échelles et présentant certaines latitudes au niveau de ses dimensions (distance entre deux microstructures adjacentes non strictement parfaites) semble être la solution la plus appropriée

en termes de texturation de surface.^{93,94} Cette dernière observation implique alors de pouvoir induire une certaine dose de désordre dans l'organisation de la surface lors de la phase de dépôt et ce afin d'accéder à des structures multifonctionnelles efficaces, économes, souples et robustes comme le fait déjà la Nature.⁹⁵⁻⁹⁸

La texturation de surface peut aussi conduire à l'élaboration de surfaces dites superhydrophobes présentant un angle de contact avec l'eau de l'ordre de 160°. Plus particulièrement dans l'état de Cassie-Baxter, l'eau forme des gouttelettes sphériques au-dessus de la rugosité de la surface laissant un volume d'air entre les gouttes liquides et la surface solide (gouttes « Fakir ») contrairement à l'état de Wenzel dans lequel l'eau occupe la rugosité initialement occupé par l'air⁹⁹. Bien que ces deux états conduisent à des angles de contacts à l'eau très élevés, les conséquences sur l'adhérence d'une goutte d'eau sont aux antipodes : l'état de Wenzel ne permettant pas le déplacement de cette dernière alors que celui de Cassie-Baxter rend la goutte d'eau extrêmement mobile. Cette mobilité est ainsi responsable du phénomène d'auto-nettoyage de ce type de surfaces bien connu sous le nom d'effet lotus et découle de la faible énergie de surface combinée à la nano/micro-rugosité de surface¹⁰⁰. L'état de Cassie-Baxter revêt donc un intérêt dans les problématiques antibiofilm dans le sens où l'interface eau – surface est de fait minimiser rendant alors l'adhérence des micro-organismes plus faibles.

Cependant, pour la conception de revêtements superhydrophobes durables pour des applications marines cad stables à long terme dans des conditions opérationnelles, non seulement les propriétés physicochimiques de la surface, mais aussi les interactions mécaniques régies par l'épaisseur du revêtement, la stabilité mécanique et l'adhésion à la coque du navire sont essentielles¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Différentes approches de structuration de surface ont été ainsi étudiées pour des applications antifouling en utilisant soit des matrices polymères à base de PMDS, de peintures époxy commerciales ou de PVC avec différents types de nanoparticules soit en utilisant des stratégies biomimétiques¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. A titre d'exemple, des revêtements superhydrophobes à base de PDMS présentant des propriétés antifouling passives améliorées ont été développés via l'introduction de diverses nanoparticules tels que des nanoparticules de magnétite¹⁰⁸ des « nanorods » de ZnO¹⁰⁹, de β -MnO₂¹¹⁰, de TiO₂-SiO₂¹¹¹, des nanofils de SiC¹¹²...

D'autres approches intéressantes ont été réalisées dans le développement de surfaces bio-inspirées pour des applications antifouling. En effet, Rawlinson et al.¹¹³ ont étudié des surfaces imitant des mécanismes naturels, notamment ceux observés chez certaines plantes aquatiques comme la *Salvinia*, qui conservent une fine couche d'air à leur surface immergée, réduisant ainsi l'adhésion des micro-organismes et le développement du biofouling. Ces surfaces superhydrophobes sont conçues pour piéger des coussins d'air, formant une barrière

entre l'eau et le substrat (Figure 5). Cependant, la durabilité de ces couches d'air reste un défi majeur, car une fois l'air dissipé, l'effet antifouling diminue considérablement.

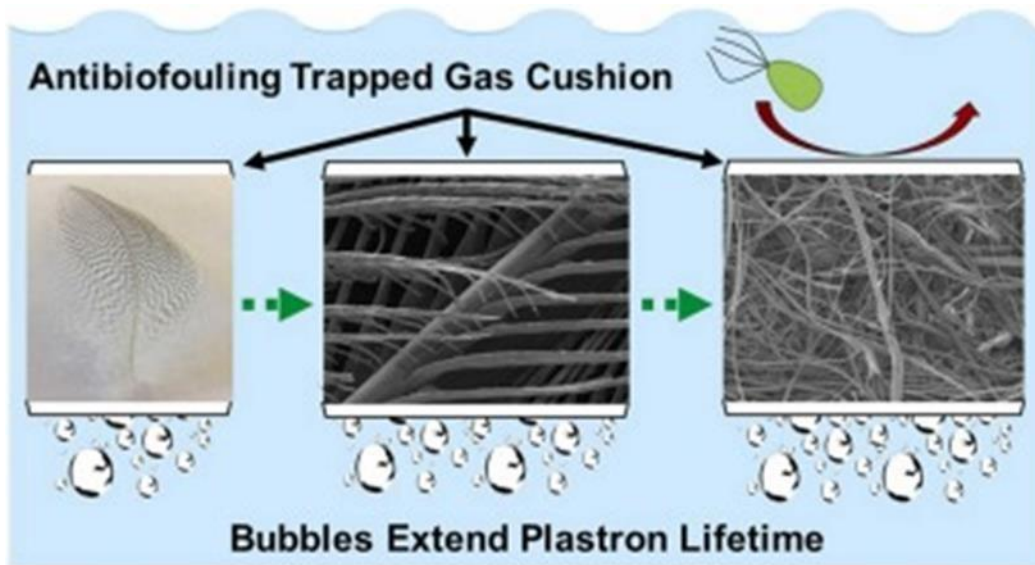


Figure 5: Photographie d'une plume de poitrine de canard colvert et images MEB associées, montrant les structures fibrillaires hiérarchisées assurant l'imperméabilité grâce au piégeage de poches d'air. ¹¹³

Parallèlement, Hopkins et al.^{114,115} ont exploré l'utilisation de flux continus de bulles d'air pour contrôler le biofouling sur des structures marines statiques. Ces flux d'air sont générés à l'aide de dispositifs mécaniques, tels que des tubes perforés ou des diffuseurs, installés sur les surfaces immergées. Ces dispositifs libèrent des bulles d'air qui remontent le long des structures, créant une barrière physique perturbant l'adhésion et la croissance des organismes marins. Cette méthode a montré une efficacité notable à court terme ; cependant, l'accumulation de biofouling sur les diffuseurs eux-mêmes peut entraver la distribution uniforme des bulles, réduisant ainsi l'efficacité du système sur le long terme.

Ces études mettent en évidence des approches prometteuses pour la gestion du biofouling, mais soulignent également la nécessité de solutions techniques pour améliorer la durabilité et l'efficacité à long terme de ces systèmes.

III.2.4. Les surfaces à adhérence limitée : *Fouling Release Coatings (FRCs)*

Avec les revêtements *antifouling* actifs, il s'agit de l'autre catégorie de revêtements ayant fait l'objet d'un développement commercial et que l'on retrouve aujourd'hui sur le marché. Leur rôle n'est pas d'empêcher le biofilm de se former et de commencer à se développer mais de faciliter son détachement le plus tôt possible et sous de faibles sollicitations extérieures comme en mer (flux hydrodynamique, friction, cisaillement lorsque le navire est en mouvement). Cette approche implique donc de réduire autant que possible l'adhérence des biofilms sur une surface donnée.^{51,116} Pour ce faire, certaines caractéristiques des revêtements sont

classiquement étudiées comme l'énergie de surface, le module d'élasticité, la rugosité-porosité accessible et son épaisseur^{14,50,116,117}.

Historiquement, le premier paramètre corrélé au phénomène de bioadhésion est l'énergie de surface^{118,119}. Selon ses études, il apparaît que l'adhésion de bio-organismes est minimale sur des surfaces présentant des énergies de surface comprises entre 20 et 30 mJ.m⁻² (Figure 6a). Ces faibles énergies de surface limitent d'une part la colonisation bactérienne sur une surface en empêchant les exopolymères (EPS) de la mouiller correctement, et d'autre part, facilitent les opérations de nettoyage en réduisant les interactions entre le support et les bio-organismes. Le second paramètre important est la valeur du module d'élasticité du revêtement. Il apparaît ainsi que le minimum de bioadhésion coïncide avec le minimum du module d'élasticité (Figure 6c).

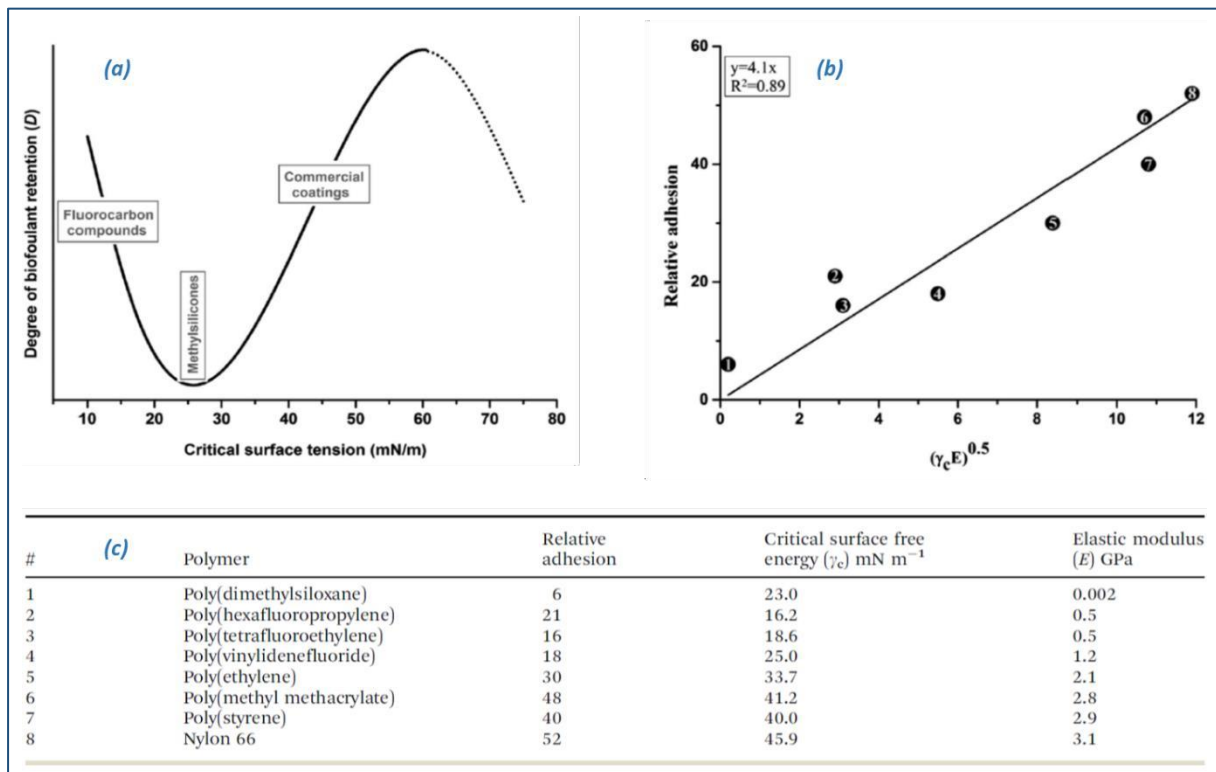


Figure 6: (a) Courbe de Baier reliant l'adhésion de bio-organismes à l'énergie critique⁵¹, (b) Corrélation entre la bioadhésion et la racine carrée de l'énergie critique de surface et du module d'élasticité du revêtement⁵⁰, (c) Données numériques des revêtements présents sur le graphique (b).⁵⁰

Avec un faible module d'élasticité, la force nécessaire à la rupture du joint adhésif entre le support et les bio-organismes (bactéries et EPS) serait là aussi minimisée^{50,120}. Ces deux paramètres semblent être des paramètres majeurs puisqu'il existe une bonne corrélation entre l'adhésion des bio-organismes sur une surface et la racine carrée de l'énergie critique de surface et du module d'élasticité du revêtement (Figure 5b).⁵⁰ Concernant la rugosité-porosité, il ressort de façon assez évidente que si cette dernière est minimisée, l'étendue de l'interface support – biofilm sera elle aussi limitée avec une minimisation des forces d'adhésion

par unité de surface qu'elles soient physiques ou chimiques. Enfin, il a été montré que la force critique de traction (ou d'arrachage) nécessaire pour séparer deux couches (ici le biofilm du revêtement) était inversement proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur du revêtement.^{50,120,121}

Il ressort donc de ces quelques lignes que seulement deux grandes familles de composés peuvent répondre au mieux à l'ensemble de ces critères : les silicones et les polymères fluorés. L'utilisation de résines et d'élastomères à base de silicones en tant que revêtements antifouling dans le domaine du maritime ne date pas d'aujourd'hui^{9,11,122-124}. En effet, depuis les années 1960, les revêtements à base de silicone ont été étudiés et testés en tant que revêtements antifouling. Cependant, la concurrence des peintures autopolissantes à base d'étain (tributylétain ou TBT), plus efficaces et moins coûteuses, n'a permis leur commercialisation que bien plus tard, une fois l'interdiction du TBT actée pour des raisons environnementales.^{9,11,122-124} Ces études ont d'abord démontré que les silicones faiblement réticulés (élastomères) avaient de meilleures aptitudes antifouling que celles qui présentaient un taux de réticulation plus élevé (cette observation est d'ailleurs en accord avec le critère de faible module d'élasticité vu plus haut).

Pour pouvoir mettre sur le marché des revêtements à base de silicone en tant que revêtements antifouling, il est nécessaire d'apporter des solutions à plusieurs points critiques. Comme mentionné précédemment, les revêtements doivent être durables dans les conditions opérationnelles notamment en termes de résistance à l'abrasion ce qui est antinomique avec un faible module d'élasticité, la résistance à l'abrasion se traduisant par des modules d'élasticité élevés. Par ailleurs les silicones, ne présentant pas de fonctions favorisant l'adhérence de micro-organismes (pas de fonctions chimiques compatibles), ne possèdent pas non plus de fonctions favorisant leur accroche sur le support ou le feuillet peinture. Afin de promouvoir leur adhésion, plusieurs solutions sont applicables comme créer de la rugosité-porosité sur la couche de peinture à revêtir (sablage ou ponçage) afin de favoriser une adhésion physique après la phase de réticulation et/ou déposer un primaire d'adhésion assurant la compatibilité chimique et mécanique entre les différentes couches (ce qui multiplie les opérations et donc le coût).⁹

Par ailleurs, la phase de réticulation doit pouvoir aussi répondre à des contraintes techniques c'est-à-dire être réalisée à température ambiante, dans un temps relativement court et sur une large plage d'humidité relative surtout si les surfaces à traiter sont importantes comme dans le cas de navires. La réticulation des silicones peut se faire selon deux voies : une conduisant à des nœuds de réticulation organiques ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ à partir de $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}-\text{Si}\equiv$) et une sol-gel conduisant à des nœuds de réticulation inorganiques ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ à partir de $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{RO}-\text{Si}\equiv$ avec $\text{R} = \text{H}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), les deux impliquant de façon générale l'emploi de catalyseurs et éventuellement d'agents de réticulation pour la voie sol-gel. Chacune des deux voies

présentent des avantages et des inconvénients. La voie organique nécessite par exemple l'emploi de catalyseurs à base de platine pour les réactions d'hydrosilylation (H_2PtCl_6 typiquement) qui peuvent se révéler très toxiques et dangereux (GHS08 – H334, H372, H400 et H410 dans le cas de H_2PtCl_6). Elle peut par ailleurs induire des réactions secondaires libérant du $H_2(g)$, et, elle est sensible à la présence d'eau, à celle de groupements silanols (Si-OH) ou encore à celle de liaisons doubles C=C (alcène). Cette sensibilité implique alors une attention toute particulière lors de son emploi sur le terrain. Toutefois, la cinétique de réticulation est rapide (de l'ordre de 5 à 10 minutes) ce qui peut avoir son importance d'un point de vue industriel. Concernant la réticulation dite sol-gel, elle permet de couvrir une plus large gamme de stœchiométries ce qui facilite l'ajustement des propriétés finales du revêtement. De plus, les produits utilisés sont plus conformes aux législations en vigueur et donc plus en adéquation avec une utilisation industrielle d'un point de vue hygiène et sécurité. Cependant, elle nécessite bien souvent un apport en H_2O pour hydrolyser les précurseurs et générer ainsi les espèces réactives ce qui n'est pas sans poser de problèmes avec des composés hydrophobes. Cette dépendance à H_2O et l'hydrophobie intrinsèque de ces silicones expliquent des cinétiques de réticulation bien plus longues à température ambiante (de plusieurs heures à 2-3 semaines) nécessitant par ailleurs des taux d'humidité relative (eau atmosphérique) supérieurs à 30%. Un autre inconvénient généralement peu mentionné dans la littérature réside dans les conditions d'application des revêtements surtout quand ils sont très hydrophobes comme c'est le cas ici. En effet, si les conditions extérieures sont proches du point de rosée (température à laquelle l'eau condensera spontanément sur une surface) et que le revêtement n'est pas suffisamment réticulé (donc toujours mobile), il y a un risque d'avoir une rupture de ce dernier à l'endroit où les gouttelettes d'eau se formeront générant alors des hétérogénéités favorables à l'accroche de micro-organismes.

Afin de remédier aux faiblesses des revêtements à base de silicone (adhésion et durabilité), plusieurs solutions ont été explorées : utilisation d'une couche d'apprêt, modification chimique des silicones avec des agents de couplages (molécules présentant une fonction organique compatible avec une résine organique et un groupement alcoxysilane), avec des composés fluorocarbonés et/ou avec des résines époxy et polyuréthane ou incorporation de (nano)charges/pigments.⁹

Concernant les couches d'apprêt, il est assez difficile d'avoir des informations sur les produits commerciaux donc avec des compositions dites propriétaires. Elles interviennent généralement entre le primaire anticorrosion (époxy ou polyuréthane) et le revêtement antifouling. D'après l'analyse des fiches produits et des fiches de sécurité de ces systèmes tricouches, on note que cette couche intermédiaire a aussi une base silicone du moins en partie. Au niveau de l'application, il existe des délais à respecter pour le recouvrement des couches successives. Ces délais sont d'ailleurs inférieurs au temps nécessaire pour obtenir un

revêtement parfaitement réticulé ce qui laisse penser que le mode d'accrochage implique une interpénétration physique des différentes couches facilitée par l'emploi de bons solvants pouvant permettre une cohésion chimique ultérieure selon les fonctionnalités disponibles. Il est aussi possible d'obtenir des informations sur la base des brevets déposés par les fabricants sans savoir toutefois si les formulations décrites ont réellement conduit à des produits commerciaux ou s'ils ont été déposés pour des raisons stratégiques.¹²⁵ On peut ainsi retrouver dans ces couches des composés comme des PDMS présentant des fonctions pendantes de type amine et/ou époxyde, des PDMS portant des groupements hydroxyles et/ou alcoxydes, des époxydes, des aminosilanes, des pigments et des charges ainsi que des résines époxy.¹²⁶

Il s'agit d'ailleurs d'une approche très classique impliquant des agents de couplage de type organosilanes fonctionnels et qui a fait ses preuves dans de nombreuses applications depuis leur découverte¹²⁷⁻¹³¹. Ces agents de couplage ou promoteurs d'adhérence peuvent être aussi mélangés avec le primaire anticorrosion et/ou avec le revêtement silicone antifouling mais aussi permettre l'incorporation d'autres polymères (époxy, polyuréthane, polyméthacrylate ou polymères fluorés) au sein des revêtements conduisant à des structures de type réseaux interpénétrés plus ou moins ségrégués en fonction de leur composition.⁹ Ce phénomène de ségrégation de phase a d'ailleurs été mis à profit dans des systèmes polysiloxane – polyuréthane (ou époxy) pour réaliser des structures dites en strates. Lors de la phase de dépôt, des micro-domaines de PDMS enchâssés dans une phase plus dure de PU apparaissent alors en surface limitant ainsi l'adhésion de bernacles.¹³² Si on prend en compte la diversité des fonctions disponibles au niveau des agents de couplages (qu'ils soient siliciques ou métalliques), des polymères de synthèse, des silicones fonctionnelles, les possibilités pour élaborer des revêtements à adhérence limitée sont très nombreuses, et, bien que la littérature portant sur ce type de revêtements soit abondante, il reste encore beaucoup de voies à explorer.⁹

Au niveau de l'incorporation de (nano)charges/pigments, leurs effets sont à prendre au cas par cas autant sur l'amélioration des propriétés d'adhésion et de durabilité qu'au niveau des performances *antifouling*. En effet, il ne se dégage pas de nette tendance sur leur influence au niveau des performances des revêtements. La complexité d'analyse provient notamment de la variabilité des charges étudiées notamment au niveau de leur taille, de leur solubilité en milieu aqueux, de leur chimie de surface, de leur hydrophobie ou hydrophilie ou encore de la quantité incorporée dans la matrice silicone, mais aussi de la diversité des micro-organismes marins testés. On peut toutefois noter que les charges comme CaCO₃ situées près du milieu liquide finissent par se dissoudre engendrant des effets antagonistes vis-à-vis des propriétés *antifouling* : baisse du module élastique versus augmentation de la rugosité. Il a été aussi observé que l'augmentation du module d'élasticité avec l'augmentation du taux de charges se traduit par une augmentation de la force d'adhésion conformément à ce qui était attendu.

Il arrive aussi dans le cas de l'incorporation de nano-argiles fibreuses que les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés *antifouling* soient améliorées pour certains microorganismes et en même temps dégradées pour d'autres. L'addition de pigments peut conduire dans certains cas à une amélioration des propriétés d'adhérence des silicones sur les couches d'apprêt. Cependant, il existe une limite en termes de taux de charge au-delà de laquelle la dispersion des pigments est moins efficace ce qui conduit alors à une perte d'adhérence entre le revêtement silicone et la couche d'accroche. Il ressort donc sur ces aspects que des études plus systématiques sont nécessaires pour appréhender au mieux le rôle des renforts de charges surtout si les charges possèdent des propriétés antibactériennes. Compte-tenu de l'importance de la valeur du module d'élasticité sur les propriétés *antifouling*, ses études pourraient comprendre un volet (nano)indentation avec une cartographie tridimensionnelle (en surface en x et y mais aussi en profondeur z).

D'autres composés peuvent être ajoutés à ces matrices PDMS élastomères comme des huiles favorisant alors leur aspect anti-adhérent à l'image des *slippery surfaces*.¹³³⁻¹³⁷ Ces huiles non réactives (huiles silicone par exemple) peuvent alors diffuser dans le revêtement créant ainsi en surface une couche liquide sur laquelle l'adhésion des organismes sera davantage limitée. Cet ajout comprend cependant deux inconvénients. Ses effets sont tout d'abord limités dans le temps puisque, même si ces huiles ne sont que très peu solubles dans l'eau, elles finiront dans le milieu marin. Ensuite, n'étant pas ou peu biodégradables, elles sont susceptibles de s'accumuler dans certains organismes vivants et ce sans en connaître leurs effets à long terme sur ces derniers.

Bien que les revêtements à base de silicone aient fait l'objet de très nombreuses études académiques et de développements industriels jusqu'à être aujourd'hui présents sur les marchés, ils présentent quelques limitations. Le principe même de la stratégie de surfaces à adhérence limitée nécessite de faibles forces pour enlever les différentes bio-pollutions présentes en surface. De fait, lorsque la surface se retrouve immobile (navire au mouillage), les surfaces ne sont plus aussi efficaces. De plus, même si beaucoup d'organismes responsables du *macrofouling* ne démontrent pas une forte adhérence sous sollicitations sur ce type de revêtements, les espèces impliquées dans le *microfouling* comme les diatomées sont plus difficiles à enlever et ce même sous de fortes sollicitations (plus de 30 nœuds).^{14,138-140}

Pour limiter ces inconvénients, l'une des stratégies étudiées a été de rendre plus hydrophile la matrice de PDMS intrinsèquement hydrophobe conduisant ainsi à l'obtention de revêtements amphiphiles.^{14,141-147} Il est ainsi généralement admis que l'efficacité antisalissure de surfaces amphiphiles est liée à la formation d'une surface hétérogène à l'échelle nanométrique, générée par la présence simultanée dans la structure du revêtement de nano-domaines hydrophiles et hydrophobes chimiquement incompatibles et/ou présentant des propriétés mécaniques différentes.^{14,139,148,149} De telles surfaces avec leur complexité dynamique et

compositionnelle limitent la présence et le développement des micro-organismes responsables du fouling tout en réduisant les forces interfaciales entre les micro-organismes et le revêtement. En effet, dans le cas de revêtements purement hydrophobes comme ceux à base de PDMS, la minimisation des forces d'adhérence entre les micro-organismes et la surface permettent une élimination plus aisée du fouling. Cependant, les surfaces hydrophobes ne peuvent pas empêcher la colonisation des micro-organismes⁵³. Par exemple, les revêtements à base de PDMS n'empêchent pas la formation de biofilms¹⁵⁰ et il existe des espèces, comme la diatomée *Navicula*, qui se fixent encore plus fortement aux revêtements hydrophobes (en particulier à base de PDMS) qu'aux revêtements hydrophiles^{139,151}. De même, les surfaces purement hydrophiles (par exemple, les revêtements à base de PEG) sont également confrontées au problème de la sélectivité de l'adhérence des micro-organismes. Ces surfaces peuvent empêcher l'installation des micro-organismes à l'état initial en raison de la couche d'hydratation formée, mais elles ne facilitent pas leur élimination une fois qu'ils y ont adhéré¹²². Il existe aussi une variabilité des forces d'adhérence pour une surface donnée en fonction de la variété des micro-organismes colonisateurs. Par exemple, la diatomée unicellulaire *Nitzschia perminuta* n'adhère que faiblement sur les surfaces hydrophiles, alors que l'adhérence de la macroalgue *U. linza* sur ce type de surfaces est généralement plus importante¹³⁹. Enfin, certains organismes marins peuvent aller jusqu'à déplacer l'eau à l'interface de la surface pour maximiser leur adhésion¹⁵².

Plusieurs stratégies d'élaboration de ces revêtements amphiphiles ont été suivies et comprennent en toute généralité : (i) l'utilisation de copolymères amphiphiles comme matériaux de base, (ii) l'incorporation de copolymères amphiphiles comme additifs¹⁵³⁻¹⁵⁶ tensioactifs, et (iii) le greffage des composants amphiphiles sur les surfaces du revêtement. Ainsi, les copolymères amphiphiles comportant des parties hydrophiles (par exemple, PEG) et hydrophobes (par exemple, fluorées) peuvent être synthétisés selon diverses approches telles que la chimie sol-gel ou la polymérisation radicalaire¹⁵⁷⁻¹⁶⁴. A titre d'exemple, nous pouvons citer comme approche : la fonctionnalisation de PDMS avec des composés portant une fonction zwitterionique sulfobetaine^{141,146}, l'utilisation de PDMS portant une fonction pendante méthacrylate permettant une copolymérisation avec des monomères (méth)acrylates hydrophiles (polyéthylène glycol - PEG) et hydrophobes (perfluorooctyle)^{145,147,162}, la synthèse de copolymères à blocs PDMS - (méth)acrylates hydrophiles ou hydrophobes (PEG ou perfluorooctyle)¹⁴², ou encore la synthèse par voie sol-gel de PDMS fonctionnalisé avec le même type de fonctions hydrophiles et hydrophobes (PEG et perfluorooctyle)¹⁴³.

Enfin et comme mentionné précédemment, les prérequis nécessaires à l'élaboration de surfaces à adhérence limitée, soit un faible module d'élasticité et une faible énergie de surface, ne sont pas sans conséquence sur la durabilité (résistance à l'érosion et à la rayure) et sur leurs propriétés d'adhésion sur les différentes sous-couches. De plus, les revêtements

siliconés notamment commerciaux peuvent souffrir d'un manque de stabilité dans l'eau qui se traduit par une perte de matière (perte d'espèces cycliques et linéaires libres dans la matrice, dissolution des charges comme CaCO_3 , dépolymérisation partielle) et d'hydrophobie (due à un réarrangement des chaînes macromoléculaires en surface) mais aussi par une augmentation de la rugosité ce qui conduit à une diminution de leurs performances à l'usage¹⁶⁵⁻¹⁶⁷.

La seconde famille de matériaux utilisée dans les *fouling release coatings* est constituée par les polymères fluorés. En effet, la surface peu rugueuse et la faible énergie de surface des revêtements à base de fluoropolymères ne permettent que de faibles liaisons à l'interface micro-organismes marins - revêtement²³. Les polymères fluorés conventionnels comme le PTFE (polytétrafluoroéthylène), bien qu'utilisés industriellement, sont assez difficiles d'emploi dans le cas de ce type de revêtements. En effet, les monomères sont à l'état gazeux dans les conditions standards de pression et de température ce qui implique une étape de polymérisation avant leur utilisation. Ensuite, leur avantage de ne pas être soluble dans la plupart des solvants peut devenir un inconvénient quand il s'agit de les appliquer. La solution développée dès lors est de les déposer sous forme de particules (poudres ou dispersions aqueuses par exemple) puis de chauffer la pièce revêtue afin d'obtenir un revêtement homogène suite à la coalescence des particules. Ces opérations impliquent un sablage au préalable des pièces afin de favoriser l'adhérence comme pour les élastomères PDMS ainsi que des températures élevées pour la phase de cuisson (330 °C). Ces deux opérations liées au dépôt ainsi que leur relativement faible résistance à l'abrasion tendent à limiter leur utilisation en tant que tel sur des revêtements *antifouling*. Afin donc de pouvoir les utiliser, les mêmes approches que celles décrites précédemment pour les élastomères de PDMS ont été développées.^{9,116} Elles peuvent impliquer par exemple une fonctionnalisation des polymères fluorés avec des fonctions compatibles avec les résines époxy et polyuréthane. D'autres alternatives impliquant des groupements fluorocarbonés pendants sur des monomères (acrylates ou méthacrylates fluorés, monomères allyliques ou vinyliques fluorés ...) ont été étudiées depuis les années 1990. On retrouve ainsi des polymères (méth)acrylates fluorés, des perfluoropolyéthers, des poly(éthylène glycol) fluorés mais aussi des copolymères avec des élastomères de PDMS.^{9,116} Cependant, les fluoropolymères présentent plusieurs inconvénients par rapport aux revêtements à base de PDMS. L'élimination du fouling nécessite une contrainte critique ou une force de cisaillement relativement élevée. Contrairement aux surfaces en PDMS qui implique un mécanisme de rupture par pelage des micro-organismes fixés sur le revêtement, la résistance élevée des fluoropolymères à l'inter-diffusion et au réarrangement moléculaires conduit à une interface nette et bien définie, qui se rompt par cisaillement²³. Comme le module d'élasticité des polymères fluorés est généralement plus élevé que celui des élastomères PDMS, le joint entre le micro-organisme et le revêtement se rompt sous une contrainte critique plus élevée²³. En outre l'inertie chimique des composés fluorés conduit à

leur accumulation dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les sols mais aussi dans les organismes vivants¹⁶⁸⁻¹⁷⁰. Cette pollution a ainsi amené récemment l'ECHA a travaillé sur une [proposition de restriction](#) au niveau européen des substances perfluoroalkylées (PFAS) dont font partie les polymères fluorés. Cette restriction vise à interdire l'importation, la commercialisation, l'utilisation et la fabrication d'ici à 12 ans de tout composé comportant au moins un -CF₂- ou un -CF₃ (environ 10 000 composés ciblés). Il apparaît donc que la solution de revêtements antifouling basés sur des composés fluorés ne peut plus être considérée comme une alternative viable.

Néanmoins, il existe depuis peu des revêtements auto-polissants et éco-responsables, capables de réduire l'adhérence biologique en milieu marin sans recourir à des biocides toxiques. Par exemple, des matériaux basés sur une structure chimique combinant des blocs de polyéthylène glycol (PEG) et de copolymères de méthacrylate de trialkylsilyle et de méthacrylate de méthyle ont été étudiés ¹⁶⁰. Ces copolymères sont constitués de blocs hydrophiles et hydrophobes, permettant de créer des surfaces à faible énergie qui limitent l'adhésion des organismes marins. La particularité de ce matériau réside dans son mécanisme d'auto-polissage : au contact de l'eau de mer, les blocs hydrolysables se décomposent progressivement, dévoilant continuellement une nouvelle surface propre. Ce processus freine efficacement la formation de biofilms.

Des alternatives à ces deux familles de revêtements ont été récemment étudiées comme celles des revêtements dits auto-renouvelables (Figure 7). Elles reposent sur le phénomène d'érosion lié à l'hydrolyse de certains polymères, ce phénomène d'érosion pouvant être lié au niveau de groupements pendants hydrolysables en milieu marin comme les tri-alkylsilyles et/ou à l'hydrolyse de la chaîne principale. On retrouve ainsi trois approches : (i) celle basée sur l'hydrolyse de groupements pendants comme dans les matrices auto-polissantes développées pour les revêtements chimiquement actifs, (ii) celle basée sur la dégradation de copolymères contenant des fonctions hydrolysables de type ester dans la chaîne principale et (iii) celle combinant les deux précédentes¹⁴. Parmi ces alternatives, Bressy et coll. ont combiné plusieurs approches conduisant à des revêtements méthacrylates aux propriétés antifouling améliorées. Parmi ces approches, on peut citer des revêtements à faible énergie de surface avec un phénomène d'érosion lié à l'hydrolyse des groupements pendants de type tri-alkylsilyles contenant^{163,171} ou non une composante PDMS^{163,171} mais aussi à l'hydrolyse de la chaîne principale via la copolymérisation de polymères hydrolysables comme la poly(ϵ -caprolactone) avec du PDMS ^{163,171}. Il est aussi possible de conférer à ces copolymères un aspect amphiphile avec la présence de nanodomains hydrophiles et hydrophobes par l'introduction de groupements PEG au niveau des chaînes pendantes^{172,173} et dans la chaîne principale¹⁶⁰. Ces

exemples démontrent les possibilités de combinaison des différents effets antifouling discutés précédemment au sein d'un seul et même revêtement.

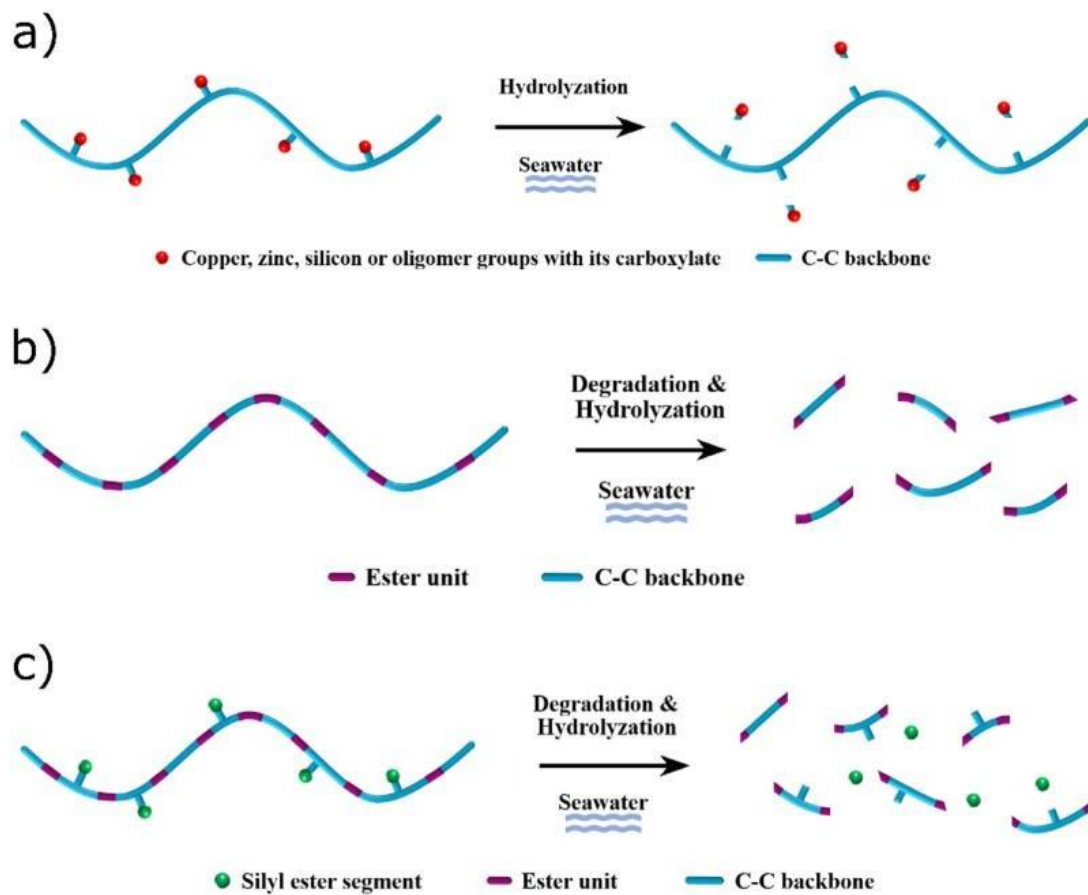


Figure 7: Les différents types de revêtements auto-renouvelables. a) les revêtements autopolissants, b) les revêtements dégradables, et c) la combinaison des deux avec la dégradation de la chaîne principale et l'hydrolyse des chaînes latérales.¹⁴

III.3. Impacts environnementaux dans le domaine maritime

Comme précisé tout au long des parties précédentes, les biofilms ont des conséquences importantes sur de très nombreuses activités humaines avec des répercussions environnementales à grande échelle. Dans le domaine maritime, il a été par exemple estimé que le développement de revêtements *antifouling* efficaces pourrait permettre d'économiser par an 60 milliards de dollars US en carburant avec une réduction concomitante des émissions de CO₂ et de SO₂ de 384 millions de tonnes et de 3,6 millions de tonnes respectivement.¹⁷⁴

Aujourd'hui, deux types de revêtements sont commercialisés : les *fouling release coatings* qui ont une action passive (tableau 1) et les peintures autopolissantes contenant des agents biocides de synthèse. Les surfaces texturées, bien qu'ayant démontré leur efficacité depuis des millénaires, ainsi que les surfaces antiadhésives ne peuvent être commercialisées en l'état

et ce principalement pour des questions de coûts et d'applicabilité sur de larges surfaces. Les surfaces à adhérence limitée *fouling release coatings* représentent un surcoût économique par rapport aux peintures autopolissantes (3 fois plus chères autour de 100 - 150 \$/L contre 30 - 40 \$/L).⁹ Cependant leur développement est aujourd'hui moins coûteux que pour celles contenant des biocides. En effet, la mise sur le marché de nouvelles substances biocides implique de constituer des dossiers assez lourds qui seront soumis aux autorités réglementaires. Ces coûts comprennent des études sur la toxicité des substances biocides (1 à 3 M€), sur leur écotoxicité (0,6 à 4 M€), sur les formulations (> 1 M€), sur l'évaluation des risques et les scénarios d'exposition (> 1 M€), la préparation du dossier (0,1 à 0,25 M€) ainsi que les frais d'enregistrement (0,1 à 0,2 M€).¹⁷⁵

Tableau 1 : Revêtements commerciaux à base d'élastomères de PDMS de type Fouling Release Coatings.

Fabricants	Nom commercial	Pays
Chugoku Marine Paints	Gamme Bioclean (<i>HB, Eco, Plus, R</i>)	Japon
Hempel	Gamme Hempasil (<i>77300, X3+</i>) Hempel's Silic One 77450	Danemark
AkzoNobel Coatings – International Paint	Intersleek (<i>757, 1001</i>) Intersleek 1100SR (<i>fluoropolymer</i>)	Pays-Bas
Jotun	SeaLion Resilient	Norvège
KCC Corporation	Lo-frick A/F100 - Lo-frick A/F2000	Corée du Sud
PPG Industries	Gamme Sigmaglide (<i>790, 890, 1290</i>)	USA
Transocean coatings	Ultima Systems	Pays-Bas
Mirapakon - SiliCycle	MK300	Canada

L'utilisation des revêtements à adhérence limitée en lieu et place des peintures contenant des biocides permettrait en plus d'économiser plus de 70 millions de tonnes de biocides synthétiques, 6 millions de tonnes de molécules amplificatrices de l'action des biocides et 20 millions de litres de solvants par an.⁹ En effet, les *fouling release coatings* sont des peintures à haut extrait sec (70 %) ce qui signifie que la quantité de solvant utilisé est réduite par rapport aux autres technologies *antifouling*. Sachant par ailleurs que les solvants communément employés sont classés CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique), il apparaît nécessaire d'en limiter leur utilisation voire de basculer sur des systèmes en base aqueuse comme c'est le cas dans les peintures hydrosolubles (35 à 40 % en masse d'eau). Cependant, ce passage en phase aqueuse ne se résume pas à un simple changement de solvants. Si on considère les cas des élastomères PDMS à réticulation « sol-gel », l'eau n'est pas un solvant mais un réactif permettant d'abord l'hydrolyse des fonctions alcoxydes ou des chlorures portés par les atomes de Si puis ensuite la réticulation du revêtement via des réactions de condensation (sous partie III.1). Il en va de même pour les peintures biocides où les composés actifs seraient libérés de la matrice avant même leur application. L'utilisation des peintures sacrificielles biocides est aussi à mettre en perspective avec l'action engagée par l'ECHA (European Chemicals Agency)

concernant l'émission de microplastiques. Cette action vise à limiter l'usage des microplastiques dans des domaines où ils peuvent finir indirectement dans les océans (comme celui de la cosmétique). Or dans le cas des peintures biocides à matrices mixtes et hydrolysables (donc commerciales), le principe même de leur fonctionnement induit un rejet de microplastiques non biodégradables directement dans le milieu marin et donc induit une seconde pollution vis-à-vis du milieu aquatique en plus de celle liée au relargage des biocides. Par ailleurs concernant les polymères fluorés souffrent des mêmes limitations que les revêtements à base de silicones sans compter un coût économique plus important et une biodégradabilité très réduite. Cette dernière propriété a d'ailleurs conduit l'European Chemicals Agency (ECHA) a travaillé sur une proposition de restriction stricte et globale de l'usage, de la fabrication et de l'importation de ces composés (PFAS) et qui a été publiée récemment le 07/02/2023.

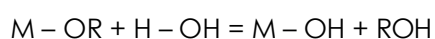
IV. Réseaux hybrides type interpénétrés

IV.1. Principe du sol-gel

Bien que la dénomination de procédé sol-gel soit assez récente, les processus de formation de silice à partir de solutions de silicates ont été étudiés dès le 17^{ème} siècle.¹²⁸ Les avancées technico-scientifiques réalisées au cours des derniers siècles, à la fois par des chercheurs académiques et du privé, ont permis à cette chimie de passer du stade dit de laboratoire à celui des applications commerciales¹²⁷.

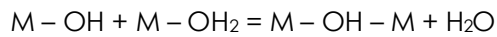
Le procédé sol-gel repose sur la polymérisation contrôlée de précurseurs moléculaires dans des conditions douces de température et de pression (typiquement pression atmosphérique et température ambiante). Une synthèse sol-gel en voie non aqueuse met généralement en jeu des alcoxydes ou des chlorures métalliques et/ou de silicium ($M(OR)_n$ ou MCl_n) solubilisés dans un alcool, en présence d'une quantité d'eau contrôlée. Le processus d'hydrolyse-condensation impliqué s'apparente à celui de la polycondensation connue en polymérisation organique donc avec élimination de sous-produits (H_2O , ROH , HCl par exemple).^{176,177}

La polymérisation commence par l'hydrolyse d'un groupement alcoxy – OR lié au centre métallique (ou de silicium) via une réaction de substitution nucléophile (d'ordre 2 ou SN_2) :

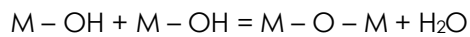


Elle se poursuit par la condensation des précurseurs hydroxylés débutant généralement avant la fin de l'étape d'hydrolyse et suivant là aussi une réaction SN_2 . La formation d'oligomères est réalisée par pontage des centres métalliques (ou de silicium) :

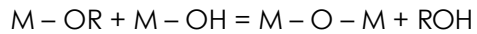
- Par olation lorsque la coordinence du métal est insaturée :



- Par oxolation, avec élimination d'une molécule d'eau :



- Par alcoxylation, avec élimination d'une molécule d'alcool :



Les oligomères ainsi obtenus à la suite de l'étape de condensation peuvent demeurer en solution (*formation d'un sol*) ou réticuler pour former des solides étendus (*gel, précipité*). Entre ces deux limites, un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse permet d'adapter la taille et la morphologie des macromolécules.^{176,177} En effet, les réactions d'hydrolyse – condensation sont largement influencées par :

- La nature du précurseur :

Alors que les réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces siliciques ont besoin d'être accélérées avec un catalyseur, les précurseurs de métaux de transition sont au contraire très réactifs et nécessitent l'utilisation d'un inhibiteur. La plus grande réactivité des précurseurs d'oxydes de métaux de transition peut s'expliquer pour deux raisons.¹⁷⁶ D'une part, les métaux de transition sont plus électropositifs que le silicium ce qui conduit à une polarisation plus importante de la liaison M-OR que celle de la liaison Si-OR (*charge partielle sur Si* : $\delta_{Si} = +0,32$ dans $Si(OEt)_4$ et *charge partielle sur Zr* : $\delta_{Zr} = +0,65$ dans $Zr(OEt)_4$). D'autre part, ils présentent une coordinence maximale plus élevée que leur degré d'oxydation ce qui se traduit à l'état moléculaire par une sorte de « frustration » de coordinence. A titre d'exemple, dans le cas des précurseurs de titane les plus utilisés à savoir les alcoxydes ou le chlorure ($Ti(OR)_4$ ou $TiCl_4$), la coordinence du titane est de 6 (*celle du TiO_2*) alors que son degré d'oxydation n'est seulement que de 4. Cette différence entre coordinence à l'état solide et celle à l'état moléculaire peut cependant être partiellement réduite dans certains cas par la formation d'oligomères contenant des groupements alcoxydes pontants. Dans ce cas, le titane se trouve en coordinence 5 comme pour $Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^n)_4$ et $Ti(OBu^n)_4$.^{176,178} Le centre métallique a donc tendance à augmenter sa coordinence en utilisant ses orbitales d vacantes pour accepter les paires libres de ligands nucléophiles.

- Le pH :

Un catalyseur est très souvent nécessaire afin d'exalter la réactivité des précurseurs siliciques. L'emploi d'un acide inorganique s'avère généralement avantageux car il permet de découpler les réactions d'hydrolyse et de condensation (Figure 8a). La croissance des espèces est alors mieux contrôlée. La nature du catalyseur influence aussi la morphologie des espèces

finales. La catalyse acide favorise l'hydrolyse des liaisons M – OR sur des centres de faible charge partielle δ^+ situés en bout de chaîne. A l'inverse, les nœuds de ramifications ayant une charge partielle δ^+ élevée sont préférentiellement attaqués en catalyse basique. Les gels obtenus sont alors respectivement polymériques et transparents ou particulaires et troubles (Figure 8 b & c).

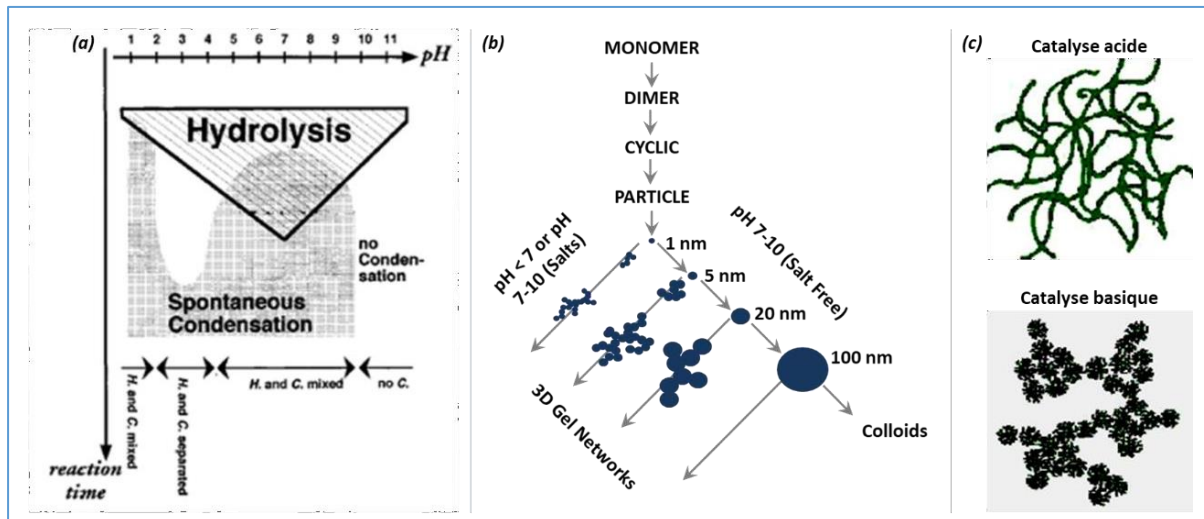


Figure 8: (a) cinétique des réactions d'hydrolyse condensation pour les espèces siliciques, (b) & (c) morphologies des objets siliciques obtenus soit catalyse acide soit en catalyse basique.

IV.2. Matériaux hybrides

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont définis de la façon suivante par l'IUPAC : "Material composed of an intimate mixture of inorganic components, organic components, or both types of component. The components usually interpenetrate on scales of less than $1 \mu\text{m}$ ".¹⁷⁹

Au niveau des composantes inorganiques, les matériaux hybrides peuvent être constitués d'argiles, de céramiques et de verres (figure 8). Pour les composantes organiques, le choix est plus large allant de la simple molécule isolée aux enzymes et cellules en passant par des agrégats moléculaires, macromolécules et polymères.

En comparant les températures de synthèse des composantes inorganiques et la stabilité thermique des composantes organiques (Figure 9), il semblerait que l'élaboration des matériaux hybrides ne soit pas un processus trivial puisque leurs synthèses doivent être réalisées dans des conditions de température et de pression acceptables pour les différentes composantes à savoir des conditions dites de « chimie douce ».¹⁸⁰ De telles conditions expliquent notamment le rôle important de la chimie sol-gel dans le développement scientifique et technologique d'une partie des matériaux hybrides.

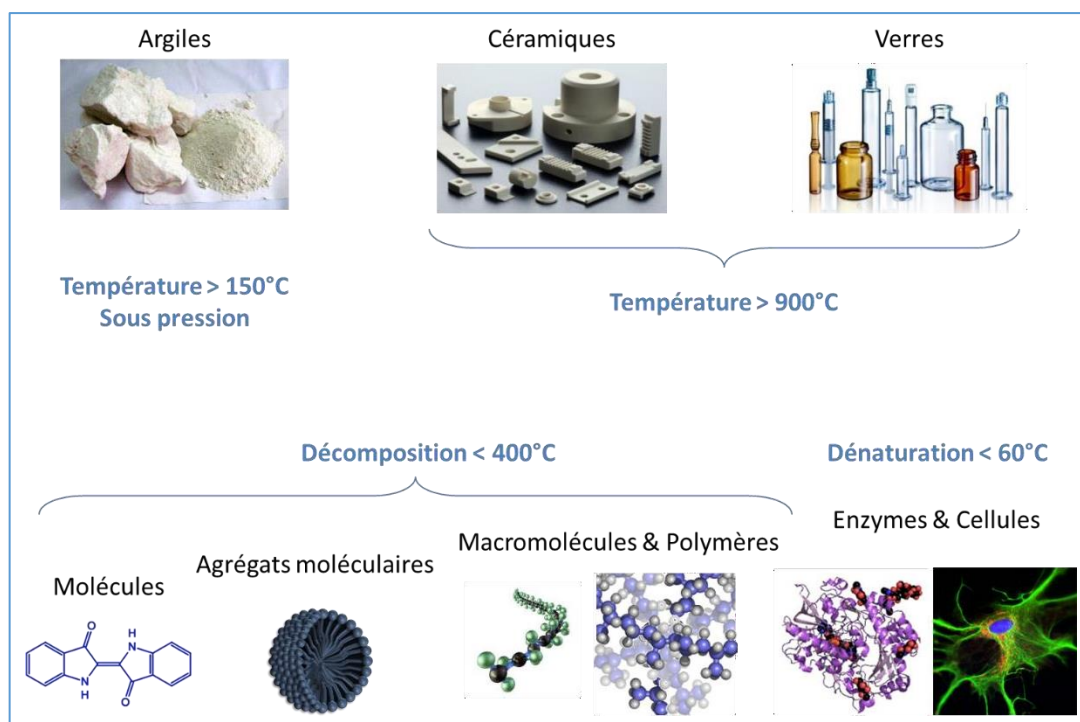


Figure 9: Composantes inorganiques & organiques utilisées pour élaborer des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Hormis l'aspect synthèse, une autre question d'ordre général se pose sur la finalité de ce type de matériaux. En effet, pourquoi coupler à l'échelle nanométrique dans un même matériau une composante inorganique et une composante organique ? Une partie de la réponse à cette question réside dans la complémentarité des propriétés physico-chimiques de ces deux grandes familles de composés (Tableau 2).

Tableau 2: Exemples des propriétés physico-chimiques générales des composantes inorganiques & organiques¹⁸¹

Propriétés	Composante Organique (polymères)	Composante Inorganique (céramiques, verres)
Force de la liaison	Faible (<i>van der Waals, liaison H</i>) et/ou forte (covalente)	Forte (<i>iono-covalente</i>)
T _g	Faible	Elevée
Stabilité thermique	Faible (<i>sauf pour les thermostables</i>)	Elevée
Densité	Faible	Elevée
Indice de réfraction	Faible	Elevé
Propriétés mécaniques	Elasticité élevée Plasticité élevée Caoutchoutique	Dureté élevée Fragilité élevée (<i>faible ductilité et ténacité</i>)
Hydrophobie / hydrophilie	Hydrophobe ou hydrophile	Hydrophile
Propriétés électroniques et magnétiques	Isolant à conducteur Diamagnétique	Isolant à conducteur Diamagnétique à paramagnétique
Mise en forme	A faibles températures et pressions	A hautes températures et/ou pressions
Stabilité chimique	Sensibilité aux solvants	Sensibilité aux acides/bases

Tout comme dans le cas des matériaux composites, il existe donc une forte synergie dans le couplage de ces différentes composantes, ce phénomène étant amplifié par l'existence d'une interface hybride très étendue et ce à l'échelle nanométrique. Il apparaît donc que les propriétés du matériau résultant ne sont pas la simple somme des contributions individuelles de leurs composantes respectives et qu'il est alors possible d'atteindre de nouvelles fonctionnalités.^{182,183}

Une autre classification des matériaux hybrides repose sur la force des liaisons existant entre les composantes organiques et inorganiques.¹³⁷ Si ces forces de liaisons sont faibles (forces de van der Waals ou les liaisons hydrogène), le matériau hybride sera dit de classe I. Par contre, si les forces de liaisons sont fortes (liaisons ioniques, iono-covalentes ou covalentes), le matériau

sera un matériau hybride de classe II. Si dans un matériau hybride, la cohésion est assurée à la fois par des liaisons fortes et faibles, alors le matériau sera classé dans la seconde catégorie (classe II).¹²⁸

La très grande variété des composantes à la fois organiques et inorganiques rend assez difficile voire illusoire une description détaillée de l'ensemble des matériaux hybrides synthétisés par l'homme ou élaborés par la Nature. Cependant, on peut définir quelques grandes familles de matériaux en fonction de leur composition et des agencements des parties organiques et inorganiques (Figure 10):¹²⁷

- *Phase continue d'oxyde(s) inorganique(s) dans laquelle est encapsulé/incorporé la phase organique.* Dans cette famille, le squelette du matériau est constitué par sa phase inorganique. On y retrouve notamment les zéolites synthétisées à partir de cations organiques (ammoniums quaternaires), les matériaux dits mésostructurés (agrégats micellaires, micelles, « billes » de polymères), mais aussi un certain nombre de matériaux réalisés à partir de précurseurs du réseau d'oxyde(s), précurseur pouvant être eux-mêmes hybrides comme les organosilanes fonctionnels *i.e.* portant une ou plusieurs groupements organiques non hydrolysables ou des précurseurs d'oxydes métalliques complexés par des ligands organiques ...
- *Phase continue d'oxyde(s) inorganique(s) et phase continue de polymère(s) organique(s).* Dans cette catégorie, le squelette du matériau est double organique et inorganique.^{130,184} Cette dualité confère au matériau une meilleure stabilité dans une gamme plus large d'environnements puisque les deux types de liaisons ne sont pas sensibles aux mêmes types d'agents de dégradation. Les oxydes inorganiques étant plus sensibles aux acides et aux bases alors que les polymères organiques sont eux plus sensibles aux solvants, aux composés radicalaires, aux oxydants, aux réducteurs, aux rayonnements UV et aux températures élevées.
- *Phase continue de polymère(s) organique(s) dans laquelle est dispersée la phase inorganique.* Il s'agit ici de la grande famille des polymères nanocomposites.¹³⁰ La phase inorganique est très souvent constituée de nanoparticules d'oxydes inorganiques ou de feuillets d'argiles. On y retrouve aussi les métallo-polymères dans lesquels une partie de la réticulation des macromolécules se fait via des liaisons de coordination métal-ligands.^{130,185}
- *Squelette hybride.* Cette famille est constituée par les polymères de coordination et notamment les MOF (Metal Organic Framework), le réseau tridimensionnel étant assuré par des complexes organométalliques.

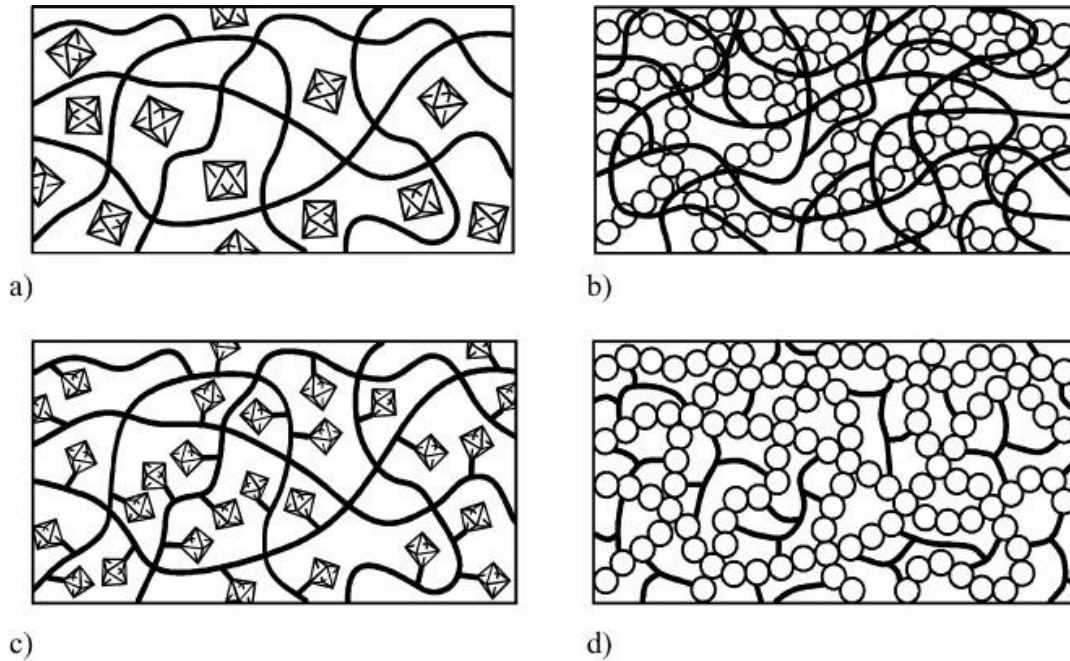


Figure 10: Différent types de composites hybrides organiques-inorganiques. Encapsulation de composés inorganiques dans un polymère organique (a), liés par des liaisons covalentes (c) et réseaux polymériques interpénétrés sans liaisons covalentes (b) et avec liaisons covalentes (d). Extrait de ¹¹⁸.

Enfin, un dernier point important concernant les matériaux hybrides, matériaux ayant notamment pour vocation de se développer dans la société civile et dans le monde industriel, repose sur la possibilité de les mettre en forme notamment à l'échelle industrielle. Aujourd'hui, leur compatibilité avec de très nombreuses techniques de mises en forme éprouvées (dip-, spin- spray-coating, spray-drying, impression 3D, extrusion, electrospinning ...) est un fait acquis et leur a déjà permis de pénétrer différents marchés comme celui de l'automobile, de l'aéronautique, de l'électronique, de l'isolation, de l'énergie, de la construction, du médical (Figure 11).^{182,183}

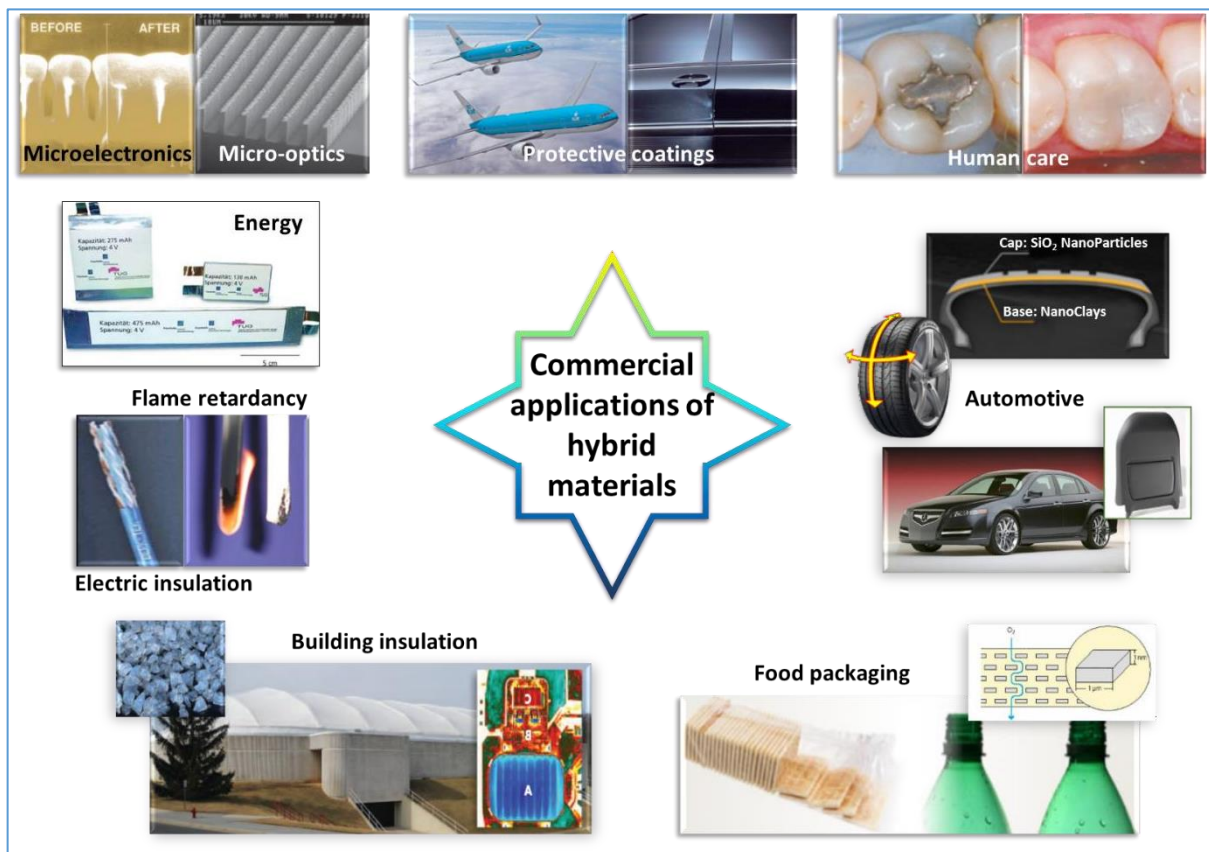


Figure 11: Exemples d'applications commerciales de matériaux hybrides organiques-inorganiques.¹⁸²

IV.3. Intérêt des réseaux hybrides interpénétrés

Les matériaux hybrides, qui associent des phases organiques et inorganiques à l'échelle moléculaire ou nanométrique, ont considérablement élargi les possibilités en science des matériaux en permettant d'intégrer les caractéristiques bénéfiques de ces deux types de composants. Ces matériaux se distinguent par leur capacité à combiner la flexibilité des polymères organiques avec la rigidité et la stabilité thermique des réseaux inorganiques, tout en offrant des propriétés optiques et électroniques distinctes. Cette diversité fonctionnelle a rendu les matériaux hybrides précieux dans de nombreux domaines, allant des revêtements de protection aux dispositifs électroniques, en passant par les applications biomédicales et catalytiques^{98,128,186}.

Cependant, ces matériaux ne sont pas exempts de défis. L'un des principaux enjeux réside dans la taille des domaines issus de la ségrégation de phase. Selon l'échelle à laquelle cette séparation se produit (nanométrique, micrométrique ou supérieure), l'impact sur les propriétés du matériau peut varier considérablement. Dans certains cas, une ségrégation contrôlée peut même être bénéfique, comme dans les Réseaux Hybrides Interpénétrés (RIP), où les phases organiques et inorganiques coexistent de manière complémentaire. En revanche, une

ségrégation excessive ou mal maîtrisée peut induire une hétérogénéité indésirable, influençant négativement certaines propriétés mécaniques ou optiques.

Par ailleurs, la nature des interactions chimiques entre les phases joue également un rôle clé. Des liaisons covalentes trop rigides entre les composantes organiques et inorganiques peuvent réduire la flexibilité du matériau, ce qui peut limiter son aptitude à certaines applications nécessitant une adaptation structurelle ou une élasticité particulière. Enfin, le contrôle précis des propriétés finales, telles que la porosité ou l'hydrophobicité, demeure un défi, car il dépend fortement des conditions de synthèse et des interactions à l'échelle moléculaire.

Dans ce contexte, les réseaux hybrides interpénétrés (RIP) apparaissent comme une alternative prometteuse pour surmonter ces limitations. Ces matériaux sont constitués de deux réseaux polymériques, l'un organique et l'autre inorganique, qui s'entrelacent avec ou sans liaisons chimiques directes. Cette structure particulière offre plusieurs avantages :

- Elle permet d'obtenir une meilleure homogénéité du matériau en réduisant le risque de macro-ségrégation de phase,
- Elle confère une durabilité accrue grâce à une meilleure répartition des contraintes
- Elle offre un contrôle plus précis des propriétés du matériau.

En outre, les RIP peuvent être conçus pour répondre à des besoins spécifiques, tels qu'une résistance mécanique élevée, une stabilité thermique renforcée, ou des propriétés optiques et électriques personnalisées, ce qui en fait des candidats idéaux pour des applications avancées où la performance et la fiabilité sont essentielles.

Ainsi, en intégrant les avantages des matériaux hybrides dans une structure plus optimisée, les réseaux hybrides interpénétrés ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux multifonctionnels hautement performants, capables de répondre aux défis technologiques actuels.

En effet, en toute généralité, les matériaux inorganiques basés sur le procédé sol-gel impliquent souvent une consolidation du réseau inorganique (étape de condensation – déshydratation) à des températures élevées et de longues durées qui peuvent s'avérer incompatibles avec un procédé industriel et/ou, dans le cas de revêtements, avec les caractéristiques du substrat. En outre, en termes de durabilité et stabilité chimique, il apparaît que dans de tels systèmes, il n'existe qu'une seule nature de liaison chimique (M-O-M avec M = métal ou métalloïde) qui assure la cohésion du réseau tridimensionnel ce qui peut le rendre particulièrement sensible à certaines agressions et qui peut donc limiter son utilisation dans des environnements donnés. A titre d'exemple, dans le cas de la silice obtenue par voie sol-gel, elle peut présenter une sensibilité au phénomène de dépolymérisation en milieu aqueux. Ce phénomène est relativement faible à pH neutre mais assez rapide en milieu très basique ou en présence d'acide fluorhydrique, cette dépolymérisation étant de plus dépendante de l'historique

thermique du matériau et de sa porosité.¹⁸⁷ Une fois le processus de dépolymérisation initié, la détérioration du revêtement peut intervenir dans un temps relativement court surtout quand on le compare à la durée de vie des substrats à protéger. Pour y remédier, l'une des approches est de conférer un caractère hydrophobe au matériau en utilisant des organosilanes portant des groupements hydrophobes (méthyle, butyle, phényle ...) comme on peut le voir par exemple dans les aérogels de silice.¹⁸⁸

L'un des avantages que présente les RIPs hybrides réside dans la présence au sein d'un même matériau de liaison inorganique M-O-M et des liaisons purement organiques comme les liaisons C-C peu voir insensible au phénomène d'hydrolyse. Cette approche permet notamment de conserver une bonne intégrité du matériau dans une plus large gamme d'environnements opérationnels puisque les deux types de liaisons, conduisant à des réseaux inorganiques et organiques, ne sont pas sensibles aux mêmes types d'agents de dégradation ; les oxydes inorganiques étant plus sensibles aux acides et aux bases alors que les polymères organiques sont eux plus sensibles aux solvants, aux composés radicalaires, aux oxydants, aux réducteurs, aux rayonnements UV et aux températures élevées.

L'élaboration de ce type de réseaux hybrides dits interpénétrés implique que les processus d'hydrolyse-condensation du sol-gel et ceux de la polymérisation organique soient réalisés en même temps afin d'obtenir des matériaux hybrides organiques-inorganiques homogènes.^{130,184} En optimisant les conditions de synthèses, il est ainsi possible de piéger cinétiquement les chaînes macromoléculaires formés dans un réseau inorganique (et vice versa) avant qu'une séparation de phase macroscopique ne puisse se produire. Cette stratégie permet d'élaborer des nanocomposites organiques-inorganiques transparents contenant des polymères organiques normalement insolubles dans les formulations sol-gel. De façon générale, ces matériaux sont obtenus en solubilisant dans un solvant commun un monomère organique et un précurseur inorganique comme le TEOS, les réactions de polymérisation et d'hydrolyse-condensation se faisant donc dans le même milieu de synthèse. Une telle stratégie de synthèse apparaît donc comportée quelques limitations. La première, qui est assez évidente, implique que les conditions expérimentales de polymérisation et d'hydrolyse-condensation soient chimiquement compatibles. Si on prend par exemple, le cas de la polymérisation anionique, les conditions de basicité élevée requises pour ce type de polymérisation ne sont pas compatibles avec la présence d'eau dans le milieu réactionnel. Cette absence d'eau nécessaire d'un point de vue polymérisation organique n'est pas sans poser un problème dans le cadre du procédé sol-gel au niveau de l'étape d'hydrolyse. En outre, dans le cas de précurseurs siliciques, la présence d'espèces nucléophiles dans le milieu comme des bases fortes peut provoquer une condensation non contrôlée des espèces inorganiques (favorisant alors la formation de nanoparticules dispersées dans une phase polymère). Ce type d'incompatibilité explique pourquoi dans la grande majorité des cas, les réactions de

polymérisation in situ conduisant aux RIPs sont des réactions impliquant des processus radicalaires ou des ouvertures de cycle.

La seconde limitation de cette stratégie est d'ordre cinétique. En effet, l'obtention de RIPs homogènes nécessite un fin contrôle des cinétiques de polymérisation et d'hydrolyse-condensation afin de limiter autant que possible le phénomène de ségrégation de phase. La synthèse de tels matériaux implique donc une compétition entre des paramètres d'ordre cinétique et thermodynamique¹⁸⁹. Si les vitesses de polymérisation et d'hydrolyse-condensation sont significativement différentes, le matériau final sera très hétérogène et non transparent. L'hétérogénéité du matériau à l'échelle macroscopique est problématique puisque les propriétés résultantes peuvent être très différentes en fonction de la localisation des différentes phases. De façon générale, on observe une précipitation du polymère quand les vitesses de polymérisation sont plus grandes que celles de l'hydrolyse-condensation. Dans le cas inverse, les monomères organiques libres engendrent un gonflement du gel inorganique.¹⁸⁴

Pour limiter ce phénomène de ségrégation, plusieurs solutions ont été développées permettant de mieux compatibiliser les deux réseaux organiques et inorganiques. La première implique l'utilisation d'un co-monomère portant une fonction susceptible d'interagir favorablement avec les précurseurs inorganiques en premier lieu et ensuite avec le réseau inorganique. Compte-tenu des caractéristiques intrinsèques des précurseurs et des réseaux inorganiques de type oxyde, les fonctions portées par le co-monomère sont souvent des fonctions capables soit de former des liaisons Hydrogène (dans le cas des espèces siliciques) soit de complexer des centres métalliques (dans le cas des métaux de transition). Si on prend l'exemple d'une polymérisation radicalaire impliquant des espèces (méth)acrylates et des précurseurs siliciques, l'emploi du méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) comme co-monomère conduit à une meilleure compatibilisation des deux réseaux. En effet, le groupement hydroxyéthyle pendant peut soit s'échanger avec le groupement alcoxydes (Si-OR) du précurseur silicique soit interagir avec les silanols (Si-OH) via des liaisons H.

La seconde approche limitant le phénomène de ségrégation repose sur l'utilisation de précurseurs hybrides portant à la fois le monomère organique et les précurseurs sol-gel. Ces composés sont essentiellement des composés siliciques dans lesquels la liaison Si-C est stable à l'hydrolyse. L'avantage d'utiliser de tels composés (encore appelés agents de couplage) réside d'une part dans la force de liaison liant les deux réseaux (liaison covalente chimiquement stable) et d'autre part dans la quasi-impossibilité de ségréger le système à l'échelle macroscopique, la ségrégation demeurant à l'échelle nanoscopique. Les composés les plus utilisés à la fois dans le monde académique et industriel sont le 3-(méthacryloxypropyl)triéthoxysilane (ou triméthoxysilane) ainsi que le 3-

glycidoxypropyltriéthoxysilane (ou triméthoxysilane), le premier polymérisant par réaction radicalaire et le second par ouverture de cycle.

Enfin, la dernière approche qui est sans doute la plus élégante consiste à remplacer les groupements alcoxydes simples par des groupements « alcoxydes » polymérisables (comme le HEMA). Lors de l'hydrolyse des précurseurs inorganiques, des monomères organiques sont ainsi générés dans le milieu pouvant alors polymériser tout en limitant les phénomènes de contraction dus à l'évaporation de solvants.

Hormis l'aspect chimique souvent discuté lors de l'élaboration des RIPs (composants organiques et inorganiques, compatibilité chimique, mécanismes réactionnels ...), le traitement induisant/favorisant polymérisation et condensation revêt lui aussi un intérêt tout particulier, notamment dans le cadre de ce projet. En effet, dans le cas des revêtements, où polymérisation organique et condensation inorganique étendue sont classiquement réalisées après le dépôt, le traitement post-dépôt apparaît comme déterminant au niveau du degré d'interpénétration des deux réseaux puisqu'il va jouer sur les cinétiques des deux réactions. De façon générale, les réactions de polymérisation et de condensation sont des réactions catalysées, les catalyseurs pouvant être spécifiques à un type de réaction (amorces radicalaires pour la polymérisation radicalaire par exemple) ou pouvant convenir aux deux types de réactions comme par exemple FeCl_3 intervenant dans les processus de sol-gel non-hydrolytique (NHSG)¹⁹⁰ et de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)¹⁹¹ ou encore la catalyse acide utilisée dans le procédé sol-gel hydrolytique et la polymérisation cationique.

Le type de catalyseurs employés déterminera le type de traitements post-dépôts, ces derniers pouvant là encore être spécifiques à une réaction donnée ou convenir à la fois aux réactions de polymérisations et de condensations. Si on prend la polymérisation radicalaire avec des amorceurs thermiques tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ou le peroxyde de benzoyle (BPO), le revêtement devra subir un traitement thermique à une température de l'ordre de 60 – 150°C, gamme de température favorisant aussi la condensation des espèces sol-gel et donc la formation de RIPs homogènes. A contrario, si des photo-amorceurs sont employés, un traitement spécifique au sol-gel (très souvent thermique) devra être employé a posteriori pour permettre une condensation étendue du réseau inorganique. Cette dernière stratégie peut poser des problèmes au niveau de la nanostructure finale des matériaux obtenus puisqu'ici le réseau inorganique doit se développer au sein d'un réseau organique.

Une approche intéressante dans ce domaine est l'utilisation de réseaux triplement interpénétrés où trois réseaux polymériques distincts sont entrelacés, chacun contribuant à une propriété spécifique. Par exemple, un réseau inorganique offre la résistance mécanique et chimique, un deuxième réseau organique assure la flexibilité, et le troisième réseau est souvent

conçu pour apporter des fonctionnalités spécifiques.^{192,193} Ce réseau peut être constitué d'un polymère fonctionnalisé ou de nanoparticules dispersées. Cette technique permet d'optimiser plusieurs propriétés simultanément, sans compromis majeur.

Les Triple-IPNs sont formés soit par la synthèse simultanée des trois réseaux, soit par une polymérisation séquentielle. Dans cette dernière, un réseau est formé en premier, suivi de l'introduction du second et du troisième réseau, chacun étant polymérisé en présence des réseaux préexistants. Cela permet de contrôler la morphologie et les interactions entre les différents réseaux pour optimiser leurs propriétés finales.¹⁹²

Par exemple, en intégrant des nanoparticules métalliques, comme le dioxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde de zinc (ZnO), dans des matrices polymériques, ces nanoparticules ajoutent des propriétés antibactériennes et photoactives aux revêtements, augmentant leur capacité à prévenir la croissance microbienne sur les surfaces marines exposées à la lumière UV^{194,195}. Ces revêtements montrent une grande efficacité pour des applications durables, tout en étant plus respectueux de l'environnement que les biocides traditionnels.

Cette approche scientifique permet d'ouvrir le champ des possibilités en termes de combinaisons chimiques et ouvre la voie à la création de revêtements multifonctionnels tout en mettant en avant des solutions intéressantes dans le domaine des revêtements antifouling, combinant des propriétés physiques et chimiques efficaces et tout en minimisant l'impact environnemental.

V. Conclusion et philosophie de travail

Cette thèse s'inscrit dans l'élaboration et la caractérisation de revêtements hybrides de type réseaux interpénétrés à des fins antibiofilms. L'étude des matrices créées permettrait de répondre aux critères des surfaces à adhérence limitée tel qu'un compromis entre faible adhérence des microorganismes et durabilité. Pour rappel, ces matériaux nécessitent idéalement une faible énergie de surface, un faible module élastique, mais aussi une bonne stabilité mécanique pour assurer une durabilité satisfaisante. La stratégie prévue dans le cadre de la thèse s'appuie donc sur la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides homogènes, denses, hydrophobes et résistants à l'hydrolyse, contenant des composés à faible énergie de surface et des compositions permettant de faire varier leur module d'élasticité.

Dans un premier temps, il s'agira de mettre au point des formulations chimiques permettant de créer des matrices hybrides homogènes et optimisées. Cette étape cruciale permettra d'obtenir une base solide pour les matériaux souhaités. Une fois ces matrices obtenues, une étude structurale approfondie sera menée afin de mieux comprendre et appréhender les

caractéristiques des matériaux créés (Figure 12). Cette étape permettra de valider les choix de formulation et d'ajuster les compositions en fonction des résultats structuraux pour garantir une homogénéité et une densité optimales.

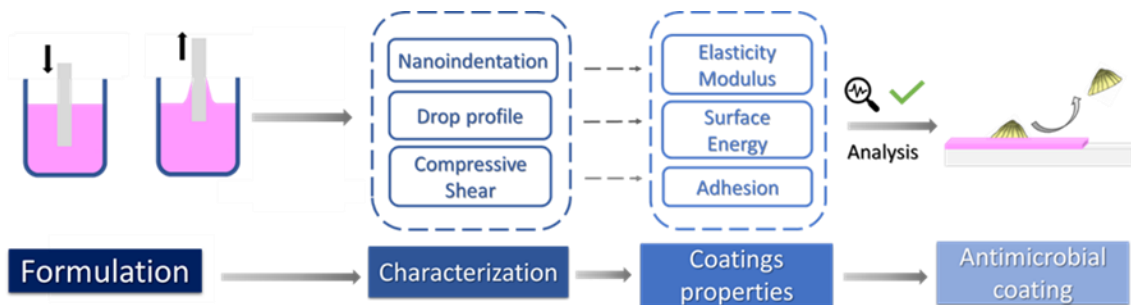


Figure 12: Représentation schématique montrant la stratégie suivie pour l'élaboration et la caractérisation de réseaux hybrides interpénétrés.

S'ensuivra une analyse des propriétés physico-chimiques, optiques et mécaniques des revêtements. Cette phase est essentielle pour prédire l'efficacité antimicrobienne des surfaces, en évaluant leur comportement face à l'humidité, leur stabilité mécanique, ainsi que leur interaction avec les microorganismes. Ces analyses permettront également de déterminer la durabilité des revêtements dans des conditions réelles d'utilisation.

Enfin, des tests en milieu modèle seront réalisés, incluant des tests d'immersion et des tests d'adhésion. Ces essais auront pour but de confirmer l'effet des revêtements sur la réduction de l'adhésion microbienne et leur performance dans des environnements simulant les conditions réelles d'utilisation. Ces tests permettront ainsi de valider l'efficacité des revêtements interpénétrés, en s'assurant qu'ils répondent aux exigences antimicrobiennes et de durabilité fixées dans le cadre de la thèse.

VI. Conclusion générale du chapitre

Ce chapitre bibliographique a exploré plusieurs technologies antifouling, chacune apportant des approches variées, mais également des inconvénients. Les revêtements à base de biocides, bien qu'efficaces, posent des problèmes écologiques en raison de leur toxicité, rendant leur utilisation de plus en plus limitée par les réglementations. De nouvelles solutions basées sur des biocides naturels sont envisagées, mais elles souffrent souvent d'une efficacité réduite face à la diversité des organismes marins.

D'autre part, les surfaces biomimétiques, inspirées de la nature comme les peaux de requin ou les coquilles de certains mollusques, offrent une approche intéressante, mais leur mise en œuvre à grande échelle reste coûteuse et complexe. Les fouling release coatings (FRC), comme les revêtements à base de silicones ou de polymères fluorés, sont conçus pour

empêcher l'adhésion des organismes sans les tuer. Bien qu'ils réduisent le biofouling, ils présentent des faiblesses en termes de durabilité, notamment dans des environnements marins statiques, et peuvent nécessiter des réparations fréquentes.

Les matériaux hybrides, combinant les atouts des composés organiques et inorganiques, sont étudiés comme une alternative potentiellement plus respectueuse de l'environnement dans les applications marines. En intégrant la flexibilité des polymères avec la robustesse des matériaux inorganiques, ils permettent de réduire l'utilisation de biocides toxiques souvent employés dans les revêtements antifouling conventionnels. De plus, certains hybrides sont conçus pour être plus durables, limitant ainsi la fréquence de renouvellement des revêtements et la libération de particules nocives dans l'environnement marin.

Cependant, un défi majeur de ces matériaux reste la séparation de phase, qui peut altérer leur homogénéité et leurs performances. Une mauvaise compatibilité entre les composantes organiques et inorganiques peut entraîner des hétérogénéités structurales, influençant négativement les propriétés mécaniques et la longévité du revêtement. Des stratégies de contrôle de la morphologie et de la chimie des interfaces sont donc essentielles pour optimiser leur efficacité et garantir une performance durable.

C'est là qu'interviennent les réseaux hybrides interpénétrés (RIP). Ces matériaux, constitués de réseaux organiques et inorganiques entrelacés, permettent de surmonter les limitations des matériaux hybrides classiques. Grâce à leur structure particulière, les RIP améliorent l'uniformité du matériau, tout en offrant une résistance mécanique accrue, une meilleure stabilité chimique et une optimisation des propriétés spécifiques, telles que l'antifouling et l'auto-réparation. En conséquence, les RIP représentent potentiellement une solution technologique de pointe, parfaitement adaptée aux besoins des environnements marins exigeants, alliant durabilité, multifonctionnalité et respect des normes environnementales (sous réserve d'utiliser des composés chimiques en accord avec les réglementations en vigueur).

Références

1. Compère, C. *et al.* Kinetics of conditioning layer formation on stainless steel immersed in seawater. *Biofouling* **17**, 129–145 (2001).
2. Kumar, C. G. & Anand, S. K. Significance of microbial biofilms in food industry: a review. *Int J Food Microbiol* **42**, 9–27 (1998).
3. Palmer, J., Flint, S. & Brooks, J. Bacterial cell attachment, the beginning of a biofilm. *J Ind Microbiol Biotechnol* **34**, 577–588 (2007).
4. LOEB, G. I. & NEIHOF, R. A. Marine Conditioning Films. in *Applied Chemistry at Protein Interfaces* vol. 145 319–335 (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1975).
5. Carpentier, B. & Cerf, O. Biofilms and their consequences, with particular reference to hygiene in the food industry. *J Appl Bacteriol* **75**, 499–511 (1993).
6. Marshall, K. C., Stout, R. & Mitchell, R. Mechanism of the Initial Events in the Sorption of Marine Bacteria to Surfaces. *Microbiology* **68**, 337–348 (1971).
7. Dunne, W. M. Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately? *Clin Microbiol Rev* **15**, 155–166 (2002).
8. Sauer, K., Camper, A. K., Ehrlich, G. D., Costerton, J. W. & Davies, D. G. *Pseudomonas aeruginosa* displays multiple phenotypes during development as a biofilm. *J Bacteriol* **184**, 1140–1154 (2002).
9. Lejars, M., Margailan, A. & Bressy, C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chem. Rev.* **112**, 4347–4390 (2012).
10. Legg, M. *et al.* Acoustic methods for biofouling control: A review. *Ocean Engineering* **103**, 237–247 (2015).
11. Xie, Q., Pan, J., Ma, C. & Zhang, G. Dynamic surface antifouling: mechanism and systems. *Soft Matter* **15**, 1087–1107 (2019).
12. Selim, M. S., El-Safty, S. A., Shenashen, M. A., Higazy, S. A. & Elmarakbi, A. Progress in biomimetic leverages for marine antifouling using nanocomposite coatings. *J. Mater. Chem. B* **8**, 3701–3732 (2020).
13. Zhang, W. *et al.* Marine biofilms constitute a bank of hidden microbial diversity and functional potential. *Nature Communications* **10**, 517 (2019).
14. Qiu, H. *et al.* Functional polymer materials for modern marine biofouling control. *Progress in Polymer Science* **127**, 101516 (2022).
15. Bigger and Bigger: Shipping During the Golden Age, 1950–73 | SpringerLink. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-95639-8_6.
16. Alzieu, C. Environmental impact of TBT: the French experience. *Science of The Total Environment* **258**, 99–102 (2000).
17. Gibbs, P. E., Bryan, G. W. & Pascoe, P. L. TBT-induced imposex in the dogwhelk, *Nucella lapillus*: Geographical uniformity of the response and effects. *Marine Environmental Research* **32**, 79–87 (1991).

18. Matthiessen, P. & Gibbs, P. E. Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**, 37–43 (1998).
19. Waite, M. E., Waldock, M. J., Thain, J. E., Smith, D. J. & Milton, S. M. Reductions in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. *Marine Environmental Research* **32**, 89–111 (1991).
20. Evans, S. M., Hawkins, S. T., Porter, J. & Samosir, A. M. Recovery of dogwhelk populations on the Isle of Cumbrae, Scotland following legislation limiting the use of TBT as an antifoulant. *Marine Pollution Bulletin* **28**, 15–17 (1994).
21. Takahashi, K. Release Rate of Biocides from Antifouling Paints. in *Ecotoxicology of Antifouling Biocides* (eds. Arai, T., Harino, H., Ohji, M. & Langston, W. J.) 3–22 (Springer Japan, Tokyo, 2009). doi:10.1007/978-4-431-85709-9_1.
22. Fent, K. Worldwide Occurrence of Organotin from Antifouling Paints and Effects in the Aquatic Environment. in *Antifouling Paint Biocides* (ed. Konstantinou, I. K.) 71–100 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2006). doi:10.1007/698_5_050.
23. Hellio, C. & Yebra, D. M. 1 - Introduction. in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* (eds. Hellio, C. & Yebra, D.) 1–15 (Woodhead Publishing, 2009). doi:10.1533/9781845696313.1.
24. Evans, S. M., Birchenough, A. C. & Brancato, M. S. The TBT Ban: Out of the Frying Pan into the Fire? *Marine Pollution Bulletin* **40**, 204–211 (2000).
25. Claisse, D. & Alzieu, C. Copper contamination as a result of antifouling paint regulations? *Marine Pollution Bulletin* **26**, 395–397 (1993).
26. Hung, T.-C. & Tsai, C. C. H. Relationships Between Copper Species and Forms, Hydrographic and Biomass Parameters in the Taiwan Erhjin Chi Coastal Area. *Chemistry and Ecology* **6**, 1–17 (1992).
27. Andersson, S. & Kautsky, L. Copper effects on reproductive stages of Baltic Sea *Fucus vesiculosus*. *Marine Biology* **125**, 171–176 (1996).
28. Watson, G. J., Pini, J. M. & Richir, J. Chronic exposure to copper and zinc induces DNA damage in the polychaete *Alitta virens* and the implications for future toxicity of coastal sites. *Environmental Pollution* **243**, 1498–1508 (2018).
29. *Antifouling Paint Biocides*. vol. 50 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
30. Readman, J. W. *et al.* Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1940–1942 (1993).
31. Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environment International* **30**, 235–248 (2004).
32. Dahl, B. & Blanck, H. Toxic effects of the antifouling agent irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. *Marine Pollution Bulletin* **32**, 342–350 (1996).
33. Petersen, D. G., Dahlløf, I. & Nielsen, L. P. Effects of zinc pyrithione and copper pyrithione on microbial community function and structure in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**, 921–928 (2004).

34. Blanck, H. *et al.* A retrospective analysis of contamination and periphyton PICT patterns for the antifoulant irgarol 1051, around a small marina on the Swedish west coast. *Marine Pollution Bulletin* **58**, 230–237 (2009).
35. Backhaus, T. *et al.* Proposal for environmental mixture risk assessment in the context of the biocidal product authorization in the EU. *Environmental Sciences Europe* **25**, 4 (2013).
36. Clare, A. S. Marine natural product antifoulants: Status and potential. *Biofouling* **9**, 211–229 (1996).
37. Clare, A. S. Towards nontoxic antifouling. *Journal of Marine Biotechnology* **6**, 0003–0006 (1998).
38. Rittschof, D. Natural product antifoulants: One perspective on the challenges related to coatings development. *Biofouling* **15**, 119–127 (2000).
39. Hellio, C., Marechal, J., Da Gama, B., Pereira, R. & Clare, A. Natural marine products with antifouling activities. in *Advances in marine antifouling coatings and technologies* (eds. Hellio, C. & Yebra, D.) 572–622 (Woodhead Publishing, Cambridge, 2009).
40. Olsen, S. M., Pedersen, L. T., Hermann, M. H., Kiil, S. & Dam-Johansen, S. 23 - Enzyme-based solutions for marine antifouling coatings. in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* (eds. Hellio, C. & Yebra, D.) 623–643 (Woodhead Publishing, 2009). doi:10.1533/9781845696313.3.623.
41. Olsen, S. M., Pedersen, L. T., Laursen, M. H., Kiil, S. & Dam-Johansen, K. Enzyme-based antifouling coatings: a review. *Biofouling* **23**, 369–383 (2007).
42. Zhao, W. & Wang, X. Antifouling Based on Biocides: From Toxic to Green. in *Antifouling Surfaces and Materials: From Land to Marine Environment* (ed. Zhou, F.) 105–134 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2015). doi:10.1007/978-3-662-45204-2_5.
43. Almeida, E., Diamantino, T. C. & de Sousa, O. Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings* **59**, 2–20 (2007).
44. Peintures marines de nouvelle génération | Request PDF. *ResearchGate* https://www.researchgate.net/publication/366294322_Peintures_marines_de_nouvelle_generation doi:10.51257/a-v1-re106.
45. Omae, I. General Aspects of Tin-Free Antifouling Paints. *Chem. Rev.* **103**, 3431–3448 (2003).
46. Bressy, C., Margaillan, A., Faÿ, F., Linossier, I. & Réhel, K. 18 - Tin-free self-polishing marine antifouling coatings. in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* (eds. Hellio, C. & Yebra, D.) 445–491 (Woodhead Publishing, 2009). doi:10.1533/9781845696313.3.445.
47. Vallee-Rehel, K., Langlois, V. & Guerin, P. Contribution of Pendant Ester Group Hydrolysis to the Erosion of Acrylic Polymers in Binders Aimed at Organotin-Free Antifouling Paints. *Journal of Polymers and the Environment* **6**, 175–186 (1998).
48. Brady, R. F. Coming to an unsticky end. *Nature* **368**, 16–17 (1994).
49. Brady, R. F. Fouling-release coatings for warships. (2005).
50. Brady, R. F. & Singer, I. L. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings. *Biofouling* **15**, 73–81 (2000).

51. Baier, R. E. Surface behaviour of biomaterials: The theta surface for biocompatibility. *J Mater Sci: Mater Med* **17**, 1057–1062 (2006).
52. Li, Z. & Guo, Z. Bioinspired surfaces with wettability for antifouling application. *Nanoscale* **11**, 22636–22663 (2019).
53. Yebra, D. M., Kiil, S. & Dam-Johansen, K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* **50**, 75–104 (2004).
54. Banerjee, I., Pangule, R. C. & Kane, R. S. Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. *Adv Mater* **23**, 690–718 (2011).
55. Prime, K. L. & Whitesides, G. M. Self-Assembled Organic Monolayers: Model Systems for Studying Adsorption of Proteins at Surfaces. *Science* **252**, 1164–1167 (1991).
56. Lee, J. H., Kopecek, J. & Andrade, J. D. Protein-resistant surfaces prepared by PEO-containing block copolymer surfactants. *J Biomed Mater Res* **23**, 351–368 (1989).
57. Jeon, S. I., Lee, J. H., Andrade, J. D. & De Gennes, P. G. Protein—surface interactions in the presence of polyethylene oxide: I. Simplified theory. *Journal of Colloid and Interface Science* **142**, 149–158 (1991).
58. Heuberger, M., Drobek, T. & Spencer, N. D. Interaction Forces and Morphology of a Protein-Resistant Poly(ethylene glycol) Layer. *Biophysical Journal* **88**, 495–504 (2005).
59. Prime, K. L. & Whitesides, G. M. Adsorption of proteins onto surfaces containing end-attached oligo(ethylene oxide): a model system using self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10714–10721 (1993).
60. Wang, R. L. C., Kreuzer, H. J. & Grunze, M. The interaction of oligo(ethylene oxide) with water: a quantum mechanical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3613–3622 (2000).
61. Harder, P., Grunze, M., Dahint, R., Whitesides, G. M. & Laibinis, P. E. Molecular Conformation in Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver Surfaces Determines Their Ability To Resist Protein Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **102**, 426–436 (1998).
62. Deng, L., Mrksich, M. & Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of alkanethiolates presenting tri(propylene sulfoxide) groups resist the adsorption of protein. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 5136–5137 (1996).
63. Luk, Y. Y., Kato, M. & Mrksich, M. Self-assembled monolayers of alkanethiolates presenting mannitol groups are inert to protein adsorption and cell attachment. *Langmuir* **16**, 9604–9608 (2000).
64. Ostuni, E., Chapman, R. G., Holmlin, R. E., Takayama, S. & Whitesides, G. M. A Survey of Structure–Property Relationships of Surfaces that Resist the Adsorption of Protein. *Langmuir* **17**, 5605–5620 (2001).
65. Tegoulia, V. A., Rao, W., Kalambur, A. T., Rabolt, J. F. & Cooper, S. L. Surface Properties, Fibrinogen Adsorption, and Cellular Interactions of a Novel Phosphorylcholine-Containing Self-Assembled Monolayer on Gold. *Langmuir* **17**, 4396–4404 (2001).
66. Kane, R. S., Deschatelets, P. & Whitesides, G. M. Kosmotropes Form the Basis of Protein-Resistant Surfaces. *Langmuir* **19**, 2388–2391 (2003).

67. Holmlin, R. E., Chen, X., Chapman, R. G., Takayama, S. & Whitesides, G. M. Zwitterionic SAMs that Resist Nonspecific Adsorption of Protein from Aqueous Buffer. *Langmuir* **17**, 2841–2850 (2001).
68. Chelmowski, R. *et al.* Peptide-Based SAMs that Resist the Adsorption of Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14952–14953 (2008).
69. Statz, A. R., Meagher, R. J., Barron, A. E. & Messersmith, P. B. New Peptidomimetic Polymers for Antifouling Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7972–7973 (2005).
70. Yancey, P. H., Clark, M. E., Hand, S. C., Bowlus, R. D. & Somero, G. N. Living with water stress: evolution of osmolyte systems. *Science* **217**, 1214–1222 (1982).
71. Ma, H., Hyun, J., Stiller, P. & Chilkoti, A. “Non-Fouling” Oligo(ethylene glycol)-Functionalized Polymer Brushes Synthesized by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Advanced Materials* **16**, 338–341 (2004).
72. Hucknall, A., Rangarajan, S. & Chilkoti, A. In Pursuit of Zero: Polymer Brushes that Resist the Adsorption of Proteins. *Advanced Materials* **21**, 2441–2446 (2009).
73. Siegers, C., Biesalski, M. & Haag, R. Self-Assembled Monolayers of Dendritic Polyglycerol Derivatives on Gold That Resist the Adsorption of Proteins. *Chemistry – A European Journal* **10**, 2831–2838 (2004).
74. Kim, G. *et al.* Novel Brush Polymers with Phosphorylcholine Bristle Ends: Synthesis, Structure, Properties, and Biocompatibility. *Advanced Functional Materials* **19**, 1631–1644 (2009).
75. Emanuele Ostuni, † *et al.* Self-Assembled Monolayers That Resist the Adsorption of Proteins and the Adhesion of Bacterial and Mammalian Cells. *ACS Publications* <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la010552a> (2001) doi:10.1021/la010552a.
76. Park, K. D. *et al.* Bacterial adhesion on PEG modified polyurethane surfaces. *Biomaterials* **19**, 851–859 (1998).
77. Roosjen, A., van der Mei, H. C., Busscher, H. J. & Norde, W. Microbial Adhesion to Poly(ethylene oxide) Brushes: Influence of Polymer Chain Length and Temperature. *Langmuir* **20**, 10949–10955 (2004).
78. Kirschner, C. M. & Brennan, A. B. Bio-Inspired Antifouling Strategies. *Annual Review of Materials Research* **42**, 211–229 (2012).
79. Scardino, A. J. & de Nys, R. Mini review: Biomimetic models and bioinspired surfaces for fouling control. *Biofouling* **27**, 73–86 (2011).
80. Bers, A. V. & Wahl, M. The Influence of Natural Surface Microtopographies on Fouling. *Biofouling* **20**, 43–51 (2004).
81. Baum, C., Meyer, W., Stelzer, R., Fleischer, L.-G. & Siebers, D. Average nanorough skin surface of the pilot whale (*Globicephala melas*, Delphinidae): considerations on the self-cleaning abilities based on nanoroughness. *Marine Biology* **140**, 653–657 (2002).
82. Sullivan, T. & Regan, F. The characterization, replication and testing of dermal denticles of *Scyliorhinus canicula* for physical mechanisms of biofouling prevention. *Bioinspir. Biomim.* **6**, 046001 (2011).

83. Schumacher, J. F. *et al.* Species-specific engineered antifouling topographies: correlations between the settlement of algal zoospores and barnacle cyprids. *Biofouling* **23**, 307–317 (2007).
84. Carman, M. L. *et al.* Engineered antifouling microtopographies – correlating wettability with cell attachment. *Biofouling* **22**, 11–21 (2006).
85. Schumacher, J. F. *et al.* Engineered antifouling microtopographies - effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*. *Biofouling* **23**, 55–62 (2007).
86. Scheuerman, T. R., Camper, A. K. & Hamilton, M. A. Effects of Substratum Topography on Bacterial Adhesion. *Journal of Colloid and Interface Science* **208**, 23–33 (1998).
87. Hoipkemeier-Wilson, L. *et al.* Antifouling potential of lubricious, micro-engineered, PDMS elastomers against zoospores of the green fouling alga *Ulva* (Enteromorpha). *Biofouling* **20**, 53–63 (2004).
88. Scardino, A. J., Harvey, E. & De Nys, R. Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics. *Biofouling* **22**, 55–60 (2006).
89. Scardino, A. J., Guenther, J. & de Nys, R. Attachment point theory revisited: the fouling response to a microtextured matrix. *Biofouling* **24**, 45–53 (2008).
90. Myan, F. W. Y., Walker, J. & Paramor, O. The interaction of marine fouling organisms with topography of varied scale and geometry: a review. *Biointerphases* **8**, 30 (2013).
91. Chen, H. *et al.* Investigation on large-area fabrication of vivid shark skin with superior surface functions. *Applied Surface Science* **316**, 124–131 (2014).
92. Wen, L., Weaver, J. C. & Lauder, G. V. Biomimetic shark skin: design, fabrication and hydrodynamic function. *Journal of Experimental Biology* **217**, 1656–1666 (2014).
93. Efimenko, K., Finlay, J., Callow, M. E., Callow, J. A. & Genzer, J. Development and Testing of Hierarchically Wrinkled Coatings for Marine Antifouling. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1031–1040 (2009).
94. Genzer, J. & Efimenko, K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. *Biofouling* **22**, 339–360 (2006).
95. Kinoshita, S. & Yoshioka, S. Structural Colors in Nature: The Role of Regularity and Irregularity in the Structure. *ChemPhysChem* **6**, 1442–1459 (2005).
96. Berthier, S. *Photonique des Morphos*. (Springer, Paris, 2010). doi:10.1007/978-2-287-09408-8.
97. Biró, L. p. & Vigneron, J. p. Photonic nanoarchitectures in butterflies and beetles: valuable sources for bioinspiration. *Laser & Photonics Reviews* **5**, 27–51 (2011).
98. Nicole, L., Laberty-Robert, C., Rozes, L. & Sanchez, C. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **6**, 6267–6292 (2014).
99. Lafuma, A. & Quéré, D. Superhydrophobic states. *Nature Mater* **2**, 457–460 (2003).
100. Barthlott, W. & Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**, 1–8 (1997).

101. Das, S., Kumar, S., Samal, S. K., Mohanty, S. & Nayak, S. K. A Review on Superhydrophobic Polymer Nanocoatings: Recent Development and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 2727–2745 (2018).
102. Mortazavi, V. & Khonsari, M. M. On the degradation of superhydrophobic surfaces: A review. *Wear* **372–373**, 145–157 (2017).
103. Scarratt, L. R. J., Steiner, U. & Neto, C. A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **246**, 133–152 (2017).
104. Dalawai, S. P. *et al.* Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review. *Progress in Organic Coatings* **138**, 105381 (2020).
105. Murugan, U. *et al.* A comprehensive review of environment-friendly biomimetic bionic superhydrophobic surfaces. *Biofouling* **40**, 679–701 (2024).
106. Kumar, A., Mishra, V., Negi, S. & Kar, S. A systematic review on polymer-based superhydrophobic coating for preventing biofouling menace. *J Coat Technol Res* **20**, 1499–1512 (2023).
107. Ali, A. *et al.* Nature-inspired anti-fouling strategies for combating marine biofouling. *Progress in Organic Coatings* **189**, (2024).
108. Selim, M. S. *et al.* Eco-friendly design of superhydrophobic nano-magnetite/silicone composites for marine foul-release paints. *Progress in Organic Coatings* **116**, 21–34 (2018).
109. Selim, M. S. *et al.* Silicone/ZnO nanorod composite coating as a marine antifouling surface. *Applied Surface Science* **466**, 40–50 (2019).
110. Selim, M. S. *et al.* Superhydrophobic coating of silicone/ β -MnO₂ nanorod composite for marine antifouling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **570**, 518–530 (2019).
111. Selim, M. S. *et al.* Silicone/TiO₂-SiO₂ Nanorod-like Composites for Marine Fouling Release Coatings. *ChemistrySelect* **4**, 3395–3407 (2019).
112. Selim, M. S. *et al.* Superhydrophobic silicone/SiC nanowire composite as a fouling release coating material. *J Coat Technol Res* **16**, 1165–1180 (2019).
113. Rawlinson, J. M., Cox, H. J., Hopkins, G., Cahill, P. & Badyal, J. P. S. Nature-inspired trapped air cushion surfaces for environmentally sustainable antibiofouling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **656**, 130491 (2023).
114. Hopkins, G. A. *et al.* Continuous bubble streams for controlling marine biofouling on static artificial structures. *PeerJ* **9**, e11323 (2021).
115. Hopkins, G. A., Scott, N. & Cahill, P. Application of bubble streams to control biofouling on marine infrastructure—pontoon-scale implementation. *PeerJ* **11**, e16004 (2023).
116. Nurioglu, A. G., Esteves, A. C. C. & With, G. de. Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications. *J. Mater. Chem. B* **3**, 6547–6570 (2015).
117. Townsin, R. L. & Anderson, C. D. 26 - Fouling control coatings using low surface energy, foul release technology. in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* (eds.

- Hellio, C. & Yebra, D.) 693–708 (Woodhead Publishing, 2009). doi:10.1533/9781845696313.4.693.
118. Baier, R. E., DePalma, V. A., Goupil, D. W. & Cohen, E. Human platelet spreading on substrata of known surface chemistry. *J Biomed Mater Res* **19**, 1157–1167 (1985).
119. Dexter, S. C. Influence of substratum critical surface tension on bacterial adhesion—in *Situ* studies. *Journal of Colloid and Interface Science* **70**, 346–354 (1979).
120. Brady, R. F. Properties which influence marine fouling resistance in polymers containing silicon and fluorine. *Progress in Organic Coatings* **35**, 31–35 (1999).
121. Kohl, J. G. & Singer, I. L. Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings. *Progress in Organic Coatings* **36**, 15–20 (1999).
122. Leonardi, A. K. & Ober, C. K. Polymer-Based Marine Antifouling and Fouling Release Surfaces: Strategies for Synthesis and Modification. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **10**, 241–264 (2019).
123. Galli, G. & Martinelli, E. Amphiphilic Polymer Platforms: Surface Engineering of Films for Marine Antibiofouling. *Macromolecular Rapid Communications* **38**, 1600704 (2017).
124. Verma, S., Mohanty, S. & Nayak, S. K. A review on protective polymeric coatings for marine applications. *J Coat Technol Res* **16**, 307–338 (2019).
125. Langinier, C. Pascal Corbel, Christian Le Bas, Les nouvelles fonctions du brevet. *Approches économiques et managériales* Paris, Economica, 2011. (2012).
126. Scholten, M. A. G., Thorklaksen, P. C. W., Andersen, A. O. & Nielsen, A. J. A tie-coat composition comprising at least two types of functional polysiloxane compounds and a method for using the same for establishing a coating on a substrate. (2007).
127. Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. & Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 696 (2011).
128. Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E. & Sanchez, C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials* **28**, 1704158 (2018).
129. Handbooks & Brochures. *Gelest, Inc.* <https://www.gelest.com/handbooks-brochures/>.
130. Kickelbick, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science* **28**, 83–114 (2003).
131. Arkles, B. Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials. *MRS Bulletin* **26**, 402–408 (2001).
132. Majumdar, P., Stafslie, S., Daniels, J. & Webster, D. C. High throughput combinatorial characterization of thermosetting siloxane–urethane coatings having spontaneously formed microtopographical surfaces. *J Coat Technol Res* **4**, 131–138 (2007).
133. Wong, T.-S. *et al.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature* **477**, 443–447 (2011).
134. Epstein, A. K., Wong, T.-S., Belisle, R. A., Boggs, E. M. & Aizenberg, J. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance. *Proc Natl Acad Sci U S A* **109**, 13182–13187 (2012).

135. Galhenage, T. *et al.* Fouling-release performance of silicone oil-modified siloxane-polyurethane coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 29025–29036 (2016).
136. Wei, C., Zhang, G., Zhang, Q., Zhan, X. & Chen, F. Silicone Oil-Infused Slippery Surfaces Based on Sol–Gel Process-Induced Nanocomposite Coatings: A Facile Approach to Highly Stable Bioinspired Surface for Biofouling Resistance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 34810–34819 (2016).
137. Kavanagh, C. J. *et al.* The effects of silicone fluid additives and silicone elastomer matrices on barnacle adhesion strength. *Biofouling* **19**, 381–390 (2003).
138. Holland, R. *et al.* Adhesion and motility of fouling diatoms on a silicone elastomer. *Biofouling* **20**, 323–329 (2004).
139. Callow, J. A. & Callow, M. E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nat Commun* **2**, 244 (2011).
140. Molino, P. J., Campbell, E. & Wetherbee, R. Development of the initial diatom microfouling layer on antifouling and fouling-release surfaces in temperate and tropical Australia. *Biofouling* **25**, 685–694 (2009).
141. Yeh, S.-B., Chen, C.-S., Chen, W.-Y. & Huang, C.-J. Modification of Silicone Elastomer with Zwitterionic Silane for Durable Antifouling Properties. *Langmuir* **30**, 11386–11393 (2014).
142. Martinelli, E. *et al.* Effects of surface-active block copolymers with oxyethylene and fluoroalkyl side chains on the antifouling performance of silicone-based films. *Biofouling* **32**, 81–93 (2016).
143. Martinelli, E., Pretti, C., Oliva, M., Glisenti, A. & Galli, G. Sol-gel polysiloxane films containing different surface-active trialkoxysilanes for the release of the marine foulant *Ficopomatus enigmaticus*. *Polymer* **145**, 426–433 (2018).
144. Dundua, A., Franzka, S. & Ulbricht, M. Improved Antifouling Properties of Polydimethylsiloxane Films via Formation of Polysiloxane/Polyzwitterion Interpenetrating Networks. *Macromolecular Rapid Communications* **37**, 2030–2036 (2016).
145. Martinelli, E. *et al.* Photopolymerized network polysiloxane films with dangling hydrophilic/hydrophobic chains for the biofouling release of invasive marine serpulid *Ficopomatus enigmaticus*. *ACS applied materials & interfaces* **7**, 8293–8301 (2015).
146. Bodkhe, R. B. *et al.* Zwitterionic siloxane-polyurethane fouling-release coatings. *Progress in Organic Coatings* **78**, 369–380 (2015).
147. Zeng, H., Xie, Q., Ma, C. & Zhang, G. Silicone Elastomer with Surface-Enriched, Nonleaching Amphiphilic Side Chains for Inhibiting Marine Biofouling. *ACS Appl. Polym. Mater.* **1**, 1689–1696 (2019).
148. Krishnan, S. *et al.* Anti-biofouling properties of comblike block copolymers with amphiphilic side chains. *Langmuir* **22**, 5075–5086 (2006).
149. Krishnan, S., Weinman, C. J. & Ober, C. K. Advances in polymers for anti-biofouling surfaces. *J. Mater. Chem.* **18**, 3405–3413 (2008).
150. Hawkins, M. L., Faÿ, F., Réhel, K., Linossier, I. & Grunlan, M. A. Bacteria and diatom resistance of silicones modified with PEO-silane amphiphiles. *Biofouling* **30**, 247–258 (2014).

151. Zhou, Z. *et al.* Amphiphilic triblock copolymers with PEGylated hydrocarbon structures as environmentally friendly marine antifouling and fouling-release coatings. *Biofouling* **30**, 589–604 (2014).
152. Gohad, N. V. *et al.* Synergistic roles for lipids and proteins in the permanent adhesive of barnacle larvae. *Nat Commun* **5**, 4414 (2014).
153. Martinelli, E. *et al.* Amphiphilic modified-styrene copolymer films: Antifouling/fouling release properties against the green alga *Ulva linza*. *Progress in Organic Coatings* **90**, 235–242 (2016).
154. Zhao, W. *et al.* Slime-resistant marine anti-biofouling coating with PVP-based copolymer in PDMS matrix. *Chemical Engineering Science* **207**, 790–798 (2019).
155. Wang, H., Zhang, C., Wang, J., Feng, X. & He, C. Dual-Mode Antifouling Ability of Thiol–Ene Amphiphilic Conetworks: Minimally Adhesive Coatings via the Surface Zwitterionization. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 3803–3811 (2016).
156. Kuliasha, C. A. *et al.* Marine anti-biofouling efficacy of amphiphilic poly(coacrylate) grafted PDMS_e: effect of graft molecular weight. *Biofouling* **33**, 252–267 (2017).
157. Detty, M. R., Ciriminna, R., Bright, F. V. & Pagliaro, M. Environmentally benign sol-gel antifouling and foul-releasing coatings. *Acc Chem Res* **47**, 678–687 (2014).
158. Martinelli, E. *et al.* PDMS network blends of amphiphilic acrylic copolymers with poly(ethylene glycol)-fluoroalkyl side chains for fouling-release coatings. I. Chemistry and stability of the film surface. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **50**, 2677–2686 (2012).
159. Hussain, H., Busse, K. & Kressler, J. Poly(ethylene oxide)- and Poly(perfluorohexylethyl methacrylate)-Containing Amphiphilic Block Copolymers: Association Properties in Aqueous Solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **204**, 936–946 (2003).
160. Guazzelli, E. *et al.* Polyethylene Glycol-b-poly(trialkylsilyl methacrylate-co-methyl methacrylate) Hydrolyzable Block Copolymers for Eco-Friendly Self-Polishing Marine Coatings. *Polymers* **14**, 4589 (2022).
161. Guazzelli, E. *et al.* Amphiphilic Polyphosphonate Copolymers as New Additives for PDMS-Based Antifouling Coatings. *Polymers (Basel)* **13**, 3414 (2021).
162. Guazzelli, E. *et al.* New amphiphilic copolymers for PDMS-based nanocomposite films with long-term marine antifouling performance. *J. Mater. Chem. B* **8**, 9764–9776 (2020).
163. Lejars, M., Margaillan, A. & Bressy, C. Well-defined graft copolymers of tert-butyltrimethylsilyl methacrylate and poly(dimethylsiloxane) macromonomers synthesized by RAFT polymerization. *Polym. Chem.* **4**, 3282–3292 (2013).
164. Gevaux, L. *et al.* Hydrolyzable Additive-Based Silicone Elastomers: A New Approach for Antifouling Coatings. *Polymers* **11**, 305 (2019).
165. Bullock, S., Johnston, E. E., Willson, T., Gatenholm, P. & Wynne, K. J. Surface Science of a Filled Polydimethylsiloxane-Based Alkoxysilane-Cured Elastomer: RTV11. *Journal of Colloid and Interface Science* **210**, 18–36 (1999).
166. Estarlich, F. F. *et al.* The surface properties of some silicone and fluorosilicone coating materials immersed in seawater. *Biofouling* **16**, 263–275 (2000).

167. Nevell, T. G., Edwards, D. P., Davis, A. J. & Pullin, R. A. The surface properties of silicone elastomers Exposed to seawater. *Biofouling* **10**, 199–212 (1996).
168. Tomy, G. T. *et al.* Fluorinated Organic Compounds in an Eastern Arctic Marine Food Web. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 6475–6481 (2004).
169. Cordner, A. *et al.* Guideline levels for PFOA and PFOS in drinking water: the role of scientific uncertainty, risk assessment decisions, and social factors. *J Expo Sci Environ Epidemiol* **29**, 157–171 (2019).
170. Lohmann, R. *et al.* Are Fluoropolymers Really of Low Concern for Human and Environmental Health and Separate from Other PFAS? *Environ Sci Technol* **54**, 12820–12828 (2020).
171. Duong, T. H., Briand, J.-F., Margaillan, A. & Bressy, C. Polysiloxane-Based Block Copolymers with Marine Bacterial Anti-Adhesion Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 15578–15586 (2015).
172. Guazzelli, E. *et al.* Amphiphilic hydrolyzable polydimethylsiloxane-*b*-poly(ethyleneglycol methacrylate-co-trialkylsilyl methacrylate) block copolymers for marine coatings. II. Antifouling laboratory tests and field trials. *Biofouling* **36**, 378–388 (2020).
173. Guazzelli, E., Galli, G., Martinelli, E., Margaillan, A. & Bressy, C. Amphiphilic hydrolyzable polydimethylsiloxane-*b*-poly(ethyleneglycol methacrylate-co-trialkylsilyl methacrylate) block copolymers for marine coatings. I. Synthesis, hydrolysis and surface wettability. *Polymer* **186**, 121954 (2020).
174. Livage, J., Babonneau, F. & Sanchez, C. Sol-Gel Chemistry for Optical Materials. in *Sol-Gel Optics: Processing and Applications* (ed. Klein, L. C.) 39–58 (Springer US, Boston, MA, 1994). doi:10.1007/978-1-4615-2750-3_2.
175. Maréchal, J.-P. & Hellio, C. Challenges for the Development of New Non-Toxic Antifouling Solutions. *International Journal of Molecular Sciences* **10**, 4623–4637 (2009).
176. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **18**, 259–341 (1988).
177. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. CHAPTER 1 - Introduction. in *Sol-Gel Science* (eds. Brinker, C. J. & Scherer, G. W.) xvi–18 (Academic Press, San Diego, 1990). doi:10.1016/B978-0-08-057103-4.50006-4.
178. Doeuff, S. Elaboration de TiO₂ par voie sol-gel : du précurseur au matériau. (UPMC, 1988).
179. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*. (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2025). doi:10.1351/goldbook.
180. Livage, J. Chimie douce. (1977).
181. Judeinstein, P. & Sanchez, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.* **6**, 511–525 (1996).
182. Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. & Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 696–753 (2011).

183. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. & Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **15**, 3559–3592 (2005).
184. Novak, B. M. Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials* **5**, 422–433 (1993).
185. Sandmann, B., Bode, S., Hager, M. D. & Schubert, U. S. Metallopolymers as an Emerging Class of Self-Healing Materials. in *Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Nobel Prize II* (ed. Percec, V.) 239–257 (Springer International Publishing, Cham, 2013). doi:10.1007/12_2013_242.
186. Gomez-Romero, P., Pokhriyal, A., Rueda-García, D., Bengoa, L. N. & González-Gil, R. M. Hybrid Materials: A Metareview. *Chem Mater* **36**, 8–27 (2024).
187. Bass, J. D. *et al.* Stability of Mesoporous Oxide and Mixed Metal Oxide Materials under Biologically Relevant Conditions. *Chem. Mater.* **19**, 4349–4356 (2007).
188. *Aerogels Handbook*. (Springer, New York, NY, 2011). doi:10.1007/978-1-4419-7589-8.
189. Innocenzi, P., Brusatin, G. & Babonneau, F. Competitive Polymerization between Organic and Inorganic Networks in Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **12**, 3726–3732 (2000).
190. Mutin, P. H. & Vioux, A. Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure. *Chem. Mater.* **21**, 582–596 (2009).
191. Xue, Z., He, D. & Xie, X. Iron-catalyzed atom transfer radical polymerization. *Polym. Chem.* **6**, 1660–1687 (2015).
192. Ielo, I. *et al.* Development of Antibacterial and Antifouling Innovative and Eco-Sustainable Sol–Gel Based Materials: From Marine Areas Protection to Healthcare Applications. *Gels* **8**, 26 (2022).
193. Sperling, L. H. & Mishra, V. The current status of interpenetrating polymer networks. *Polymers for Advanced Technologies* **7**, 197–208 (1996).
194. Szeto, W., Leung, M. K. H. & Leung, D. Y. C. Recent developments of titanium dioxide materials for aquatic antifouling application. *J Mar Sci Technol* **26**, 301–321 (2021).
195. Kubiak, A. *et al.* The TiO₂-ZnO Systems with Multifunctional Applications in Photoactive Processes—Efficient Photocatalyst under UV-LED Light and Electrode Materials in DSSCs. *Materials* **14**, 6063 (2021).

Chapitre 2

Techniques expérimentales, méthodes
d'analyses

Chapitre 2 : Techniques expérimentales, méthodes d'analyses.....	79
I. Introduction.....	79
II. Les différentes techniques d'analyse de la structure locale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	79
II.1. Détermination du taux de conversion en monomères méthacrylates.....	80
II.2. Détermination du taux de condensation des précurseurs siliciques	82
II.3. Etude de l'organisation en masse par RMN : relaxation spin-réseau des protons.....	85
III. Dépôt de revêtements par trempage-retrait (dip-coating).....	87
IV. La nano-indentation.....	90
V. Mesures des énergies de surface.....	94
VI. Mesures ellipsométriques	97
VI.1. Interaction entre la lumière et les matériaux.....	100
VI.2. Modèles	101
VI.3. Instrumentation et paramètres de mesure	102
VI.4. Ellipsométrie <i>In situ</i> en cellule liquide.....	103
VII. Cisaillement en compression	105
VIII. Conclusion	112
Références	113

Chapitre 2 : Techniques expérimentales, méthodes d'analyses

I. Introduction

Le chapitre 2 de cette thèse est consacré à la présentation détaillée des techniques utilisées lors de la synthèse, la caractérisation et l'analyse des revêtements à base de réseaux hybrides interpénétrés. Ce chapitre présente les bases méthodologiques qui vont appuyer l'ensemble des recherches et des résultats présentés dans cette thèse.

II. Les différentes techniques d'analyse de la structure locale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie qui utilise les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques pour analyser la structure des matériaux à différentes échelles de longueurs. Le principe de la RMN repose sur l'utilisation d'un champ magnétique intense, noté \vec{B}_0 , qui tend à aligner les moments magnétiques des noyaux possédant un spin non nul, comme l'hydrogène (Figure 1).

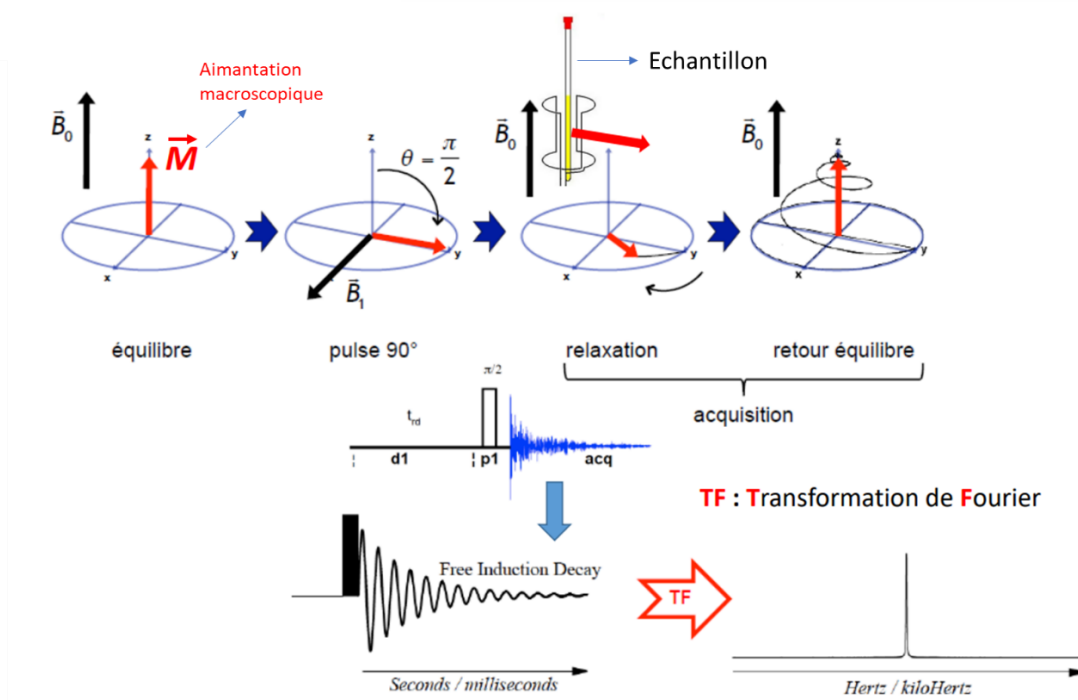


Figure 1: Schéma du principe de la Résonance Magnétique Nucléaire.

Dans cet état d'équilibre, l'aimantation \vec{M} est alignée avec le champ \vec{B}_0 . Lorsqu'un champ radiofréquence (RF), \vec{B}_1 , est appliquée à une fréquence précise, appelée fréquence de Larmor

(ou, plutôt, la fréquence de résonance), les spins des noyaux absorbent cette énergie et basculent dans l'état excité. La fréquence de Larmor, notée ν_0 , est déterminée par la relation $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, où γ représente le rapport gyromagnétique du noyau étudié. Elle dépend donc à la fois du type de noyau observé et de l'intensité du champ magnétique B_0 .

Une fois l'impulsion RF interrompue, les noyaux retournent progressivement vers leur état d'équilibre, libérant de l'énergie. Ce retour à l'équilibre génère un signal appelé Free Induction Decay ou FID, capté par le détecteur de RMN. Il correspond à l'évolution au cours du temps de la composante de l'aimantation perpendiculaire à \vec{B}_0 , durant la phase de relaxation. Ce signal temporel est ensuite transformé en un spectre, qui fournit des informations précieuses sur l'environnement chimique et les liaisons dans lesquelles sont impliqués les noyaux observés.

Grâce à cette sensibilité, la RMN permet d'identifier et de caractériser diverses structures moléculaires, offrant ainsi une analyse précise de la composition, de la structure locale et de la dynamique lors de l'élaboration de matériaux. La RMN est donc particulièrement adaptée à l'étude de systèmes complexes tels que les réseaux hybrides interpénétrés, les polymères et les composites, et constitue un outil de choix pour le développement et l'optimisation de nouvelles formulations de revêtements.

II.1. Détermination du taux de conversion en monomères méthacrylates

La RMN du ^1H est particulièrement adaptée pour suivre les réactions de polymérisation des monomères méthacrylates qui ont été utilisés dans ce travail de thèse. Il s'agit d'un outil intéressant pour déterminer le taux de conversion des monomères méthacrylates lors de la polymérisation. Lors de la polymérisation, les monomères se transforment en polymères, et cette conversion peut être suivie avec précision. Les méthacrylates présentent des protons distinctifs, notamment ceux attachés aux doubles liaisons (protons vinyliques). Au cours de la polymérisation, les signaux des protons vinyliques diminuent progressivement, tandis que de nouveaux signaux apparaissent pour les protons du polymère formé. La RMN du ^1H permet donc de quantifier les intensités des signaux des monomères et des polymères formés. En intégrant ces signaux, il est possible de calculer le taux de conversion final des monomères en polymères (Figures 2 et 3).

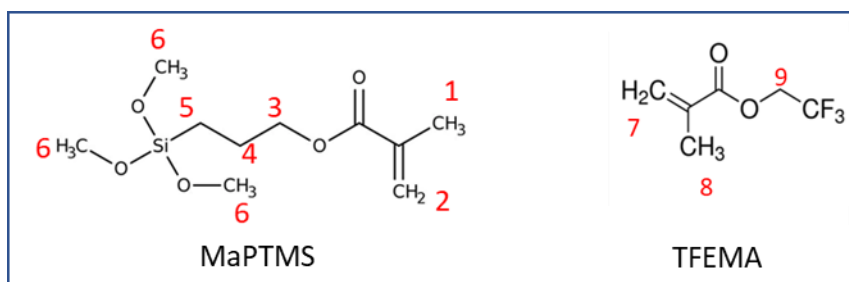


Figure 2: Numérotation des protons utilisée dans cette étude.

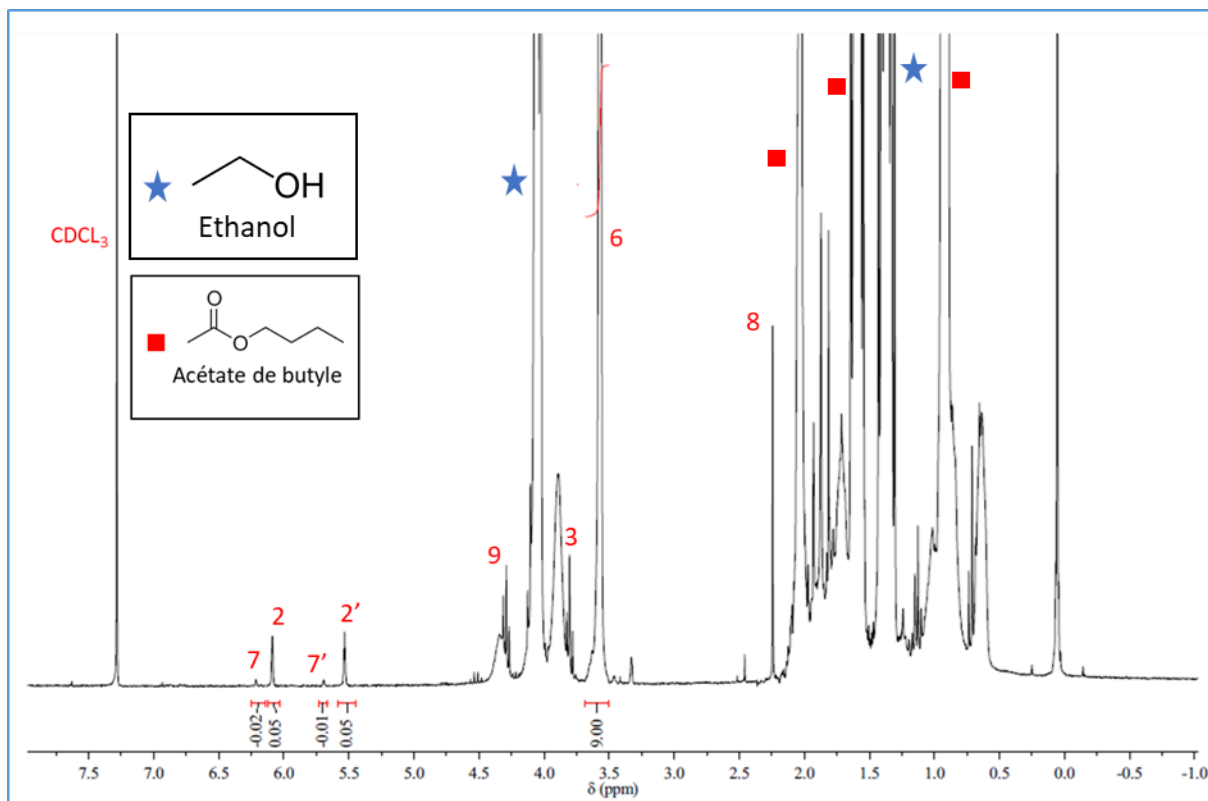


Figure 3: Spectre RMN ¹H pour la solution de composition 0,1 TFEMA : 0,4 MaPTMS.

Les taux de conversion des monomères dans les solutions de polymères ont donc été déterminés par RMN liquide du ¹H sur un appareil Bruker AVIII 300. Les solutions ont été analysées dans les minutes ou les heures après le traitement thermique de 18 h à 70°C qui conduit à la polymérisation radicalaire des espèces méthacrylates à savoir le monomère et l'agent de couplage.

Plus particulièrement, les tubes RMN ¹H ont été préparés de la manière suivante. Dans un premier temps, 0,6 mL d'un solvant deutéré et 1 à 2 gouttes de solution après polymérisation ont été agités pendant 5 min puis transvasés dans un tube RMN de 5 mm de diamètre. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré CDCl₃ qui permet de solubiliser la solution de polymères et qui présente un pic à 7,24 ppm lié au proton des CHCl₃ résiduels. La figure II-3 représente le spectre du ¹H d'une formulation contenant 0,1 TFEMA : 0,4 MaPTMS (composition

molaire). La numérotation des différents protons impliqués dans ces analyses est renseignée sur la figure 2. Les taux de conversion des monomères méthacrylate sont calculés en analysant les intégrations de certains pics du spectre RMN. Les pics entre 5 ppm et 6,5 ppm soit les pics 2, 2', 7 et 7' sont utilisés car ils correspondent aux protons des doubles liaisons du monomère méthacrylate (TFEMA) et de l'agent de couplage (MaPTMS), qui disparaissent au fur et à mesure de la polymérisation. Pour quantifier le nombre de protons (^1H) restants après réaction, nous utilisons le pic du groupe méthoxyde ($-\text{OCH}_3$) du MaPTMS situé à 3,6 ppm. Ce pic reste constant même après polymérisation, ce qui signifie que le MaPTMS n'a pas subi de réactions d'hydrolyse-condensation. Par conséquent, ce pic sert de référence pour calculer le nombre de protons associés à chaque intégration.

II.2. Détermination du taux de condensation des précurseurs siliciques

La RMN ^{29}Si est également utile pour suivre les réactions de polycondensation des précurseurs siliciques, dans la formation de réseaux inorganiques. Les espèces siliciques possèdent des noyaux de silicium dont les environnements chimiques changent au cours de la condensation. Ces changements se traduisent par des variations dans les déplacements chimiques observés dans le spectre RMN. La RMN ^{29}Si permet de quantifier les différentes espèces siliciques présentes dans l'échantillon.

En intégrant les signaux correspondants, il est possible de déterminer le degré de condensation des précurseurs. Les espèces siliciques Q, T et D sont des unités structurales distinctes utilisées pour décrire les différentes configurations des atomes de silicium dans les matériaux inorganiques, en fonction du nombre de liaisons Si-O-Si qu'ils forment (Figure 4) :

- Les espèces Q sont des unités de silice tétraédriques où un atome de silicium est entouré de quatre oxygènes. Elles sont classées selon le nombre de liaisons Si-O-Si formées avec comme forme générique Q_i où i représente le nombre de liaisons Si-O-Si, i étant compris entre 0 et 4.
- Les espèces T sont des unités siliciques où un atome de silicium est lié à un groupe organique (R) et à trois oxygènes. Ici, R représente une fonction organique sans oxygène lié au silicium (typiquement Si-C). Ces unités sont classées selon le nombre de liaisons Si-O-Si formées de la façon suivante T_i avec $i = \text{nombre de liaisons Si-O-Si}$ ($0 \leq i \leq 3$).
- Les espèces D sont des unités où un atome de silicium est lié à deux groupes organiques (R) et à deux oxygènes. Tout comme dans les espèces T, R représente ici une fonction organique sans atome d'oxygène lié au silicium. Ces unités sont classées selon le

nombre de liaisons Si-O-Si formées de la façon suivante D_i où i = nombre de liaisons Si-O-Si ($0 \leq i \leq 2$).

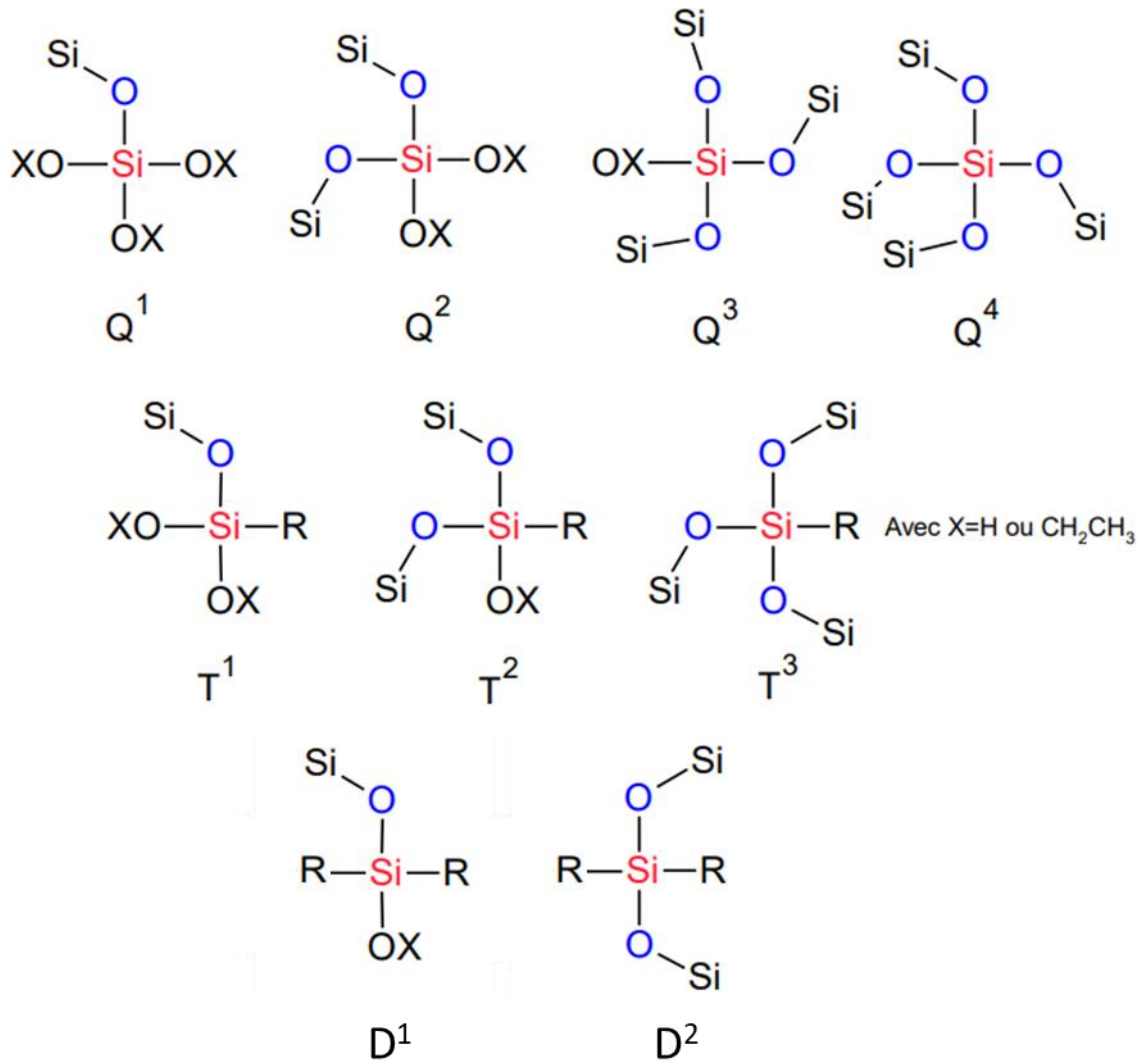


Figure 4: Différents états de condensation des espèces Q (issues du TEOS en haut), T (issues du MTES au milieu) et D (issues du DMDES en bas), en tenant compte de la diversité des groupements pouvant être présents sur X, tels que H, CH₃CH₂, CH₃ (comme dans le MaPTMS) ou encore des groupements acétoxy.

Par exemple, dans le cas de la condensation du tétraéthyl orthosilicate (TEOS), les signaux des noyaux de silicium ²⁹Si changent en fonction de leur environnement chimique et il est donc possible de distinguer les différentes espèces Q. En comparant les aires des pics avant et après la réaction, on peut ainsi calculer le taux de condensation.

Le taux de condensation T_{cond} mesure la proportion de groupes hydroxyles (-OH) ou alcoxyles non hydrolysés (-OR) convertis en liaisons Si-O-Si au sein du matériau, exprimée en pourcentage. Ce taux peut être calculé à partir des spectres RMN ²⁹Si, qui renseignent sur les populations relatives des espèces Q, T, et D. Cependant, les spectres RMN ²⁹Si présentent

parfois des pics qui se chevauchent, rendant difficile l'identification et l'intégration des différentes espèces. La déconvolution spectrale est une méthode analytique qui aide à résoudre ces superpositions en séparant les contributions des différents sites silicium, chacun associé à un environnement chimique spécifique (Figure 5). La précision des calculs du taux de condensation est améliorée par la décomposition des pics du spectre en fonctions gaussiennes ou lorentziennes.

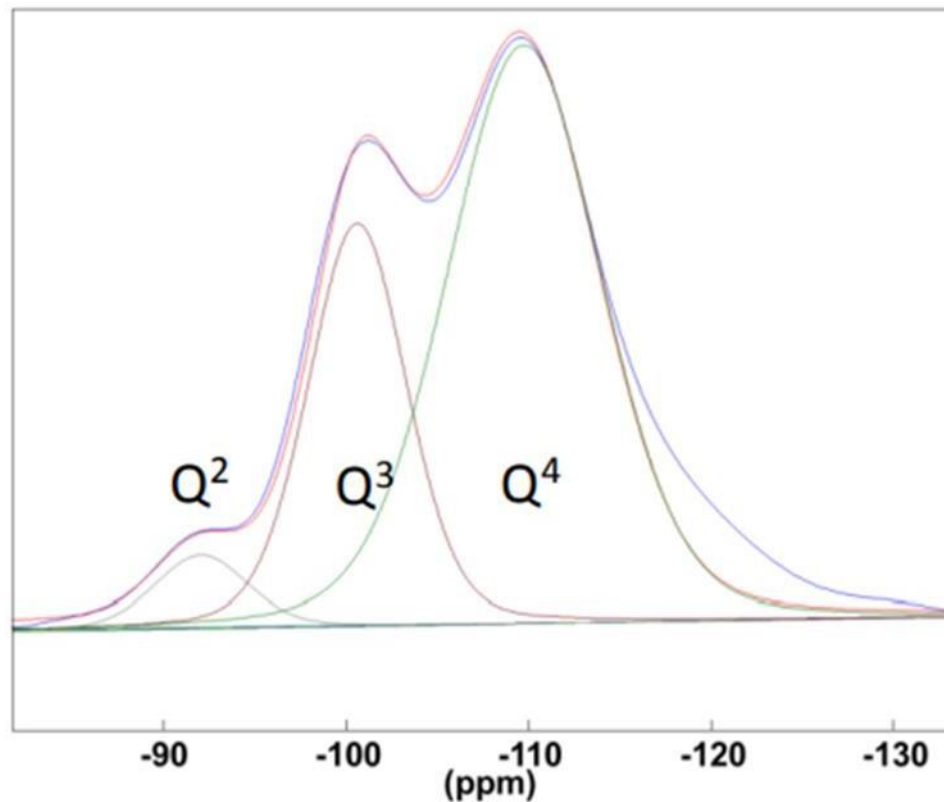


Figure 5: Décomposition d'un spectre ^{29}Si d'un revêtement à base de TEOS en fonction Gaussienne.

Une fois la contribution de chaque espèce mesurée, on peut déterminer le taux de condensation selon la formule suivante (exemple pour les espèces Q) :

$$\text{Taux de condensation} = \sum_i \frac{iQ_i}{f}$$

- i est le nombre de liaisons Si-O-Si ($0 \leq i \leq 4$).
- f est la fonctionnalité du précurseur silicique (4 pour les espèces Q, 3 pour les T et 2 pour les D).
- Q_i est le pourcentage de chaque espèce.

II.3. Etude de l'organisation en masse par RMN : relaxation spin-réseau des protons

Le temps de relaxation spin-réseau (T_1) en RMN fournit des informations sur la dynamique et l'environnement local des noyaux au sein d'un matériau. Le principe de cette technique repose sur l'observation de la manière dont la composante de l'aimantation \vec{M} selon \vec{B}_0 revient à son état d'équilibre après avoir été perturbé par une impulsion radiofréquence.¹

Principe

Lorsqu'un échantillon est soumis à un champ magnétique \vec{B}_0 , les noyaux de l'échantillon possédant un moment magnétique, comme ^1H , ^{13}C , et ^{29}Si , s'alignent progressivement selon ce champ. Cet alignement génère une aimantation, notée \vec{M}_0 , orientée le long de l'axe z. \vec{M}_0 représente l'aimantation à l'état d'équilibre de l'échantillon (Figure 6).

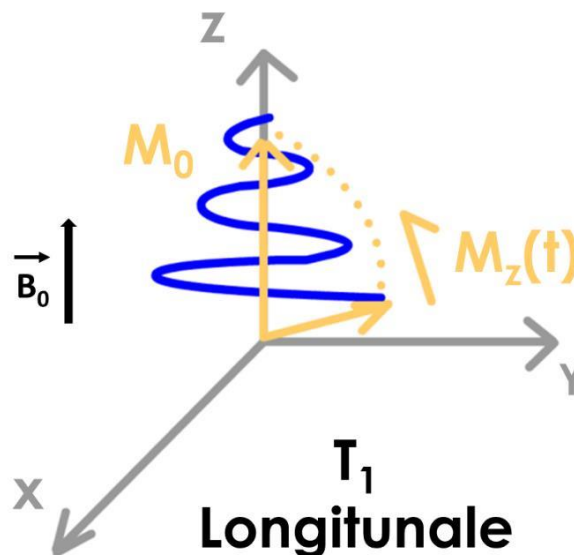


Figure 6: Principe de la mesure du temps de relaxation T_1 longitudinale.

Lorsqu'une impulsion radiofréquence (RF) dite de 90° est appliquée à la fréquence de résonance des noyaux étudiés, cette aimantation \vec{M}_0 bascule de l'axe z vers le plan transverse x/y. Après l'impulsion RF, les noyaux retournent progressivement vers leur état d'équilibre : il s'agit de l'étape de relaxation. Pendant cette relaxation, la composante selon z de l'aimantation, notée M_z , retourne vers sa valeur d'équilibre initiale, M_0 , en échangeant de l'énergie entre les spins nucléaires et leur environnement, appelé le réseau. Le temps de relaxation spin-réseau, T_1 , caractérise le temps nécessaire pour que les spins regagnent leur état d'équilibre thermique qui est estimé à 5 fois la valeur de $T_1(^1\text{H})$.

Pour mesurer le temps de relaxation T_1 , on utilise une séquence d'impulsions appelée « inversion-récupération ». Cette séquence commence par une impulsion radio-fréquence de 180° qui inverse l'aimantation de \vec{M}_0 à $-\vec{M}_0$, les plaçant ainsi dans une orientation opposée à celle de \vec{M}_0 . Après cette impulsion, on laisse le système évoluer pendant un temps τ variable (délai de relaxation), pendant lequel la composante selon z de l'aimantation commence à revenir vers sa valeur à l'équilibre, $+M_0$. Ensuite, une impulsion de 90° est appliquée, basculant la composante longitudinale de l'aimantation dans le plan transverse, où elle peut être détectée ; le signal RMN est alors mesuré (Figure 7).

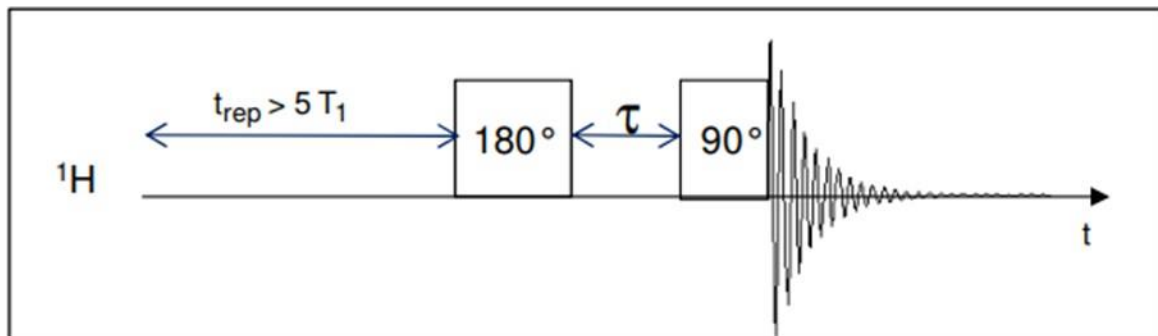


Figure 7: Schéma de la séquence d'inversion-récupération employée pour la mesure du temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$. « t_{rep} » indique le temps de répétition entre deux accumulations successives².

Les signaux de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ peuvent fournir des informations importantes sur l'homogénéité et les ségrégations de phase des matériaux. Par exemple, pour un mélange de deux matériaux, A et B, chacun associé à un temps de relaxation spécifique $T_1^A(^1\text{H})$ et $T_1^B(^1\text{H})$, si le matériau est homogène (à une échelle d'une dizaine de nm), les temps de relaxation $T_1^A(^1\text{H})$ et $T_1^B(^1\text{H})$ seront similaires. Cela se traduit par une courbe monoexponentielle. La courbe est ajustée à l'aide d'une équation de la forme $M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$, où T_1 est le seul temps de relaxation détecté pour le matériau.

En revanche, la présence de deux composantes de relaxation au niveau du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ suggère la présence de deux types de domaines distincts (A et B), dont la taille caractéristique est supérieure à la dizaine de nanomètres, au sein du matériau. Cela se produit souvent dans des matériaux hétérogènes ou présentant des ségrégations de phase. La courbe de relaxation doit alors être ajustée à l'aide d'une somme de plusieurs exponentielles, de la forme $M_z(\tau) = M_0(1 - 2[a_A e^{-\frac{\tau}{T_1^A}} + a_B e^{-\frac{\tau}{T_1^B}}])$, où chaque $T_1(^1\text{H})$ correspond à un temps de relaxation différent associé à l'un des types de domaines (A et B) ; a_A et a_B aux amplitudes des composantes de relaxation A et B.

On utilise donc l'analyse des signaux de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ spin-réseaux car celle-ci est très sensible aux variations des environnements chimiques locaux et peut détecter des différences

subtiles dans l'organisation en phase solide des matériaux, à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres.

III. Dépôt de revêtements par trempage-retrait (dip-coating)

Pour déposer des revêtements par voie liquide sur un substrat, plusieurs techniques sont couramment utilisées comme le dip-coating, le spray-coating ou encore le spin-coating. Chacune de ces méthodes présente des avantages spécifiques selon la taille et la forme des substrats à revêtir, de l'épaisseur visée, de la viscosité et de l'homogénéité de la solution ... Le **dip-coating** ou « trempage-retrait » est une méthode très utilisée pour la synthèse de revêtements à l'échelle du laboratoire. Cette technique de déposition a été retenue dans cette étude car elle permet de produire des revêtements homogènes et d'épaisseur contrôlée avec une grande précision. Elle consiste à immerger un substrat dans une solution puis à le retirer à vitesse constante. Lors de la phase de dépôt, il est de plus possible de contrôler l'humidité relative et/ou la température dans la chambre de dépôt, ce qui peut s'avérer crucial pour certains systèmes chimiques afin d'assurer la qualité, la reproductibilité et la stabilité des revêtements, en particulier lorsque les matériaux utilisés sont sensibles à l'humidité.

Parmi les diverses méthodes de dépôt par voie liquide, le trempage-retrait est le procédé le plus ancien et le plus répandu. Le processus peut être divisé en trois grandes étapes :

1. Immersion et temps d'attente. Le substrat est immergé dans la solution à une vitesse constante, puis il est maintenu immobile afin de laisser un temps d'interaction suffisant entre le substrat et la solution pour un mouillage complet,
2. Dépôt et drainage. En tirant le substrat vers le haut à une vitesse constante, une couche de solution est entraînée, c'est-à-dire qu'un film liquide est déposé. L'excès de liquide s'écoule alors de la surface pour revenir dans la solution,
3. Évaporation. Une fois le film liquide déposé sur le substrat, les composés volatiles principalement les solvants s'évaporent permettant alors la formation d'un film solide à la surface du substrat. Cette évaporation peut être contrôlée en jouant sur l'humidité relative dans la chambre du dip-coater et/ou sur la température,

L'épaisseur finale du film dépend de plusieurs paramètres dont la vitesse de retrait du substrat, la viscosité du sol et la résultante des forces de tension superficielle³. Deux régimes ont été ainsi mis en évidence selon la valeur de la vitesse de retrait : le régime drainage et le régime capillaire⁴ (Figure 8).

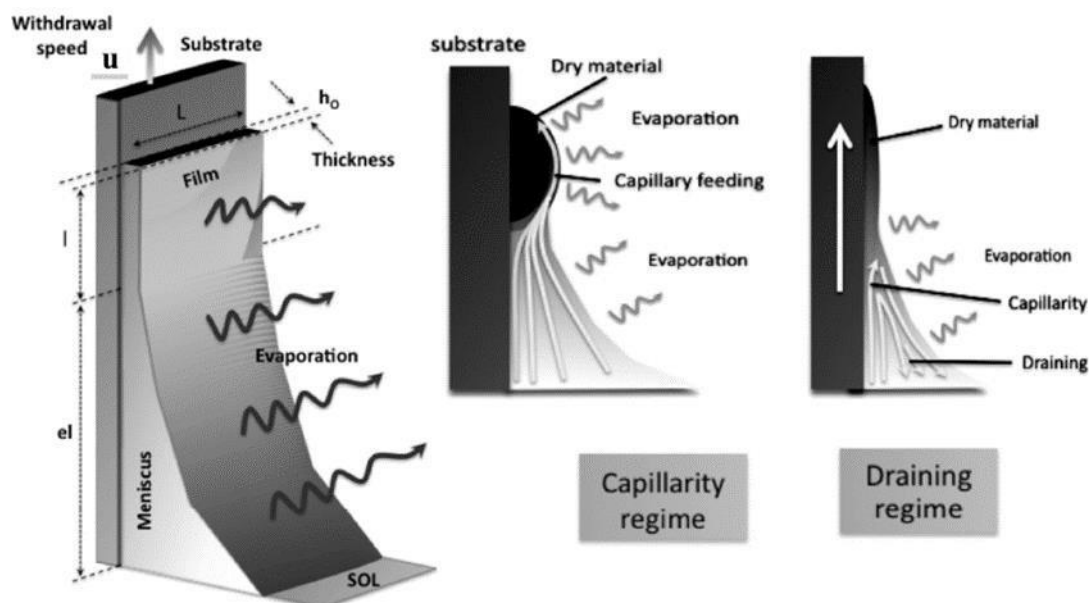


Figure 8: Schémas présentant la méthode de trempage-retrait (dip-coating) et des régimes de capillarité et de drainage impliqués respectivement à des vitesses de retrait faibles et rapides.⁵

Le régime de drainage, qui est le plus communément rencontré et qui sera celui utilisé dans cette étude pour des raisons de rapidité et d'efficacité, s'applique lorsque les vitesses de retrait sont modérées (typiquement comprises entre 1 mm/s et 10 mm/s). Il est caractérisé par des vitesses de retrait supérieures aux vitesses d'évaporation du solvant. Dans ce régime, l'épaisseur du film augmente avec la vitesse de retrait (confer équation ci-dessous). Les solvants utilisés dans cette gamme de vitesse présentent généralement une faible tension de surface pour optimiser la mouillabilité et une bonne volatilité pour favoriser la phase de séchage. Les solvants les plus utilisés sont généralement des alcools comme l'éthanol (solvant peu protique) car ils intègrent à la fois l'aspect « chimie » (il s'agit de l'alcool « parent » des alcoxydes de silicium donc peu ou pas d'impact sur la réactivité des précurseurs siliciques suite aux réactions de trans-estérification entre l'alcoxyde et l'alcool) et l'aspect procédé. La relation entre l'épaisseur du film h et la vitesse de retrait U est alors la suivante :

$$h = 0,94 \times \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Avec η la viscosité du sol, γ_{LV} la tension de surface liquide-vapeur, ρ la densité et g la constante de gravité³.

La façon la plus commune de contrôler l'épaisseur du revêtement dans le régime de drainage est de jouer sur la vitesse de retrait, une diminution de cette dernière se traduisant par une baisse de l'épaisseur des revêtements. L'épaisseur peut être également contrôlée en diluant la solution ce qui a pour conséquence de diminuer la quantité de matière déposée sur le substrat et donc l'épaisseur mais aussi en jouant sur la viscosité (plus la solution sera visqueuse,

plus le film sera épais). Pendant le trempage retrait, il est important également de contrôler la température et l'atmosphère environnante (humidité relative). En effet, l'eau étant un réactif dans les réactions d'hydrolyse-condensation, ce paramètre est à contrôler pour assurer une bonne reproductibilité des films. La température lors du dépôt constitue aussi un paramètre important puisqu'elle a une influence à la fois sur les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensation mais aussi sur la vitesse d'évaporation des espèces volatiles. Il est donc préférable que celle-ci soit la même tout au long des manipulations. En effet, l'évaporation des espèces volatiles modifie la composition des films avec une augmentation de la concentration en espèces condensées et un enrichissement en solvants les moins volatils⁴. Ce changement de composition ainsi qu'une augmentation des cinétiques de condensation se traduisent, d'un point de vue rhéologique, par le passage d'un comportement Newtonien à celui de fluides rhéofluidifiants ou thixotropes pour finir à celui d'un matériau viscoélastique puis d'un solide élastique, une fois la transition sol-gel atteinte.

Concernant le régime capillaire, il se produit pour de très faibles vitesses de retrait (typiquement inférieures à 0,1 mm/s).⁵ Dans ce régime, la vitesse d'évaporation des solvants est alors plus élevée que la vitesse de retrait. La croissance du film se produit au niveau du ménisque formé par la solution et se trouve être alimentée en continu en précurseurs par diffusion capillaire des espèces depuis la solution (figure 8). Contrairement au régime de drainage, l'épaisseur du film augmente quand la vitesse de retrait diminue. Ce régime présente des avantages dans le cas de systèmes sol-gel inorganiques en base aqueuse puisqu'il minimise les stresses capillaires conduisant à la détérioration des revêtements. Toutefois, le dépôt de revêtements est généralement très long (10 à 100 fois plus long que pour le régime de drainage) et nécessite des équipements plus coûteux.

Une fois les solvants évaporés, le revêtement peut nécessiter un traitement supplémentaire, comme une cuisson ou un durcissement thermique, pour atteindre ses propriétés finales. Cela inclut l'amélioration de l'adhérence, la densification du film, et l'augmentation de la résistance mécanique et chimique.

Le dip-coater utilisé dans cette étude est un dip-coater commercial de la marque Ossila muni d'une chambre hermétique permettant de contrôler l'humidité relative au niveau des revêtements (Figure 9). Les solutions ont été, dans un premier temps, déposées sur différents substrats afin d'évaluer les propriétés des revêtements. Ce choix a été dicté dans l'objectif d'obtenir des revêtements homogènes afin de les caractériser de manière répétable et reproductible sur l'ensemble des techniques d'analyses utilisées. Un abaque a été réalisé à différentes vitesses de retrait (1 - 3 - 5 mm/s) afin d'établir la relation épaisseur – vitesse de retrait. Les épaisseurs sélectionnées étaient comprises entre 0,5 et 15 μm et pouvaient impliquer des vitesses de retrait élevées jusqu'à 50 mm/s (limite haute du dip-coater) selon la viscosité des formulations (plus la viscosité était faible plus les vitesses de retrait étaient importantes). En

effet, selon les formulations, l'épaisseur des revêtements varie en fonction de la viscosité de la solution (régime de drainage)⁶ et de sa capacité à gélifier comme on a pu le voir plus haut.



Figure 9: Photographie du dip-coater de la société Ossila.

Les dépôts ont été réalisés majoritairement sur substrat de verre pour réaliser les expériences de nano-indentation. Des revêtements ont également été déposés sur des wafers de silicium poli une face pour réaliser une étude par ellipsométrie. En effet, les wafers de silicium sont peu propices aux expériences de nano-indentation car sous charge, il se produit un changement de phase qui interfère avec la mesure.⁷ De la même façon, il est difficilement possible de réaliser des expériences d'ellipsométrie lorsque l'indice de réfraction du substrat et du revêtement sont très proches ce qui est le cas dans cette étude entre le verre et les revêtements issus de nos formulations. Dans cette étude, chaque revêtement a subi un traitement thermique d'une heure à 130°C afin de consolider le revêtement et d'évaporer les solvants résiduels.

IV. La nano-indentation

Pour déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau, on utilise généralement des équipements qui nécessitent des éprouvettes fabriquées à partir d'un matériau sous forme massive (essai de traction, analyse mécanique dynamique, indentation, etc.). Dans le cas des revêtements, l'idéal serait de pouvoir les détacher du substrat pour réaliser ces analyses⁸. Cela est envisageable si le film est suffisamment épais et s'il adhère faiblement au substrat. Cependant, pour les films supportés dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, il est difficile d'évaluer précisément les propriétés propres au film car elles sont

affectées par celles du substrat. La nano-indentation est une méthode intéressante pour l'analyse des propriétés mécaniques des films minces supportés car elle parvient dans une certaine mesure à s'affranchir de cette contrainte (cette technique de mesure permet d'effectuer des mesures à l'échelle nanométrique à des profondeurs très faibles, ce qui est essentiel pour analyser les films d'épaisseur inférieure à quelques micromètres).

Cette technique consiste en l'application d'une force contrôlée au bout d'une pointe (indenteur : pointe en diamant souvent de forme pyramidale, de type Berkovich) dans un matériau sous une charge contrôlée, tout en mesurant la profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée. Cette méthode fournit des informations essentielles sur des propriétés telles que la dureté et le module d'élasticité du matériau analysé (Figure 10).

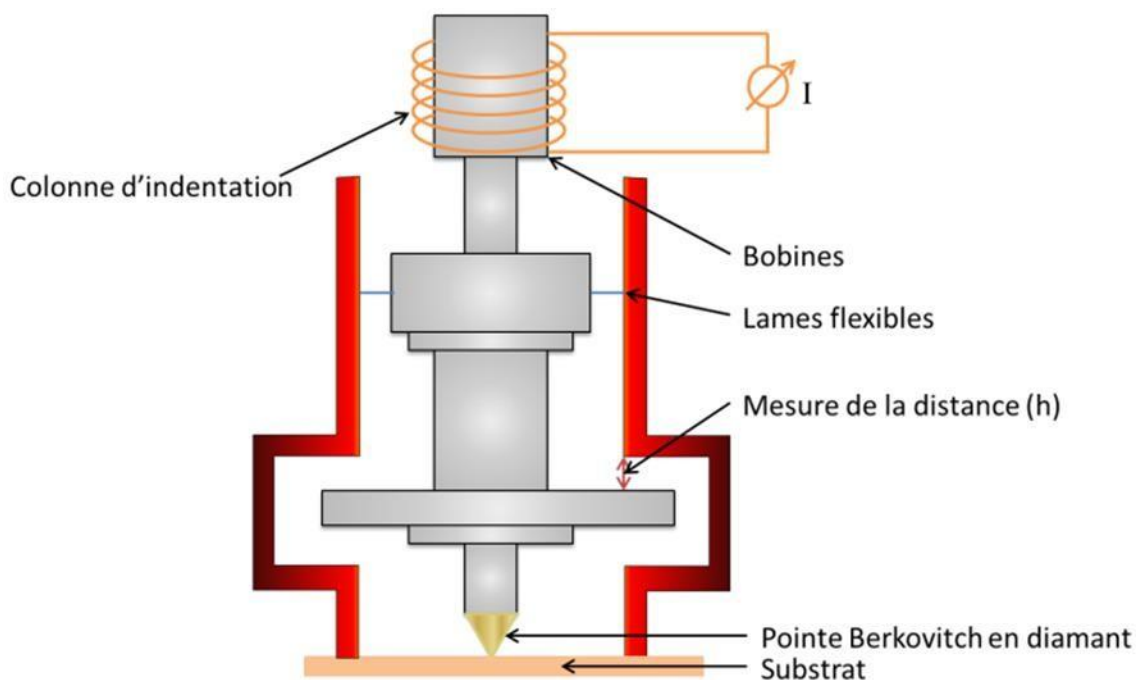


Figure 10: Représentation schématique d'un nano-indenteur.

La nano-indentation a été utilisée pour évaluer le module d'élasticité des revêtements (ou plutôt leur module réduit du fait de l'absence de détermination du coefficient de Poisson de nos matériaux) et donc d'avoir une idée du comportement élastique ainsi que la dureté des revêtements. La mesure se déroule en plusieurs étapes successives. Tout d'abord, la force est appliquée progressivement, l'indenteur augmentant la charge jusqu'à atteindre une valeur cible prédéfinie. Une fois la charge maximale atteinte, elle est maintenue constante pendant une période définie, généralement de 30 secondes, bien que cette durée puisse être ajustée en fonction des besoins spécifiques de l'expérience. Ensuite, la phase de décharge commence : la force est alors relâchée progressivement, et l'indenteur se retire du matériau.

Les données obtenues au cours de cette séquence sont représentées sur un graphique qui met en relation la force appliquée et la profondeur de pénétration. La première phase, où la charge augmente, est caractérisée par une courbe ascendante. Elle est suivie d'un plateau correspondant au maintien de la charge, puis d'une courbe descendante représentant la phase de décharge (Figure 11).

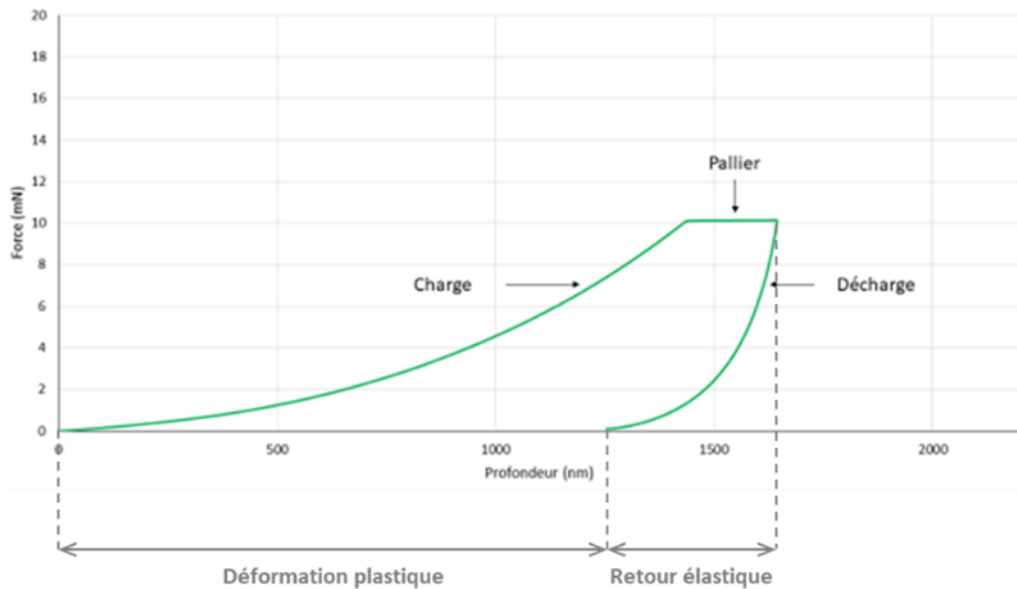


Figure 11: Courbe de charge (comportement élasto-plastique) et décharge (retour élastique) d'une expérience de nano-indentation avec un plateau de maintien de la force maximale.

Le module d'indentation E (comparable au module de Young) ne peut pas être obtenu directement en une seule étape, même lorsque la pénétration réelle est connue. En effet, l'appareil mesure en réalité un module combiné, qui est une propriété du matériau et de l'indenteur. Le module réduit E_r est calculé automatiquement par l'appareil à partir de la pente de la courbe de décharge, en fonction de la force appliquée F et de la profondeur maximale de pénétration h_{max} , de la manière suivante :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}}$$

avec $S = (dF/dh)_{h_{max}}$, β facteur de correction géométrique valant 1,034 pour un indenteur Berkovitch et $A_c =$ aire de contact de l'indent dans le revêtement $= 24,5 \cdot h_c$, h_c étant la profondeur de contact (Figure 12).

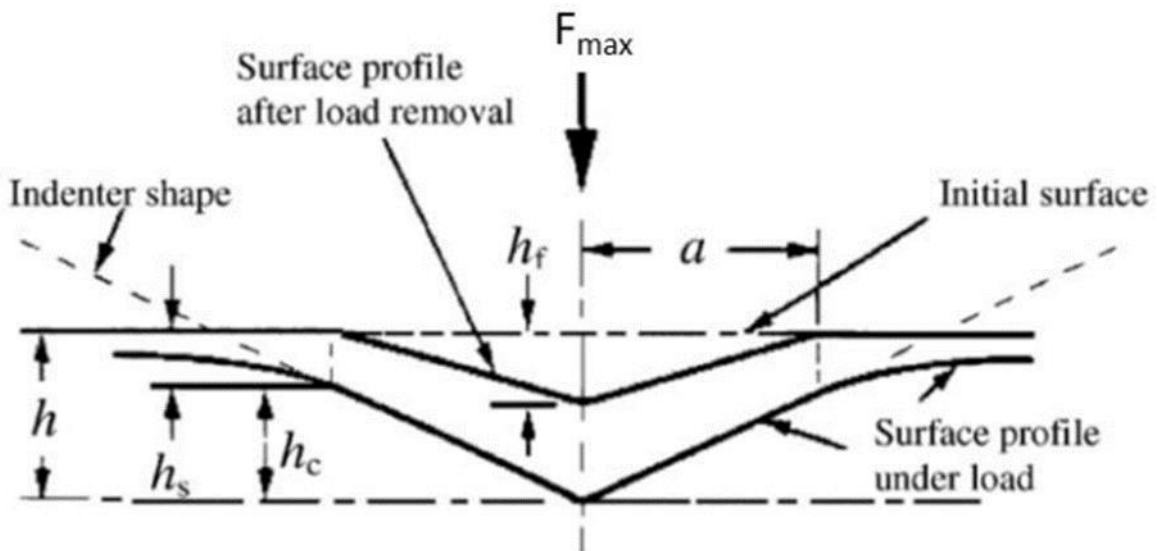


Figure 12: Représentation schématique d'une section d'un échantillon lors d'une mesure d'indentation.⁹

Il est possible de remonter au module élastique ou module de Young avec la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Où, E_r est le module d'élasticité réduit obtenu lors de la mesure de nano-indentation ; E_f est le module élastique du matériau ; ν_f est le coefficient de Poisson du matériau ; E_i est le module d'Young de la pointe et vaut 1 141 GPa. Enfin, ν_i est le coefficient de Poisson de la pointe et vaut 0,07. Il peut alors être mis en évidence que le terme $\frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$ est négligeable. Ainsi, le module réduit obtenu est un peu plus élevé que le module d'élasticité du matériau.

Les expériences de nano-indentation ont été réalisées sur un nano-indenteur Anton-Paar NHT³ (Figure II-14) équipé d'un indenteur diamant de type Berkovich ($\alpha = 65,3^\circ \pm 0,3^\circ$). Le programme utilisé a permis d'indenter à cinq forces différentes (0,5 mN – 1 mN – 2 mN – 5 mN – 10 mN) et cela 6 fois pour chaque force utilisée avec une durée d'indentation de 30 sec. Les courbes obtenues pour les forces de 0,5 mN et 1 mN étant très bruitées, elles n'ont pas été prises en compte pour le calcul du module d'élasticité réduit (E_r).

Il est aussi important de noter que le substrat peut influencer sur les mesures réalisées à partir du moment où la profondeur de contact dépasse 10 - 15 % de la valeur de l'épaisseur^{10,11}. En effet, une augmentation du module est observée lorsque la charge imposée (c'est-à-dire la profondeur de pénétration) augmente ; ce phénomène est attribué à une forte influence du substrat qui complique la détermination des propriétés de la couche hybride (dans la mesure où le verre a un module de Young 10 fois supérieur à ceux de nos revêtements). Cela signifie que les propriétés du film seront prépondérantes à faible profondeur de pénétration mais que le substrat aura un fort impact sur celles mesurées à des profondeurs plus élevées. Cette donnée est aussi à mettre en perspective par rapport aux propriétés mécaniques que doivent

présenter des revêtements dits FRC à savoir un faible module d'élasticité (confer chapitre 1). En effet, si on prend le cas des bernacles dont les sécrétions adhésives sont modifiées chimiquement et en termes de structures en fonction des substrats (énergie de surface et module d'élasticité) modifiant par la même leurs propriétés adhésives,¹²⁻¹⁴ il peut être intéressant de se demander quel est le module d'élasticité réellement perçu par les bernacles : est-ce qu'il s'agit de celui du revêtement présent en surface ou d'un module plus complexe prenant en compte celui des couches inférieures et du substrat. En d'autres termes, quelle est la profondeur d'un revêtement que peuvent sonder les bernacles lors de leur phase d'adhésion irréversible et donc est-ce qu'il est pertinent de ne déterminer que le module d'élasticité du revêtement ? Cette réflexion est aussi sous-tendue par différentes études scientifiques qui impliquaient des substrats en PDMS ou en PMMA et non de réels revêtements déposés sur un substrat ou un feuil de peinture. Concernant les études sur des revêtements de type FRC, l'effet de l'épaisseur de ces derniers sur leurs propriétés antifouling avec des organismes vivants nécessite d'être approfondi¹⁵. Ce questionnement ne sera toutefois pas abordé dans ce document.

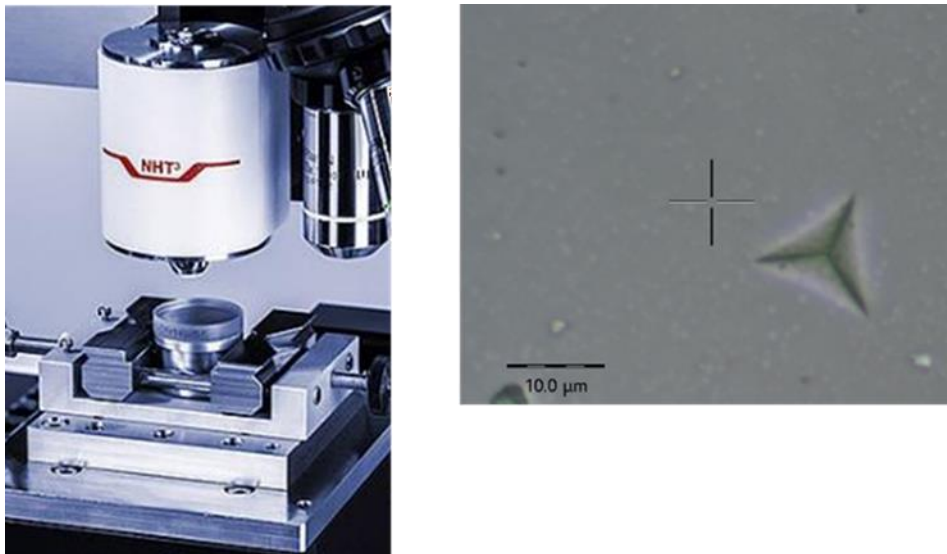


Figure 13: Photographie du Nano-indenteur avec l'empreinte de l'indenteur sur un revêtement associé.

V. Mesures des énergies de surface

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer l'hydrophobie ou l'hydrophilie des surfaces, parmi lesquelles la mesure de l'angle de contact est la plus couramment utilisée et probablement la plus simple à mettre en œuvre. Cet angle, noté θ , correspond à l'angle formé par une goutte de liquide déposée sur une surface donnée. Traditionnellement, une surface est qualifiée d'hydrophobe lorsque θ dépasse 90° ¹⁶, et même de superhydrophobe lorsque, selon certaines études, θ dépasse 120° (pour des surfaces lisses)¹⁷ ou 150° (pour des surfaces micro- ou

nanostructurées)¹⁸. En revanche, une surface est considérée comme hydrophile lorsque θ est inférieur à 90° , bien que certains fixent cette limite à 65° ^{19,20}.

Pour réaliser cette mesure, une goutte de liquide de volume connu est déposée sur la surface à étudier à l'aide d'une seringue. Cette goutte est ensuite éclairée d'un côté tandis qu'une caméra filme en incidence rasante de l'autre côté. L'image obtenue est ensuite analysée par un logiciel (DSA4 dans notre cas) qui modélise la forme de la goutte en fonction des nuances de gris, et l'angle de contact est déterminé par la tangente de cette modélisation par rapport à la ligne de base.

Bien que la mesure de l'angle de contact soit simple, elle nécessite de respecter certaines règles pour garantir la fiabilité des résultats et leur comparabilité :

- La goutte doit être aussi symétrique que possible et suffisamment grande par rapport à la rugosité de la surface²¹, si celle-ci est présente.
- Le contraste de l'image doit être ajusté de manière reproductible, car le contour de la goutte en dépend fortement.
- La surface sur laquelle la goutte est déposée doit être propre et sèche, car la moindre contamination peut affecter les résultats. De même, le liquide utilisé pour la mesure doit être exempt de toute impureté.
- Enfin, la méthodologie de modélisation du contour de la goutte peut influencer significativement l'angle de contact. Les logiciels de mesure proposent généralement quatre modèles différents pour la modélisation de l'angle de contact.
- La taille de la goutte est également un facteur crucial : une goutte trop volumineuse sera déformée par la gravité, ce qui conduira à une surestimation de l'angle, tandis qu'une goutte trop petite pourrait s'évaporer rapidement, entraînant une sous-estimation de l'angle.²²

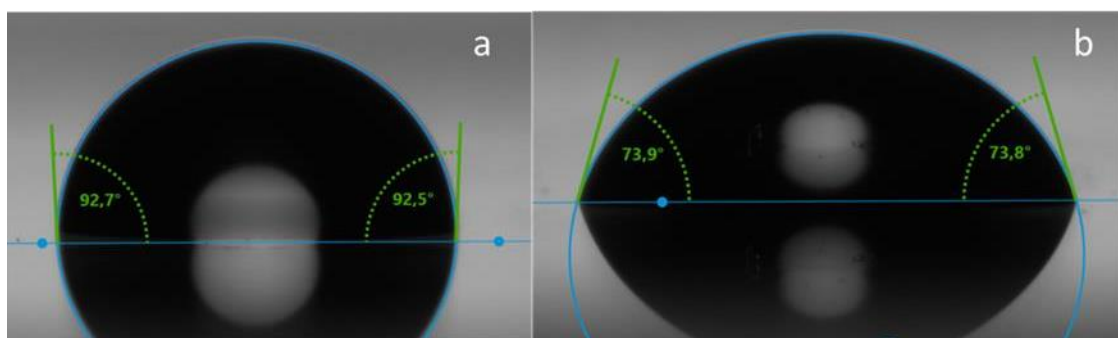


Figure 14: Dépôt de gouttes d'eau (a) et de diiodométhane (b) sur le même revêtement.

Pour garantir des mesures cohérentes, Les essais ont systématiquement été réalisés avec des gouttes de $1,5 \mu\text{L}$. Nous avons également utilisé la méthode elliptique pour modéliser les angles compris entre 15° et 115° . La luminosité a été réglée de manière constante, en la diminuant progressivement jusqu'à l'obtention d'un fond grisé. Pour minimiser les effets potentiels

d'asymétrie des gouttes (dus à des imperfections de surface, qu'elles soient physiques ou chimiques) (Figure 14).

Les mesures des énergies de surface ont été réalisées avec un analyseur de profil de goutte DAS30 de Krüss à partir d'eau milli-Q et de diiodométhane (Figures 14 et 15). Pour un échantillon, six mesures ont été faites pour chaque liquide permettant d'obtenir une moyenne de l'énergie de surface du revêtement. Cette donnée nous a permis d'évaluer l'hydrophobicité de nos revêtements. Plus précisément, les énergies de surface ont été calculées selon la méthode Owen, Wendt, Rabel and Kaelbe (OWRK) en considérant les composantes polaires et dispersives du solide et des liquides (ici H₂O et CH₂I₂)¹⁷.



Figure 15 : Photographie de l'appareil permettant les mesures d'angle de contact (DSA 30, Krüss).

$$\frac{(1 + \cos\theta)\sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d}$$

Avec :

- Energie de surface du solide : $\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d$
 - Partie dispersive : σ_s^d
 - Partie polaire : σ_s^p
- Tension de surface du liquide : $\sigma_l = \sigma_l^p + \sigma_l^d$
 - Partie dispersive : σ_l^d
 - Partie polaire : σ_l^p
- Angle de contact formé entre la goutte et le solide : θ (mesuré)

Recherché

Tabulé

Tableau 3: Valeur des tensions de surface de H₂O et CH₂l₂ et de leurs composantes polaires et dispersives.

Solvants	Tension de surface σ_l	Partie dispersive σ_l^d	Partie polaire σ_l^p
	(mN/m)	(mN/m)	(mN/m)
H ₂ O déionisé	72,8	26	46,8
Diiodométhane	50,8	50,8	0

Ainsi en traçant $\frac{(1+\cos\theta)\sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}}$ en fonction de $\sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}$ pour un minimum de deux solvants, on obtient une droite avec la partie dispersive de l'énergie de surface du matériau comme ordonnée à l'origine et la partie polaire comme coefficient directeur (Figure 16).

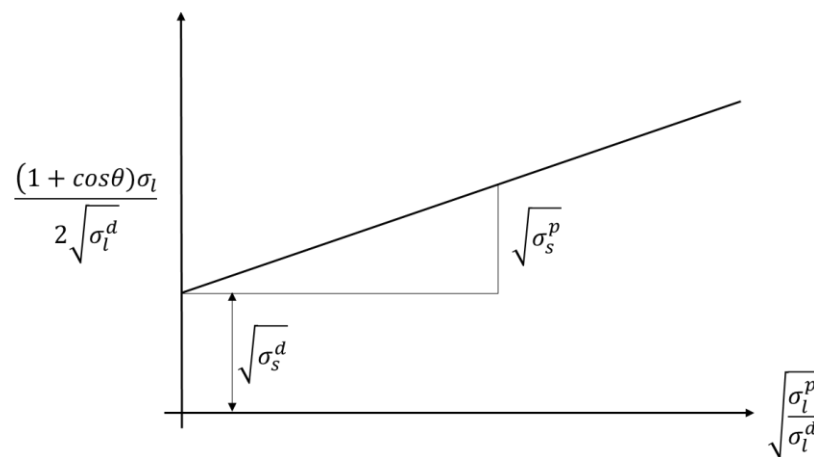


Figure 16: Droite permettant de déterminer les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface d'un solide.

VI. Mesures ellipsométriques

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive utilisée pour caractériser les propriétés des films minces, notamment l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Cette méthode repose sur la mesure des changements dans la polarisation de la lumière lorsqu'elle est réfléchiée sur une surface de revêtement²³.

Lorsqu'une onde lumineuse est projetée sur une surface avec une incidence oblique, on définit le vecteur d'onde K_{in} , dont la direction correspond à celle de la propagation de l'onde. Ce vecteur pointe donc vers le substrat et est contenu dans un plan perpendiculaire à la surface, appelé plan d'incidence. Le vecteur E , qui représente le champ électrique de l'onde lumineuse, est perpendiculaire à K_{in} . Ce champ électrique peut être décomposé en deux

composantes : la composante p, parallèle au plan d'incidence, et la composante s, perpendiculaire à ce même plan (voir Figure 17).

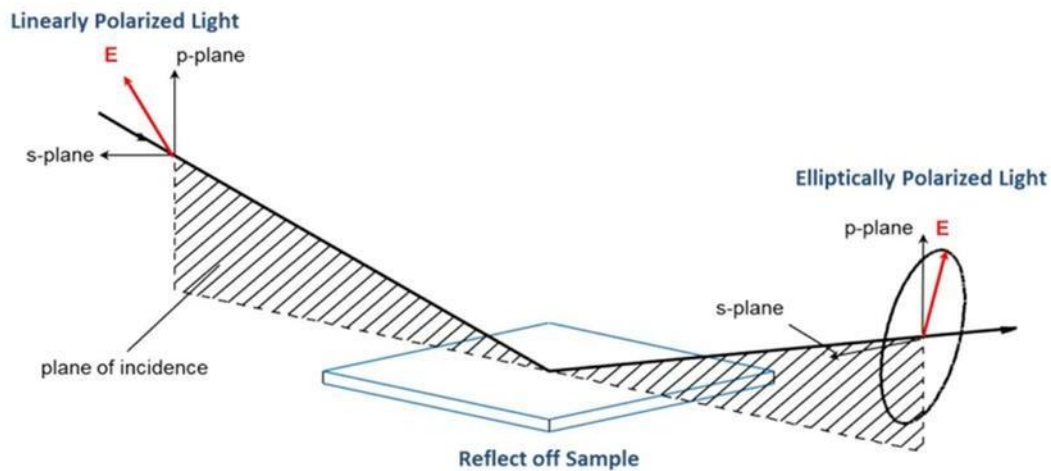


Figure 17: Principe général de l'ellipsométrie. Le faisceau de lumière initialement linéairement polarisé devient polarisé elliptiquement après réflexion à la surface de l'échantillon.

Polariser une onde consiste à orienter de manière précise la trajectoire du champ électrique E. En ellipsométrie, lorsque qu'un faisceau de lumière polarisée linéairement est dirigé vers une surface, cela signifie que les composantes p et s oscillent avec des amplitudes spécifiques et sont en phase, de telle sorte que le champ E se déplace le long d'une ligne dans le plan p/s. Après réflexion sur la surface de qualité optique (nue ou recouverte d'une ou plusieurs couches minces de matière), les amplitudes et phases des composantes p et s subissent des modifications, ce qui amène le vecteur E à décrire une ellipse (voir Figure 18).

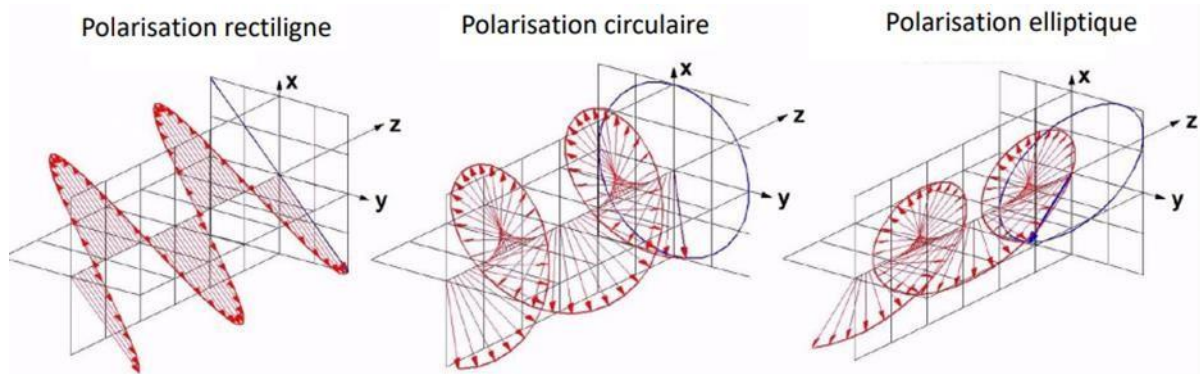


Figure 18 : Représentation des différents types de polarisation de la lumière. Le vecteur champ électrique est représenté par les flèches rouges. Dans le cas où un faisceau lumineux est envoyé sur une surface, x et y sont les directions des deux composantes du champ électrique p et s, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

L'ellipsométrie consiste donc à analyser les changements dans l'état de polarisation d'un faisceau polychromatique de lumière polarisée après sa réflexion sur une surface. Les paramètres clés mesurés sont l'angle de polarisation (Ψ) et la différence de phase (Δ),

Δ) entre les composantes de la lumière polarisée parallèlement (p) et perpendiculairement (s) à la direction d'incidence. Cela implique que la lumière incidente, une fois polarisée, possède des ondes électromagnétiques qui vibrent principalement dans une direction spécifique. L'angle de polarisation Ψ (Psi) est défini comme le rapport des amplitudes des composantes réfléchies :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Où R_s et R_p sont les coefficients de réflexion pour les composantes p et s, respectivement.

La différence de phase Δ est la différence de phase entre les composantes p et s après réflexion :

$$\Delta = \delta_p - \delta_s$$

Où δ_p et δ_s sont les phases des composantes p et s réfléchies.

Les mesures de Ψ et Δ sont influencées par les propriétés optiques du substrat et du film déposé à sa surface, telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, ainsi que par l'épaisseur du film. En comparant ces valeurs mesurées avec des modèles théoriques, il est possible de déduire les propriétés spécifiques du film.

Le paramètre ρ atteint son maximum à l'angle de Brewster θ_B , où R_p est minimal. Les mesures sont généralement effectuées autour de cet angle d'incidence, car la sensibilité de la mesure y est optimale. Cet angle dépend des indices optiques du milieu que traverse la lumière (n_1) et de celui du matériau réfléchissant (n_2), et peut être calculé à l'aide de la formule :

$$\theta_B = \arctan \frac{n_1}{n_2}$$

Cette technique permet de mesurer les changements de polarisation de manière relative, ce qui signifie qu'elle ne dépend pas de l'intensité absolue de la lumière. Par conséquent, aucune référence externe n'est nécessaire, ce qui permet d'obtenir des mesures précises et reproductibles.

VI.1. Interaction entre la lumière et les matériaux

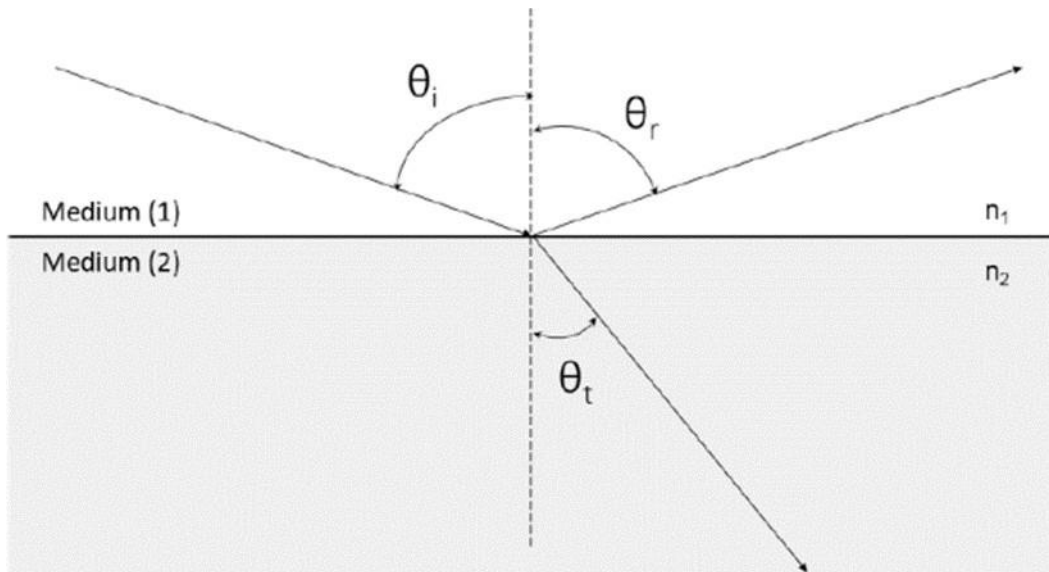


Figure 19: Réflexion et transmission d'un faisceau de lumière incident à l'interface entre un milieu 1 d'indice optique n_1 et un milieu 2 d'indice optique n_2 . $\theta_i = \theta_r$.

Les propriétés physiques des matériaux, telles que l'indice de réfraction ou l'épaisseur, peuvent être déterminées grâce à l'ellipsométrie appliquée aux films minces. Pour ce faire, les valeurs mesurées de Δ et Ψ doivent être reliées à l'indice de réfraction complexe \tilde{n}_2 du matériau étudié. Les coefficients de réflexion de Fresnel, R_p et R_s , dépendent des indices de réfraction des milieux, de l'angle d'incidence θ_i et de l'angle de réfraction θ_t (Figure 19). Ils sont définis comme le rapport entre l'amplitude du champ électrique réfléchi E_r et l'amplitude du champ électrique incident E_i :

$$R_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{n}_1 \cos(\theta_i) - \tilde{n}_2 \cos(\theta_t)}{\tilde{n}_1 \cos(\theta_i) + \tilde{n}_2 \cos(\theta_t)}$$

$$R_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{n}_2 \cos(\theta_i) - \tilde{n}_1 \cos(\theta_t)}{\tilde{n}_2 \cos(\theta_i) + \tilde{n}_1 \cos(\theta_t)}$$

Les indices de réfraction complexes des matériaux 1 et 2, notés \tilde{n}_1 et \tilde{n}_2 , s'expriment sous la forme $\tilde{n} = n - ik$ où n est l'indice réel et k le coefficient d'extinction. En insérant ces expressions de R_p et R_s dans l'équation initiale, il devient possible d'établir une relation entre les angles mesurés, Ψ et Δ , en fonction de la longueur d'onde et de l'indice optique complexe du matériau \tilde{n}_2 , permettant ainsi de le calculer.

Dans le cas d'un revêtement déposé sur un substrat, si les indices des différents milieux sont connus, il est également possible de déterminer l'épaisseur e du matériau. L'onde incidente est

partiellement réfléchi à la première interface, tandis que la fraction de lumière transmise traverse le revêtement pour être réfléchi à la seconde interface, celle avec le substrat. Dans un tel système, plusieurs ondes sont réfléchies, et leur différence de phase dépend de l'épaisseur et des propriétés optiques du film traversé.

VI.2. Modèles

Pour déterminer l'épaisseur et les propriétés optiques des matériaux à partir des valeurs de Ψ et Δ , il est nécessaire de recourir à des modèles mathématiques. En pratique, l'opérateur effectue des mesures sur une plage de longueurs d'onde et à des angles d'incidence prédéfinis. Il construit ensuite un modèle optique qui décrit le système étudié, en tenant compte du nombre de couches et des propriétés optiques de chacune d'elles. Les paramètres de ce modèle sont ensuite ajustés pour correspondre aux valeurs expérimentales.

La qualité de cet ajustement entre les données expérimentales et celles du modèle est évaluée par la valeur du MSE (Mean Squared Error), calculée selon l'équation suivante :

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3n-m} \sum_{i=1}^n [(N_{E_i} - N_{G_i})^2 + (C_{E_i} - C_{G_i})^2 + (S_{E_i} - S_{G_i})^2] \times 1000}$$

avec n étant le nombre de longueurs d'onde, m le nombre de paramètres d'ajustement, $N = \cos^2 \Psi$, $C = \sin^2 \Psi \cdot \cos \Delta$ et $S = \sin^2 \Psi \cdot \sin \Delta$

Le MSE est calculé directement par le logiciel CompleteEASE que nous avons utilisé (Figure 20). Plus cette valeur est faible, meilleur est l'ajustement. Dans un modèle parfait, où il n'existe aucun écart entre les valeurs mesurées N , C et S , le MSE est théoriquement égal à zéro. Cependant, des hétérogénéités de surface ou une épaisseur de film importante peuvent entraîner des valeurs de MSE élevées, qui peuvent malgré tout être considérées comme acceptables. Il est essentiel de garder à l'esprit que cette mesure évalue uniquement la qualité de l'ajustement aux données expérimentales, sans garantir l'exactitude du modèle. Il revient donc à l'expérimentateur de s'assurer que les ajustements obtenus (dispersion de l'indice de réfraction et épaisseur de chaque couche) sont physiquement réalistes et crédibles.

Le changement de polarisation dépend des propriétés optiques de l'ensemble du système (substrat, couche(s), milieu environnant). Il est donc primordial de construire des modèles précis pour caractériser chacune de ces composantes.

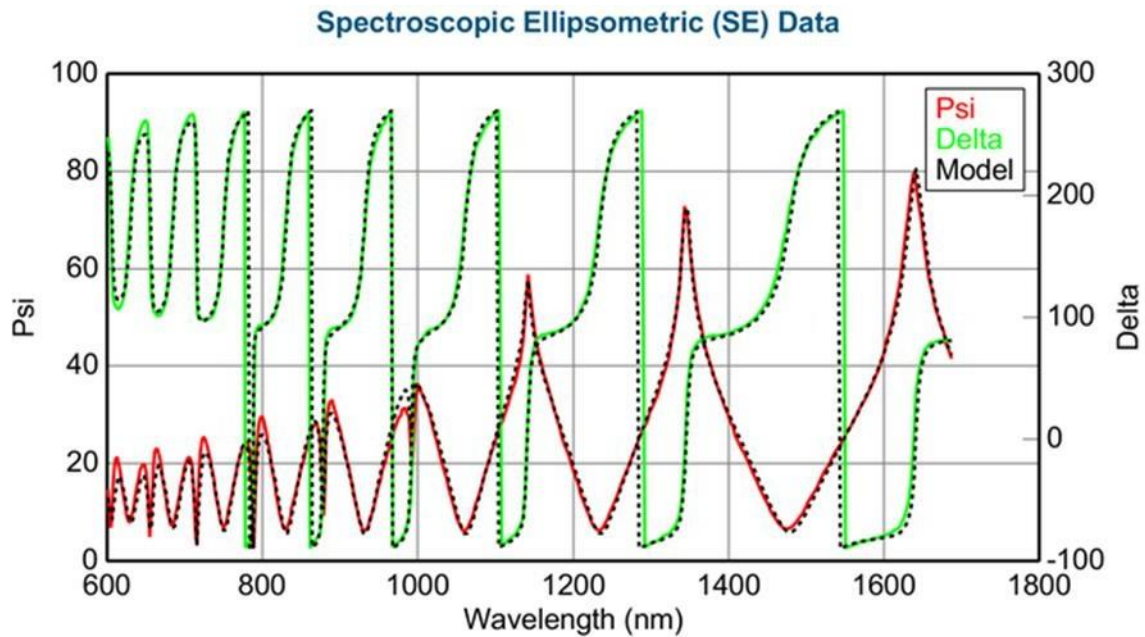


Figure 20: Spectre ellipsométrique d'un revêtement montrant la superposition quasi parfaite du modèle aux courbes de Psi et Delta.

VI.3. Instrumentation et paramètres de mesure

Les analyses ellipsométriques ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique à angle variable (VASE) M-2000DI de Woolam fonctionnant avec le logiciel CompleteEase® (Figure 21). Les mesures ont été effectuées entre 300 nm et 1700 nm aux angles de 60°, 65° et 70° pour une plus grande précision des résultats. Elles ont permis à la fois de caractériser les échantillons au niveau de l'épaisseur mais aussi au niveau de leurs constantes optiques (indice de réfraction et constante d'absorption k). Les revêtements étant des revêtements transparents et non absorbants dans ces longueurs d'onde, la simulation a été réalisée avec le modèle de Cauchy, classiquement utilisé pour les matériaux diélectriques.



Figure 21: Photographie de l'ellipsomètre M-2000 de la société Woollam.

Cette technique puissante et rapide pour caractériser des films minces souffrent toutefois de quelques inconvénients. La plage de longueurs d'ondes utilisée, UV-NIR, rend les modélisation difficiles pour des épaisseurs de films supérieurs à 10 μm (la présence d'un très grand nombre d'oscillation dues aux interférences rend délicat l'ajustement du model). Les systèmes film/substrats analysés doivent être de qualité optique. Cela implique de travailler avec des revêtements transparents et homogènes (faible rugosité de surface, pas de macro-ségrégation de phases et pas de défauts observables dans le visible qui induisent la diffusion de la lumière incidente). On remarquera que l'homogénéité des revêtements est un critère important qui ne se limite pas à un aspect purement technique (analyses ellipsométriques). En effet, un dépôt qui présente un aspect diffusant est souvent synonyme d'un phénomène de ségrégation de phase à l'échelle d'une centaine de nanomètres et/ou de problèmes de mouillabilité, et ce particulièrement si les solutions initiales sont parfaitement transparentes. Il en résultera donc des questionnements en termes de performance, de reproductibilité et de durabilité. Le simple fait que l'on parvienne à réaliser une analyse ellipsométrique démontre donc une bonne homogénéité optique des matériaux analysés.

VI.4. Ellipsométrie *In situ* en cellule liquide

L'association de l'ellipsométrie avec d'autres techniques enrichit considérablement la compréhension des propriétés des films minces en fournissant des informations complémentaires et détaillées. Ces combinaisons permettent une caractérisation plus complète et précise, essentielle pour les applications avancées dans les domaines des matériaux, de la biologie, de la chimie et de la physique. Il existe par exemple l'Ellipsométrie

couplé Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier ou encore l'ellipsométrie sous atmosphère contrôlée.

L'ellipsométrie *in situ* en cellule liquide est une technique avancée qui permet de caractériser les films minces dans un environnement liquide. Cela est particulièrement utile pour suivre l'évolution de revêtements en conditions réelles d'immersion (études dynamiques de gonflement de films, de réaction chimique à la surface ou d'adsorption de molécules)^{24,20}.

L'échantillon est placé dans une chambre où un flux de liquide thermostaté circule à vitesse contrôlée. La lumière polarisée traverse les fenêtres transparentes et non birefringentes de la chambre, permettant les mesures de réflexion nécessaires pour l'ellipsométrie. Un suivi *in situ* est par la suite réalisé en mesurant par exemple l'évolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des revêtements dans le temps, ce qui permet de donner des informations cruciales sur le comportement des revêtements (Figure 22).

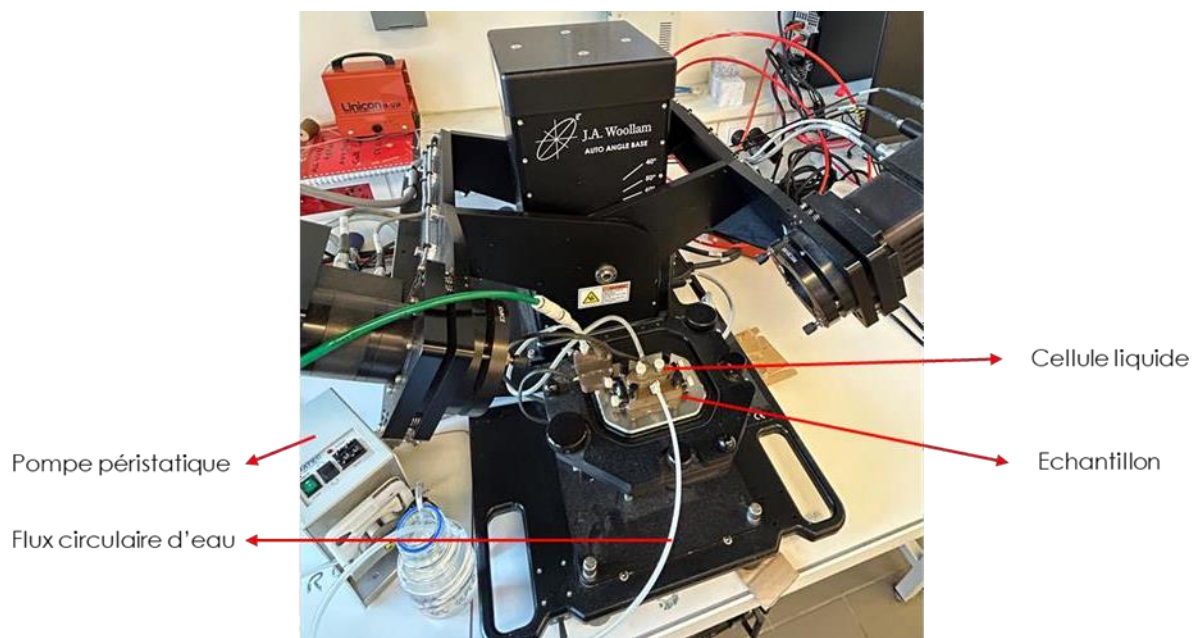


Figure 22: Photographie du montage de l'ellipsomètre en cellule-liquide.

Le liquide est amené dans la chambre étanche de la cellule liquide grâce à une pompe péristaltique dont le flux peut être contrôlé. Les mesures présentées dans ce manuscrit sont effectuées à un flux faible ($v = 0,95 \text{ mL/min}$) pour renouveler le milieu au contact du substrat tout en limitant l'effet sur la dissolution. La température du liquide pour cette étude a été fixée à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

VII. Cisaillement en compression

Le test de cisaillement en compression est une méthode utilisée pour évaluer la résistance au cisaillement d'un matériau, en particulier des revêtements ou des adhésifs. Ce test simule les forces de cisaillement qui se produisent en service, fournissant des informations sur la performance du matériau lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques (Figure 23). Une force de compression est appliquée perpendiculairement à l'axe de l'échantillon, créant une contrainte de cisaillement au niveau de l'interface entre le revêtement et le substrat. La déformation de l'échantillon sous la charge est mesurée. Cela peut inclure la déformation de l'interface, la rupture du revêtement, ou encore le décollement de la colle.

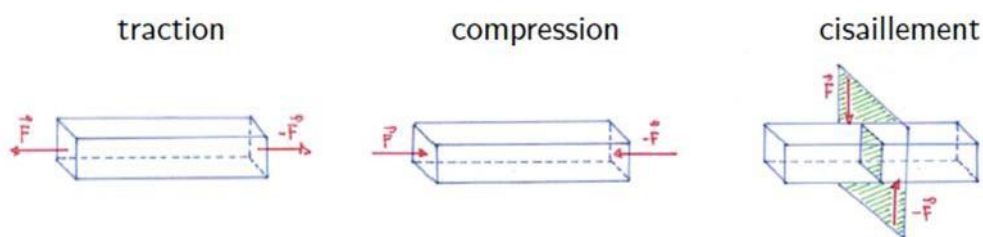


Figure 23: Schéma représentatif des 3 types de déformation rencontrée en mécanique du solide.

Dans le cadre de nos travaux, le test aux pseudo-bernacles est une méthode spécifique et normée (ASTM-D5618) pour évaluer l'adhérence des revêtements antifouling.²⁵ Les pseudo-bernacles simulent des bernacles réelles, qui sont des organismes marins se fixant aux surfaces sous-marines et exerçant des forces mécaniques importantes vis-à-vis de la surface. Des pseudo-bernacles sont souvent fabriqués à partir de matériaux tels que l'acier inoxydable, le bois ou la céramique. De plus, la forme et la taille des pseudo-bernacles sont conçues pour imiter au mieux les bernacles. Ces derniers sont fixés sur la surface du revêtement à tester et une force de poussée est appliquée parallèlement à la surface du revêtement, simulant l'action des bernacles lorsqu'ils s'attachent et se détachent de la surface (Figure 24).²² La force nécessaire pour détacher les pseudo-bernacles de la surface est mesurée. Cela donne une indication de l'adhérence du revêtement et de sa capacité à résister à l'encrassement biologique. Après avoir réalisé le test, la surface du revêtement est examinée pour évaluer tout dommage ou dégradation causée par les pseudo-bernacles.

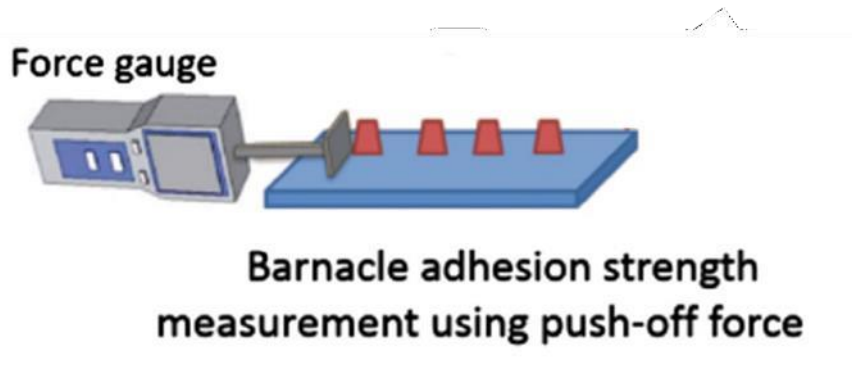


Figure 24: Schéma représentatif d'un test au pseudo-bernaclage en utilisant une force de poussée appliquée parallèlement à la base de la bernaclage.²²

Le phénomène majeur qui va être observé dans un premier lieu est la nature de la rupture. En effet celle-ci peut être cohésive ou adhésive (Figure 25). La rupture adhésive se produit à l'interface entre deux matériaux, typiquement entre l'adhésif (utilisé pour coller le pseudo-bernaclage) et le revêtement sur lequel il est appliqué. Dans ce type de défaillance, l'adhésion entre le revêtement et la colle est plus faible que la cohésion interne du revêtement lui-même. Après une rupture adhésive, l'adhésif se détache entièrement du revêtement, souvent laissant la surface du revêtement propre et exposée. Une rupture adhésive indique une faiblesse dans l'adhésion initiale ou une mauvaise préparation de la surface de l'adhésif ou du revêtement. Cela peut être dû à des contaminants sur le revêtement ou la colle, à une compatibilité chimique insuffisante entre le revêtement et la colle, ou à une insuffisance de traitement de surface.

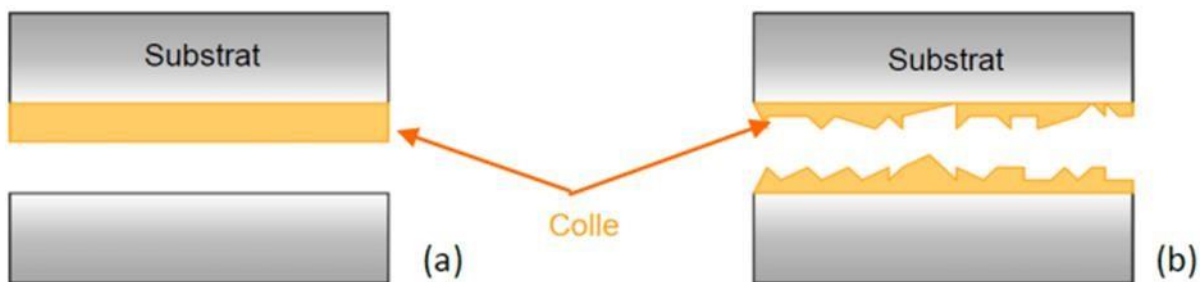


Figure 25 : Schéma représentatif d'une rupture adhésive (a) et cohésive (b) entre la colle et le substrat²³.

Tandis que la rupture cohésive se produit à l'intérieur du revêtement ou de l'adhésif en lui-même, sans que l'interface soit affectée. Cela signifie que les matériaux se cassent, mais restent adhérents au revêtement et à l'adhésif. Après une rupture cohésive, les matériaux se brisent, laissant des fragments du revêtement et/ou de colle adhésive attachés aux deux surfaces du substrat. Une rupture cohésive indique que l'adhésion entre le revêtement et l'adhésif est plus forte que la cohésion interne du matériau. Cela suggère que l'interface de liaison est robuste et que les améliorations devraient se concentrer sur le renforcement de la cohésion interne du matériau.

Les expériences sont réalisées selon la norme « ASTM D5618 »²⁶. Ce Test est une méthode d'essai qui a pour objectif de représenter la mesure d'adhésion de bernacles en cisaillement sur des surfaces immergées dans un environnement marin. Cette méthode permet de connaître la force à la rupture adhésive de pseudo-bernacles et donc d'obtenir des informations sur la capacité d'une surface à réduire l'adhérence des organismes marins. Selon cette norme, plusieurs critères ont été établis tels qu'une force comprise entre 0 et 150 N, une vitesse normée à 4.5 N/S ainsi que des échantillons dont le diamètre est compris entre 5 et 20 mm.

L'appareil utilisé pour la réalisation des tests est la monocolonne Instron® 34SC-5 (Figure 26). Pour ce faire, des plots en aciers inoxydables d'un diamètre de 10 mm à et d'une hauteur de 20 mm ont été sélectionnés en guise de pseudo-bernaclle. Ils sont ensuite collés sur les revêtements à partir d'une colle bi-composante epoxy^{27,28}. Un poids de 500 g est appliqué sur chacun des plots pour une durée de 15 min, de façon à répartir la colle de manière uniforme et à ce que les mesures soient répétables. Après un séchage de 5 jours, les plots sont montés sur le banc de tests et subissent une force croissante appliquée verticalement par l'appareil à une vitesse normée de 4.5 N/sec.

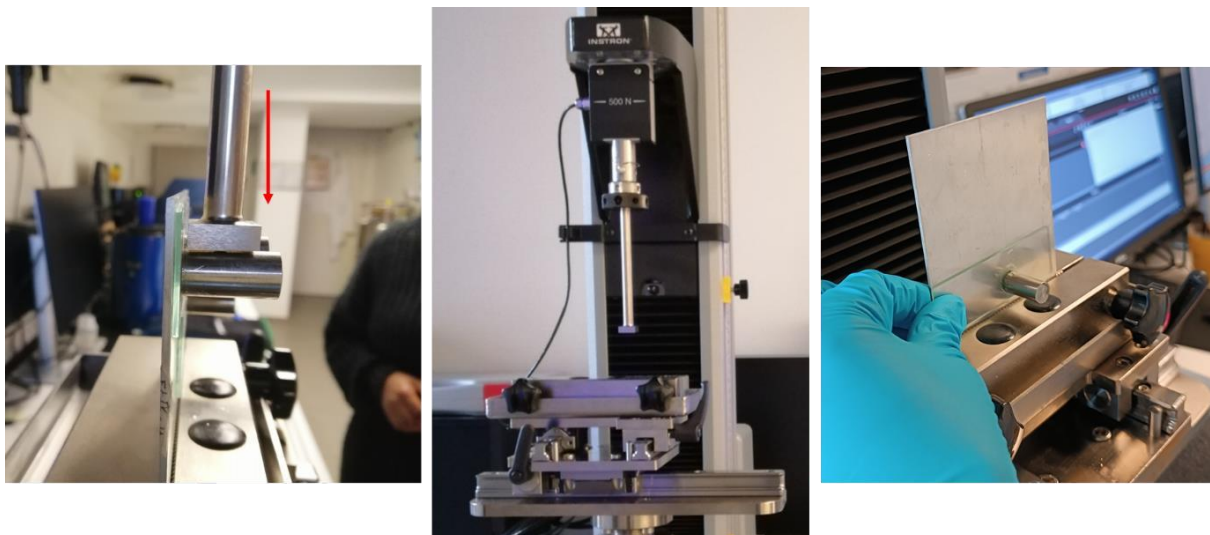


Figure 26: Dispositif montrant l'appareil de cisaillement en compression Instron® 34SC-5 ainsi que le sens de la force à la rupture appliquée sur l'échantillon (flèche rouge).

Afin de mieux observer les résultats des mesures d'adhésion (rupture cohésive ou adhésive), il est préférable de colorer les revêtements. Ainsi, de la rhodamine B (quelques milligrammes suffisent en raison de sa forte concentration) est ajoutée juste avant l'étape de dépôt (dip-coating). Étant donné la fragilité des substrats utilisés pour élaborer les revêtements (lames de verre), celles-ci sont fixées sur des plaques en aluminium (cf. description détaillée en Chapitre 2). Pour garantir une reproductibilité optimale, il faut respecter plusieurs précautions :

- Pour garantir des résultats fiables lors des mesures d'adhésion, il est essentiel de contrôler les interfaces critiques. Tout d'abord, l'interface entre la lame de verre et le

revêtement doit présenter une adhérence parfaite, assurant que les résultats reflètent fidèlement la résistance d'adhésion du revêtement lui-même, sans artefacts liés à des défauts de liaison. Ensuite, l'interface entre la lame de verre et la plaque d'aluminium utilisée pour la stabilisation doit être solidement fixée, de manière uniforme et sans jeux mécaniques. Toute faiblesse ou non-uniformité à cette interface pourrait entraîner des défauts qui biaiserait les résultats en introduisant des ruptures non représentatives des propriétés réelles du revêtement.

- Placer le revêtement le plus près possible des mors de l'appareil pour éviter des contraintes élastiques induites par la plaque d'aluminium.
- Veiller à ce que l'ensemble du dispositif expérimental (plaque d'aluminium, revêtement et plot collé) soit parfaitement parallèle au plan de la tige pour garantir une force d'application adéquate.
- Positionner la tige aussi près que possible du revêtement pour éviter un bras de levier trop important.

Tous les tests au pseudo-bernaclés ont été réalisés sur des séries de 5 revêtements par composition. Un poids de 500g est appliqué sur les plots au moment du collage pendant 15 min par revêtement pour une meilleure répartition de la colle et ce de manière reproductible. La colle époxy utilisée possède une durée de séchage de 3h, la durée minimale pour pouvoir réaliser les tests de cisaillement.

Lors de ces expériences, cinq mesures sont réalisées par échantillon. On obtient plusieurs courbes représentant la contrainte de compression à la rupture des plots (pseudo-bernaclés) en fonction du déplacement en compression la force appliquée (Figure 27). Grâce à la rupture des pentes, il est ainsi possible de connaître la contrainte de cisaillement à la rupture adhésive des plots et donc d'avoir une idée de l'adhérence des organismes marins sur les surfaces étudiées.

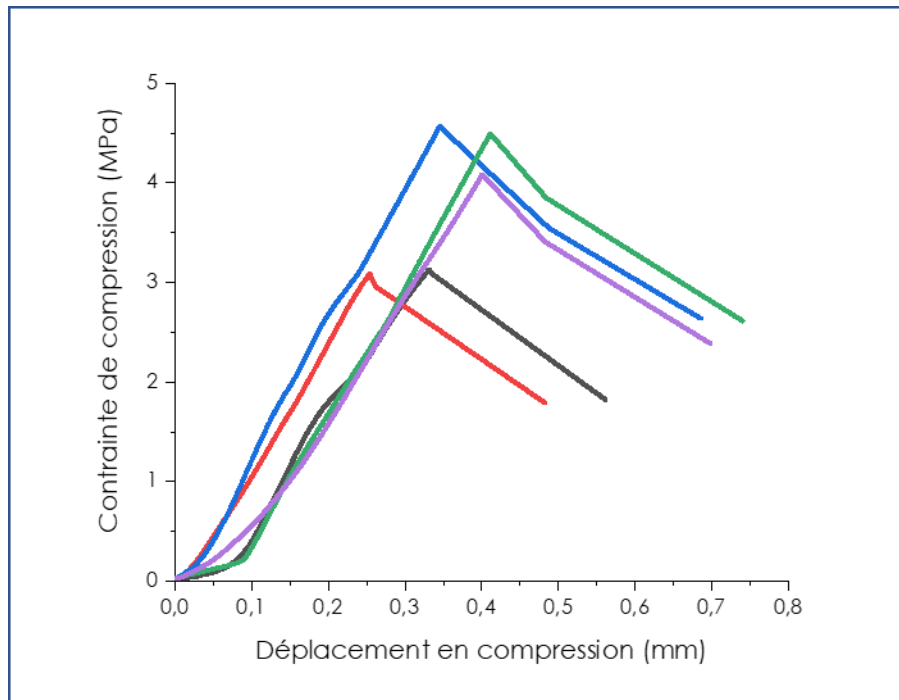


Figure 27: Graphique représentant la force à la rupture adhésive de cinq pseudo-bernacles (plots), sur un même revêtement en fonction de son déplacement en compression.

Les courbes obtenues fournissent des informations intéressantes sur le comportement mécanique des revêtements testés. Par exemple, la pente initiale de la courbe, dans la région linéaire, est directement liée au module d'élasticité du matériau. Une pente raide indique que le matériau est plus rigide, tandis qu'une pente plus douce suggère qu'il est plus souple. Dans cette région, le matériau se déforme de manière élastique, ce qui signifie qu'il retourne à sa forme initiale lorsque la charge est relâchée.

De plus, lorsque la courbe commence à dévier de la linéarité, cela signifie que le matériau entre dans une phase de déformation plastique. À ce stade, les déformations deviennent irréversibles, et le point où la courbe s'écarte de la linéarité peut être utilisé pour estimer le début de la plasticité ou le point de coulomb. La nature de la pente après cette déviation offre également des informations supplémentaires. Une pente qui devient moins raide indique que le matériau continue de se déformer de manière plastique sous une contrainte relativement constante, caractéristique souvent observée dans les matériaux ductiles. À l'inverse, si la pente reste constante ou augmente, cela peut indiquer un durcissement du matériau, signifiant qu'il devient plus résistant à la déformation sous une charge accrue.

Enfin, une chute soudaine dans la courbe après avoir atteint un certain point révèle la rupture ou la délamination du matériau.

Corrélation entre l'adhésion et la racine carrée de l'énergie critique de surface et du module d'élasticité

Les tests aux pseudo-bernacles peuvent être couplés aux mesures d'énergies de surfaces et de modules élastiques pour établir une corrélation entre adhésion aux bio-organismes et la racine carrée du produit de l'énergie critique de surface et du module d'élasticité du revêtement, comme il a été vu dans la littérature²⁹. Pour appliquer ce modèle, des Tests sur différents substrats vierges de références (aluminium, Téflon, lame de verre, etc.) ont été réalisés (Figures 28 et 29).

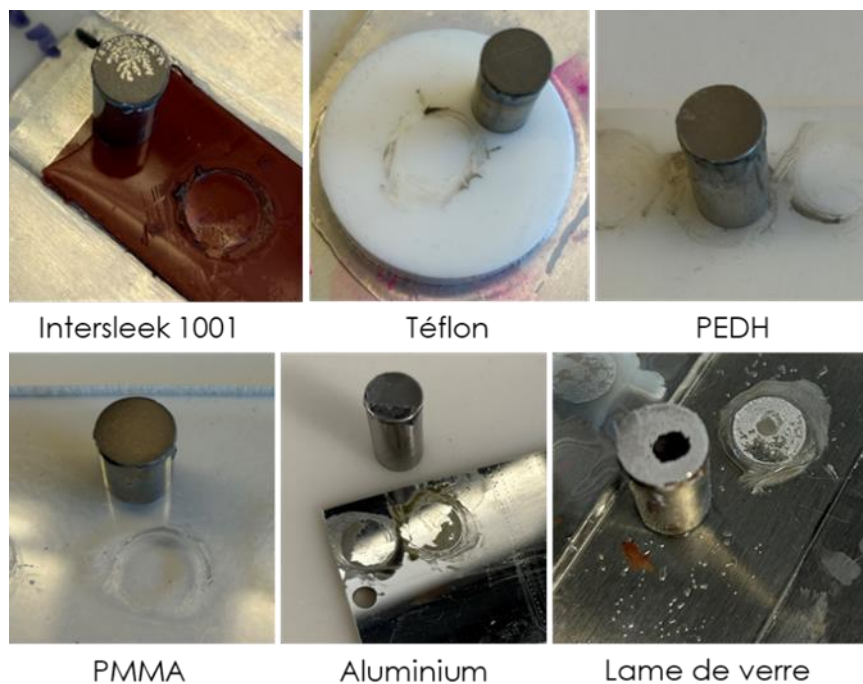


Figure 28: Photographies de différents substrats ayant subi des tests d'adhésion selon la norme ASTM D5618.

	Substrats	Er (Gpa)	Es (mN/m)	Adhésion (MPa)
1	Intersleek	0,03	24	0,06
2	PTFE (teflon®)	0,8	20	1,6
3	Polyéthylène HD	2,4	32	1,8
4	PMMA	4,7	47	3,9
5	Alluminium poli miroir	88	48	19
6	Lame de verre	70	70	25

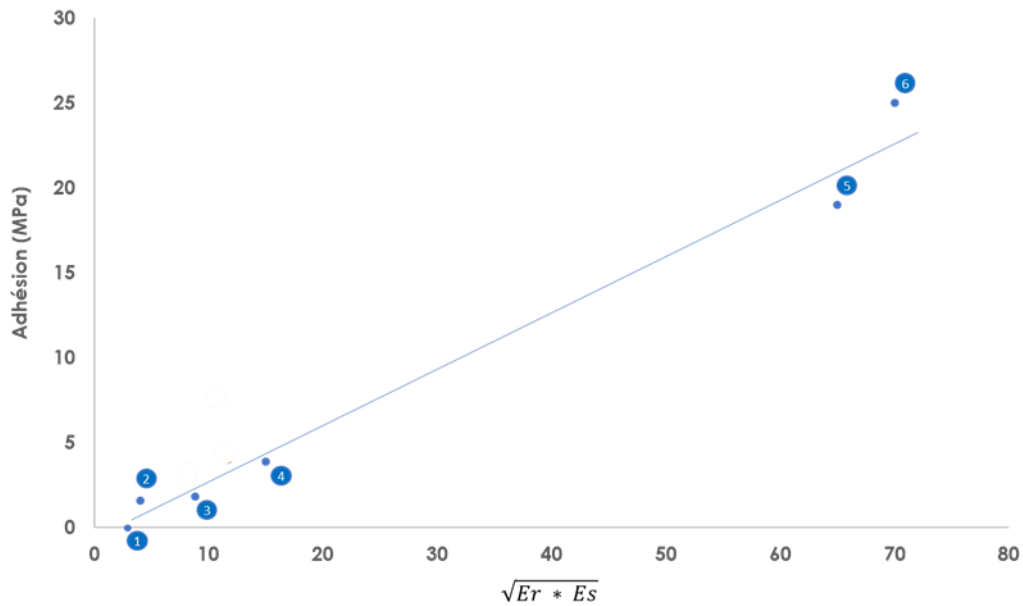


Figure 29: Corrélation entre la bio-adhésion et la racine carrée du produit de l'énergie critique de surface et du module d'élasticité du revêtement, ²⁴(c) Données numériques des revêtements présents sur le graphique (b). ¹⁰³

Les données des matériaux de références révèlent des valeurs proches de celles de la littérature²⁹, ce qui va permettre par la suite d'appuyer les résultats obtenus à partir des revêtements étudiés. De plus, la nature des ruptures (cohésives ou adhésives) donne des informations complémentaires sur l'affinité entre la colle et les substrats choisis. En effet, certains substrats tel que la lame de verre et l'aluminium présentent des ruptures cohésives ce qui est cohérent avec les valeurs élevées d'adhésion à l'instar du téflon, du PMMA et du PEHD, qui eux présentent des ruptures adhésives en corrélation avec les faibles valeurs d'adhésion entre la colle et les substrats.

VIII. Conclusion

Ce chapitre a présenté les principales techniques expérimentales utilisées pour la synthèse, la caractérisation et la compréhension des revêtements à base de réseaux hybrides interpénétrés. En se concentrant sur des méthodes avancées telles que la RMN, la nano-indentation, l'ellipsométrie ou encore les tests de cisaillement en compression, il a été possible de fournir par la suite une compréhension approfondie des propriétés structurales, mécaniques et optiques de ces matériaux complexes.

Pour synthétiser les revêtements, le processus de dip-coating a été utilisé pour créer des revêtements uniformes, et les paramètres critiques influençant la qualité des films ont été identifiés, notamment la vitesse de retrait, le contrôle de l'humidité et la viscosité des solutions à déposer.

Afin de caractériser les revêtements, différentes techniques ont été utilisées. La nano-indentation permet d'étudier les propriétés mécaniques des revêtements, fournissant des données précises sur la dureté et le module d'élasticité réduits. L'ellipsométrie a été employée pour analyser les propriétés optiques des films minces, avec la complémentarité de l'ellipsométrie *in situ* en cellule liquide, qui elle, a offert des possibilités d'études dynamiques en conditions réelles. Enfin, les tests aux pseudo-bernacles par des mesures de cisaillement en compression ont permis d'évaluer l'adhérence des revêtements, fournissant des informations essentielles sur leur performance en milieu marin.

Références

1. Levitt, M. H. Dynamique de spin : notions de base sur la résonance magnétique nucléaire, 2^e édition | Wiley.
2. Pitard, D. Étude de l'organisation à l'état solide et de la dynamique des chaînes polymères dans les nanocomposites polyéthylène/POSS. (Université Paris-Est, 2008).
3. Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J. & Ashley, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* **201**, 97–108 (1991).
4. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films | Request PDF. *ResearchGate* https://www.researchgate.net/publication/298038738_Chemical_Solution_Deposition_of_Functional_Oxide_Thin_Films.
5. Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M. & Grosso, D. Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7637–7645 (2010).
6. Chatzigianakis, E. & Vermant, J. Dynamic stabilisation during the drainage of thin film polymer solutions. *Soft Matter* **17**, 4790–4803 (2021).
7. Crain, J. *et al.* Tetrahedral structures and phase transitions in III-V semiconductors. *Phys. Rev. B* **50**, 8389–8401 (1994).
8. Pharr, G. M. & Oliver, W. C. Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. *MRS Bulletin* **17**, 28–33 (1992).
9. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* **7**, 1564–1583 (1992).
10. Pelegri, A. A. & Huang, X. Nanoindentation on soft film/hard substrate and hard film/soft substrate material systems with finite element analysis. *Composites Science and Technology* **68**, 147–155 (2008).
11. Liang, K., Gao, K. & Cai, W. The Study on the Substrate Effect in the Nanoindentation Experiment of the Hybrid Material. *Advances in Civil Engineering* **2022**, 5031865 (2022).
12. Berglin, M. & Gatenholm, P. The barnacle adhesive plaque: morphological and chemical differences as a response to substrate properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **28**, 107–117 (2003).
13. Ahmed, N. *et al.* Long-term in situ observation of barnacle growth on soft substrates with different elasticity and wettability. *Soft Matter* **7**, 7281–7290 (2011).
14. Ahmed, N. *et al.* Prolonged morphometric study of barnacles grown on soft substrata of hydrogels and elastomers. *Biofouling* **30**, 271–279 (2014).
15. Lejars, M., Margailan, A. & Bressy, C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chem. Rev.* **112**, 4347–4390 (2012).
16. Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M. & Ueda, Y. The Lowest Surface Free Energy Based on –CF₃ Alignment. *Langmuir* **15**, 4321–4323 (1999).
17. Zhang, G., Wang, D., Gu, Z.-Z. & Möhwald, H. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Binary Colloidal Assembly. *Langmuir* **21**, 9143–9148 (2005).

18. Si, Y. & Guo, Z. Superhydrophobic nanocoatings: from materials to fabrications and to applications. *Nanoscale* **7**, 5922–5946 (2015).
19. Berg, J. M., Eriksson, L. G. T., Claesson, P. M. & Borge, K. G. N. Three-Component Langmuir-Blodgett Films with a Controllable Degree of Polarity. *Langmuir* **10**, 1225–1234 (1994).
20. Vogler, E. A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **74**, 69–117 (1998).
21. Marmur, A. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* **2**, 12–17 (2006).
22. Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y. & Wang, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 621–633 (2008).
23. Principles of Spectroscopic Ellipsometry. in *Spectroscopic Ellipsometry* 81–146 (John Wiley & Sons, Ltd, 2007). doi:10.1002/9780470060193.ch4.
24. Bindini, E. *et al.* Following in Situ the Degradation of Mesoporous Silica in Biorelevant Conditions: At Last, a Good Comprehension of the Structure Influence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 13598–13612 (2020).
25. Martin, R. The adhesion of the barnacle *Elminius modestus* (Darwin) to fouling-release coatings.
26. D01 Committee. Test Method for Measurement of Barnacle Adhesion Strength in Shear. doi:10.1520/D5618-20.
27. Holberg, S. *et al.* Hydrophilic silicone coatings as fouling release: Simple synthesis, comparison to commercial, marine coatings and application on fresh water-cooled heat exchangers. *Materials Today Communications* **22**, 100750 (2020).
28. Liu, C., Xie, Q., Ma, C. & Zhang, G. Fouling Release Property of Polydimethylsiloxane-Based Polyurea with Improved Adhesion to Substrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 6671–6676 (2016).
29. Brady, R. F. & Singer, I. L. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings. *Biofouling* **15**, 73–81 (2000).

Chapitre 3

Elaboration de revêtements à base de
réseaux interpénétrés

Chapitre 3 : Elaboration de revêtements à base de réseaux interpénétrés.....	119
I. Introduction.....	119
II. Protocole général.....	119
III. Systèmes à base de Trifluoroéthyle Méthacrylate (TFEMA).....	125
III.1. Influence de l'agent de couplage.....	125
III.1.1. Composition des formulations.....	125
III.1.2. Taux théorique de réticulation - TTR.....	127
III.1.3. Taux de conversion en comonomères.....	130
III.1.4. Taux de condensation des espèces siliciques	136
III.1.5. Energie de surface	140
III.1.6. Module d'élasticité	142
III.1.7. Conclusion	145
III.2. Influence du rapport agent de couplage / précurseur silicique	146
III.2.1. Taux théorique de réticulation - TTR.....	147
III.2.2. Taux de condensation des espèces siliciques	149
III.2.3. Energie de surface	151
III.2.4. Module d'élasticité	153
III.2.5. Conclusion	155
III.3. Détermination du seuil d'agent de couplage.....	155
III.3.1. Spectrophotométrie UV-visible et microscopie électronique.....	156
III.3.2. RMN Temps de relaxation spin-réseaux $T_1(^1H)$	161
III.3.3. Conclusion	166
III.3.4. TTR, taux de charge et module élastique réduit	166
III.3.5. Conclusion	170
IV. Systèmes à base de monomères méthacrylates non fluorés.....	170
IV.1. Protocoles de synthèse - Compositions.....	170
IV.1.1. Méthacrylate de butyle (MBu).....	170
IV.1.2. Méthacrylate de lauryle (MLau)	171
IV.1.3. Le polyéthylène glycol méthyle éther méthacrylate (PEGMEM).....	173

IV.1.4. Système polymère tricomposant (MBu – MLau – MaPTMS).....	173
IV.2. Propriétés des revêtements.....	173
IV.2.1. Energie de surface	173
IV.2.2. Module d'élasticité réduit.....	177
IV.3. Conclusion.....	180
V. Choix des compositions	181
Références.....	185

Chapitre 3 : Elaboration de revêtements à base de réseaux interpénétrés

I. Introduction

Afin de développer des revêtements présentant des propriétés antifouling, il est nécessaire d'essayer de corrélérer leurs données structurales à leurs propriétés mécaniques et de surface. Ce chapitre sera donc dédié à l'étude des relations structure – propriétés de ces revêtements de type réseaux interpénétrés (RIPs) et comprendra deux sections :

- La première partie sera consacrée à la synthèse et à la caractérisation des RIPs impliquant un monomère méthacrylate fluoré : le trifluoroéthyle méthacrylate. Cette section portera plus spécifiquement sur l'impact des différents composants chimiques sur les propriétés physico-chimiques des RIPs. Seront abordés le choix des formulations, les conditions de synthèse, l'influence des précurseurs sur le module élastique, l'énergie de surface, le taux de conversion et de condensation des espèces dans les matériaux étudiés.
- La seconde partie portera sur le développement de systèmes RIPs à base de monomères non fluorés en essayant de se rapprocher des prérequis gouvernant les revêtements à adhérence limitée.

Cette approche permettra d'une part de mieux appréhender les systèmes sur lesquelles nous avons travaillé mais aussi de sélectionner les formulations les plus pertinentes pour les études de vieillissement en milieu modèle et représentatif.

II. Protocole général

Tous les monomères méthacrylates, l'agent de couplage (MaPTMS), l'amorceur thermique (AIBN), l'acide (HCl) et les précurseurs siliciques ainsi que les solvants proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich et sont utilisés tels quels (Figure 1). L'eau utilisée est de l'eau milli-Q. Les monomères méthacrylates (MM) utilisés dans cette étude étaient le Trifluoroéthyle Méthacrylate (TFEMA - il est à noter que cette étude a été commencée avant la publication de proposition de restriction des PFAS par l'ECHA le 7 février 2023), le Méthacrylate de Butyle (MBu), le Méthacrylate de Lauryle (MLau), et le PolyÉthylène Glycol Méthyle Ether Méthacrylate (PEGMEM). Nous avons utilisé comme précurseurs siliciques (PS) le Tétrahéoxysilane (TEOS), le Méthyltriéthoxysilane (MTES) et le Diméthyl-diéthoxysilane (DMDES).

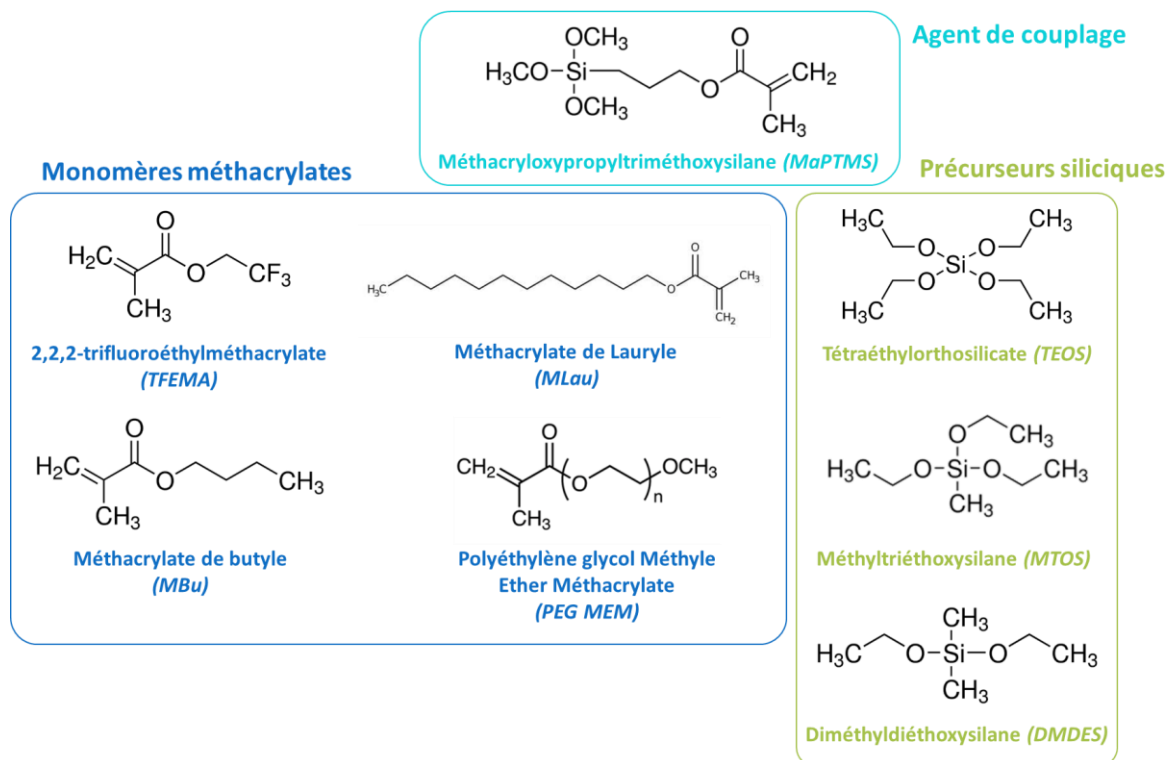
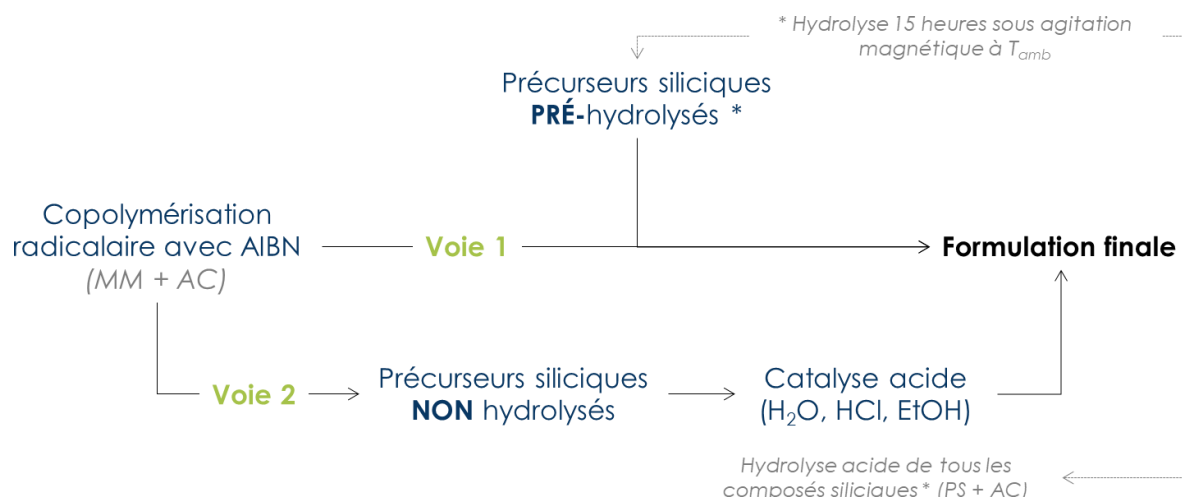


Figure 1. Composés chimiques utilisés dans cette étude.

Les synthèses ont été réalisées principalement dans les solvants acétate de butyle et éthanol absolu. Le choix de ces solvants a été dicté par des aspects réglementaires (bannissement des composés CMR – Reach compliant) mais aussi par rapport à leurs propriétés physico-chimiques. En effet, l'état dynamique du film lors du dépôt et pendant la phase de séchage doit permettre le réarrangement des espèces chimiques afin d'obtenir une homogénéité satisfaisante autant en épaisseur qu'en surface. De fait, il est souvent utilisé des solvants présentant de faibles pressions de vapeur saturante et des températures d'ébullition élevées (supérieures à 100°C) mais aussi des tensions de surface basses afin d'optimiser le recouvrement du substrat par le revêtement (bonne mouillabilité). Ces prérequis, couplés à la capacité de solubiliser des composés hydrophobes, expliquent l'utilisation de solvants aromatiques (xylène, toluène ...) et/ou aliphatiques dans de nombreuses formulations commerciales conduisant à des revêtements hydrophobes mais avec comme principal problème leur classement dans la catégorie CMR. Hormis cet aspect hygiène et sécurité, il apparaît aussi que les propriétés physico-chimiques de ces solvants peuvent être difficilement compatibles avec le procédé sol-gel en voie hydrolytique compte-tenu de leur non miscibilité avec H₂O et autres espèces polaires. Il est alors toujours possible d'utiliser un co-solvant permettant de solubiliser à la fois les composantes plutôt polaires (sol-gel) et les composantes hydrophobes (copolymères) afin d'obtenir un sol homogène et transparent. On note qu'une attention particulière doit être portée à l'évaporation du mélange de solvants car le départ trop rapide de l'un des solvants est susceptible de provoquer un phénomène de ségrégation de phase entre les composants chimiques du revêtement.

Le choix des monomères méthacrylates et des précurseurs siliciques a été guidé par les caractéristiques reportées dans la littérature concernant les revêtements à faible adhérence (Fouling Release Coatings - FRC), à savoir une faible énergie de surface et un faible module d'élasticité. Par conséquent, à l'exception du TEOS, qui génère après les réactions d'hydrolyse-condensation des espèces siliciques hydrophiles pouvant augmenter l'énergie de surface, les autres précurseurs sont hydrophobes, ce qui devrait limiter l'énergie de surface des revêtements et donc possiblement l'adhésion des organismes marins. De plus, les modules élastiques des polymères utilisés varient en fonction des groupements pendants (par exemple, $E_{MLou} < E_{MBU} < E_{TFEMA}$), ce qui nous permet de moduler les propriétés mécaniques des revêtements dans une certaine mesure. Cette modulation peut également être réalisée en variant la réticulation du réseau covalent chimique formé par la polycondensation inorganique de la composante "minérale", car le TEOS présente une fonctionnalité de 4 (4 liaisons Si-O-Si possibles), le MTES de 3 (tout comme le MaPTMS) et le DMDES de 2 (2 liaisons Si-O-Si possibles). Il est à noter aussi que, dans ces systèmes la réticulation se fait uniquement via la composante inorganique (précurseurs siliciques et agent de couplage) puisque les monomères ne présentent qu'une fonctionnalité de 2 conduisant à des macromolécules linéaires ou cycliques.

Deux voies de synthèse ont été suivies dans cette étude en fonction du taux de précurseurs siliciques présents dans les formulations (Figure 2). Pour les formulations présentant un taux élevé en composante inorganique, nous avons réalisé une courte pré-hydrolyse des précurseurs siliciques – voie 1. Concernant les formulations ayant un taux élevé en composante organique, cette étape de pré-hydrolyse est supprimée et l'hydrolyse de l'ensemble des espèces siliciques est réalisée simultanément sur une période plus importante – voie 2.



Voie 1 : hydrolyse « partielle » des espèces siliciques (PS) – taux élevés en composante inorganique
Voie 2 : hydrolyse « complète » des espèces siliciques (PS + AC) – taux élevés en composante organique

Figure 2. Voies de synthèses suivies dans cette étude (MM = monomère méthacrylate, AC = agent de couplage, PS = précurseur silicique).

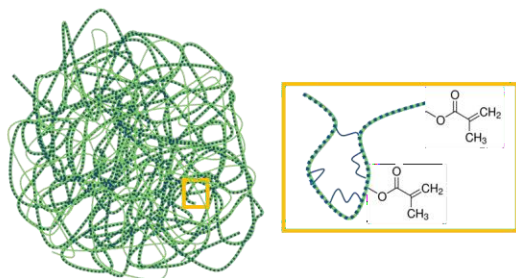
Cette étape d'hydrolyse des composés siliciques, qu'elle soit partielle (voie 1 où l'agent de couplage MaPTMS n'est pas hydrolysé) ou plus complète (voie 2 où tous les silanes subissent une hydrolyse), s'est avérée déterminante lors de la phase de dépôt pour que les revêtements adhérents sur les substrats (génération d'un nombre suffisant de silanols Si-OH pour favoriser une accroche chimique). L'absence d'hydrolyse conduit à un démouillage total de la solution. Par ailleurs, cette approche impliquant deux voies de synthèse nous a permis de répondre à la problématique de gélification trop rapide de certaines formulations (voie 2 par rapport à la voie 1) qui peut empêcher le passage à la phase de dépôt par voie liquide.

Ces deux voies de synthèse impliquent toutes les deux une première étape commune, à savoir la copolymérisation des monomères méthacrylates et de l'agent de couplage. Pendant cette première étape, le monomère méthacrylate (MM) et l'agent de couplage (MaPTMS) sont ajoutés dans un flacon contenant une solution d'acétate de butyle (AcBu) et d'azobisisobutyronitrile (AIBN, à une concentration de 1 % en masse par rapport au MM et au MaPTMS). Cette solution est ensuite agitée magnétiquement (à 500 tours/minute) pendant 15 minutes à température ambiante pour former une solution homogène et transparente, qui est placée dans une étuve à 70°C pendant 18 heures. La composition molaire de cette première solution est la suivante : x MM : y MaPTMS : 5 AcBu. Le choix de séparer les réactions de copolymérisation radicalaire et de polycondensation sol-gel en privilégiant la formation d'un copolymère avec des taux de conversion élevés a été motivé par les résultats obtenus au laboratoire dans le cadre d'études antérieures sur ce type de systèmes^{1,2}. En effet, il a été observé que si les réactions de polymérisation et d'hydrolyse-condensation étaient réalisées simultanément, les cinétiques sol-gel plus rapides conduisant à la croissance du réseau inorganique engendraient des contraintes stériques au niveau de l'agent de couplage (MaPTMS) limitant alors la polymérisation des espèces méthacrylates ainsi que la condensation des oligomères de silice restants. Ces matériaux présentaient donc un réseau organique partiellement polymérisé et un système inorganique relativement bien condensé. A contrario, si les réactions de polymérisation étaient privilégiées via une synthèse en deux étapes comme celles décrites dans ce manuscrit, le taux de conversion des espèces méthacrylates se trouvait élevé (> 95 %) mais avec un taux de condensation des espèces siliciques plus faible (ce dernier étant lié au manque de dynamique moléculaire des espèces siliciques dans un réseau organique polymérisé et partiellement réticulé par voie sol-gel). Ces observations tendent à montrer qu'il existe bien une différence d'organisation à l'échelle nanométrique entre les revêtements issus de la synthèse en une seule étape et ceux issus de celle en deux étapes. De ces études antérieures, une description de la structure de ces réseaux interpénétrés a été proposée (Figure 3).

Synthèse 1 étape

- Réseau polymère inorganique dense auquel sont liées de manière covalente des petites chaînes de polyméthacrylate et des monomères n'ayant pas pu polymériser,
- Réseaux interpénétrés avec peu de ségrégation de phase.

— Réseau inorganique Si-O-Si
— Réseau organique polyméthacrylate



Synthèse 2 étapes

- Réseau polyméthacrylate parfaitement polymérisé auquel sont liées de manière covalente des petites chaînes de polymères inorganiques et des silanols n'ayant pas pu condenser,
- Zones composées de réseaux inorganiques plus hydrophiles,
- Réseaux liés de manière covalente avec une légère ségrégation de phases.

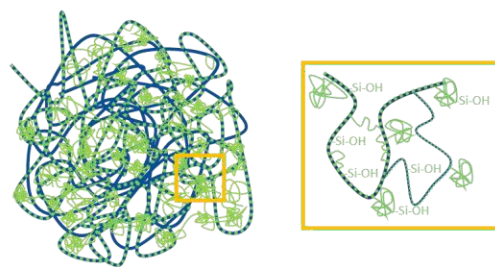


Figure 3. Représentation schématique des hypothèses faites sur les nanostructures obtenues via les deux voies de synthèses.

Bien que les deux voies de synthèses aient conduit à des revêtements présentant des stabilités thermiques et des énergies de surface voisines, leur comportement en immersion en milieu aqueux s'est révélé complètement différent. Les revêtements issus de la synthèse en une étape étaient bien plus sensibles à l'eau (atmosphères humides et immersion en phase aqueuse) que ceux de la synthèse en deux étapes avec un gonflement plus important, une stabilité chimique et une résistance à la corrosion bien plus faibles pour les premiers. Il est donc apparu que la stabilité et les performances des revêtements ainsi que la reproductibilité des synthèses étaient plus satisfaisantes lorsque le processus de copolymérisation organique était finalisé (confer annexe 1). Cette dernière observation nous a donc conduit à déterminer de façon systématique le taux de conversion de nos systèmes surtout avec des monomères tels que le TFEMA qui est particulièrement volatile.

Concernant la voie 1, une seconde solution est préparée en ajoutant le précurseur silicique (PS) à une solution contenant de l'éthanol absolu (EtOH) et de l'acide chlorhydrique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (H_2O). Cette solution est placée sous agitation magnétique (500 tours/min) à température ambiante pendant 15 heures. La composition molaire de cette seconde solution est la suivante z PS : 3 EtOH : 2 H_2O . Après refroidissement de la solution de copolymères, les deux solutions sont mélangées. Avant la phase de dépôt réalisée par dip-coating, le mélange est agité pendant 15 minutes (500 tours/min) à température ambiante.

Concernant la voie 2, la seconde solution ne comporte pas de précurseurs siliciques, mais uniquement de l'éthanol et de l'acide chlorhydrique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ avec les proportions suivantes 3 EtOH : 2 H_2O . Le précurseur silicique est rajouté à la solution de copolymères une

fois refroidie, et le mélange est laissé sous agitation magnétique (500 tours/min) à température ambiante pendant 15 minutes. Enfin, la solution hydro-alcoolique est ajoutée et le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 15 heures (T_{amb} et 500 tours/min) avant dépôt par dip-coating.

Les revêtements issus de ces formulations ont été obtenus par dip-coating (trempage retrait). Le dépôt a été effectué dans une chambre permettant de contrôler l'humidité relative ($HR < 10\%$) et en fixant la vitesse de retrait du substrat à 5 mm/s de façon générale. Deux types de substrats ont été utilisés pour étudier à la fois les propriétés optiques (ellipsométrie sur wafer de silicium) et mécaniques (nano-indentation, cisaillement en compression sur lame de verre). Ces substrats présentent l'avantage d'être chimiquement très compatibles avec les dérivés siliciques utilisés ce qui limite ainsi les problématiques d'adhérence sur le substrat, de délamination et de corrosion. L'utilisation d'un feuil de peinture comparable à ceux utilisés dans le domaine naval aurait limité les expérimentations tout en soulevant d'autres questions qui, bien qu'intéressantes, sont en dehors du périmètre de cette étude. Concernant ces paramètres dits de procédé, l'humidité relative peut avoir un impact sur la qualité des revêtements avec des phénomènes de ségrégation de phase, phénomènes d'autant plus marqués que les revêtements sont hydrophobes. Ces ségrégations de phase peuvent se produire à des échelles locales dans le cas d'un revêtement présentant des composés polaires et apolaires mobiles, mais aussi à des échelles macroscopiques suite à la condensation de l'eau atmosphérique sur le revêtement. Ces phénomènes sont de nature irréversible puisque ces ségrégations se trouveront figées par la condensation des espèces siliciques et la formation du réseau inorganique tridimensionnel. Le revêtement présentera donc des hétérogénéités qui conduiraient à une baisse de performances globale de ce dernier ainsi qu'à un manque de reproductibilité des revêtements au niveau du procédé de dépôt. La vitesse de retrait a été fixée à 5 mm/s. Il s'agit d'un compromis au niveau des épaisseurs accessibles pour les formulations étudiées et cela nous a permis de fixer ce paramètre sur l'ensemble des formulations. Une vitesse de retrait moins élevée induirait des revêtements trop fins difficiles à caractériser du point de vue mécanique par nano-indentation, et une vitesse plus élevée pourrait causer des problèmes d'adhérence au substrat avec des phénomènes de délamination. Enfin, une fois les revêtements déposés, les échantillons ont été ensuite traités thermiquement à 130°C pendant une heure afin de consolider le revêtement (condensation sol-gel) et d'évaporer les solvants résiduels.

D'un point de vue caractérisations physico-chimiques, les formulations et les revêtements ont été étudiés en utilisant différentes techniques précisées dans le chapitre 2 et résumées dans la figure 4. Dans un premier temps, les formulations ont été élaborées selon l'une des deux voies de synthèses décrites plus haut. Ensuite, elles ont été analysées par RMN liquide 1H pour évaluer le taux de conversion des monomères méthacrylates. Les revêtements quant à eux ont été

caractérisés par nano-indentation pour déterminer leur module d'élasticité, par profil de gouttes pour mesurer leur énergie de surface, et par cisaillement en compression pour évaluer l'adhérence des pseudobernacles (test ASTM D5618). Une étude plus fine a été menée sur les formulations les plus pertinentes, notamment en examinant leur comportement en milieu modèle (ellipsométrie spectroscopique en cellule-liquide), leur état de surface (microscopie électronique à balayage), ainsi que leur microstructure (RMN T_1 relaxation spin-réseaux).

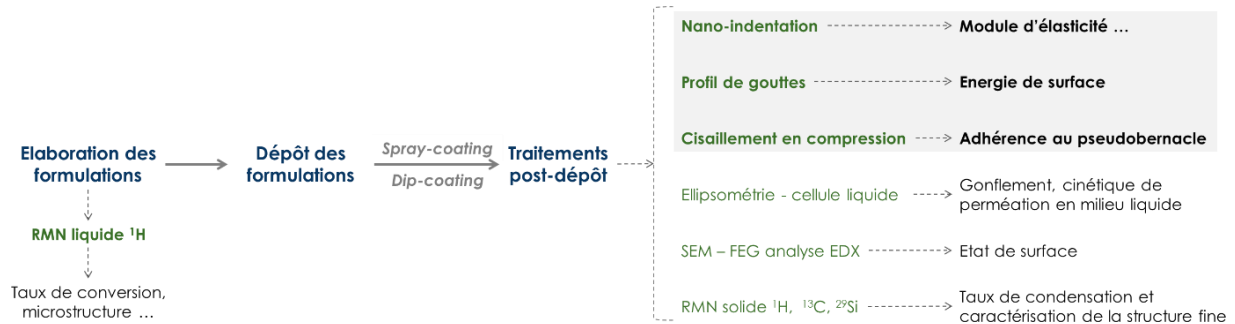


Figure 4. Processus d'élaboration des revêtements et de caractérisation.

III. Systèmes à base de Trifluoroéthyle Méthacrylate (TFEMA)

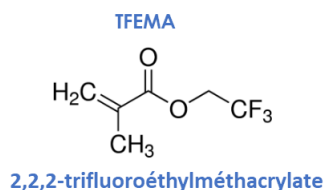
III.1. Influence de l'agent de couplage

La première partie de cette étude a consisté à étudier l'impact du taux d'agent de couplage sur une série de formulations. L'agent de couplage utilisé est le 3-(méthacryloxy)propyltriméthoxysilane, un agent de couplage largement employé dans la synthèse de réseaux hybrides interpénétrés mais aussi d'un point de vue industriel^{3,4}. Cet agent joue un rôle important en favorisant la réticulation entre les macromolécules et les oligomères siliciques via la formation de liaisons siloxanes (Si-O-Si) tout en limitant les phénomènes de ségrégation de phase. Ainsi, il contribue à stabiliser et renforcer nos matériaux d'un point de vue structurel. Plusieurs analyses ont été réalisées pour comprendre les systèmes étudiés (RMN ^1H et ^{29}Si , angle de goutte, nano-indentation).

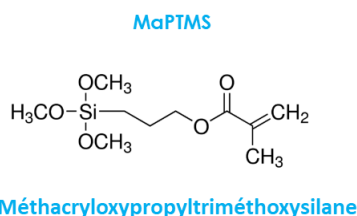
III.1.1. Composition des formulations

Dans cette partie, nous avons utilisé le TFEMA comme monomère méthacrylate (MM) et le TEOS et le MTES comme précurseurs siliciques (PS), le TFEMA étant un monomère fluoré à chaîne courte notamment utilisé dans la synthèse de revêtements antifouling⁵⁻⁷. Concernant les précurseurs siliciques, le TEOS et le MTES présentent une hydrophobie et des fonctionnalités différentes (nombre de liaisons covalentes maximales possibles) : caractère hydrophile pour le TEOS et hydrophobe pour le MTES après hydrolyse-condensation, et fonctionnalité de 4 pour le TEOS versus 3 pour le MTES (Figure 5). Les compositions molaires de ces formulations étaient x MM : y AC : z PS : 5 AcBu : 3 EtOH : 2 H₂O avec $x + y + z = 1$.

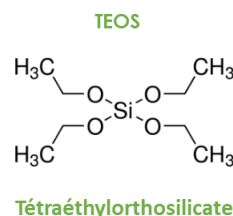
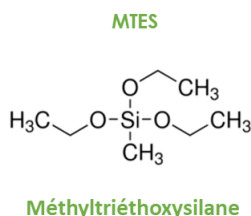
MM = Monomère Méthacrylate



AC = Agent de Couplage



PS = Précurseur Silicique



AcBu = Acétate de Butyle

EtOH = Ethanol

Figure 5. Systèmes chimiques étudiés.

Deux systèmes ont ainsi été étudiés : TFEMA – MaPTMS – TEOS et TFEMA – MaPTMS – MTES. Nous avons travaillé sur 5 compositions par système en fixant le même rapport molaire en monomère méthacrylate et précurseur silicique ($x = z$) et en faisant varier le taux d'agent de couplage (Tableau 1). La voie 1 a été privilégiée par rapport à la voie 2. En effet, pour les systèmes où la gélification est rapide, la voie 1 (hydrolyse partielle) permet d'augmenter la durée de vie des formulations ce qui explique la prédominance de cette voie de synthèse dans cette étude. La voie de synthèse a conduit à des formulations présentant les compositions molaires suivantes : x TFEMA : y MaPTMS : z PS (TEOS ou MTES) : 5 AcBu : 3 EtOH : 2 H₂O.

Formulation	TFEMA	TEOS (MTES)	MaPTMS
1 (6)	0,50	0,50	0
2 (7)	0,44	0,44	0,12
3 (8)	0,40	0,40	0,20
4 (9)	0,36	0,36	0,28
5 (10)	0,33	0,33	0,33

Tableau 1 : Formulations réalisées pour déterminer l'impact du taux de MaPTMS sur les revêtements. Formulations de 1 à 5 avec le TEOS et de 6 à 10 pour le MTES (données x , y et z).

III.1.2. Taux théorique de réticulation - TTR

D'un point de vue observations expérimentales, nous nous sommes attachés à surveiller deux types de caractéristiques des formulations : la transparence des solutions et leur vitesse de gélification. Le premier critère donne des indications sur l'existence de phénomènes de ségrégations de phase au sein des solutions que l'on retrouvera dans les revêtements et qui peuvent nuire aux performances de ces derniers et à la reproductibilité des expérimentations. Il n'est effectivement pas exclu par exemple que la distribution de ces hétérogénéités en surface puisse générer une rugosité qui peut jouer sur l'adhésion des micro-organismes comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 ; l'absence de rugosité s'est donc révélée un paramètre à maîtriser pour n'étudier que les effets d'ordre chimique et mécanique (d'où le choix préférentiel du dip-coating par rapport au spray-coating pourtant plus adapté au dépôt sur de grandes surfaces). Il est à noter que, dans de précédentes études réalisées avec le LBBM, la présence d'une rugosité de surface liée à l'utilisation du spray-coating comme technique de dépôt n'a pas permis d'évaluer avec la certitude requise des revêtements de type RIP vis-à-vis de leur colonisation par les micro-organismes marins. Le second critère quant à lui est directement lié à l'aspect processabilité de manière évidente puisque le dépôt des revêtements dans cette étude est effectué par voie liquide à partir de solutions et qu'une gélification trop rapide des formulations empêcherait donc leur dépôt. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de l'opalescence – turbidité des solutions et de leur gélification comme une plus faible solubilité des copolymères et/ou des oligomères siliciques formés dans le milieu réactionnel, une condensation excessive des précurseurs siliciques conduisant à la formation de particules ou encore une réticulation du réseau hybride trop étendu.

En ce sens, les 10 formulations demeurent toutes transparentes, quelle que soit l'étape de synthèse (voie 1). Cependant, lors de l'étape de mélange des solutions, un précipité blanc apparaît, puis disparaît sous agitation. Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation du taux de MaPTMS. Concernant le phénomène de gélification, nous avons observé en toute généralité que plus le taux d'agent de couplage augmentait au sein du copolymère, plus la durée de vie en pot diminuait avec une gélification plus rapide des formulations. Cette observation nous a donc conduit à réfléchir sur le taux de réticulation accessible dans ces dernières et d'essayer de voir s'il existait un seuil quant à la quantité relative de MaPTMS qui pourrait expliquer ce phénomène. Pour établir une échelle de temps concernant la gélification des systèmes, nous avons définis trois durées :

- o Un temps dit « long » (TL) correspondant à une gélification après un jour ou plus,
- o Un temps dit « court » (TC) correspondant à gélification après 2h,
- o Un « gel » formé au bout de quelques minutes.

On atteint une gélification dite « temps court » à partir des formulations 4 et 8 et un gel se forme rapidement avec les formulations 5 et 10 (Tableau 1) *i.e.* pour celles présentant les teneurs en agent de couplage les plus élevées. Comme les concentrations en précurseurs des RIPs au sens large (MM, AC, PS) demeurent identiques dans ces expériences, il nous a semblé opportun d'essayer de rationaliser la « cinétique » de ce phénomène de gélification. Nous avons donc défini un taux théorique de réticulation, TTR, en prenant en compte certaines caractéristiques de nos systèmes à savoir :

- Copolymère linéaire (ou cyclique) : monomère méthacrylate et agent de couplage (TFEMA – MaPTMS),
- Réseau silicique plus ou moins réticulé car dépendant de la fonctionnalité des PS (TEOS – fonctionnalité de 4, MTES – fonctionnalité de 3 et DMDES – fonctionnalité de 2),
- Double réticulation impliquant l'agent de couplage entre le réseau polymère et le réseau silicique mais aussi la réticulation intrinsèque du réseau silicique dans le cas du TEOS et du MTES (le DMDES ne conduisant qu'à des espèces linéaires ou cycliques – conférer le PDMS),

Le taux théorique de réticulation représente ainsi la proportion de liaisons réticulantes par rapport à la fonctionnalité des espèces chimiques présentes dans une formulation donnée. Celui-ci est calculé de la manière suivante :

$$\text{TTR} = \frac{\sum (\text{nombre de liaisons réticulantes} \times \text{fraction molaire})}{\sum (\text{fonctionnalité} \times \text{fraction molaire})} \times 100$$

Les fonctionnalités et le nombre de fonctions réticulantes sont rassemblés dans la figure 6.

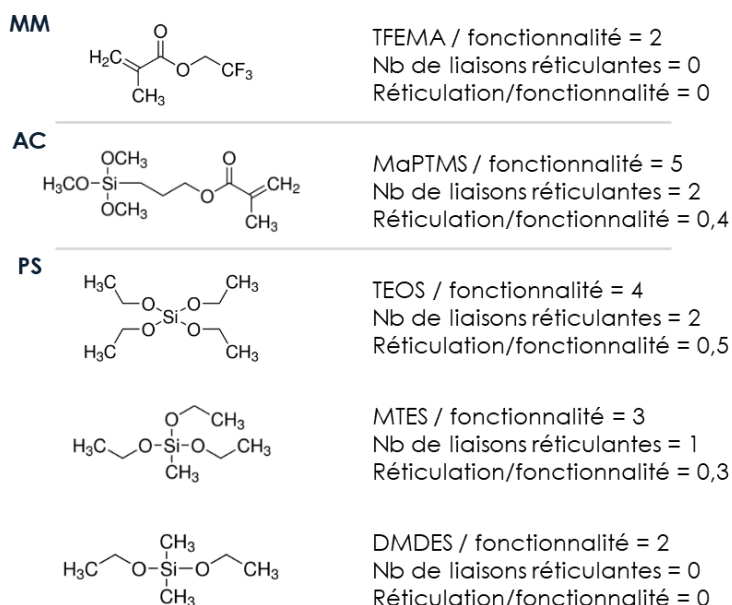


Figure 6 : Listes des différents intervenants chimiques pour l'élaboration des RIPs avec leur fonctionnalité et leur nombre de liaisons réticulantes associées (pouvoir réticulant).

A titre d'exemple pour la composition molaire 0,4 TFEMA : 0,4 TEOS : 0,2 MaPTMS, le TTR calculé est le suivant :

$$\text{TTR} = 100 \times (0,4 \times 0 + 0,4 \times 2 + 0,2 \times 2) / (0,4 \times 2 + 0,4 \times 4 + 0,2 \times 5) = 35,3 \%$$

Le TTR a été calculé sur l'ensemble des 10 formulations (Figure 7). On constate en premier lieu que celui-ci augmente avec le taux d'agent de couplage. A noter que le système impliquant le TEOS présente un TTR plus élevé que celui réalisé avec le MTES ce qui est lié à la capacité de réticulation plus grande du TEOS par rapport à celle du MTES. De par sa capacité de réticulation intermédiaire (rapport réticulation/fonctionnalité) entre celle du TEOS et du MTES, l'incorporation croissante du MaPTMS conduit à une augmentation du TTR (plus importante dans le cas du MTES que dans le cas du TEOS où sa fluctuation est d'ailleurs limitée). On observe ainsi en première approximation qu'un taux de réticulation plus élevé conduit à un temps de prise en gel plus court.

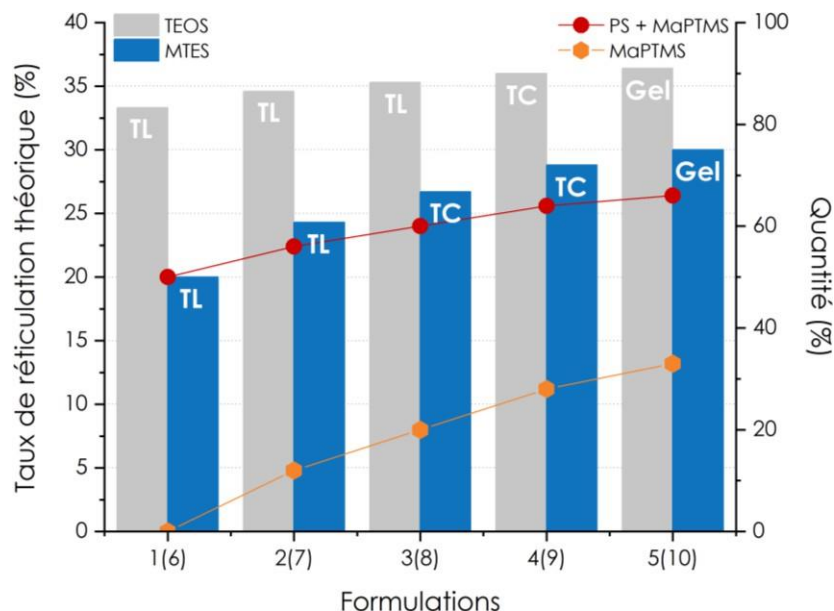


Figure 7 : Taux théorique de réticulation des systèmes TFEMA-MaPTMS-TEOS et TFEMA-MaPTMS-MTES dans les différentes formulations. TL = gélification temps longs (jours), TC = gélification temps court (heures), Gel = gélification rapide (minutes). En orange et en rouge, les quantités en pourcentage molaire de MaPTMS et des agents réticulants : précurseurs siliciques et MaPTMS respectivement.

Le choix du précurseur silicique, tel que le TEOS ou le MTES, influence également le temps de prise en gel. En effet, en catalyse acide, les réactions d'hydrolyse impliquent la protonation des oxygènes des groupements alcoxydes (-OR) et donc une activation sur le groupe partant. De fait, si la densité électronique sur le silicium est augmentée par des effets inductifs donneurs (comme c'est le cas avec un groupement méthyle), cela aura pour conséquence d'augmenter aussi la densité électronique sur l'oxygène du groupement alcoxyde et donc sa basicité. Cet oxygène devenant plus réactif vis-à-vis des protons, les vitesses de réactions sol-gel se trouvent ainsi augmentées. Toutefois, il existe des limites à cette tendance lorsque les

groupements alkyles deviennent plus volumineux avec donc une diminution des effets inductifs le long de la chaîne carbonée ce qui se traduit par une diminution des vitesses de réaction liée à l'encombrement stérique et à l'hydrophobie de ces groupements alkyles.

Si on regarde les systèmes à base de TEOS (formulations 1 à 5), il apparaît que le TTR évolue peu passant de 33,3 % à 36,4 %. Il semblerait donc que le phénomène de gélification soit plutôt lié à l'action réticulante de l'agent de couplage entre les deux composantes polymères et siliciques permettant alors la percolation du système. Une étude sur des hydrogels réticulés chimiquement a démontré que l'augmentation de la concentration en agent réticulant réduit significativement le temps de gel, confirmant alors cette hypothèse⁸. On ne peut cependant pas exclure qu'il existe un seuil lié à la quantité relative de MaPTMS dans ces systèmes à partir duquel la percolation est effective pour un temps donné mais la dernière valeur du TTR correspondante à un temps de gélification long - TL (35,3%) est très proche des valeurs temps de gélification court - TC (36%) et d'une gélification rapide (36,4%). Concernant les systèmes à base de MTES, on note que la gélification apparaît pour des taux de MaPTMS plus faibles avec un temps de gélification court - TC pour un taux de 0,20 ce qui n'est pas le cas pour les systèmes à base de TEOS (temps de gélification long - TL). Il semblerait donc, pour les systèmes à base de MTES, que les cinétiques d'hydrolyse-condensation conduisant au réseau silicique jouent un rôle plus important dans ce phénomène de gélification. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les temps de gélification courts - TC et les gels dans les systèmes avec le MTES sont liés à des TTR plus faibles de 6 à 10% que ceux avec le TEOS. Il aurait été intéressant de ce point de vue de réaliser les mêmes expériences avec le tétraméthylorthosilicate (TMOS – Si(OMe)₄) qui est une espèce plus réactive vis-à-vis de l'hydrolyse que le TEOS (-OMe étant un meilleur groupe partant que -OEt).

III.1.3. Taux de conversion en comonomères

Dans ce projet, comme précisé ultérieurement, il était important d'avoir une composante polymère la plus finalisée possible *i.e.* avec un taux de conversion élevé. Il est à préciser que la copolymérisation du 2,2,2-trifluoroéthyl méthacrylate (TFEMA) et du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MaPTMS) n'a pas été reportée dans la littérature scientifique à notre connaissance. Nous avons donc calculé les taux de conversion à partir d'expériences de RMN liquide du ¹H sur les formulations 1 à 10 (Figure 8). Les mesures ont été réalisées après l'étape de polymérisation entre l'agent de couplage et le TFEMA (à 70°C pendant 18 heures avec 5 eq d'AcBu et 1% en masse d'AIBN par rapport aux espèces méthacrylates *i.e.* AC et MM). Pour plus de lisibilité sur les formulations, il a été choisi de mentionner les précurseurs siliciques de ces dernières ainsi que leur rapport molaire même si les taux de conversion ont été déterminés à la suite de l'étape de polymérisation *i.e.* avant l'addition des précurseurs siliciques. On constate en premier lieu une augmentation du taux de conversion global avec le taux d'agent de couplage (taux de conversion global = taux de

conversion pondéré entre celui du TFEMA et du MaPTMS en prenant en compte les proportions molaires des deux espèces méthacrylates). De plus, il est intéressant de noter que l'ajout de MaPTMS semble favoriser la polymérisation du TFEMA. En effet, le taux de conversion passe de 34 % à 78 % dès l'ajout de 0,12 eq de MaPTMS, mettant en évidence une amélioration importante du taux de conversion du monomère. Il pourrait donc y avoir une synergie entre le monomère et l'agent de couplage au niveau du processus de polymérisation radicalaire. Il faut cependant aussi garder à l'esprit que les vitesses d'amorçage et de propagation dans les réactions de polymérisation radicalaire sont proportionnelles aux concentrations en monomères (et en espèces radicalaires). De fait, l'augmentation du taux de conversion pour un temps fixé (18 heures ici) avec celle de la quantité d'espèces méthacrylates doit avoir, du moins en partie, une explication d'ordre cinétique (puisque qu'on passe de 0,50 eq en espèces méthacrylates à 0,66 eq entre les formulations 1 (6) et 5(10)).

Formulation	TFEMA	TEOS (MTES)	MaPTMS
1 (6)	0,50	0,50	0
2 (7)	0,44	0,44	0,12
3 (8)	0,40	0,40	0,20
4 (9)	0,36	0,36	0,28
5 (10)	0,33	0,33	0,33

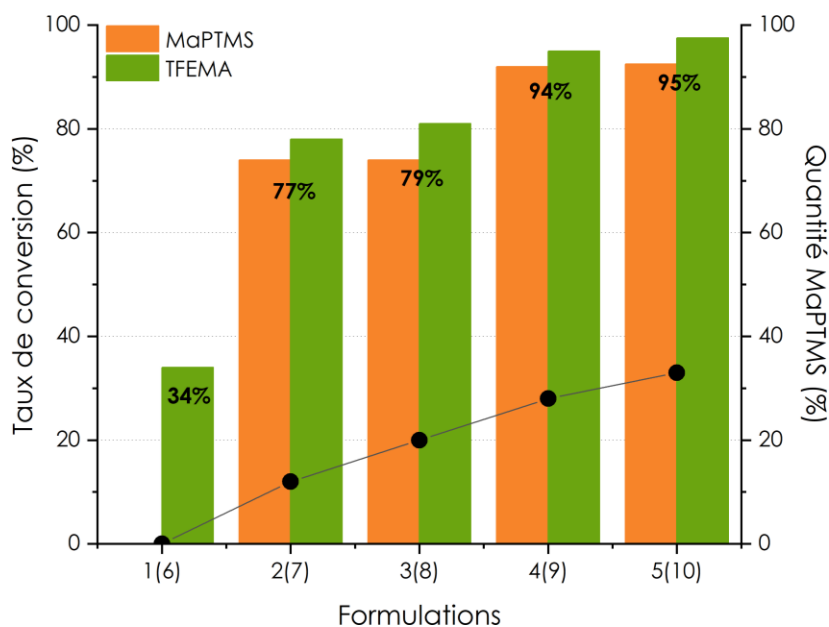


Figure 8 : Taux de conversion global des monomères méthacrylates pour les 5 formulations étudiées, mesuré par RMN liquide du ^1H dans du CDCl_3 et de l'acétate de butyle à une fréquence de 300 MHz. Les mesures ont été réalisées après 18 heures de polymérisation à 70°C . Les pourcentages représentent le taux de conversion global pondéré. A droite est précisée la quantité de MaPTMS dans les formulations en pourcentage molaire.

Afin de vérifier la capacité d'homopolymérisation du TFEMA et du MaPTMS, nous avons réalisé un suivi cinétique par RMN liquide du ^1H à partir de solutions présentant des concentrations en espèces méthacrylates similaires à celles des formulations (0,45 mol/L) et dans les mêmes conditions de synthèses. Des prélèvements ont été ainsi réalisés à t_0 , $t_0 + 1\text{h}$, 3h , 6h , 9h et 18h et nous avons suivi la disparition du TFEMA et du MaPTMS au cours du temps (Figure 9). Il apparaît ainsi que le MaPTMS est plus réactif que le TFEMA dans le cas de réaction d'homopolymérisation avec une vitesse de consommation du monomère deux fois plus importante que celle du TFEMA (de l'ordre de $1,33 \cdot 10^{-2}$ mol/L/h versus $0,67 \cdot 10^{-2}$ mol/L/h) conduisant à des taux de conversion de 56 % (MaPTMS) et 28 % (TFEMA).

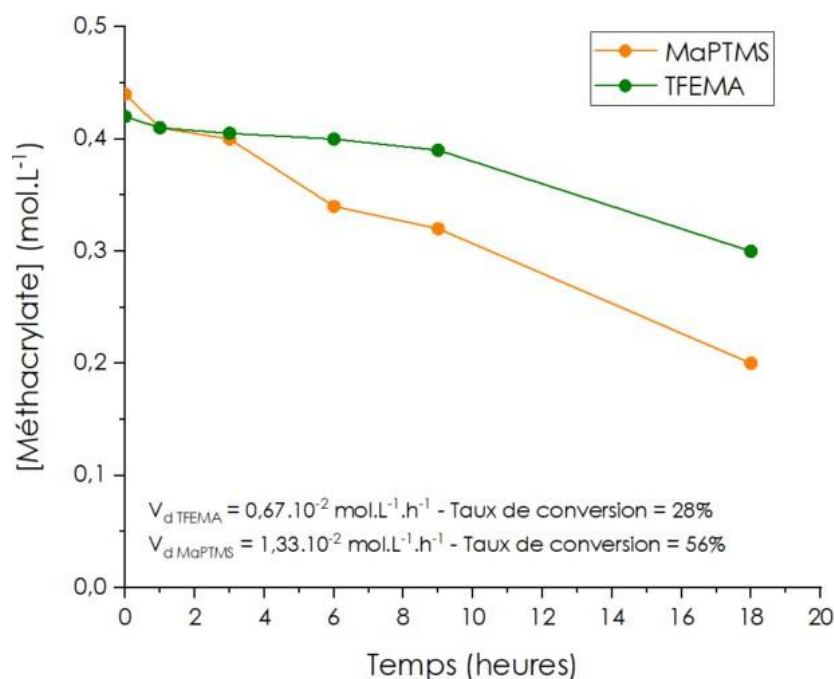


Figure 9 : Graphique représentant la concentration en monomères en fonction du temps avec la vitesse de disparition en monomères associée et le taux de conversion.

Il apparaît nécessaire à ce stade de rappeler quelques notions sur la polymérisation radicalaire impliquant deux monomères distincts A et B. La structure du copolymère dépend de la réactivité des monomères ainsi que les mécanismes réactionnels en jeu. On définit alors des rapports de réactivité r_A et r_B qui renseignent sur la préférence des radicaux ($\sim A^\circ$ ou $\sim B^\circ$) de réagir avec un type de monomère (A ou B) :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

- k_{AA} : constante de propagation d'un radical issu de A ($\sim A^\circ$) avec un monomère A,
- k_{AB} : constante de propagation d'un radical issu de A ($\sim A^\circ$) avec un monomère B,
- k_{BB} : constante de propagation d'un radical issu de B ($\sim B^\circ$) avec un monomère B,
- k_{BA} : constante de propagation d'un radical issu de B ($\sim B^\circ$) avec un monomère A.

Selon les valeurs de r_A et r_B , il est possible d'avoir des architectures différentes au sein du copolymères :

- Pour $r_A \sim r_B \sim 1$, les différentes constantes de vitesse sont sensiblement égales et l'insertion des unités monomères dans le copolymère est aléatoire. La fréquence des alternances ne dépend que de la concentration relative des comonomères.
- Pour r_A et $r_B < 1$, une chaîne terminée par $\sim A^\circ$ a tendance à incorporer le monomère B et inversement. Il en résulte alors une forte tendance à l'alternance (pour $r_A \sim r_B \sim 0$, la tendance à l'alternance est presque parfaite).
- Pour r_A et $r_B > 1$, on se retrouve dans une situation inverse de la précédente avec une tendance à former des séquences $\sim AAA\dots$ et $\sim BBB\dots$ dont la longueur dépend de r_A et r_B .
- Pour $r_A > 1$ et $r_B < 1$, la polymérisation de A est favorisée et le copolymère contient peu de B.

Il faut aussi garder à l'esprit que dans notre cas, la copolymérisation est effectuée en discontinue dans un récipient fermé sans addition ultérieure de comonomères. Il ressort donc que selon les valeurs des rapports de réactivité, la composition du mélange de comonomères peut évoluer en fonction de l'avancement de la réaction et donc aussi la composition instantanée du copolymère résultant. Il est donc probable que, selon les systèmes étudiés dans cette thèse, il puisse exister une certaine hétérogénéité au niveau des macromolécules formées lors d'une même synthèse.

La fraction molaire du monomère A dans le copolymère (F_A) est calculée à partir de la formule de Mayo-Lewis :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2}$$

où :

- $f_A = \frac{[A]}{[A]+[B]}$ est la fraction molaire du monomère A en solution,
- $f_B = 1 - f_A$
- r_A et r_B sont les rapports de réactivité des deux monomères.

Cette relation permet de prédire la composition du copolymère en fonction des concentrations initiales des monomères et de leurs réactivités respectives.

Dans une seconde série de formulations, nous avons inversé les quantités de MaPTMS et de TFEMA par rapport aux expérimentations précédentes (Figure 10), les quantités en précurseurs siliciques demeurant identiques. L'objectif initial de ces expérimentations n'était pas d'analyser finement la réactivité de l'agent de couplage et du monomère mais d'avoir des formulations et donc des revêtements présentant des caractéristiques différentes en termes de propriétés mécaniques et de surface pour étudier leur propriété antifouling. Cette inversion des quantités entre le MaPTMS et le TFEMA induit des concentrations identiques en espèces polymérisables

à la série précédente à savoir 0,50 eq, 0,56 eq, 0,60 eq, 0,64 eq et 0,66 eq ce qui peut tendre à limiter les effets cinétiques mentionnés plus haut et faciliter les comparaisons.

Formulation	TFEMA	TEOS (MTES)	MaPTMS
11 (16)	0	0,50	0,50
12 (17)	0,12	0,44	0,44
13 (18)	0,20	0,40	0,40
14 (19)	0,28	0,36	0,36
5 (10)	0,33	0,33	0,33

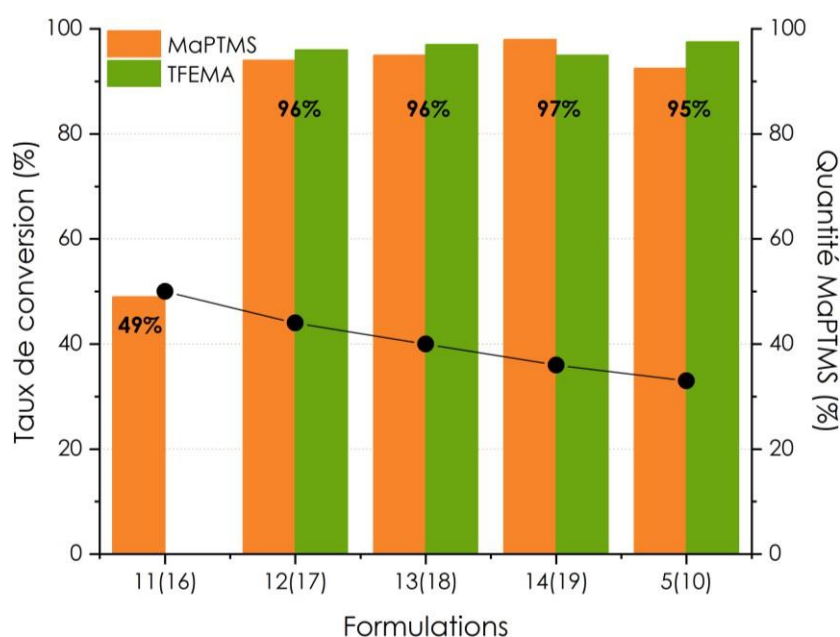


Figure 10 : Taux de conversion globale en monomères méthacrylate des 5 formulations obtenues par RMN liquide du ^1H , dans du CDCl_3 et de l'acétate de butyle, à une fréquence de 300 MHz. Les mesures ont été réalisées après 18 heures de polymérisation à 70°C . Les pourcentages représentent le taux de conversion global pondéré. A droite est précisée la quantité de MaPTMS dans les formulations en pourcentage molaire.

On observe tout d'abord que l'homopolymérisation du MaPTMS est plus efficace que celle du TFEMA dans les conditions de ces expériences avec un taux de conversion à 18 heures de 49 % versus 34 % pour le TFEMA (Figure 9). Ensuite, l'addition de TFEMA pour les plus faibles quantités (0,12 eq et 0,20 eq) permet d'atteindre des taux de conversion élevés (95 %) ce qui n'était pas le cas pour les systèmes dont les compositions étaient inversées entre le TFEMA et le MaPTMS (respectivement 76 et 78 %). Il apparaît donc d'une part que la présence des deux espèces méthacrylates lors de la polymérisation confirme leur synergie en termes de taux de conversion, les deux monomères seraient ainsi « complémentaires » lors de la copolymérisation (l'un favorise la polymérisation de l'autre et réciproquement) et d'autre part, que la présence de TFEMA en plus grande quantité que le MaPTMS (2 à 3,7 fois plus importante confère formulations 2(7) et 3(8) – Figure 8) limiterait davantage le processus de polymérisation. On

pourrait donc s'attendre à ce que les constantes de propagation k_{AA} et k_{BB} soit respectivement plus faibles que les constantes k_{AB} et k_{BA} avec donc des rapports de réactivité r_A et r_B inférieurs à 1 mais aussi que r_A soit plus faible que r_B (A = TFEMA et B = MaPTMS). Cet effet du MaPTMS lors de la polymérisation de monomères méthacrylate (méthacrylate de méthyle - MMA) a déjà été reporté dans la littérature avec une augmentation de la vitesse de polymérisation et du taux de conversion du MMA en présence de MaPTMS, ce qui irait dans le sens de nos observations⁹.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons utilisé les données d'une dernière série d'expérience (Figure 11). Dans cette série, la quantité de TFEMA demeure constante à 0,50 eq et la quantité de MaPTMS varie tout en restant inférieur à celle du TFEMA (de 0,05 à 0,45 eq). Cette série se rapproche donc de celle de la figure 8 mais avec des concentrations en espèces méthacrylates plus élevées (de 0,55 eq à 0,95 eq) donc avec un aspect cinétique a priori plus notable.

Formulation	TFEMA	TEOS (MTES)	MaPTMS
20 (25)	0,50	0,45	0,05
21 (26)	0,50	0,38	0,12
22 (27)	0,50	0,25	0,25
23 (28)	0,50	0,12	0,38
24 (29)	0,50	0,05	0,45

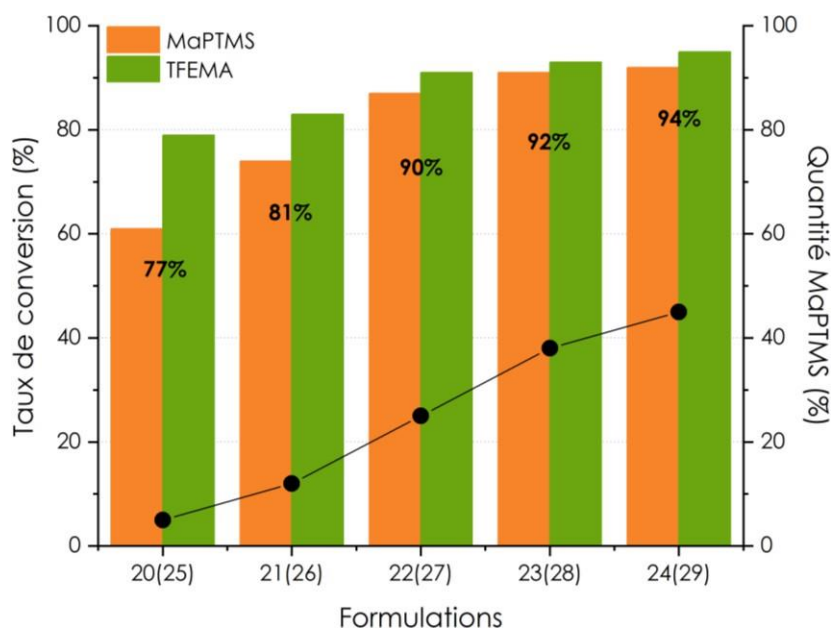


Figure 11 : Taux de conversion globale en monomères méthacrylate des 5 formulations obtenus par RMN liquide du ^1H , dans du CDCl_3 et de l'acétate de butyle, à une fréquence de 300 MHz. Les mesures ont été réalisées après 18 heures de polymérisation à 70°C . Les pourcentages représentent le taux de conversion global pondéré. A droite est précisée la quantité de MaPTMS dans les formulations en pourcentage molaire.

Si on se focalise dans un premier temps sur les formulations 20(25) (0,5 eq TFEMA et 0,05 eq MaPTMS), les données confirment le rôle important du MaPTMS notamment en faible quantité (10 fois moins) sur le taux de conversion du TFEMA puisqu'il passe de 34 % à 80 % (formulation 1(6) - Figure 8 et formulation 20(25) - Figure 11) pour des concentrations voisines (0,50 eq versus 0,55 eq). Il apparaît aussi en comparant les données de la figure 10 à celle de la figure 11, qu'une quantité de TFEMA de 2 à 10 fois supérieure à celle du MaPTMS (formulations 20(25) à 22(27)) limite l'accession à des taux de conversion très élevés (Figure 12). Ces observations semblent ainsi confirmer les hypothèses précédentes et conduisent à penser que les copolymères TFEMA – MaPTMS présentent une structure plutôt alternée ou légèrement aléatoire. Il apparaît aussi que dans certains cas le taux de conversion est plus faible que celui attendu et devra être prise en compte dans les analyses portant sur le vieillissement.

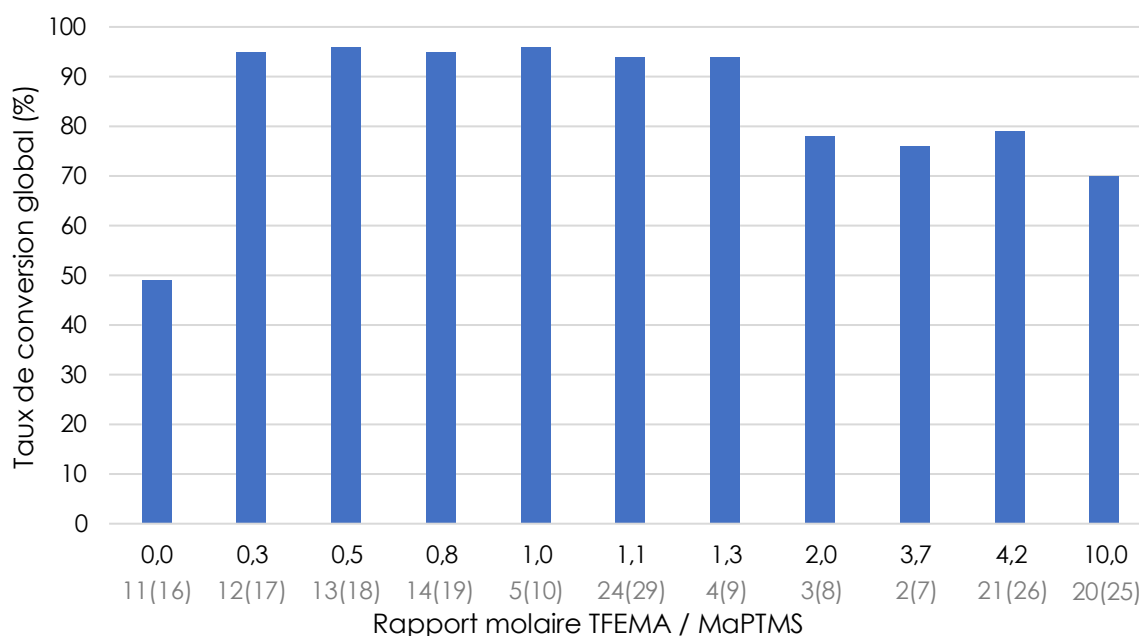


Figure 12 : Evolution du taux de conversion en fonction du rapport molaire TFEMA / MaPTMS. Les valeurs données entre parenthèses correspondent au numéro de la formulation.

III.1.4. Taux de condensation des espèces siliciques

Après avoir déterminé et discuté des taux de conversion pour les formulations 1 à 10, cette partie sera dédiée à l'analyse du taux de condensation des espèces siliciques. Les analyses RMN du ^{29}Si ont été réalisées sur des poudres issues de formulations obtenues par la voie 1, *i.e.* la voie où les précurseurs siliciques, TEOS ou MTES, ont subi une première étape d'hydrolyse-condensation en milieu acide pendant 15 heures sous agitation magnétique. Cette solution de précurseurs siliciques est ensuite ajoutée à la solution contenant les copolymères à base de TFEMA et de MaPTMS, ce mélange étant maintenu sous agitation magnétique pendant 15 minutes. Ce mélange est ensuite déposé par drop-casting sur les substrats sous atmosphère contrôlée ($\text{HR} < 10\%$) puis traité thermiquement à 130°C pendant 1 heure (le choix du drop-

casting s'explique par la quantité de matière nécessaire pour réaliser les expériences de RMN et sa proximité avec le dip-coating). Les revêtements sont ensuite grattés à l'aide d'un scalpel et la poudre ainsi obtenue a été analysée par RMN solide du ^{29}Si . On s'attend donc à avoir des espèces siliciques issus du TEOS et du MTES davantage condensées que celles impliquant le MaPTMS (15 minutes d'hydrolyse-condensation versus 15h15 pour les précurseurs siliciques).

Pour rappel au niveau de la caractérisation par RMN solide du ^{29}Si , les atomes de silicium provenant du TEOS, peuvent former jusqu'à quatre liaisons Si-O-Si et sont désignés par la terminologie Qx, tandis que ceux ayant une liaison Si-C non hydrolysable (cas du MAPTMS et du MTES), peuvent former jusqu'à trois liaisons Si-O-Si et sont désignés par la terminologie Ty. Les indices x ($0 \leq x \leq 4$) et y ($0 \leq y \leq 3$) correspondent au nombre d'atomes d'oxygène pontant liés à l'atome de silicium considéré (Si-O-Si). On distingue ainsi les espèces Q₀, Q₁, Q₂, Q₃ et Q₄ pour le TEOS, et T₀, T₁, T₂ et T₃ pour le MTES et le MaPTMS. Enfin, les spectres ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS) dans des conditions permettant l'acquisition de données quantitatives. Il est à noter sur la figure 13 que l'aspect plus bruité des spectres concernant les revêtements élaborés avec le TEOS est uniquement dû à des réglages non optimums lors de l'acquisition des données.

Comme illustré dans les spectres présentés en figure 13, ces environnements chimiques possèdent des déplacements chimiques distincts. Les spectres, enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS) dans des conditions permettant l'acquisition de données quantitatives, ont ensuite été décomposés pour déterminer les proportions des différents environnements des sites ^{29}Si présents dans les matériaux (Figure 13 et tableaux 2 et 3). Cette quantification permet ensuite d'évaluer le taux de condensation des espèces inorganiques.

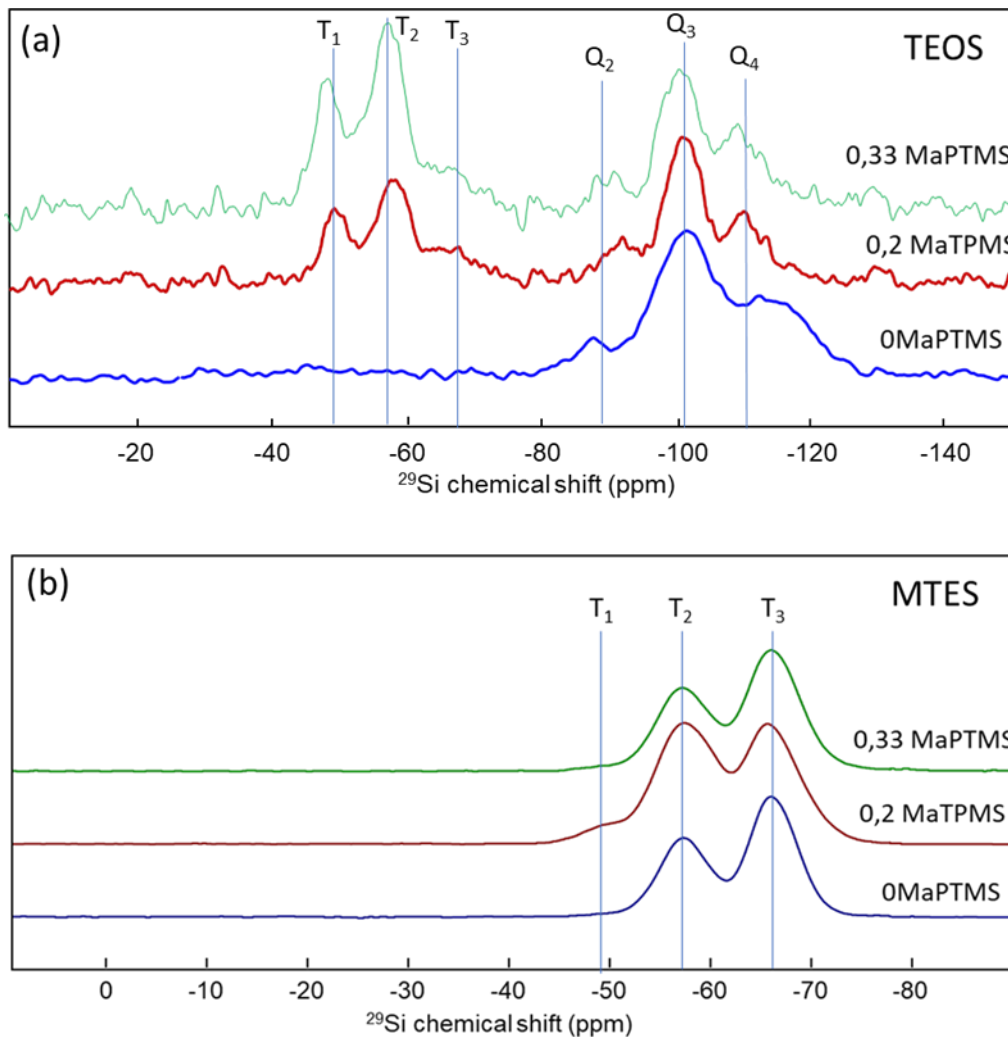


Figure 13 : RMN ^{29}Si réalisée sur les poudres obtenues par dip-coating de matériaux hybrides concernant les systèmes TFEMA – MaPTMS -TEOS (a) et TFEMA – MaPTMS -MTES (b) (Bruker Avance 700 MHz / NS = 1712 / D1 = 5 s / P15 = 2000 μs).

La première observation en examinant les spectres de la figure 13 est l'absence des pics caractéristiques des espèces T₀, Q₀ et Q₁ pour toutes les formulations ce qui démontre que le processus d'hydrolyse de l'ensemble des espèces siliciques a eu lieu dans le milieu et dans ces conditions expérimentales. La déconvolution des spectres met en évidence, conformément à la littérature¹⁰, la contribution de chaque environnement chimique : les espèces T₁ à -48 ppm, T₂ à -57 ppm, T₃ à -64 ppm, Q₂ à -92 ppm, Q₃ à -100 ppm et Q₄ à -108 ppm. Il est à noter qu'il ne sera pas possible de distinguer les espèces T_y provenant du MTES de celles provenant du MaPTMS.

On note dans le tableau 2 pour le système TFEMA – MaPTMS – TEOS, un taux de condensation du TEOS constant de l'ordre de 81 % en moyenne et qui ne semble pas impacté par la présence du MaPTMS. Ce taux de condensation est un peu plus faible que celui obtenu dans les études précédentes^{1,2} et pourrait s'expliquer par un taux d'hydrolyse, h, moins élevé dans

notre étude ($h = \text{H}_2\text{O} / \text{PS} = 2$ et non 4, ce choix ayant été fait pour limiter le phénomène de gélification des formulations). Concernant le MaPTMS, on observe là aussi un taux de condensation constant de l'ordre de 61 %, plus faible que pour le TEOS mais conforme aux études antérieures^{1,2}. Ce taux de condensation plus faible pour le MaPTMS pourrait être dû aux conditions expérimentales visant à limiter le processus d'hydrolyse - condensation pour cette espèce dans la voie 1 (et donc la réticulation trop rapide en solution). Il pourrait être également lié aux contraintes stériques et spatiales des groupements pendants siliciques présents dans les chaînes macromoléculaires organiques limitant alors leur mobilité et donc d'une certaine façon entravant leur réactivité.

Formulation	Composition molaire	Taux de condensation espèces T	Taux de condensation espèces Q
1	0,5 TFEMA – 0,5 TEOS – 0 MaPTMS	0 %	82 %
3	0,4 TFEMA – 0,4 TEOS – 0,2 MaPTMS	63 %	78 %
5	0,33 TFEMA – 0,33 TEOS – 0,33 MaPTMS	60 %	83 %

Tableau 2 : Taux de condensation du TEOS et MaPTMS dans le système TFEMA – MaPTMS – TEOS.

Si on se focalise maintenant sur le système TFEMA – MaPTMS – MTES (Tableau 3), on observe pour la formulation 6, *i.e.* celle sans MaPTMS, un taux de condensation du MTES plus élevé que dans le cas du TEOS (87 % versus 82 %) ce qui confirme nos hypothèses sur la diminution du temps de gel dans les systèmes impliquant le MTES comme précurseurs siliciques alors même que le taux de réticulation théorique est moins favorable que pour les systèmes à base de TEOS (confer IV.2. Taux de réticulation). La baisse du taux de condensation observée pour les formulations 8 et 10, s'explique par l'augmentation de la proportion de MaPTMS dans les espèces Ty qui présente un taux de condensation plus faible comme on n'a pu le constater dans les systèmes à base de TEOS. Plus précisément, pour ces deux formulations, on note que le taux de condensation global des espèces T est la moyenne pondérée de celles des espèces provenant du MTES et du MaPTMS (exemple pour la formulation 8 : $(0,2 * 61,5 + 0,4 * 87) / 0,6 = 78,5 \%$ et pour la formulation 10 : $(0,33 * 61,5 + 0,33 * 87) / 0,66 = 74 \%$) ce qui tendrait à montrer que le taux de condensation obéit à une simple loi de mélange (61,5 étant la valeur moyenne du taux de condensation des formulations 3 et 5).

Formulation	Composition molaire	Taux de condensation espèces T
6	0,5 TFEMA – 0,5 MTES – 0 MaPTMS	87 %
8	0,4 TFEMA – 0,4 MTES – 0,2 MaPTMS	81 %
10	0,33 TFEMA – 0,33 MTES – 0,33 MaPTMS	74 %

Tableau 3 : Taux de condensation du MTES et MaPTMS dans le système TFEMA – MaPTMS – MTES.

Il semblerait donc que la gélification des formulations ne semble pas impacter les réactions sol-gel puisque les taux de condensation demeurent constants quelle que soit les compositions et indépendant de la cinétique de gélification (formulation 6 : TL, formulation 8 : TC et formulation 10 : gel). On aurait par ailleurs avec le MTES un réseau silicique plus condensé qu'avec le TEOS ce qui ne signifie pas plus réticulé car le nombre de liaisons réticulantes diffère entre les deux précurseurs siliciques. D'un point de vue taux de condensation et durée de vie en pot des différentes formulations, il est intéressant de noter que celles qui présentent un temps de gel long (TL), soit les plus exploitables d'un point de vue procédé, présentent aussi les taux de condensation les plus élevés donc a priori une réticulation des réseaux organiques et inorganiques la plus avancée.

III.1.5. Energie de surface

Afin de définir le caractère hydrophile ou hydrophobe des revêtements, des mesures d'énergie de surface ont été réalisées sur les formulations allant de 1 à 10 à l'exception de celles dépourvue de MaPTMS (formulations 1 et 6, tableau 1). En effet, les revêtements issus de ces deux formulations présentent un aspect diffusant blanchâtre qui résulte de phénomènes de ségrégation de phase entre les deux types de réseau. Il apparaît donc d'un point de vue qualitatif que l'agent de couplage joue un rôle important pour obtenir un matériau homogène à l'échelle nanoscopique et microscopique.

Les énergies de surface ont été calculées selon la méthode de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK) décrite dans le chapitre 2 à partir de mesures d'angle de contact à l'eau et au diiodométhane et sont rassemblées dans la figure 14. Il apparaît que les valeurs obtenues pour l'ensemble des revêtements sont comprises entre 20 et 30 mN/m, intervalle qui correspond à une adhésion minimale des bio-organismes sur une surface selon la littérature (chapitre 1). Par ailleurs, on observe que les valeurs sont homogènes au sein d'un même système avec pour les formulations TFEMA – MaPTMS – TEOS des valeurs de 24 à 26 mN/m et pour celles TFEMA – MaPTMS – MTES des valeurs de 28 à 30 mN/m. Il n'apparaît donc pas y avoir une quelconque influence de la quantité de MaPTMS et de TFEMA sur l'énergie de surface des revêtements. Concernant les précurseurs siliciques, on note une légère baisse de

l'énergie de surface pour les systèmes à base de TEOS par rapport à ceux obtenus avec le MTES ce qui est contre-intuitif puisque le MTES est plus hydrophobe que le TEOS après hydrolyse-condensation.

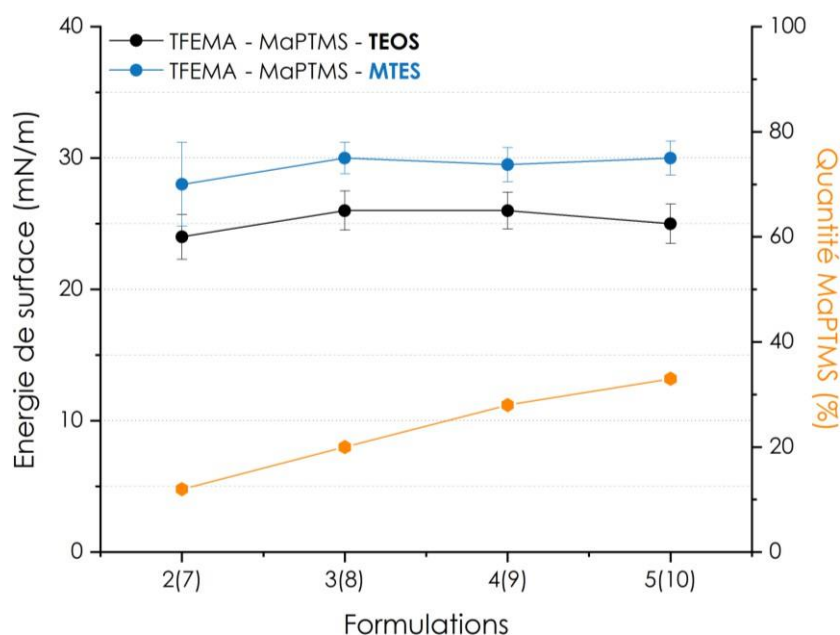


Figure 14 : Energies de surface obtenues pour les revêtements TFEMA – MaPTMS – TEOS (formulations 2 à 5) en noir et TFEMA – MaPTMS – MTES en bleu (formulations 7 à 10). Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même composition. Les formulations 1 et 6 n'ont pas été mesurées pour des problèmes d'inhomogénéités des revêtements obtenus. En orange, la quantité en pourcentage molaire de MaPTMS dans les formulations.

En examinant de plus près les composantes dispersives et polaires des énergies de surface (Figure 15), il apparaît en premier lieu que la différence d'énergie de surface observée sur la figure 14 est liée à celle de sa composante dispersive. En effet, on n'observe pas de différences notables entre les systèmes à base de TEOS et de MTES au niveau de la composante polaire. Il semblerait donc que pour des systèmes où les quantités de TFEMA et de PS sont égales ($x = z$), le caractère hydrophile/hydrophobe du précurseur silicique ne soit pas un paramètre déterminant pour l'énergie de surface. En passant du TEOS au MTES, la composante polaire aurait dû diminuer et ce d'autant plus que les formulations étaient riches en PS. Il ressort donc que si la composante polaire n'est pas affectée par le caractère hydrophile/hydrophobe du PS, il doit en être de même pour la composante dispersive. De fait, si le choix des composés chimiques et leur proportion relative dans le revêtement ne sont pas des paramètres déterminants dans ce type de formulation, la légère différence entre les formulations à base de TEOS et de MTES au niveau de la composante dispersive doit avoir une autre explication.

On sait d'une part que la réticulation de nos revêtements s'effectue via la composante silicique et que d'autre part, les cinétiques d'hydrolyse-condensation donc de réticulation sont plus rapides avec le MTES comparées à celles avec le TEOS. On pourrait donc se demander si

les énergies de surface avec le MTES ne serait pas d'ordre cinétique avec des espèces chimiques qui n'auraient pas le temps nécessaire pour s'organiser de manière optimale d'un point de vue thermodynamique, notamment en surface du fait d'un verrouillage cinétique via la réticulation des réseaux.

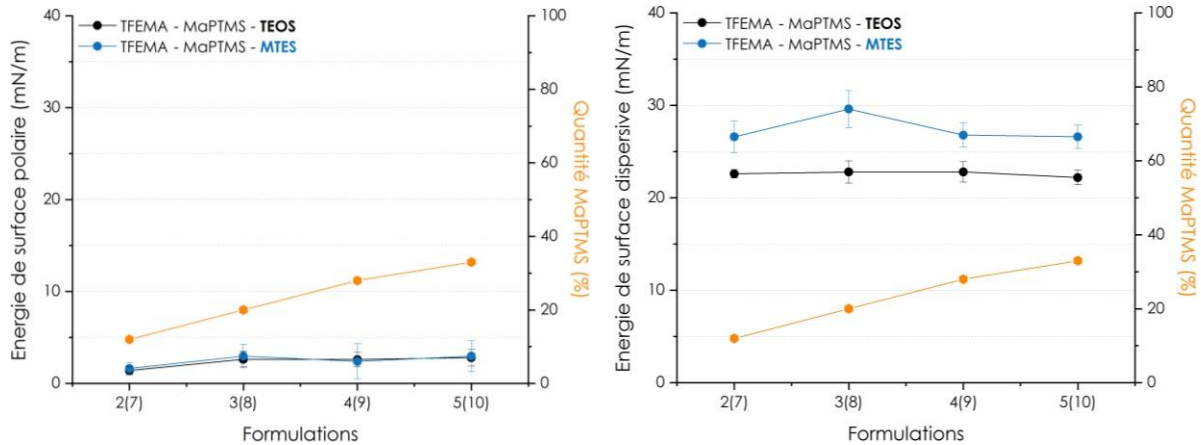


Figure 15 : Energies de surface polaire (à gauche) et dispersives (à droite) obtenues pour les revêtements TFEMA – MaPTMS – TEOS (formulations 2 à 5) en noir et TFEMA – MaPTMS – MTES en bleu (formulations 7 à 10). Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même composition. Les formulations 1 et 6 n'ont pas été mesurées pour des problèmes d'inhomogénéités des revêtements obtenus. En orange, la quantité en pourcentage molaire de MaPTMS dans les formulations.

Il est à noter que contrairement aux composés fluorés à longue chaîne qui ont tendance à ségréger à l'interface air-matériau, le TFEMA s'incorpore dans l'ensemble du matériau comme il l'a été observé dans des études précédentes au LCMCP^{1,2}. Les écarts d'énergie de surface dispersives observés seraient donc probablement dus à des adaptations locales de la conformation des chaînes de copolymère à l'interface avec l'air. A titre de comparaison, les valeurs d'énergie de surface observées sont conformes à celles rapportées pour des copolymères PMMA-*ran*-PTFEMA avec les mêmes quantités relatives de TFEMA¹¹. Au bilan, il est difficile de statuer sur un impact précis des composés siliciques utilisés dans cette étude du fait que l'énergie de surface de matériaux réalisés avec des précurseurs sol-gel dépend de la quantité de silanols résiduels à l'interface film/air, et/ou des fonctions non hydrolysables (donc de l'histoire notamment thermique des matériaux et de leur vieillissement dans un environnement donné : influence de l'humidité relative sur l'augmentation de silanols de surface par exemple).

III.1.6. Module d'élasticité

Les propriétés mécaniques des revêtements ont été étudiées à l'aide de la nano-indentation (Figure 16). Ces mesures ont été effectuées sur des revêtements obtenus par drop-casting afin d'avoir des revêtements suffisamment épais pour limiter la pénétration de l'indenteur à 10 % de leur épaisseur^{9,12}. Après le dépôt des formulations sur lames de verre, les échantillons sont

maintenus sous atmosphère contrôlée (humidité relative < 10%) et à température ambiante afin d'obtenir un matériau solidifié. Un traitement thermique à 130°C pendant une heure est ensuite appliqué. La détermination des propriétés mécaniques a été réalisée sur les revêtements issus des formulations 2 à 5 (TFEMA – MaPTMS – TEOS) et 7 à 10 (TFEMA – MaPTMS – MTES), les formulations 1 et 6 présentant des hétérogénéités n'ont pas été caractérisées dans cette étude.

Il apparaît en premier lieu sur la figure 16 que ni la quantité d'agent de couplage (MaPTMS) ni celle des agents réticulants (PS + MaPTMS) ne semble beaucoup influencer sur les valeurs du module élastique réduit des revêtements pour ce type de compositions. Par contre, on note une influence notable de la nature du précurseur silicique utilisé, les revêtements à base de TEOS présentant des modules élastiques réduits plus importants que ceux à base de MTES.

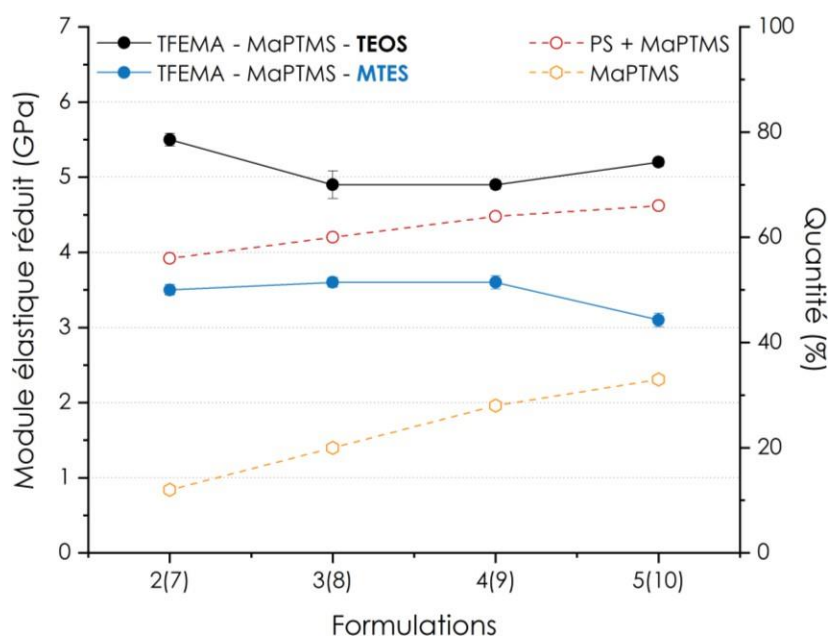


Figure 16 : Modules d'élasticité réduits pour les revêtements TFEMA – MaPTMS – TEOS (formulations 2 à 5) en noir et TFEMA – MaPTMS – MTES en bleu (formulations 7 à 10). Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même composition. Les formulations 1 et 6 n'ont pas été mesurées pour des problèmes d'inhomogénéités des revêtements obtenus. En orange et en rouge, les quantités en pourcentage molaire de MaPTMS et des agents réticulants : précurseurs siliciques et MaPTMS dans les formulations respectivement.

L'absence de variation du module élastique réduit observée pourrait être liée à la quantité de « charges » présentes dans nos revêtements. En effet, nos systèmes appartiennent selon la définition de l'IUPAC à la famille des polymères nanocomposites *i.e.* des matériaux pour lesquels l'addition de seulement 5 % en masse de charges nanométriques est suffisante pour renforcer mécaniquement les polymères^{13,14}. Il serait donc instructif d'avoir une évaluation du pourcentage en masse de la composante inorganique (ou hydride) dans nos revêtements. Afin de produire une estimation de ce paramètre, nous avons fait le calcul en considérant les

espèces siliciques comme totalement condensées (pas de Si-OH ou Si-OR résiduels - Figure 17). Ces calculs réalisés pour les formulations 1 à 10 donnent un pourcentage pour la composante silicique comprise entre 26 % et 29 % de la masse totale du matériau, valeur bien au-dessus des 5 % mentionnés plus haut. Il semblerait donc que, pour les compositions étudiées et pour un même système chimique (TEOS ou MTES), l'absence de variation du module d'élasticité puisse être dû à un pourcentage trop élevé de la composante inorganique (ou hybride). Afin de vérifier cette hypothèse, il aurait été intéressant de réaliser des revêtements avec une fraction massique en composante inorganique (ou hybride) bien plus faible (par exemple : 0,86 TFEMA : 0,09 TEOS : 0,05 MaPTMS qui donnerait d'après les calculs un pourcentage massique de 5% en composante inorganique) et de confronter ces calculs théoriques à des données expérimentales à l'aide de l'analyse thermogravimétrique.

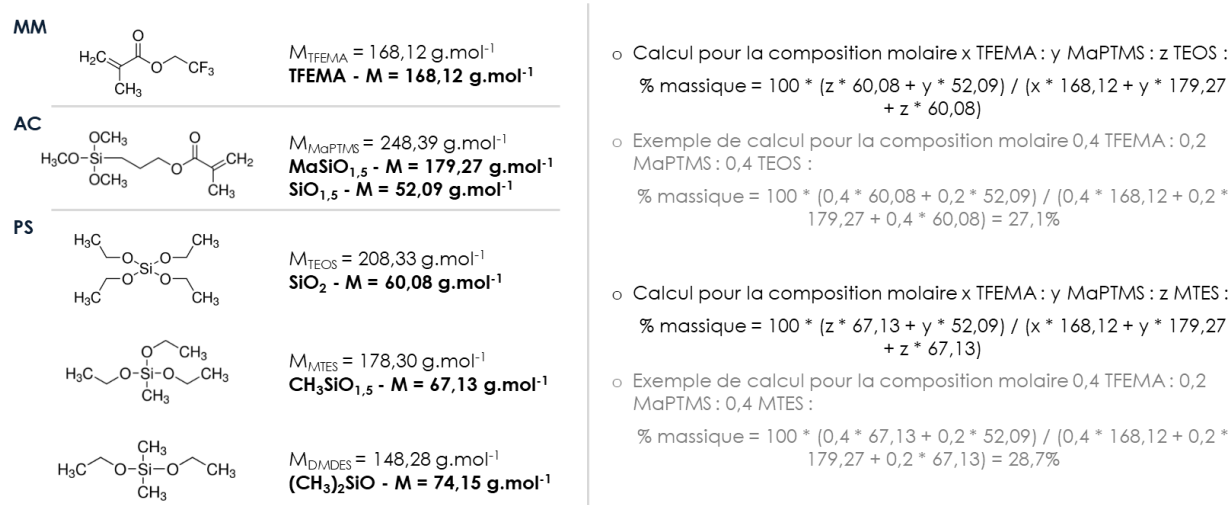


Figure 17 : Masses molaires des espèces méthacrylates et siliciques avec un taux de condensation de 100% et exemples de calcul du pourcentage massique en espèces siliciques dans nos matériaux.

Au niveau de la différence entre les systèmes TEOS et MTES, il apparaît de façon assez plausible que la baisse du module d'élasticité réduit soit liée à la diminution de fonctionnalité entre le TEOS et le MTES réduisant ainsi le nombre de liaisons potentiellement réticulantes (pour rappel, le nombre de liaisons réticulantes pour le TEOS est de 2 et pour le MTES de 1 – Figure 6).

III.1.7. Conclusion

En résumé : systèmes x TFEMA – y MaPTMS – z TEOS (MTES) avec x = z et y variable.

- Comme attendu, l'addition de MaPTMS permet de limiter le phénomène de ségrégation de phase entre la composante polymère et la composante silicique dans les revêtements.
- Le phénomène de gélification des formulations semble dépendre du précurseur silicique utilisé. Avec le TEOS, la percolation du système serait plutôt liée à l'action réticulante de l'agent de couplage. Avec le MTES, les cinétiques plus rapides des réactions d'hydrolyse-condensation de ce précurseur pourrait conduire à une gélification des formulations plus précoce.
- Alors que l'homopolymérisation du TFEMA et du MaPTMS n'est que partielle dans nos systèmes et conditions expérimentales, la copolymérisation de ces deux monomères est favorisée conduisant à des taux de conversion de l'ordre de 95%. Il est aussi fort probable qu'au niveau des coefficient de réactivité, on est $r_{TFEMA} < r_{MaPTMS} < 1$ conduisant à des copolymères plutôt alternés ou légèrement aléatoire. Il est aussi important de noter que la copolymérisation est effectuée en discontinue avec donc des changements de concentration en monomères au cours de la synthèse se traduisant par des changements de composition dans les chaînes macromoléculaires.
- Concernant la composante silicique, on notera que le processus d'hydrolyse est complet. Pour les systèmes à base de TEOS, les revêtements présentent des taux de condensation de l'ordre de 80% pour le TEOS et de 60% pour le MaPTMS. Ce taux de condensation plus faible pour le MaPTMS pourrait être dû aux conditions expérimentales visant à limiter le processus d'hydrolyse - condensation pour cette espèce dans la voie 1 mais aussi lié aux contraintes stériques et spatiales des groupements pendants siliciques présents dans les chaînes macromoléculaires organiques. Pour les systèmes à base de MTES, les revêtements présentent des taux de condensation proches de 90% pour le MTES et de 60% pour le MaPTMS. Cette différence TEOS – MTES confirme la réactivité accrue de ce dernier vis-à-vis des réactions d'hydrolyse – condensation.
- En termes d'énergie de surface, l'ensemble des revêtements testés présente une énergie de surface comprise dans la gamme correspondante à une adhésion minimale des bio-organismes selon la littérature (20 – 30 mN/m). Ces énergies de surface sont indépendantes des compositions des formulations pour un système donné. Cependant les systèmes à base de TEOS ont une énergie de surface légèrement plus faible ce qui n'est a priori pas compatible avec le caractère hydrophile – hydrophobe des espèces impliquées une fois hydrolysées (le MTES est hydrophobe alors que le TEOS est hydrophile). Cette différence d'énergie de surface est liée à la composante dispersive et non à la

composante polaire. L'hypothèse formulée implique les cinétiques d'hydrolyse-condensation plus rapides avec le MTES qui induiraient un verrouillage de conformation de surface du copolymère dans un état moins stable thermodynamiquement.

- Concernant les modules élastiques réduits, il n'existe pas d'influence pour un système donné (TEOS ou MTES) de la composition des formulations. L'absence de variations du module élastique pourrait être liée à la quantité de « nanocharges » inorganiques dans les revêtements trop élevée pour observer un changement (26 à 29 % en masse versus les 5 % classiquement ajoutés dans les polymères nanocomposites). Par contre, les modules obtenus pour les systèmes à base de TEOS sont plus élevés que ceux réalisés avec le MTES ce qui s'explique par une fonctionnalité et un nombre de liaisons réticulantes plus grands pour le TEOS (TEOS : fonctionnalité 4 – nombre de liaisons réticulantes 2 / MTES : fonctionnalité 3 – nombre de liaisons réticulantes 1).

III.2. Influence du rapport agent de couplage / précurseur silicique

On s'intéresse dans cette partie à l'influence du rapport agent de couplage / précurseur silicique. On a vu précédemment que l'agent de couplage et le choix du précurseur silicique avaient une influence sur les propriétés de nos matériaux. En faisant varier le rapport PS / MaPTMS, nous allons pouvoir obtenir des informations complémentaires sur le rôle des précurseurs siliciques et les propriétés résultantes au niveau des revêtements. Pour cette étude, on s'appuie toujours sur les deux systèmes étudiés auparavant (TFEMA – MaPTMS – TEOS/MTES), dans les mêmes conditions de synthèse. En revanche, les compositions molaires changent (Tableau 4). La quantité de TFEMA a été fixée à 0,5 eq molaire et celle des précurseurs siliciques (TEOS et MTES) et de l'agent de couplage (MaPTMS) varie dans la limite de 0,5 eq. Au total, 10 compositions ont été synthétisées. Lors des synthèses, toutes les solutions obtenues sont transparentes quelle que soit l'étape de synthèse et ne présentent également aucune trace d'inhomogénéité, à l'exception de l'étape de mélange des solutions (copolymères et précurseurs siliciques pré-hydrolysés), où un précipité blanc apparaît transitoirement. Celui-ci disparaît sous agitation, mais sa formation devient plus marquée à mesure que le taux d'agent de couplage augmente.

Formulation	TFEMA	TEOS (MTES)	MaPTMS	PS/MaPTMS
20 (25)	0,50	0,45	0,05	9,0
21 (26)	0,50	0,38	0,12	3,2
22 (27)	0,50	0,25	0,25	1,0
23 (28)	0,50	0,12	0,38	0,3
24 (29)	0,50	0,05	0,45	0,1

Tableau 4 : Compositions des revêtements avec un rapport PS/AC variable. Pour rappel la composition molaire générale de ces systèmes est la suivante : x TFEMA : y MaPTMS : z TEOS (MTES) : 5 AcBu : 3 EtOH : 2 H₂O avec x + y + z = 1. Est mentionné en gris, le rapport molaire PS/MaPTMS.

Enfin, il est à préciser que l'évolution du taux de conversion de ces formulations a déjà été discutée auparavant (Figure 11) avec un taux de conversion qui augmente avec la quantité de MaPTMS, passant de 77% en moyenne (formulations 20(25)) à 94% (formulations 24(29)).

III.2.1. Taux théorique de réticulation - TTR

Dans cette nouvelle série d'expériences, dont les données sur le taux théorique de réticulation et la stabilité de nos sols sont rassemblées dans la figure 18, il apparaît que la gélification de nos formulations ne soit pas directement liée à la valeur du TTR ni à la quantité de précurseurs siliciques dans le milieu. Par contre, on observe une perte de stabilité progressive lorsque la quantité de MaPTMS augmente (TL → TC → Gel) avec l'apparition d'une valeur seuil pour cette dernière vers 25 % molaire de MaPTMS (*i.e.* $y = 0,25$).

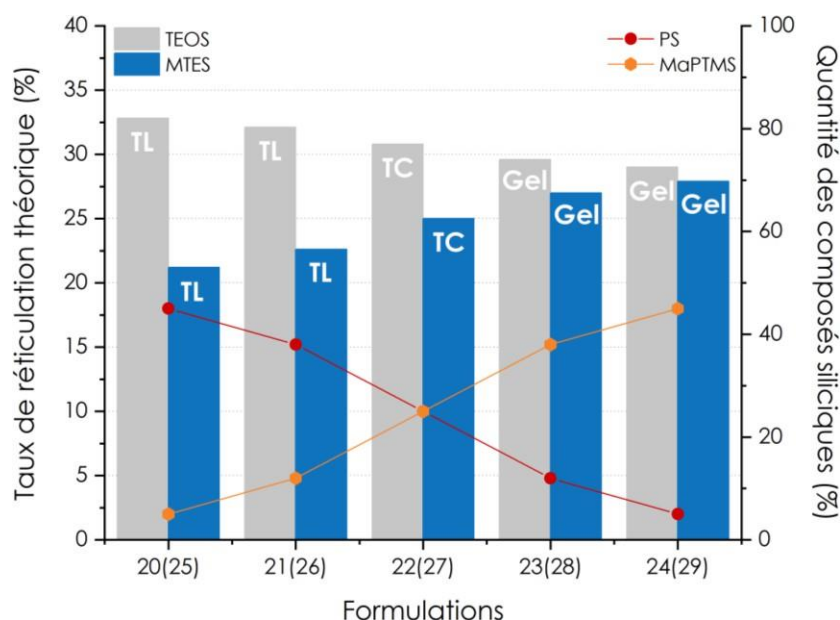


Figure 18 : Taux théoriques de réticulation des systèmes TFEMA-MaPTMS-TEOS en gris et TFEMA-MaPTMS-MTES en bleu. Courbes représentant les quantités en PS (TEOS et MTES) en rouge et en MaPTMS en orange (unité : pourcentage dans la composition TFEMA – MaPTMS – PS).

Afin d'affiner ces premières observations, nous avons repris les données des formulations 1 à 5 (PS = TEOS) et 6 à 10 (PS = MTES) (Figure 19). Concernant les systèmes avec le TEOS, on n'observe pas de corrélation entre le TTR et l'instabilité des solutions puisque le phénomène de gélification plus ou moins précoce (TC et gel) se produit pour des valeurs de TTR plus élevées ou plus faibles que celles correspondantes aux temps longs (TL). De la même façon la quantité totale des dérivés siliciques (PS + MaPTMS) ne semble pas être un facteur déterminant dans la gélification puisqu'une même quantité de dérivés siliciques peut conduire à des formulations TL et d'autres à des TC et des gels (comparaison formulations 1, 20 et 21 versus 22, 23 et 24). Ensuite, il apparaît que la valeur seuil d'instabilité des sols (TC), commence pour un taux de MaPTMS de 25 % ($y = 0,25$).

Concernant maintenant les systèmes avec le MTES, nous avons les mêmes tendances mais pour des TTR plus faibles ce qui confirme qu'il ne s'agit pas dans ces systèmes d'un paramètre à prendre en compte pour expliquer la gélification de nos sols. De la même façon, la quantité totale de dérivés siliciques ne semble pas être un facteur déterminant (comparaison formulations 6, 25 et 26 versus 27, 28 et 29). Si on se penche maintenant sur le début de l'instabilité des sols, il apparaît pour une quantité de MaPTMS un peu moins importante que dans le cas du TEOS à 20 % ($y = 0,20$). Cette observation laisse à penser que le premier facteur de gélification est la quantité de MaPTMS et que le second est lié à la cinétique d'hydrolyse-condensation du précurseur silicique qui va moduler la valeur seuil de MaPTMS et le phénomène de percolation pour un temps donné.

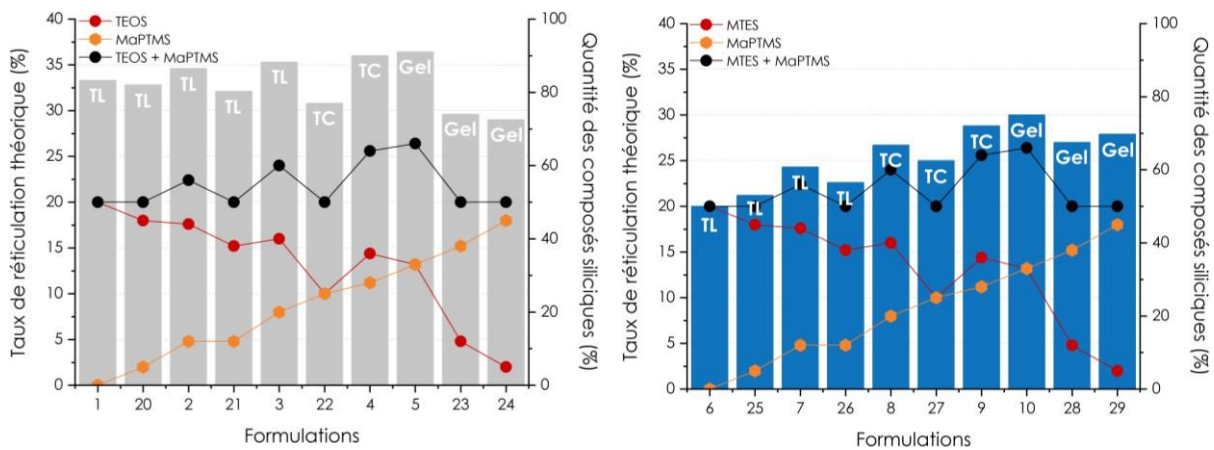


Figure 19 : Taux théoriques de réticulation des systèmes TFEMA-MaPTMS-TEOS en gris et TFEMA-MaPTMS-MTES en bleu. Courbes représentant les quantités en PS (TEOS ou MTES) en rouge, en MaPTMS en orange et MaPTMS + PS en noir (unité : pourcentage dans la composition TFEMA – MaPTMS – PS). TL = gélification à temps long, TC = gélification à temps court, Gel = gélification très rapide.

III.2.2. Taux de condensation des espèces siliciques

Si on procède à l'analyse des données RMN solide du ^{29}Si sur des échantillons obtenus de la même façon que celle décrite précédemment (IV.4. Taux de condensation des espèces siliciques), on observe comme dans le cas précédent, que le processus d'hydrolyse est finalisé avec là encore l'absence d'espèces T_0 , Q_0 et Q_1 pour l'ensemble des revêtements analysés (Figure 20).

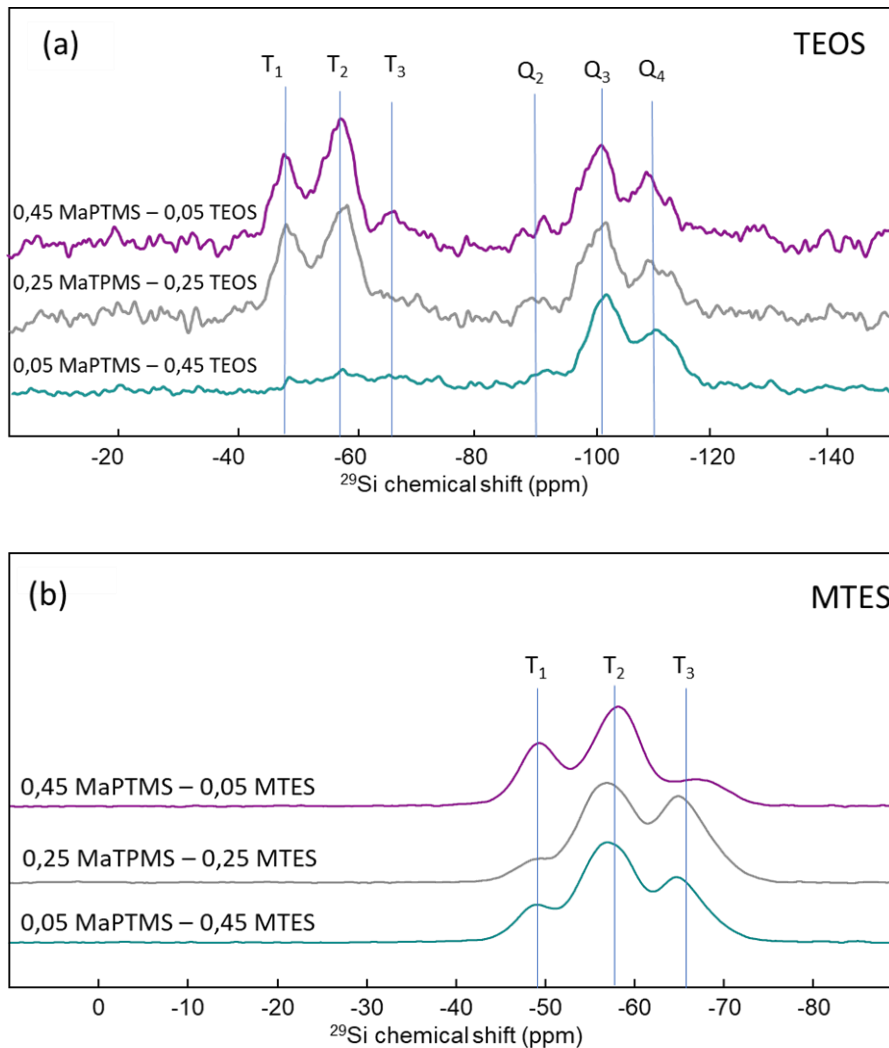


Figure 20 : RMN ^{29}Si réalisée sur les poudres obtenues par drop-casting de matériaux hybrides concernant les systèmes TFEMA – MaPTMS -TEOS (a) et TFEMA – MaPTMS -MTES (b). (Bruker Avance 700 MHz / NS = 1712 / D1 = 5 s / P15 = 2000 μs).

Dans le cas des systèmes à base de TEOS, on observe que le taux de condensation des espèces Q est constant à 84 % ce qui s'explique par la voie de synthèse choisie qui implique une étape de pré-hydrolyse longue (15 heures – Tableau 5) qui favorise la condensation du réseau silicique. Concernant le MaPTMS, il apparaît de prime abord qu'en très faible quantité dans le copolymère, son taux de condensation serait plus élevé que ceux que nous avons déjà pu observer dans d'autres systèmes (61,5 % en moyenne pour les formulations 3 et 5 – Tableau

2). On pourrait donc penser que les réactions sol-gel ne sont pas impactées lorsque le taux d'agent de couplage est faible dans nos systèmes. Toutefois, si on regarde le taux de conversion en comonomères pour la formulation 20 (Figure 11), on s'aperçoit que celui du MaPTMS n'est que de 61 % ce qui signifie qu'une quantité non négligeable d'agent de couplage est libre en solution avec donc moins de contraintes stériques et spatiales vis-à-vis des réactions d'hydrolyse – condensation ce qui pourrait expliquer un taux de condensation aussi élevé. En suivant le même raisonnement, on observe que pour les formulations 22 et 24, le taux de conversion du MaPTMS est de 87 % et 92 % respectivement (Figure 11). Dans ces deux cas, nous avons le MaPTMS très majoritairement présent dans les chaînes macromoléculaires donc avec des contraintes stériques et spatiales pouvant limiter les réactions sol-gel ce qui rendrait compte de plus faibles de taux de condensation comparables à ceux des analyses précédentes (tableau 2).

Formulation	Composition molaire	Taux de condensation espèces T	Taux de condensation espèces Q
20	0,50 TFEMA – 0,45 TEOS – 0,05 MaPTMS	83 %	83 %
22	0,50 TFEMA – 0,25 TEOS – 0,25 MaPTMS	57 %	83 %
24	0,50 TFEMA – 0,05 TEOS – 0,45 MaPTMS	58 %	85 %

Tableau 5 : Taux de condensation des différentes espèces siliciques dans le système TFEMA – MaPTMS – TEOS.

Concernant le système à base de MTES (Tableau 6), on observe une baisse du taux de condensation quand la proportion de MaPTMS augmente. En reprenant la même méthodologie d'analyse que celle précisée dans la partie III.1.4, il apparaît que le taux de condensation global des espèces T reporté dans le tableau 6 correspond à la moyenne pondérée des taux de condensations de chacune des espèces siliciques présentes sauf pour la formulation 25 dans laquelle le taux de conversion en MaPTMS est plus faible (61 % - Figure 11). Ces observations sont également compatibles avec un effet de gênes stériques et spatiales de l'agent de couplage présent au sein des chaînes macromoléculaires vis-à-vis des réactions sol-gel (formulation 27 : $(0,25 \cdot 87 + 0,25 \cdot 61,5) / 0,5 = 74 \%$) et formulation 29 : $(0,05 \cdot 87 + 0,45 \cdot 61,5) / 0,5 = 64 \%$). Les résultats obtenus sur les taux de condensation pour ces formulations sont donc conformes à ceux déjà observés dans la partie III.1.4 et confirment les observations et hypothèses précédentes.

Formulation	Composition molaire	Taux de condensation espèces T
25	0,50 TFEMA – 0,45 MTES – 0,05 MaPTMS	87 %
27	0,50 TFEMA – 0,25 MTES – 0,25 MaPTMS	76 %
29	0,50 TFEMA – 0,05 MTES – 0,45 MaPTMS	63 %

Tableau 6 : Taux de condensation des différentes espèces siliciques dans le système TFEMA – MaPTMS – MTES.

III.2.3. Energie de surface

On observe sur la figure 21 que pour cette série, les énergies de surface sont là encore dans l'intervalle de 20 – 30 mN/m qui correspond à une adhésion minimale pour les micro-organismes d'après la littérature. Les valeurs pour les systèmes à base de TEOS sont ainsi comprises entre 23 et 26 mN/m et pour ceux à base de MTES entre 22 et 24 mN/m. On peut aussi noter que ces valeurs sont pratiquement constantes quelle que soit les compositions ce qui signifie qu'il n'y a pas d'influence de la quantité relative des précurseurs siliciques (TEOS et MTES) et de celle du MaPTMS sur cette propriété. Enfin, il n'apparaît pas de différences significatives entre les systèmes TEOS et MTES contrairement à ce qu'on avait pu voir dans les formulations précédentes (Figure 14).

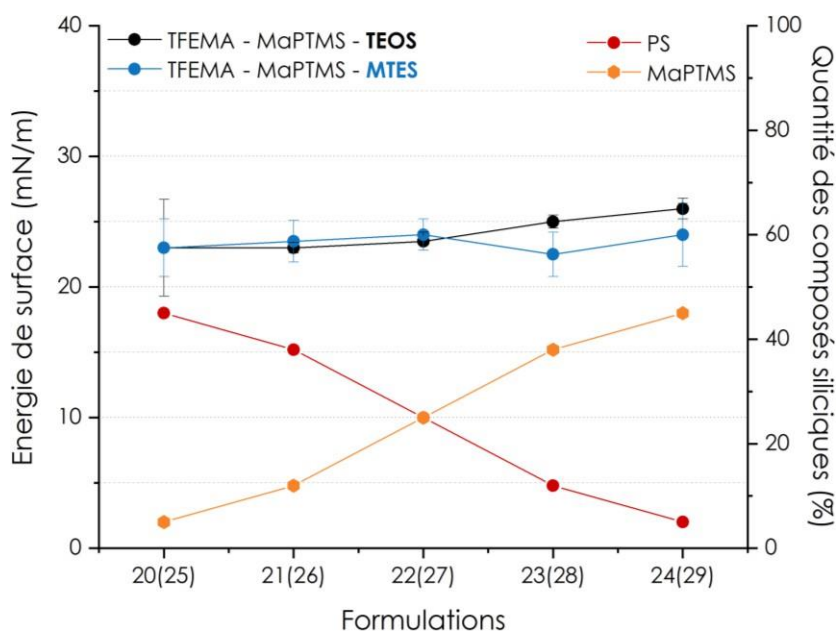


Figure 21 : Energies de surface obtenues pour les revêtements TFEMA – MaPTMS – TEOS (formulations 20 à 24) en noir et TFEMA – MaPTMS – MTES en bleu (formulations 25 à 29). Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même composition. En orange, la quantité en pourcentage molaire de MaPTMS dans les formulations et en rouge celle de PS.

Si on regarde maintenant les composantes polaires et dispersives pour ces formulations (Figure 22), elles sont comparables d'un système à l'autre, ce qui tend à montrer que le verrouillage cinétique du réseau 3D silicique dû à des réactions d'hydrolyse-condensation plus rapides dans le cas du MTES n'affecte pas ces formulations. La composition des macromolécules joue donc un rôle important sur la structure de surface de ces revêtements.

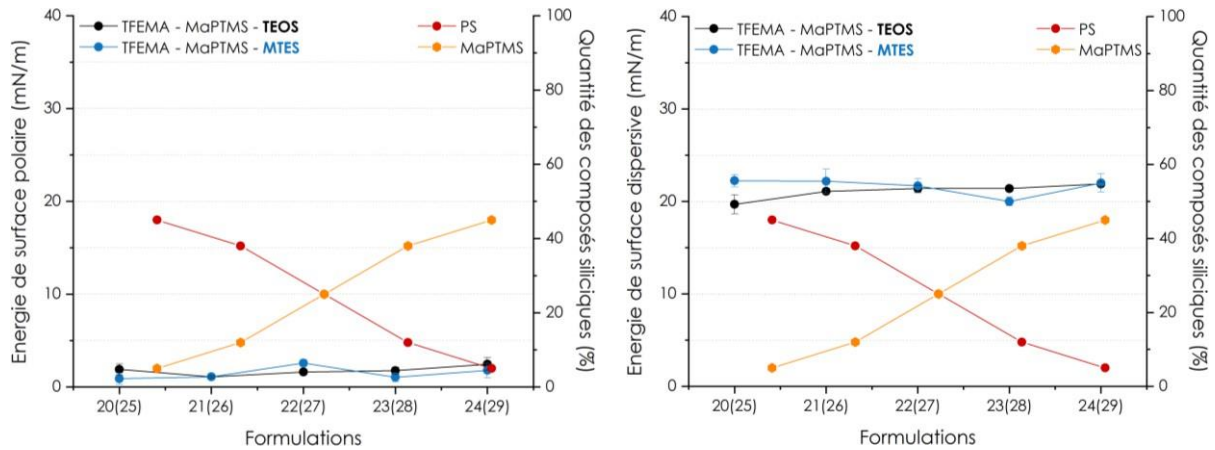


Figure 22 : Energies de surface polaire (à gauche) et dispersives (à droite) obtenues pour les revêtements TFEMA – MaPTMS – TEOS (formulations 20 à 24) en noir et TFEMA – MaPTMS – MTES en bleu (formulations 25 à 29). Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même composition. En orange, la quantité en pourcentage molaire de MaPTMS dans les formulations et en rouge celle de PS.

Si on reprend maintenant les valeurs des énergies de surface de toutes les formulations et ce pour les systèmes TEOS et MTES (Figure 23), on note que lorsque le TEOS est employé, elles sont constantes et donc indépendantes de la composition du système dans la gamme étudiée. A contrario, il apparaît que les systèmes à base de MTES sont plus sensibles à la quantité en TFEMA, les énergies de surface étant globalement plus faible quand la quantité de TFEMA est élevée. Il apparaît donc que le paramètre le plus critique concernant l'énergie de surface soit la quantité de TFEMA dans les formulations et non le caractère hydrophile-hydrophobe de la composante silicique (le réseau silicique issu du MTES étant hydrophobe et celui issu du TEOS plus hydrophile).

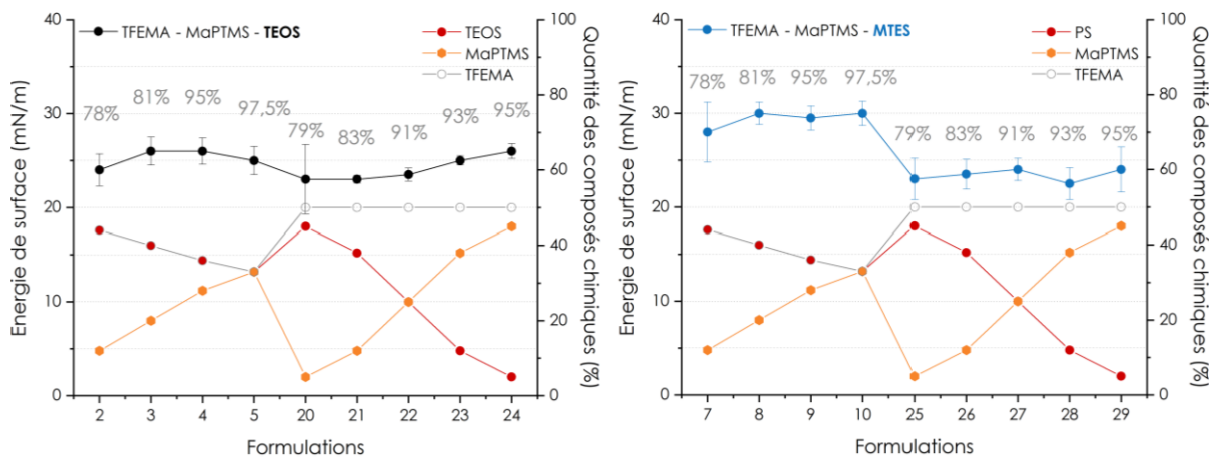


Figure 23 : Energies de surface obtenues pour les revêtements TFEMA – MaPTMS – TEOS à gauche et TFEMA – MaPTMS – MTES à droite. Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même composition. En orange, la quantité en pourcentage molaire de MaPTMS dans les formulations, en rouge celle de PS et en gris celle du TFEMA. Les chiffres en gris représentent le taux de conversion en monomères TFEMA.

De fait, il serait intéressant de voir si le taux de conversion en TFEMA aurait une influence sur l'énergie de surface de ces systèmes (chiffres en gris dans la figure 23). La figure 23 ne met pas en évidence une corrélation entre le taux de conversion en TFEMA et l'énergie de surface, du moins quand il est de l'ordre de 80 % ou plus, ce qui rend ces systèmes plus robustes en vue de développements ultérieurs.

III.2.4. Module d'élasticité

Dans cette série de formulations, il existe deux comportements qui dépendent de la nature des précurseurs siliciques utilisés (Figure 24). Pour les systèmes à base de TEOS, on observe une diminution du module élastique réduit quand le taux de TEOS diminue alors que pour les systèmes à base de MTES, le module élastique réduit demeure constant. Cette diminution de la quantité de TEOS s'accompagne aussi d'une baisse du pourcentage massique des espèces siliciques de 25 à 16 % entre les formulations 20 et 24. On note que ce pourcentage massique reste bien supérieur aux 5 % en masse de charges nanométriques habituellement nécessaires pour renforcer les polymères. De plus, pour les systèmes à base de MTES, qui ne présentent pas de variation du module d'élasticité réduit avec la diminution de MTES, le pourcentage massique passe de 27 à 16 %. Il apparaît donc que le pourcentage en masse des espèces siliciques ne peut expliquer seul cette différence de comportement.

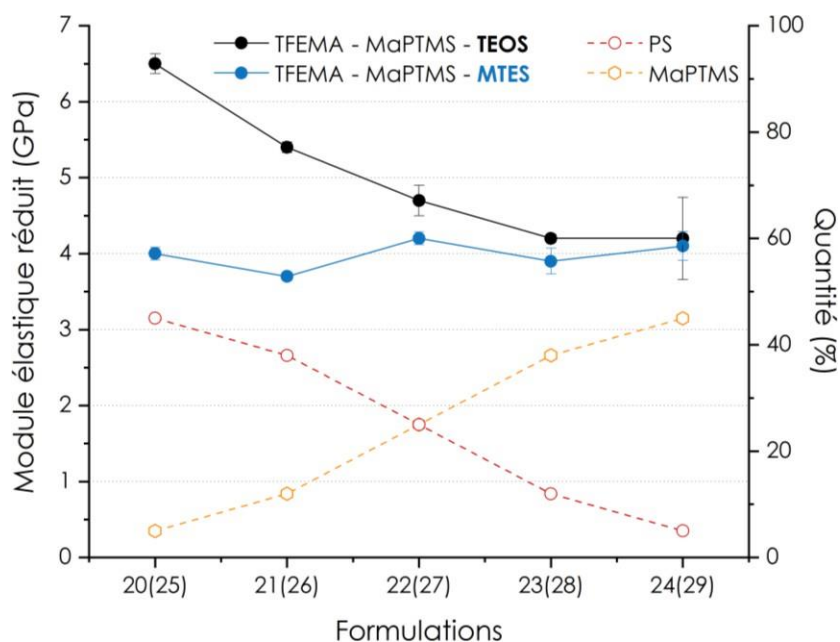


Figure 24 : Modules d'élasticité réduits pour les revêtements TFEMA – MaPTMS – TEOS (formulations 20 à 24) en noir et TFEMA – MaPTMS – MTES en bleu (formulations 25 à 29). Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même composition. En orange et en rouge, les quantités en pourcentage molaire de MaPTMS et en précurseurs siliciques dans les formulations respectivement.

Si on se réfère maintenant au TTR (Figure 18), on constate une baisse du TTR quand on passe de la formulation 20 à la formulation 24 ce qui signifie que nos systèmes à base de TEOS sont potentiellement moins réticulés. A contrario, pour les systèmes à base de MTES, le TTR augmente de la formulation 25 à 29 ce qui correspondrait à une hausse du potentiel de réticulation. Une autre observation peut être faite toujours en rapport au TTR. Sur la figure 18, on observe la plus forte différence de valeur du TTR entre la formulation 20 (TEOS) et 25 (MTES) alors que pour les formulations 24 (TEOS) et 29 (MTES) cette différence devient minimale, observations qui correspondent à l'évolution du module d'élasticité réduit de la figure 24. Il semblerait donc que le paramètre principal qui gouverne les valeurs du module élastique réduit soit lié à la double réticulation de nos systèmes (MaPTMS entre le réseau polymère et le réseau silicique et réticulation intrinsèque du réseau silicique) que l'on peut appréhender à travers les valeurs du TTR et de son évolution au sein des formulations. Cette hypothèse est aussi confortée par des valeurs du module élastique plus faibles pour des systèmes à base de MTES (fonctionnalité 3 – nombre de liaisons réticulantes 1) que pour ceux à base de TEOS (fonctionnalité 4 – nombre de liaisons réticulantes 2).

III.2.5. Conclusion

En résumé : systèmes 0,5 TFEMA – y MaPTMS – z TEOS (MTES) avec $y + z = 0,5$.

- Pour ces systèmes, on observe une perte de stabilité de nos formulations (TL → TC → gel) quand la quantité de MaPTMS augmente avec une valeur seuil située aux alentours de 20 ~ 25 % selon le précurseur silicique utilisé (20 % pour le MTES et 25 % pour le TEOS).
- Au niveau de la composante silicique, on notera que le processus d'hydrolyse est toujours complet avant le mélange des solutions. Pour les systèmes à base de TEOS, les revêtements finis présentent des taux de condensation de l'ordre de 80% pour le TEOS et de 60% pour le MaPTMS ce qui est en accord avec les précédents résultats. De la même façon, pour les systèmes à base de MTES, les revêtements présentent des taux de condensation proches de 90% pour le MTES et de 60% pour le MaPTMS. Les résultats obtenus suggèrent fortement que lorsqu'il est incorporé au sein du copolymère, le MaPTMS a des difficultés à être impliqué dans les réactions de polycondensation sol-gel en raison des gênes spatiale et stérique induites par les chaînes macromoléculaires.
- En termes d'énergie de surface, les revêtements testés présentent une énergie de surface comprise dans la gamme correspondante à une adhésion minimale des bio-organismes selon la littérature (20 – 30 mN/m). Ces énergies de surface sont peu dépendantes des compositions des formulations et de la nature des précurseurs siliciques utilisés bien que le TEOS engendre a priori un réseau silicique plus hydrophile que celui produit par le MTES. Il apparaît donc que le facteur gouvernant les valeurs de l'énergie de surface est lié à la quantité de TFEMA dans les formulations. Il est aussi intéressant de noter que ces systèmes s'accommodent d'un taux de conversion en TFEMA de l'ordre de 80% ce qui les rends plus robustes dans l'éventualité d'une valorisation ultérieure.
- Concernant les modules élastiques réduits, les résultats obtenus montrent un effet net de la double réticulation sol-gel sur nos systèmes (MaPTMS entre le réseau polymère et le réseau silicique et réticulation intrinsèque du réseau silicique) que l'on peut appréhender à travers le TTR, une augmentation du module élastique réduit étant corrélée à celle du TTR.

III.3. Détermination du seuil d'agent de couplage

Nous avons vu que le MaPTMS est nécessaire dans nos formulations pour éviter le phénomène de ségrégation de phase se produisant entre les composantes organiques et inorganiques (ou hybrides), une fois le revêtement déposé. Il est aussi apparu que cet agent de couplage était impliqué dans la gélification précoce de nos formulations ce qui pourrait devenir contraignant pour les développements futurs de ces matériaux. Aussi, dans cette partie, nous allons donc essayer de déterminer le taux minimal de MaPTMS que nos formulations doivent contenir pour éviter les phénomènes de ségrégation de phases macroscopiques dans les revêtements. Pour

ce faire, nous avons choisis de reprendre des formulations dans lesquelles les quantités de TFEMA et de précurseur silicique (ici le MTES) étaient identiques ($x = z$) et de faire varier la quantité de MaPTMS dans de faibles proportions (Tableau 7). Ces revêtements seront étudiés par spectrophotométrie UV-Visible, microscopie électronique à balayage (SEM-FEG) et par RMN du ^1H .

Formulation	TFEMA	MTES	MaPTMS
30	0,500	0,500	0
31	0,495	0,495	0,01
32	0,490	0,490	0,02
33	0,475	0,475	0,05

Tableau 7 : Compositions des revêtements : x TFEMA : y MaPTMS : z MTES : 5 AcBu : 3 EtOH : 2 H₂O avec $x + y + z = 1$.

III.3.1. Spectrophotométrie UV-visible et microscopie électronique

Les ségrégations de phase se traduisant dans nos systèmes par une perte de transparence des revêtements, nous avons dans un premier temps mesuré la transmittance de ces derniers dans le visible à 500, 600 et 700 nm en utilisant une lame de verre non revêtue comme référence (Figure 25). Ces mesures simples à mettre en œuvre avaient pour but de quantifier plus précisément la transparence d'un revêtement même si les différences observées pouvaient provenir de réflexions surfaciques en plus de la diffusion de la lumière aux interfaces de domaines de matières présentant des différences de propriétés optiques. Comme on peut le voir sur la figure 25, on note une nette amélioration de la transparence dès l'ajout de 1% molaire d'agent de couplage, et l'obtention d'une transparence totale dès l'ajout de 2 % molaire d'agent de couplage.

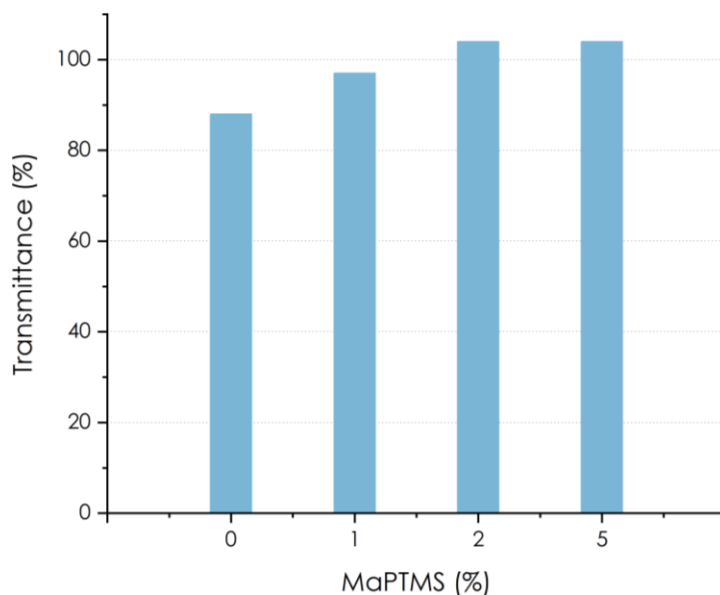


Figure 25 : Evolution de la transmittance des revêtements en fonction du taux de MaPTMS présent dans les revêtements à base de TFEMA et MTES. Mesures réalisées par un spectrophotomètre à 600 nm.

Pour corrélérer ces données de transmittance à la « morphologie » de surface de ces revêtements, nous avons réalisé des analyses par microscopie à balayage (Figure 26). On observe ainsi sur le cliché a (sans MaPTMS) de vastes zones circulaires de plusieurs microns de diamètre entourées d'une phase qui semble continue, les deux semblant homogènes à cette échelle. Pour le taux le plus faible de MaPTMS (1 % molaire – cliché b), cette morphologie disparaît ou plutôt change d'échelle avec des zones circulaires d'une centaine de nanomètres. A 2 % molaire de MaPTMS (cliché c), la taille des zones circulaires continue de diminuer en taille et à 5 % (cliché d), la surface revêt un effet peau d'orange avec des domaines de plus petites tailles mais répartis de manière parfaitement homogène sur l'ensemble de la surface observée. A ce stade nous ne sommes pas capables de dire si ces domaines sont de forme sphérique ou cylindrique orientée perpendiculairement à la surface du film. Nous avons ensuite quantifié la taille moyenne des domaines en fonction de la quantité de MaPTMS introduite dans les formulations, notamment en utilisant la transformée de Fourier FFT (Figure 27). Il apparaît donc un effet indéniable de l'agent de couplage dès 2 % molaire dans les formulations. Il aurait été intéressant par ailleurs de savoir si pour des quantités plus élevées en MaPTMS comme pour les formulations étudiées dans ce chapitre, on avait une telle morphologie avec des (nano)ségrégations de phase ou un revêtement plus homogène. Il est à noter que les analyses ellipsométriques sur les revêtements issus des précédentes formulations (taux plus élevé en MaPTMS) n'ont pas mis en évidence une rugosité de surface ou une différence d'indice de réfraction dans l'épaisseur comme on le verra plus tard ce qui tend à montrer que les revêtements sont homogènes à l'échelle d'une longueur d'onde de lumière visible et très peu rugueux.

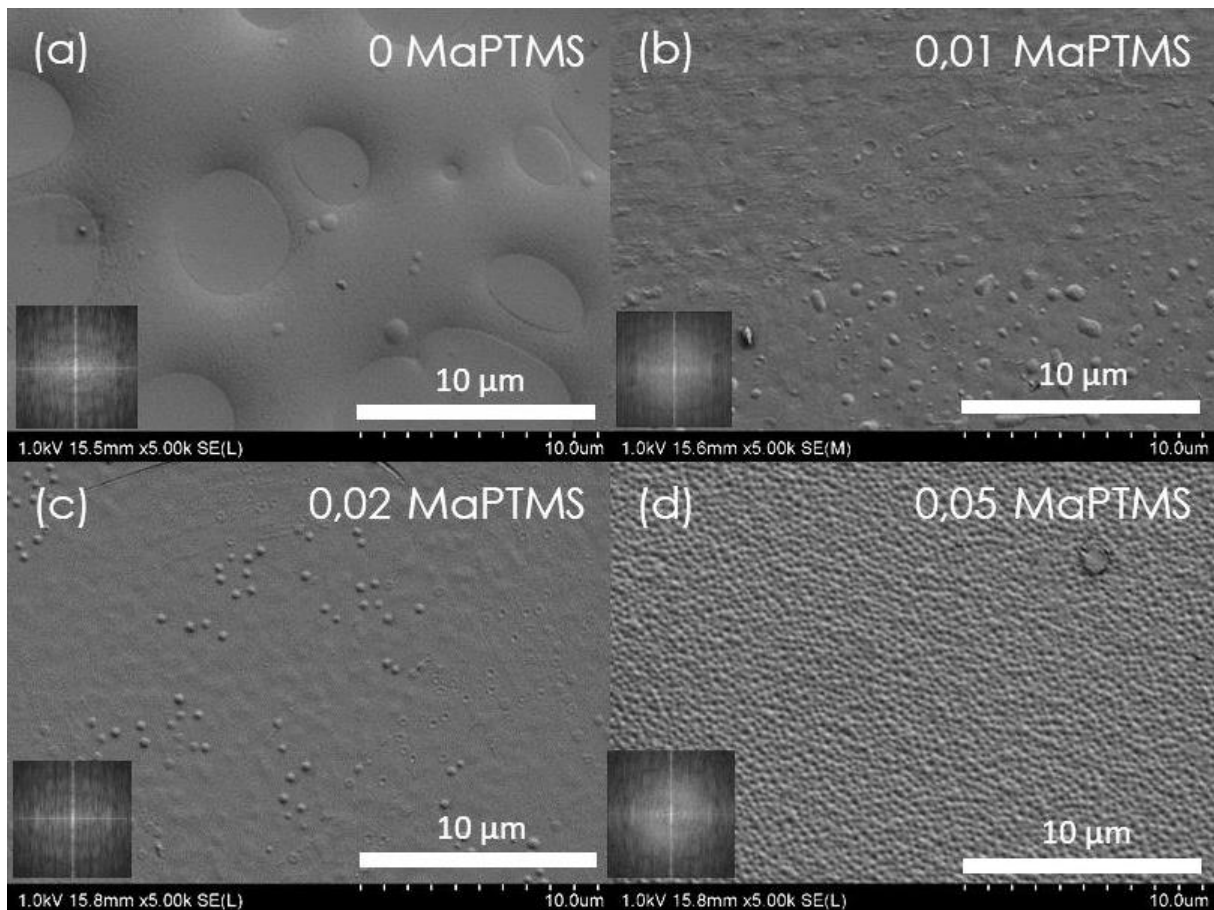


Figure 26 : Influence du taux de MaPTMS sur la morphologie de revêtements hybrides traités à 130°C pendant 1 heure. Images SEM-FEG (1KV, 5.00k SE(L)) réalisées à la surface des films, transformées de Fourier correspondantes en insert. Le contraste des images a été ajusté à l'aide du logiciel ImageJ.

Il est aussi à noter, si on se réfère aux formulations 20(25) de la figure 11, qu'on peut s'attendre pour la formulation 33 (composition 0,475 TFEMA – 0,475 MTES – 0,05 MaPTMS) à ce que le taux d'incorporation de l'agent de couplage dans les macromolécules ne soit pas optimum avec un taux de conversion voisin de 60 % pour le MaPTMS. Cela signifie que seulement 0,03 MaPTMS sur les 0,05 initialement introduit jouerait réellement le rôle d'agent de couplage entre les deux composantes. De la même façon, les ségrégations de phase macroscopiques observées pour les formulations 31 et 32 sont aussi dues, du moins partiellement, à la faible quantité d'agent de couplage incorporée dans le copolymère puisqu'on s'attend d'après la figure 11 à ce que le taux de conversion du MaPTMS soit en deçà de 60 %. Pour déterminer le seuil d'agent de couplage effectif, il aurait donc fallu déterminer les taux de conversion des comonomères dans ces formulations.

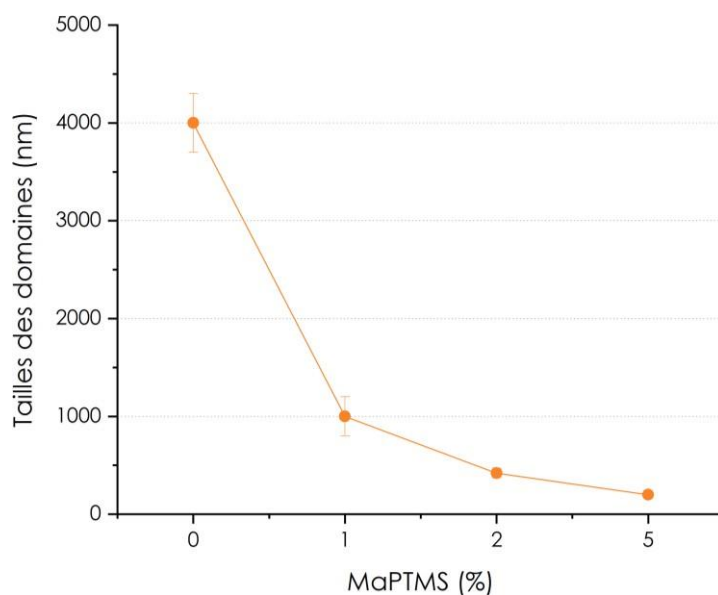


Figure 27 : Tailles des domaines en surface des revêtements en fonction de la quantité de MaPTMS (formulations 30 à 33).

Des analyses complémentaires par EDX ont été effectuées pour connaître la composition chimique des deux types de domaines observés sur la formulation sans MaPTMS (formulation 30). Sur la figure 28, nous distinguons deux zones : des cuvettes de forme circulaire (zone a) dispersées dans une phase continue (zone b). Les spectres EDX associés à la zone (a) montrent la présence de carbone, d'oxygène et de silicium, ce qui est compatible avec la composition du MTES. En effet, si on prend le MTES hydrolysé et condensé, nous avons comme formule brute $(CH_3)SiO_{1,5}$ ce qui donne le pourcentage atomique suivant : 29 % de Si et de C et 42 % de O et qui est du même ordre de grandeur que celui de l'analyse EDX : 29 % de Si, 17 % de C et 54 % de O. Concernant la zone b, les analyses révèlent la présence de carbone, d'oxygène et de fluor avec les pourcentages suivants : 78 % de C, 12 % de F et 10 % de O ce qui correspond à une zone riche en poly(TFEMA).

Ce type de structure, caractérisé par une séparation de phases, est fréquent dans les composites hybrides ou les mélanges polymères, notamment en l'absence d'agent de couplage^{15,16}. L'immiscibilité naturelle entre les composants organiques et inorganiques favorise la formation de phases distinctes. Par exemple, dans les mélanges de polymères fluorés et non fluorés, les différences de polarité et d'interactions intermoléculaires conduisent souvent à une organisation microstructurée similaire, conformément aux prédictions de la théorie de Flory-Huggins¹⁵. En effet, celle-ci prédit que l'immiscibilité entre deux polymères dépend de leur interaction spécifique (paramètre de solubilité χ), de leur fraction volumique respective et de leur taille moléculaire. Si χ est trop élevé (interaction défavorable), une séparation de phases se produit pour minimiser l'énergie libre du système.

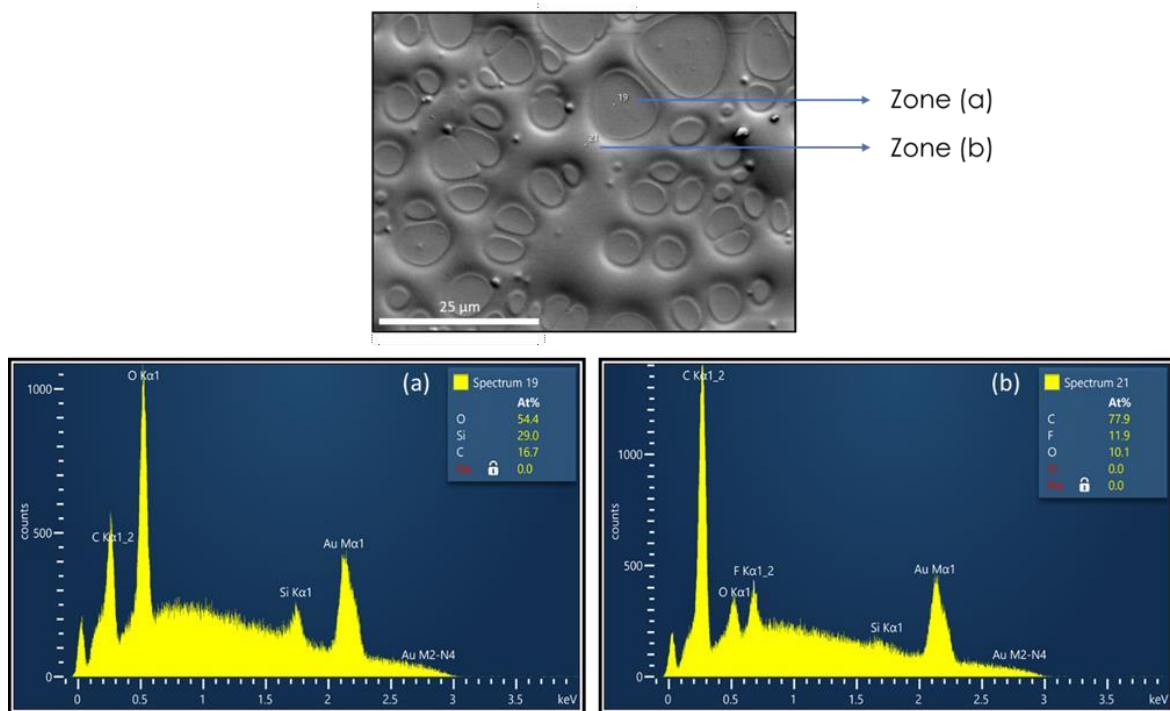


Figure 28 : Spectres EDX contenant les éléments chimiques présents dans les zones (a) et (b) du revêtement dépourvu de MaPTMS.

La séparation des phases observée résulte donc de contraintes thermodynamiques¹⁷. L'immiscibilité entre le poly(TFEMA) et les domaines riches en silice est principalement due à une énergie interfaciale élevée, traduisant une incompatibilité chimique et énergétique¹⁸. Cette démixtion résulte d'une minimisation de son énergie libre globale. En l'absence d'un agent de couplage, cette incompatibilité est encore plus marquée, entraînant des domaines distincts de tailles importantes.

L'introduction de l'agent de couplage peut modifier ces équilibres thermodynamiques en réduisant l'énergie interfaciale entre les phases organique et inorganique¹⁹. Ces agents favorisent la formation de liaisons chimiques ou d'interactions spécifiques entre les deux types de composants, stabilisant une microstructure plus homogène et limitant la taille des domaines riches en silice. Ainsi, l'agent de couplage joue un rôle important en améliorant la compatibilité des phases et en ajustant la (micro)structure du matériau final^{19,20}.

De plus, au cours de l'évaporation du solvant, les concentrations en composants augmentent, intensifiant les interactions spécifiques entre eux^{21,22}. Sans agent de couplage, cette concentration accrue exacerbe les incompatibilités, favorisant la séparation de phases qui peut être par ailleurs stoppée par des aspects cinétiques (condensation sol-gel). Lors de la polymérisation, ces phases se figent dans une structure hétérogène. Avec un agent de couplage, des interactions chimiques stabilisantes peuvent intervenir avant ou pendant la polymérisation, ce qui limite la séparation des phases et produit une structure moins ségréguée.

III.3.2. RMN Temps de relaxation spin-réseaux $T_1(^1\text{H})$

Cette partie porte sur l'utilisation de la RMN du solide et plus précisément, de la mesure du temps de relaxation spin-réseau $T_1(^1\text{H})$, dans l'objectif de déterminer l'organisation à l'échelle nanométrique des matériaux étudiés. Pour cette étude nous avons sélectionné deux formulations : la formulation 30 qui ne contient pas de MaPTMS (0,5 TFEMA – 0,5 MTES et donc avec un taux de conversion du TFEMA faible de l'ordre de 35 %) et la formulation 33 qui contient la quantité minimale de MaPTMS nécessaire pour avoir un aspect « homogène » (0,475 TFEMA – 0,475 MTES – 0,05 MaPTMS là encore avec un taux de conversion pour le TFEMA de 80 % et de 60 % pour le MaPTMS si on se réfère aux formulations 20(25) figure 11).

D'un point de vue expérimental, une mesure directe du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ a été réalisée pour le matériau correspondant à la formulation 33. La figure 29 représente le signal de relaxation longitudinale des protons. Pour rappel, ce dernier correspond au retour à l'équilibre de la composante de l'aimantation nucléaire des protons, parallèle au champ magnétique RMN, après une excitation RMN. L'axe des abscisses indique le temps (t) écoulé (appelé délai de relaxation), en secondes, après l'impulsion de radiofréquence de 180° qui a basculé l'aimantation hors-équilibre. Sur l'axe des ordonnées, on observe l'amplitude de la composante longitudinale de l'aimantation (M_z), ou plus précisément $(M_0 - M_z(t))/2M_0$ (M_0 étant la valeur de l'aimantation à l'équilibre). Cette composante $M_z(t)$ croît avec le temps, illustrant le retour progressif des spins nucléaires à l'équilibre. Chaque point de la courbe représente une mesure de cette intensité après une valeur donnée du délai de relaxation, permettant de construire une courbe de relaxation vers l'état d'équilibre.

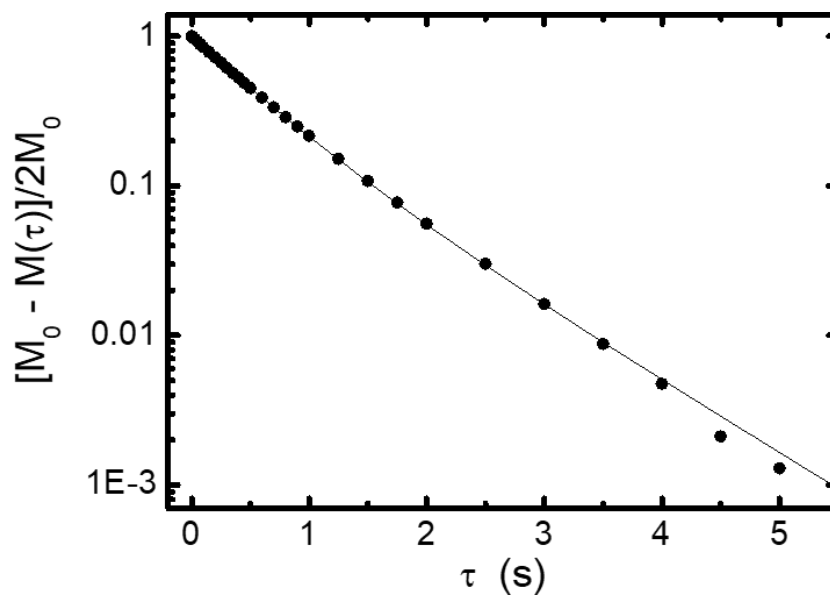


Figure 29 : Signal de relaxation longitudinale des protons du réseau hybride interpénétré de composition molaire 0,475 TFEMA – 0,475 MTES – 0,05 MaPTMS. Les mesures ont été effectuées à $T = 300\text{K}$ et ont été obtenues avec rotation à 4 kHz de l'échantillon autour de l'angle magique.

Pour statuer sur l'homogénéité de ce revêtement à une échelle plus réduite (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), une mesure directe du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ a d'abord été réalisée. La figure 29 montre l'existence de deux composantes exponentielles avec deux valeurs de $T_1(^1\text{H})$ différentes, indiquant a priori la formation d'un réseau hétérogène à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Cela pourrait suggérer une distribution inégale des chaînes polymères au sein du réseau et une répartition hétérogène des composants organiques et inorganiques. À l'inverse, un signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ comportant une seule composante de relaxation aurait révélé la présence d'un matériau homogène à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

Cette mesure de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ permet donc d'étudier l'organisation des réseaux interpénétrés à petite échelle. Cette échelle est définie par la diffusion de spin ^1H : Il s'agit de la distance l sur laquelle la diffusion de spin ^1H opère sur un temps caractéristique de l'ordre de $T_1(^1\text{H})$. Pour estimer l'échelle de diffusion dans un matériau, il est possible de se baser sur l'analyse du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ lors d'expériences de RMN sans rotation de l'échantillon autour de l'angle magique. Le processus commence par l'identification des temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$, déduit de l'analyse du signal de relaxation longitudinale : 500 ms et 908 ms. Ensuite, le coefficient de diffusion de spin D est estimé à partir du spectre RMN ^1H obtenu en simple impulsion, en ajustant le massif large du signal par une courbe lorentzienne par exemple (Figure 30).

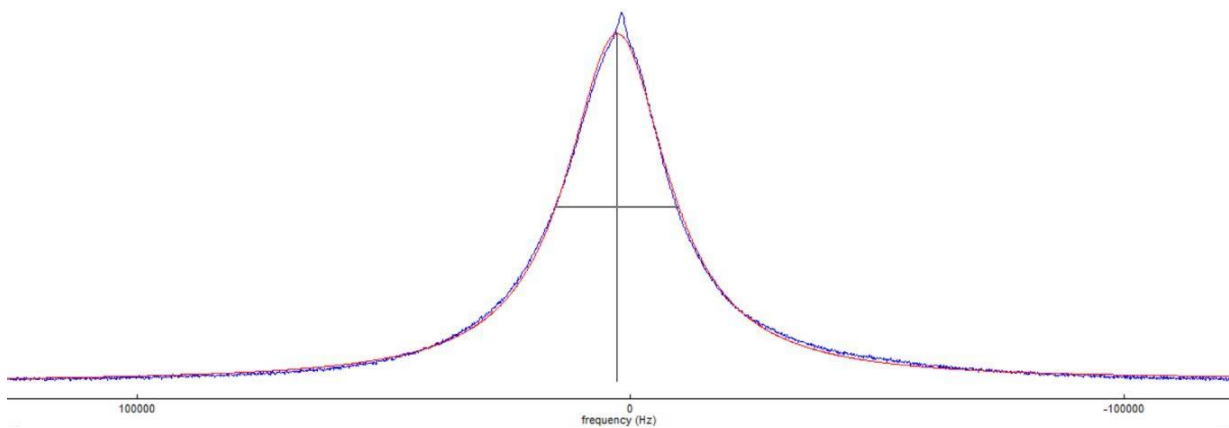


Figure 30 : Spectre RMN ^1H montrant le massif large du signal ajusté par une forme de raie lorentzienne (représenté par la ligne rouge).

Cette estimation, bien qu'approximative, fournit un ordre de grandeur de D via la formule²³ :

$$D = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle \sqrt{\alpha \times \Delta v_{\frac{1}{2}}}$$

Dans cette équation, $\Delta v_{\frac{1}{2}}$ représente la largeur de raie à mi-hauteur ; α , la largeur spectrale au-delà de laquelle un retour à la ligne de base, est observé au niveau du spectre RMN ^1H ;

$\langle r^2 \rangle$, la moyenne du carré des distances entre protons voisins. En supposant $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ de l'ordre de 2,5 Å, on obtient pour cet échantillon une valeur de $D \approx 0,7 \text{ nm}^2 \cdot \text{ms}^{-1}$. La longueur ℓ associée à la diffusion de spin est ensuite calculée en utilisant l'équation $\ell = \sqrt{6 \times D \times T_1(\frac{1}{2}H)}$ donnant ici des valeurs de 45 nm et 62 nm pour les deux temps de relaxation $T_1(^1H)$ (500 ms et 908 ms). Ce calcul conduit à l'estimation de l'ordre de grandeur de ℓ , qui est d'environ quelques dizaines de nanomètres pour cet échantillon. Cette estimation de ℓ vise surtout à obtenir un ordre de grandeur et qui restera valable pour les autres échantillons étudiés.

Pour approfondir l'analyse et pour préciser quelles composantes (organiques et inorganiques) participent à chacun des deux types de domaines, des mesures indirectes du temps de relaxation $T_1(^1H)$ via le carbone 13 et le silicium 29 ont été effectuées. Ces expériences permettent de déterminer le signal de relaxation longitudinale des protons provenant des chaînes (co)polymères méthacrylates et de ceux du réseau inorganique. Ces techniques permettent ainsi d'étudier plus précisément les contributions des deux types de protons au niveau du signal de relaxation en $T_1(^1H)$, mesuré pour l'ensemble des protons (Figure 29). Les spectres obtenus lors de la transformée de Fourier des mesures de $T_1(^1H)$ via la RMN du ^{13}C (Figure 31) mettent en évidence les pics correspondant aux carbones des groupements CH, -CH₂- entre 35 et 100 ppm, ainsi qu'un pic pour le groupement -CH₃ à -2 ppm.

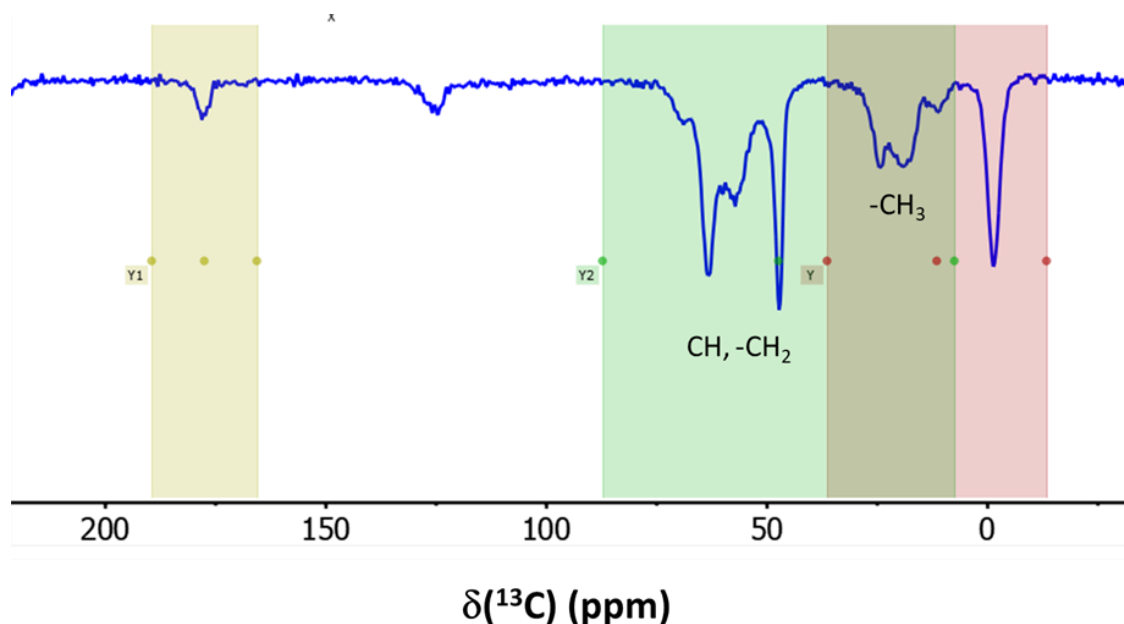


Figure 31 : Spectre RMN ^{13}C obtenu pour le réseau hybride interpénétré de composition molaire 0,475 TFEMA – 0,475 MTES – 0,05 MaPTMS à $T = 300K$. Ce spectre est celui obtenu au cours des mesures de $T_1(^1H)$ via ^{13}C , pour un délai de relaxation égal à 1 ms.

En traçant l'aire des massifs correspondant aux différents groupements en fonction du délai de relaxation, deux courbes de relaxation en $T_1(^1H)$ distinctes apparaissent (Figure 32). Lorsque ces courbes sont comparées à celle obtenue par la mesure directe de $T_1(^1H)$ (mesure globale), les

trois signaux de relaxation présentent des pentes différentes, ce qui confirme la présence de plusieurs composantes de relaxation et donc d'inhomogénéités dans le matériau à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Si le réseau était parfaitement homogène, ces courbes de relaxation se superposeraient, ce qui n'est pas le cas ici.

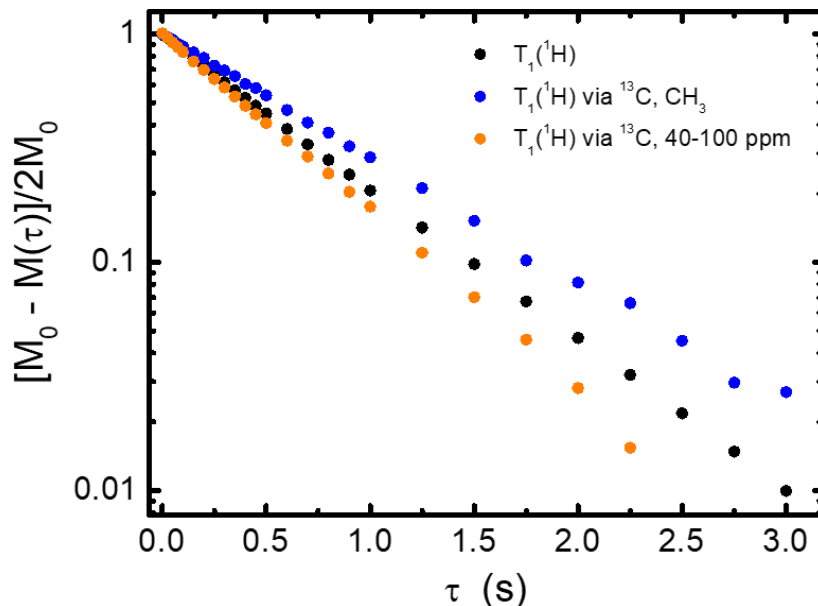


Figure 32 : Signaux de relaxation longitudinale ^1H mesurés de façon indirecte (via RMN ^{13}C) pour le réseau hybride interpénétré de composition molaire 0,475 TFEMA – 0,475 MTES – 0,05 MaPTMS. Les mesures ont été effectuées à $T = 300\text{K}$, avec une vitesse de rotation de 4 kHz de l'échantillon autour de l'angle magique.

De plus, lorsqu'on analyse une composition dépourvue d'agent de couplage (formulation 30), les mesures de relaxation $T_1(^1\text{H})$ via le carbone 13 et le silicium 29 (Figure 33) confirment la présence de ségrégation de phases au sein du matériau, corroborant ainsi les observations réalisées au SEM-FEG. Par ailleurs, la fonction de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ obtenue via le ^{29}Si se superpose parfaitement à celle obtenue en RMN ^{13}C pour le groupement $-\text{CH}_3$, ce qui indique que l'une des deux phases en présence est essentiellement composée du réseau inorganique, formé par le précurseur silicique (MTES).

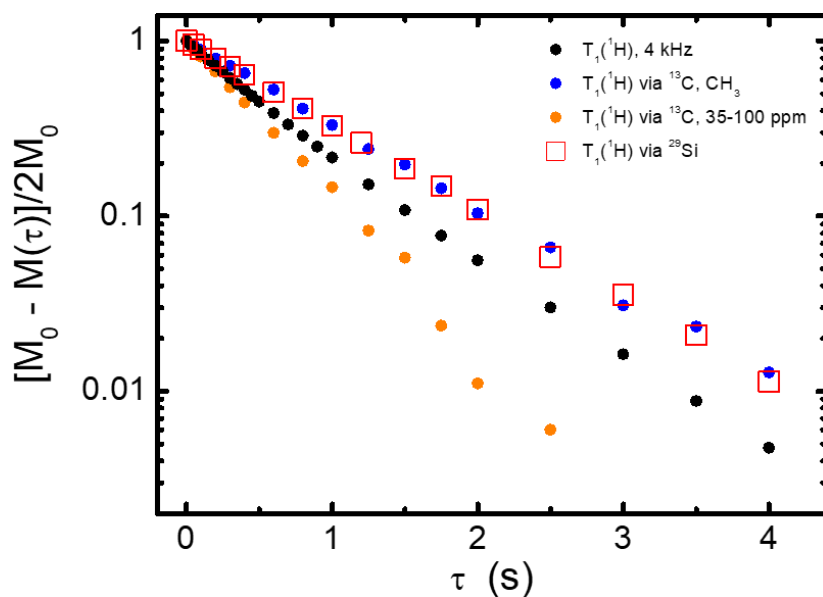


Figure 33 : Signaux de relaxation longitudinale ^1H mesurés via ^{13}C et ^{29}Si pour le réseau hybride interpénétré de composition molaire 0,5 TFEMA – 0,5 MTES – 0 MaPTMS. Les mesures ont été effectuées à $T = 300\text{K}$, avec rotation à 4 kHz de l'échantillon autour de l'angle magique.

Il est donc important de retenir que les mesures de $T_1(^1\text{H})$ par voie indirecte donnent deux valeurs de $T_1(^1\text{H})$ qui correspondent précisément à celles observées sur la figure 29. L'ajustement de la courbe de la figure 29 a donc été réalisé en utilisant une fonction bi-exponentielle, dans laquelle les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ ont été fixées et correspondent à celles obtenues via les mesures indirectes. Cette fonction d'ajustement est de la forme suivante²⁴ :

$$A \times e^{\frac{-t}{T_{1,s}}} + (1 - A) e^{\frac{-t}{T_{1,L}}}$$

où $T_{1,s}$ et $T_{1,L}$ sont fixées aux valeurs obtenues via les mesures de $T_1(^1\text{H})$ par RMN ^{13}C . Dans cette fonction, seul le paramètre (A) reste variable. La qualité de cet ajustement met en évidence la cohérence entre les mesures directes et les mesures indirectes, confirmant qu'il est possible de modéliser les données obtenues en mesures directes sur la base des résultats issus des mesures indirectes. Dans les deux cas, mesures directes et indirectes, une séparation de phases est observée pour le revêtement issu de la formulation 33 (5% de MaPTMS), avec des domaines dont la taille est supérieure à plusieurs dizaines de nanomètres.

En résumé : systèmes x TFEMA – y MaPTMS – z MTES avec $x = z$ et $y = 0 - 0,05$.

- Pour ces systèmes, on observe une transparence des revêtements à partir de 2 % molaire de MaPTMS dans les formulations. Toutefois les clichés de microscopie électronique à balayage montrent la présence d'une ségrégation de phases entre les composantes polymères et siliciques avec des domaines de l'ordre d'une centaine de nanomètres pour les formulations contenant 2 et 5 % molaire de MaPTMS. Ces expériences ont donc mis en évidence une valeur seuil apparente de la quantité de MaPTMS pour réduire la taille des ségrégations de phase à l'échelle d'une centaine de nanomètre.
- Les mesures de temps de relaxation spin-réseaux T_1 (1H), qu'elles soient directes ou indirectes, corroborent ces observations avec des hétérogénéités calculées de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètre pour la valeur seuil de 5 % de MaPTMS dans les formulations étudiées. Par ailleurs, si on se base sur les taux de conversion déterminés pour des formulations de compositions similaires, seulement 60 % du MaPTMS contenu dans les formulations est intégré dans les copolymères ce qui ne représente que 3 % du MaPTMS initialement introduit.

III.3.3. TTR, taux de charge et module élastique réduit

Nous avons vu précédemment que la réticulation de nos systèmes reposait sur deux composantes : la première avec l'agent de couplage (MaPTMS) qui assure un lien covalent entre le réseau polymère et le réseau silicique et la seconde qui est due à la réticulation intrinsèque du réseau silicique dans le cas du TEOS et du MTES, le DMDES ne conduisant qu'à des espèces linéaires ou cycliques – confer le PDMS. Par ailleurs, nous avons pu observer dans la partie III.1.6 (Figure 16), que les modules élastiques réduits étaient plus élevés pour les systèmes à base de TEOS que ceux à base de MTES ce qui pouvait s'expliquer par un pouvoir réticulant plus grand pour le TEOS. Dans la partie III.2.4 (Figure 24), nous avons noté un effet net de la double réticulation sol-gel sur les modules élastiques réduits des revêtements issus de certaines formulations que l'on peut appréhender à travers le taux théorique de réticulation (TTR), une augmentation du module élastique réduit étant corrélée à celle du TTR. Il nous est donc apparu intéressant de vérifier cette corrélation en ayant plus de variabilité au niveau des valeurs du TTR. Pour ce faire, nous avons joué sur la fonctionnalité et le pouvoir réticulant des précurseurs siliciques comme le TEOS, le MTES et le DMDES (confer partie III.1.2). Dans cette partie, nous avons fixé la quantité de TFEMA et de MaPTMS à 0,4 eq et 0,2 eq respectivement, ce choix étant un compromis entre un taux de conversion global de l'ordre de 80 % et une quantité adéquate de PS pour en mesurer leur effet (0,4 eq), les

compositions de ces formulations étant rassemblées dans le tableau 8.

Formulation	TFEMA	TEOS	MTES	DMDES	MaPTMS	TTR
3	0,4	0,4	/	/	0,2	35 %
34	0,4	0,2	0,2	/	0,2	31 %
35	0,4	0,2	/	0,2	0,2	27 %
8	0,4	/	0,4	/	0,2	27 %
36	0,4	/	0,2	0,2	0,2	21 %
37	0,4	/	/	0,4	0,2	15 %

Tableau 8 : Compositions molaires des différentes formulations. Pour rappel, TEOS : fonctionnalité 4 – nombre de liaisons réticulantes 2 / MTES : fonctionnalité 3 – nombre de liaisons réticulantes 1 / DMDES : fonctionnalité 2 – nombre de liaisons réticulantes 0.

Plusieurs choses sont à noter concernant les formulations. Elles possèdent toutes les mêmes quantités relatives de TFEMA, PS et MaPTMS, les mêmes taux de conversion au niveau des espèces méthacrylates (TFEMA et MaPTMS) et des taux de condensation similaires pour les espèces siliciques. Il en résulte que seuls deux paramètres peuvent changer : le TTR et le pourcentage massique en espèces siliciques. Concernant ce dernier et reprenant la méthodologie développée dans la figure 17, nous observons qu'il ne varie qu'entre 27 % et 30 %, intervalle restreint et dont les valeurs sont bien supérieures au 5 % en masse de charges nanométriques nécessaire pour renforcer un polymère. Il ressort donc de ces formulations que le seul paramètre qui varie dans de grandes proportions (de 15 à 35 %) est le TTR. Une particularité concerne la formulation 37 dans laquelle la réticulation ne sera assurée que par le MaPTMS puisque le DMDES ne conduit qu'à des espèces linéaires (ou cycliques). Concernant les formulations 35 et 8, elles présentent le même TTR mais avec une réticulation assurée par le MaPTMS (0,2 eq) et le TEOS (0,2 eq) pour la formulation 35 versus le MaPTMS (0,2 eq) et le MTES (0,4 eq) pour la formulation 8. Il sera donc possible de voir si la fonctionnalité et le pouvoir réticulant propre à un précurseur silicique a une influence sur le module d'élasticité réduit.

Les synthèses ont été réalisées selon la voie 1 décrite précédemment exceptées pour les formulations contenant du DMDES pour lesquelles la voie 2 a été privilégiée. Ce choix a été fait afin de minimiser les réactions sol-gel entre les molécules de DMDES qui peuvent conduire à des espèces cycliques non réactives et donc potentiellement ne pas intervenir dans la constitution du réseau silicique hybride. Les mesures de nano-indentation ont été réalisées sur des revêtements déposés par drop casting puis traités thermiquement à 130°C pendant une heure comme les autres revêtements étudiés et préalablement décrits.

La figure 34 représente le module d'élasticité réduit des revêtements issus des formulations du tableau 6 en fonction du TTR.

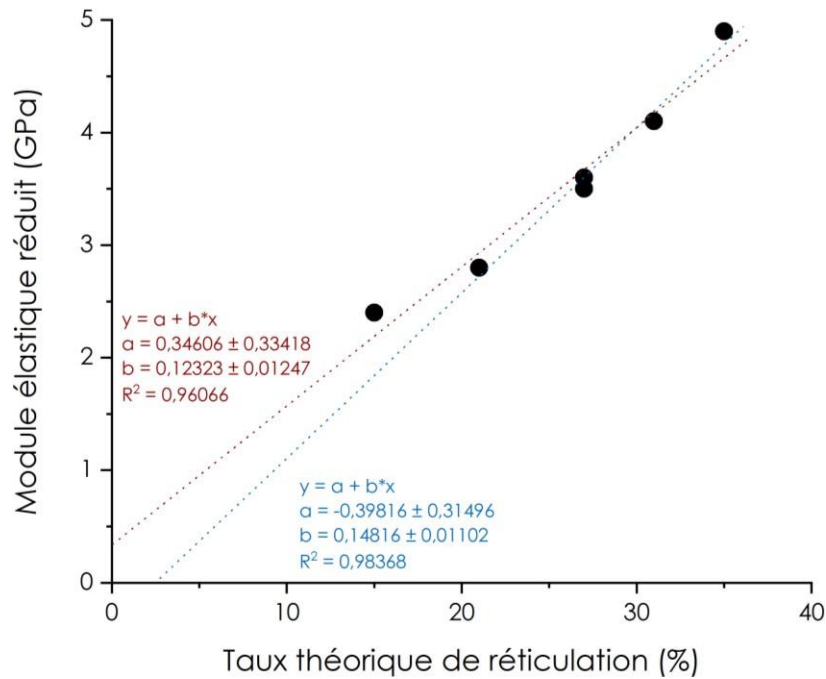


Figure 34: Graphique représentant le module d'élasticité réduit en fonction du TTR. Les droites représentent les régressions linéaires : en rouge avec l'ensemble des points et en bleu tous les points sauf le premier. Formulations par ordre croissant de TTR : 37, 36, 8, 35, 34, et 3.

On observe une augmentation du module élastique avec celle du TTR. Cette augmentation paraît à première vue linéaire avec des valeurs du coefficient de détermination R^2 élevées : 0,96 en prenant tous les points et 0,98 en ne prenant pas le point le plus bas (associé à la formulation 37). Cette dernière est en effet particulière par rapport aux autres formulations car il s'agit d'un système qui ne peut réticuler via les précurseurs siliciques, la réticulation étant assurée uniquement par le MaPTMS avec des espèces siliciques linéaires (ou cycliques). En utilisant la régression linéaire la plus précise ($R^2 = 0,98$ – en bleu dans la figure 34), on aurait dû avoir un module élastique réduit associé à cette formulation de 1,8 GPa et non de 2,4 GPa. Cette différence pourrait s'expliquer par l'existence d'un paramètre secondaire comme le taux de charge élevé dans ces systèmes (27 % à 30 %) qui deviendrait plus prépondérant quand le TTR devient faible. Afin de vérifier cette hypothèse, il aurait été intéressant d'avoir des formulations avec des TTR inférieurs au 15 % de la formulation 37. Ne pouvant agir sur le précurseur silicique (DMDES), la seule option disponible aurait été de désactiver progressivement les groupements alcoxydes du MaPTMS (Si-OR) après l'étape de copolymérisation en y ajoutant par exemple du triméthylchlorosilane ((CH₃)₃SiCl) en voie non hydrolytique de préférence²⁵. Enfin, pour les formulations 35 et 8 qui présentent le même TTR (27%) mais avec des précurseurs siliciques de fonctionnalité et de pouvoir réticulant différents, il apparaît que les modules élastiques réduits sont très proches : 3,5 GPa pour la formulation 35 et 3,6 GPa pour la formulation 8. Un tel écart n'étant pas significatif, il semblerait que seul le TTR soit un paramètre important et non la fonctionnalité ou le pouvoir réticulant des précurseurs siliciques utilisés.

Afin de vérifier le rôle réticulant des précurseurs siliciques (confer formulation 37), nous avons réalisé deux nouvelles compositions (Tableau 9) : la formulation 38 qui ne comprend pas de précurseur silicique et la formulation 39 qui contient du TEOS, la quantité de TFEMA demeurant identique entre les deux formulations. Ces deux formulations présentent des TTR identiques et un pourcentage en masse d'espèces siliciques très proches (4,6 % pour la formulation 38 versus 5,5 % pour la 39). Il apparaît donc en voyant l'écart existant au niveau du module élastique réduit entre les revêtements issus de ces deux formulations (2.9 vs 4.0 GPa pour les formulations 38 et 39 respectivement) que la présence des précurseurs siliciques dans la formulation 39 joue un rôle important dans l'augmentation de ce dernier et ce même pour de faibles taux (PS + AC). Cette observation corrobore les résultats obtenus pour la formulation 37 qui contient du DMDES comme PS à savoir un composé sans pouvoir réticulant. La composante réticulante silicique joue donc un rôle important au niveau de l'augmentation des propriétés mécaniques de nos systèmes. Enfin pour mieux appréhender ce rôle, il aurait fallu pouvoir comparer ces systèmes à un poly(TFEMA) réalisé dans les mêmes conditions dont on aurait déterminé son module élastique réduit.

Formulation	TFEMA	TEOS	MaPTMS	TTR	Module élastique réduit (GPa)
38	0,85	/	0,15	12 %	2,9
39	0,85	0,10	0,05	12 %	4,0

Tableau 9 : Composition des formulations avec un simple (formulation 38) et un double système réticulant (formulation 39).

III.3.4. Conclusion

En résumé : systèmes 0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 PS avec PS = TEOS, MTES et DMDÉS.

- Pour ces systèmes, on observe une augmentation du module élastique avec celle du TTR. Cette augmentation paraît à première vue linéaire avec des valeurs du coefficient de détermination R^2 élevées.
- Il est apparu qu'une augmentation du module élastique réduit est intimement liée à la présence d'une double réticulation inorganique assurée par la présence des précurseurs siliciques à condition qu'ils aient un « pouvoir » réticulant (TEOS et MTES versus DMDÉS), le MaPTMS en faible proportion ne pouvant assurer à lui seul une réticulation effective.
- Il est possible que dans les formulations présentant une réticulation inorganique moins effective qu'un phénomène de renfort de charge au niveau du copolymère lié à la présence des espèces siliciques puisse intervenir dans une moindre mesure au niveau de l'augmentation du module d'élasticité réduit.

IV. Systèmes à base de monomères méthacrylates non fluorés

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à des systèmes à base de copolymères non fluorés comprenant à la place du TFEMA, le méthacrylate de butyle (MBu), de lauryle (MLau) et de polyéthylène glycol méthyle éther (PEGMEM – $M_n = 300 \text{ g.mol}^{-1}$ – Figure 1). Il existe plusieurs raisons à ce choix. La première est liée à la proposition de restriction des composés fluorés comprenant au moins un groupement $-CF_2-$ ou $-CF_3$ par l'European Chemicals Agency (ECHA) en février 2023. Le monomère PEGMEM a été choisi par rapport à sa fonction pendante polyéthylène glycol qui est réputée efficace pour limiter l'adsorption des protéines et des bactéries (confer chapitre 1). De la même façon, le MLau a été sélectionné pour sa longue chaîne aliphatique qui est hydrophobe et qui a tendance à s'organiser sous forme de monocouches. Ces deux monomères peuvent ainsi contribuer à développer une surface dite « Liquide supporté » limitant l'adhésion des protéines et micro-organismes, certains ayant une préférence pour les surfaces hydrophiles et d'autres pour les surfaces hydrophobes. Enfin, le MBu se rapproche dans une certaine mesure du TFEMA en termes de longueur et d'hydrophobie.

IV.1. Protocoles de synthèse - Compositions

IV.1.1. Méthacrylate de butyle (MBu)

Nous avons choisi de travailler avec deux compositions. La première a été régulièrement étudiée dans la partie III de ce chapitre et permettra d'avoir des points de comparaison et la seconde est plus riche en composante organique avec comme objectif de diminuer le module élastique des revêtements et de se rapprocher des prérequis pour les surfaces anti-adhésives (faible module élastique et faible énergie de surface). Au niveau de la composante silicique,

nous avons sélectionné, sur les mêmes principes, le TEOS, le MTES et le DMDES afin de faire varier l'hydrophobie de la composante silicique, sa fonctionnalité et son pouvoir réticulant. La voie de synthèse utilisée est la voie 1 (Figure 2) : polymérisation radicalaire thermique dans l'acétate de butyle et pré-hydrolyse des précurseurs siliciques avec un traitement thermique post-dépôt à 130°C pendant 1 heure. Les compositions des différentes formulations sont rassemblées dans le tableau 10 et correspondent à la composition molaire générale suivante : $x \text{ MBu} - y \text{ MaPTMS} - z \text{ PS} - 5 \text{ AcBu} - 3 \text{ EtOH} - 2 \text{ H}_2\text{O}$ avec $x + y + z = 1$.

Formulation	MBu	TEOS (MTES) (DMDES)	MaPTMS
40 (42) (44)	0,4	0,4	0,2
41 (43) (45)	0,8	0,1	0,1

Tableau 10 : Composition molaire des formulations pour les systèmes MBu – PS – MaPTMS.

Il est à noter que la formulation 44 (0,4 MBu – 0,4 DMDES – 0,2 MaPTMS) a engendré des hétérogénéités importantes lors de la phase de dépôt notamment avec des phénomènes de démouillage prononcés. Ces observations sont liées à la fonctionnalité du DMDES qui ne peut conduire qu'à des oligomères linéaires ou cycliques²⁶. La conformation cyclique des oligomères empêche leur adhérence simultanée au réseau organique et au substrat, ce qui conduit à des ségrégations de phases et au démouillage du revêtement. Nous avons donc opté avec cette formulation pour la voie de synthèse n°2, voie qui ne favorise pas l'homocondensation des espèces siliciques contrairement à la voie 1. En procédant à l'hydrolyse-condensation simultanée du MaPTMS et du DMDES, nous avons pu limiter la formation des espèces cycliques provenant du DMDES tout en favorisant les réactions sol-gel entre le DMDES et le MaPTMS (voir annexe 2).

IV.1.2. Méthacrylate de lauryle (MLau)

La synthèse de revêtements, selon les voies 1 et 2, avec des copolymères contenant du MLau s'est révélée problématique du fait de la très faible solubilité de ce composé à longue chaîne alkyle hydrophobe dans un milieu réactionnel contenant des molécules d'H₂O nécessaire aux réactions d'hydrolyse et de condensation sol-gel. Cette non miscibilité s'est traduite expérimentalement par l'obtention d'une formulation finale trouble qui après décantation contenait deux phases et ce quelles que soient les compositions étudiées. Pour remédier à cette démixtion, nous avons opté pour éliminer la présence d'H₂O dans les formulations. En effet, le procédé sol-gel offre d'autres possibilités pour permettre la formation d'un réseau silicique comme la voie non-hydrolytique avec des catalyseurs de type acide de Lewis (métaux de transition²⁵), l'utilisation de composés organostanniques²⁷) ou encore la

photocondensation en utilisant des superacides photogénérés (PAG) et l'humidité atmosphérique^{28,29}. Pour les synthèses à base de MLau, nous avons donc testé le procédé de photocondensation et l'utilisation de composés organostanniques comme catalyseur de condensation (bien que ces derniers présentent une activité biocide). En effet, le processus de photocondensation sol-gel a déjà été utilisé au LCMCP^{1,2} et certains Fouling Release Coatings commerciaux utilisent des composés organostanniques pour réticuler des PDMS avec le TEOS (Intersleek 1001 par exemple).

D'un point de vue expérimental (dont les détails figurent dans l'annexe 3), l'étape de copolymérisation thermique avec l'AIBN est conservée comme pour les voies 1 et 2 puisqu'elle n'implique pas de réactions « sol-gel ». L'eau nécessaire aux réactions d'hydrolyse-condensation des espèces siliciques provient de l'eau présente dans l'atmosphère et qui diffuse progressivement au sein du revêtement en formation. Dans les deux approches suivies, une solution de précurseurs siliciques dans l'éthanol est d'abord homogénéisée avant l'addition du PAG (ici le Diphényl Iodonium HexaFluoroPhosphate – DPI HFP) ou du dilaurate de dioctylétain. Au bilan, l'approche dite de photocondensation des espèces siliciques a conduit à des hétérogénéités sous formes de particules en surface du revêtement. Elles induisent une rugosité qui peut jouer sur les propriétés antifouling, et de potentiels problèmes de reproductibilité de synthèse et de robustesse des propriétés (variabilité de l'énergie de surface et du module d'élasticité). Nous avons donc préféré utiliser la voie impliquant le catalyseur de dilaurate de dioctylétain pour réaliser les formulations à base de MLau (Tableau 11).

Formulation	MLau	TEOS (MTES) (DMDES)	MaPTMS
46 (47) (48)	0,8	0,1	0,1

Tableau 11 : Composition molaire des formulations pour les systèmes MLau – PS – MaPTMS. Le taux de dilaurate dioctylétain est de 1 % molaire par rapport aux précurseurs siliciques. Les formulations réalisées sont deux fois plus diluées que celles décrites précédemment soit 0,8 MLau - 0,1 MaPTMS - 0,1 PS – 10 AcBu – 6 EtOH – 0 H₂O.

Cette dernière voie de synthèse présente une particularité. En effet, le traitement thermique est remplacé par un long maintien du revêtement à température ambiante et sous une humidité relative supérieure à 30 %, afin d'évaporer les solvants et de favoriser la diffusion de l'eau atmosphérique au sein du revêtement. Nous avons réalisé des expériences de RMN ²⁹Si sur une poudre obtenue par drop-casting de la formulation 48 qui nous ont permis de déterminer un taux de condensation du MaPTMS de l'ordre de 55 %, valeur comparable aux 60 % obtenus pour la condensation thermique.

IV.1.3. Le polyéthylène glycol méthyle éther méthacrylate (PEGMEM)

Les formulations à base de PEGMEM ont posé des difficultés similaires à celles à base de MLau avec des revêtements présentant des inhomogénéités mais aussi une gélification du sol, lors de l'étape de copolymérisation avec le MaPTMS, lorsque les concentrations étaient élevées. Nous avons pu toutefois réaliser 3 formulations en diluant par deux les concentrations en réactifs (Tableau 12).

Formulation	PEGMEM	TEOS (MTES) (DMDES)	MaPTMS
49 (50) (51)	0,8	0,1	0,1

Tableau 12 : Composition molaire des formulations pour les systèmes PEGMEM – PS – MaPTMS. Les formulations réalisées sont deux fois plus diluées que celles décrites précédemment soit 0,8 PEGMEM - 0,1 MaPTMS - 0,1 PS – 10 AcBu – 6 EtOH – 4 H₂O. Formulations obtenues selon la voie de synthèse n°1.

IV.1.4. Système polymère tricomposant (MBu – MLau – MaPTMS)

Pour moduler l'énergie de surface et le module élastique tout en évitant les difficultés de synthèse associées à l'utilisation du méthacrylate de lauryle, nous avons élaboré un copolymère tricomposant principalement composé de MBu, avec l'ajout de 5 % molaire de MLau et du MaPTMS. Six formulations ont été synthétisées (Tableau 13) avec deux compositions molaires différentes. Afin de diminuer de manière importante le module élastique réduit des revêtements, nous avons privilégié la composante organique en limitant le taux de précurseurs siliciques et de MaPTMS.

Formulation	MBu	MLau	TEOS (MTES) (DMDES)	MaPTMS
52 (54) (56)	0,75	0,05	0,1	0,1
53 (55) (57)	0,85	0,05	0,05	0,05

Tableau 13 : Composition molaire des formulations pour les systèmes MBu MLau – PS – MaPTMS. Les formulations réalisées sont deux fois plus diluées que celles décrites précédemment soit 0,8 PEGMEM - 0,1 MaPTMS - 0,1 PS – 10 AcBu – 6 EtOH – 4 H₂O. Formulations obtenues selon la voie de synthèse n°1 sauf pour la formulation 56 – voie 2.

IV.2. Propriétés des revêtements

IV.2.1. Energie de surface

Pour rappel, les énergies de surface des revêtements réalisés à base de TFEMA étaient comprises entre 22 et 30 mN/m soit dans la gamme correspondante à une adhésion minimale des bio-organismes selon la littérature (20 – 30 mN/m). Nous avons aussi observé que ces énergies étaient indépendantes des compositions des formulations pour les systèmes étudiés.

Pour certaines formulations moins riches en TFEMA (partie III.1), il est apparu que le PS avait une influence sur l'énergie de surface ce qui n'est plus le cas lorsque le taux de TFEMA est plus élevé (50 % - partie III.2). Dans ce dernier cas, nous avons conclu que le facteur gouvernant les valeurs de l'énergie de surface est lié à la quantité de TFEMA dans les formulations.

Concernant les systèmes à base de MBu (Figure 35), nous observons pour l'ensemble des revêtements issus des 6 formulations que les énergies de surface sont légèrement supérieures à la gamme préconisée pour les surfaces à adhésion minimale. On ne note pas d'effet notable de la composition sur ces valeurs que les formulations soient riches ou non en MBu et ce quel que soit le PS utilisé. A contrario, on observe une légère baisse des énergies de surface quand l'hydrophobicité du PS augmente (passage du TEOS au MTES) ce qui laisse à penser que le réseau silicique est accessible en surface du revêtement à l'interface avec l'air. Concernant les formulations avec le DMDES, elles présentent des énergies de surface supérieures à celle avec le MTES ce qui est a priori contre-intuitif puisqu'il s'agit d'un composé plus hydrophobe que le MTES (1 CH₃ en plus et un O en moins). On peut ainsi se demander si les espèces cycliques inhérentes à cette synthèse avec le DMDES (D₃ et D₄ par exemple) ne sont pas responsables de cette valeur, avec moins de précurseurs siliciques hydrophobes présents dans les revêtements (T_{ébullition} D₃ = 134°C et T_{ébullition} D₄ = 175°C). Concernant les composantes polaires, on note qu'elles sont très faibles et de mêmes valeurs quelles que soient les formulations à base de MBu, ce qui confirme le rôle prédominant du copolymère à base de MBu et ce dès 40 % molaire dans le revêtement. Les légères tendances observées pour les énergies de surface seraient dues à sa composante dispersive.

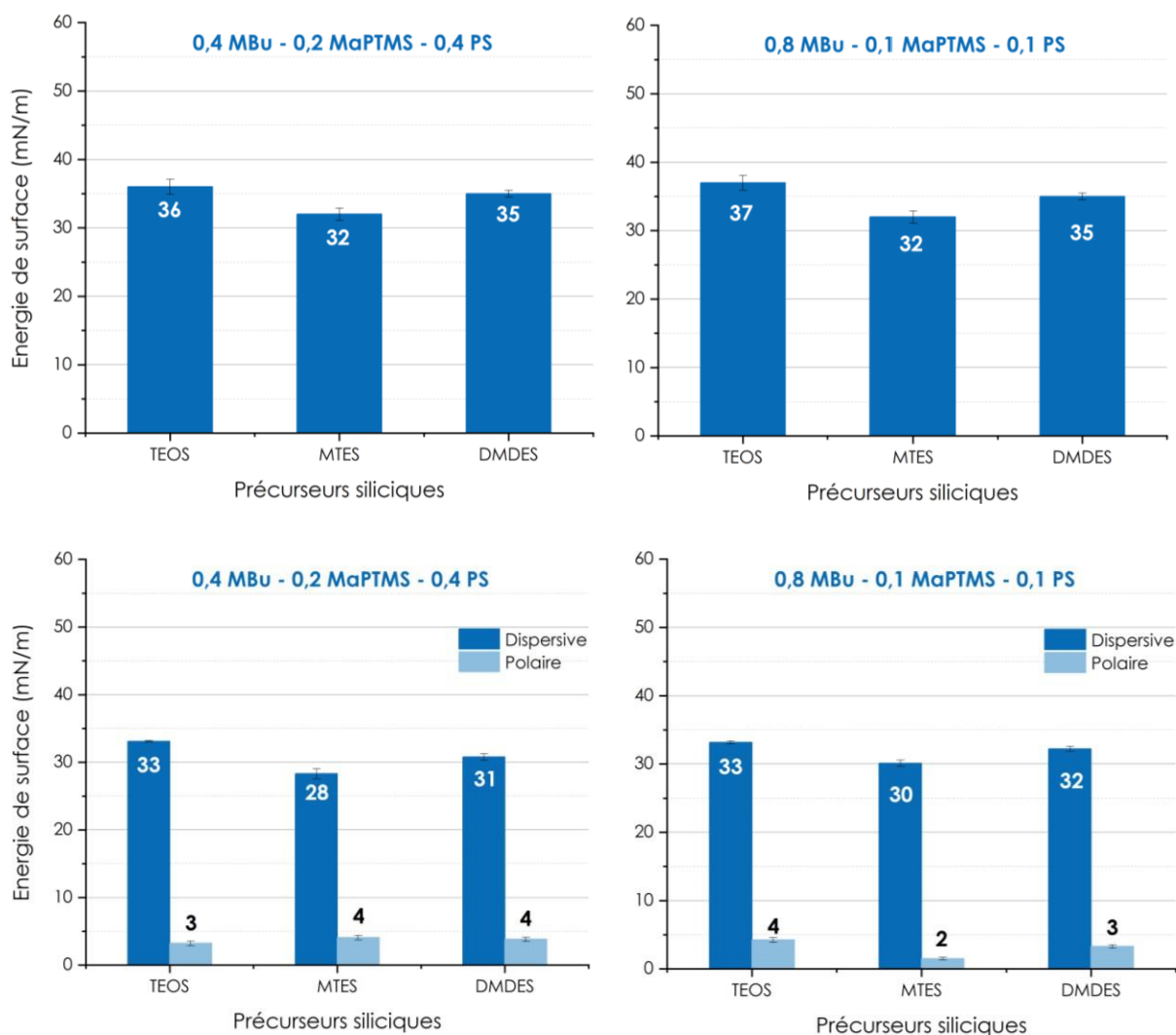


Figure 35 : Energies de surface pour les revêtements issus des formulations MBu – MaPTMS – PS (Tableau 8 – formulations 40 à 45).

Concernant les formulations à base de MLau (Figure 36), les valeurs d'énergie de surface sont les plus faibles que nous ayons obtenues et appartiennent à la limite inférieure de la gamme requise pour des revêtements de type FRC (20-30 mN/m). On observe la même tendance que pour le MBu en fonction du précurseur silicique utilisé, à savoir une très légère baisse de l'énergie de surface quand on passe du TEOS au MTES puis une très légère augmentation pour le DMDES. On observe aussi des valeurs de la composante polaire extrêmement faible pour toutes les formulations ce qui laisserait à penser que le réseau silicique est masqué par les longues chaînes alkyles de MLau.

Pour le PEGMEM (Figure 36) et comme attendu, les énergies de surface sont les plus élevées et ne répondent pas aux critères d'adhésion minimale. On remarque par contre un effet plus net du PS quand son hydrophobie croît (baisse de l'énergie de surface quand on passe du TEOS au MTES au DMDES) ce qui semble démontrer l'accessibilité en surface des PS. Au niveau des composantes dispersives et polaires, on note une baisse de ces dernières quand

l'hydrophobicité des précurseurs siliciques augmente (du TEOS au DMDÉS en passant par le MTES) ce qui semble confirmer la présence et l'accessibilité des PS en surface.

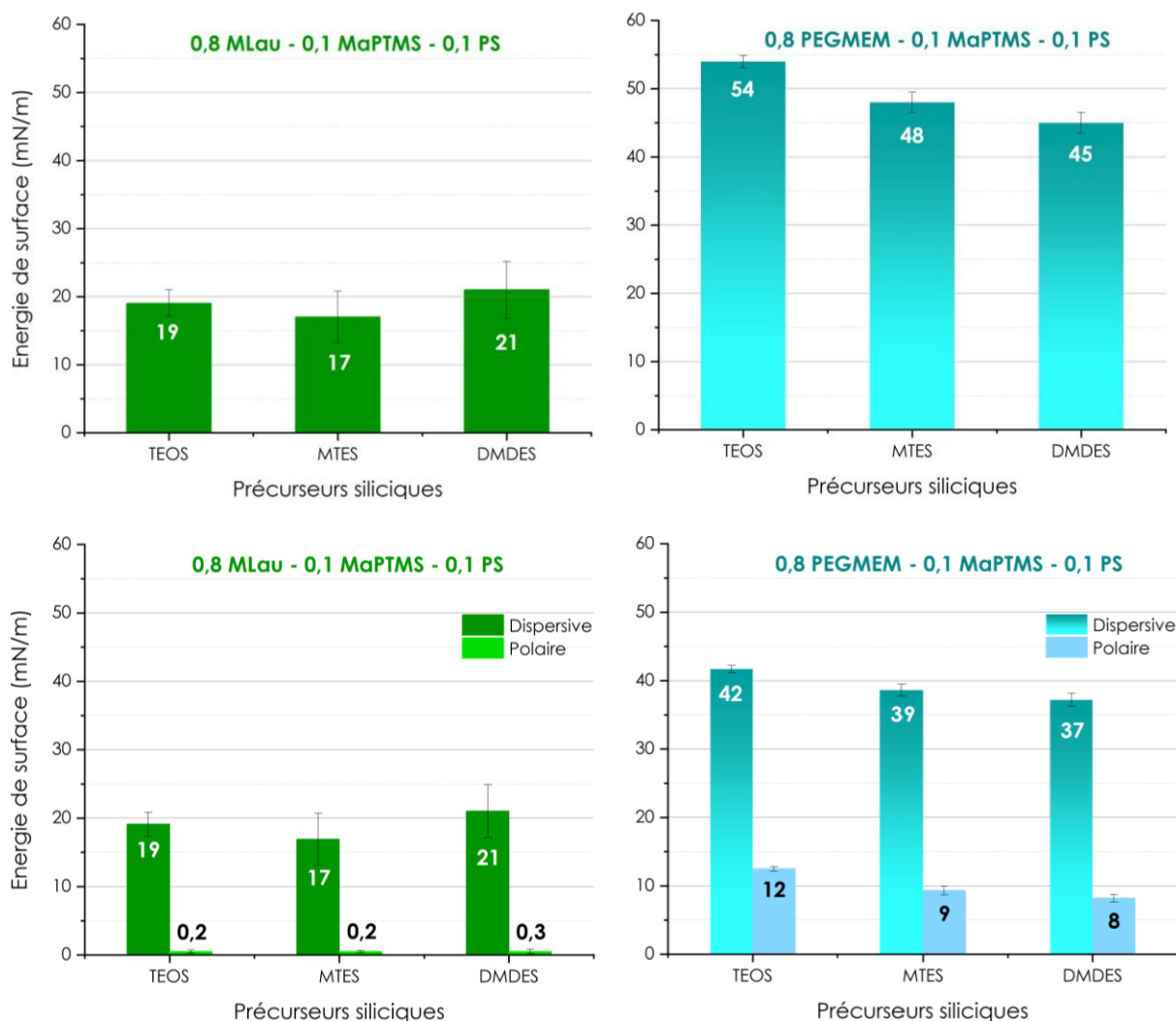


Figure 36 : Energie de surface pour les revêtements issus des formulations MLau – MaPTMS – PS (Tableau 11 – formulations 46 à 48) et PEGMEM – MaPTMS – PS (Tableau 12 – formulations 49 à 51).

Enfin, pour les systèmes tricomposants MBu – MLau – MaPTMS, les valeurs d'énergie de surface sont comparables aux systèmes sans MLau (Figures 35 et 37). L'addition de 5 % molaire de MLau aux formulations MBu – MaPTMS n'apporte donc pas d'effets sur les valeurs des énergies de surface et leurs composantes polaires et dispersives et ce quel que soit le précurseur silicique utilisés. On peut se demander si la quantité de MLau présent dans le copolymère est trop faible pour en voir un effet ou si le MLau est trop contraint spatialement pour s'organiser notamment en surface. Des analyses RMN ¹H liquide auraient été nécessaires pour avoir une idée de la structure du copolymère tricomposant. On aurait pu aussi réaliser deux copolymères l'un MBu - MaPTMS et l'autre MLau - MaPTMS dans les mêmes proportions que ceux réalisés dans les systèmes tricomposants et voir si la migration des longues chaînes alkyles à l'interface film air aurait été favorisée avant la réticulation sol-gel. Il apparaît aussi que la synthèse de ces formulations en présence d'H₂O est possible en présence de MLau en faible quantité.

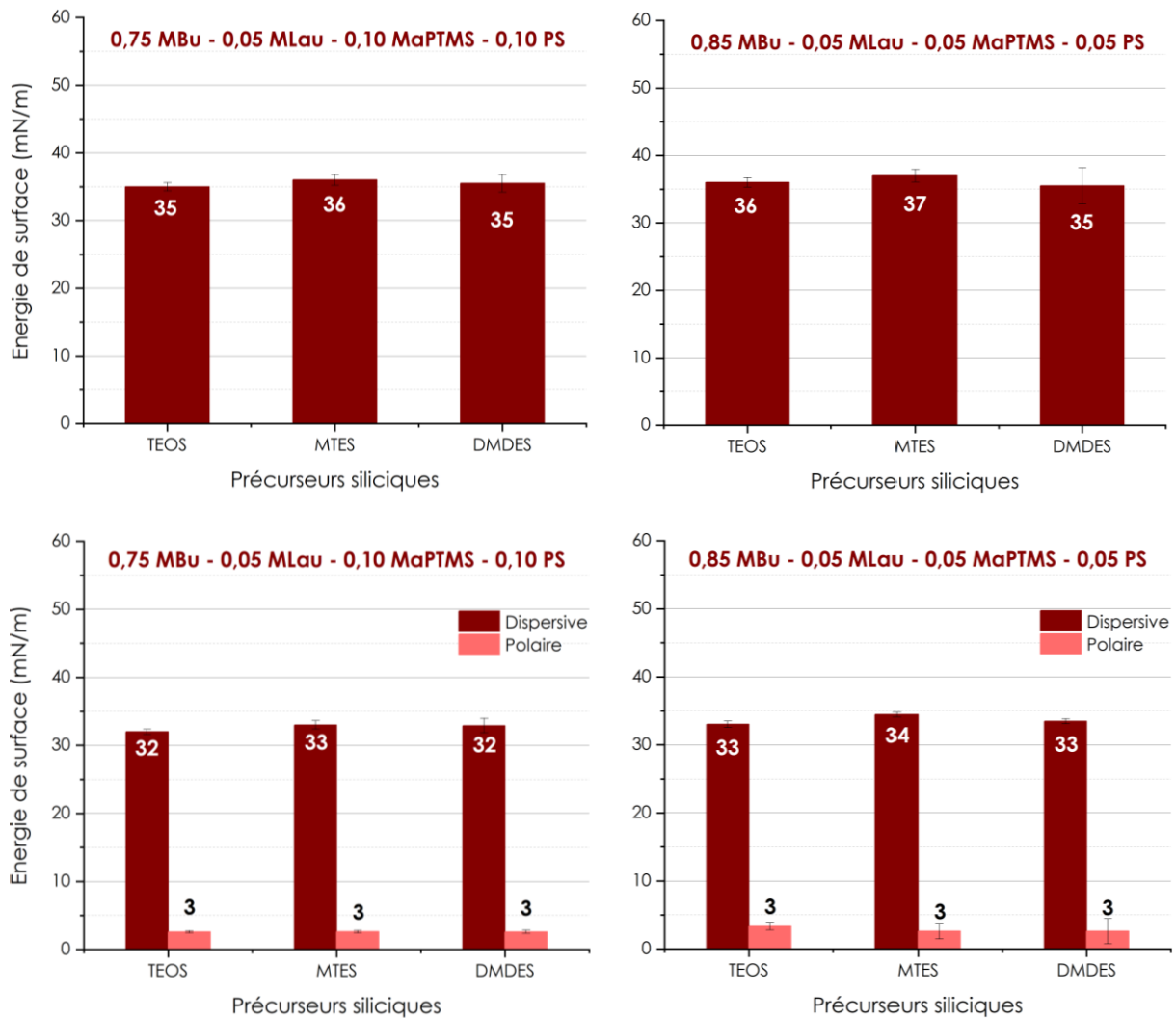


Figure 37 : Energie de surface pour les revêtements issus des formulations MBu MLau – MaPTMS – PS (Tableau 13 – formulations 52 à 57).

IV.2.2. Module d'élasticité réduit

Pour rappel concernant les modules élastiques réduits sur les systèmes à base de TFEMA, les résultats obtenus montrent un effet net de la double réticulation sol-gel sur ces systèmes : une augmentation du module élastique réduit qui est corrélée à celle du TTR (Figure 34). Cette observation est aussi confortée par des valeurs du module élastique plus faibles pour des systèmes à base de MTES (fonctionnalité 3 – nombre de liaisons réticulantes 1) que pour ceux à base de TEOS (fonctionnalité 4 – nombre de liaisons réticulantes 2). Il est aussi possible qu'un second facteur, le pourcentage en masse d'espèces siliciques (taux de charge), puisse intervenir dans les valeurs du module élastique réduit dans certains cas. Dans l'annexe 4, sont donnés le TTR et le pourcentage massique théorique en espèces siliciques dans les revêtements (selon la procédure décrite dans la figure 17) pour les formulations étudiées dans cette partie.

Comparons maintenant avec les matériaux issus des formulations sans fluor. Les formulations à base de MBu présentant les mêmes compositions molaires que celles avec le TFEMA comme comonomère, présentent une baisse notable du module élastique réduit, et ce quel que soit le PS utilisé. Cette observation qui traduit un ramollissement des matériaux était attendue du fait de la longueur plus importante de la chaîne alkyle pour le MBu (Figure 38).

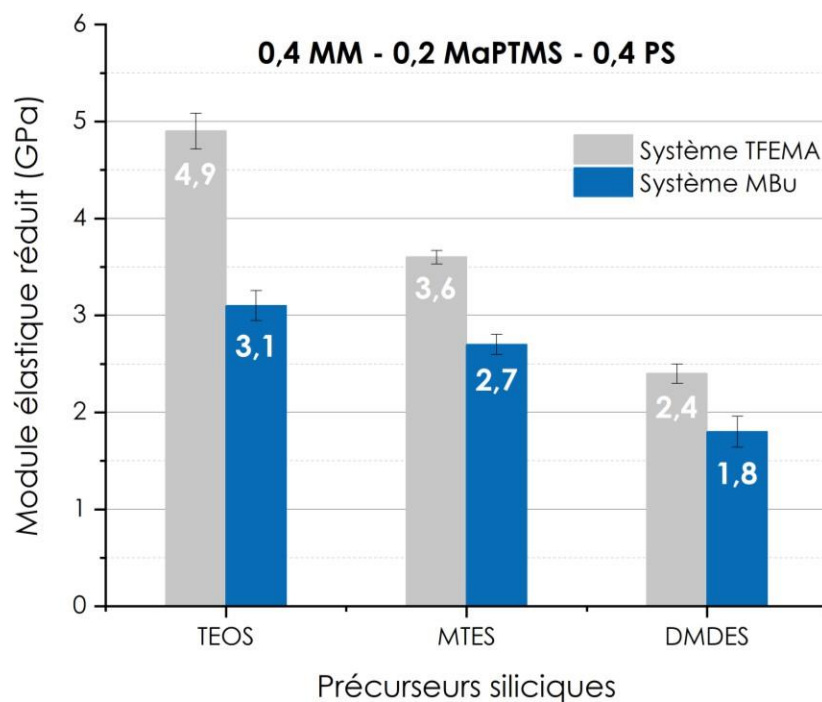


Figure 38 : Module élastique réduit pour les revêtements issus des formulations TFEMA – MaPTMS – PS et MBu – MaPTMS – PS de composition molaire : 0,4 MM – 0,2 MaPTMS – 0,4 PS.

Si on regarde l'effet de la composition (Figure 39), il apparaît que plus la composante polymère est importante (0,4 MBu versus 0,8 MBu), plus le module élastique réduit des revêtements diminue. Par ailleurs, au sein d'une même composition, on note une baisse du module élastique réduit quand la fonctionnalité et le pouvoir réticulant des précurseurs siliciques, *i.e.* le TTR, diminuent (TEOS → MTES → DMDES). Le pourcentage en masse des espèces siliciques dans les revêtements demeure quasiment constant au sein d'une même composition mais diminue logiquement quand la proportion de la composante polymère augmente. Si ce paramètre présente un réel effet, il ne se manifestera que lorsque les compositions varieront. Enfin, les observations faites sur les systèmes MBu corroborent celles obtenues avec les systèmes à base de TFEMA.

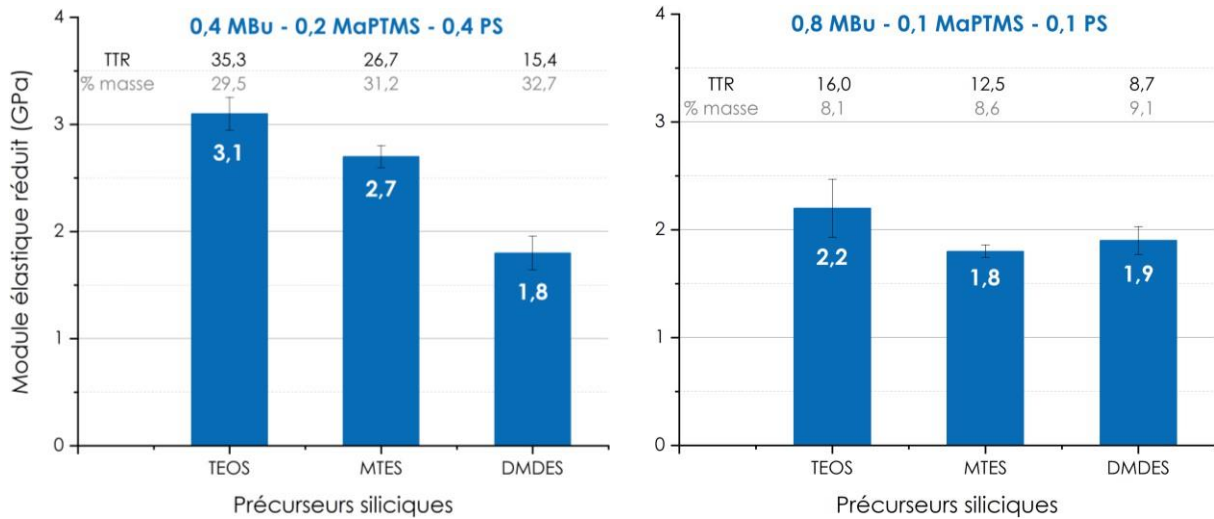


Figure 39 : Module élastique réduit pour les revêtements issus des formulations MBu – MaPTMS – PS (Tableau 10 – formulations 40 à 45). Le TTR (en noir) et le % massique en espèces siliciques (en gris) ont été reportés pour chaque revêtement.

Pour les systèmes MLau et PEGMEM, et pour des compositions molaires similaires, le module élastique réduit chute drastiquement par rapport aux systèmes MBu (Figure 40). Ce résultat n'est pas surprenant compte-tenu des longueurs des chaînes pendantes lauryle et PEG qui peuvent jouer le rôle de plastifiant au sein du revêtement. Les valeurs très faibles du module élastique démontrent ainsi le rôle majeur du comonomère sur ce dernier, ce qui est confirmé par l'absence d'effets notables des précurseurs siliciques sur le module élastique réduit.

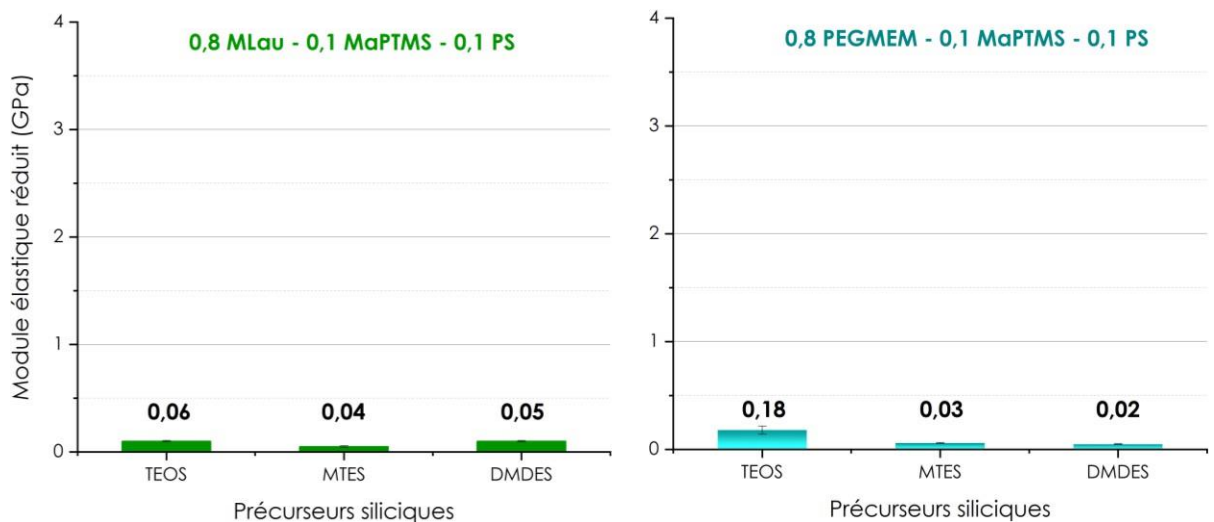


Figure 40 : Module élastique réduit pour les revêtements issus des formulations MLau – MaPTMS – PS (Tableau 11 – formulations 46 à 48) et PEGMEM – MaPTMS – PS (Tableau 12 – formulations 49 à 51).

Pour les systèmes tricomposants (MBu – MLau – MaPTMS), l'ajout de 5 % molaire de MLau diminue notablement le module élastique réduit quand on le compare, pour une même composition, aux systèmes MBu (Figure 39 -graphique de droite) et ce quel que soit le précurseur silicique utilisé. Là encore, une augmentation de la proportion de la phase

polymère dans les revêtements engendre logiquement une baisse du module élastique réduit. Il est intéressant de noter que cette addition de MLau dans le copolymère ne s'est pas traduite par une baisse de l'énergie de surface mais uniquement du module élastique réduit. Cette observation laisse à penser que ce comonomère est présent dans toute l'épaisseur du revêtement et qu'il n'est pas ségrégué uniquement en surface. Comme mentionné précédemment, il aurait été intéressant de réaliser le même mélange avec deux copolymères distincts MBu – MaPTMS et MLau – MaPTMS mais dans les mêmes proportions molaires.

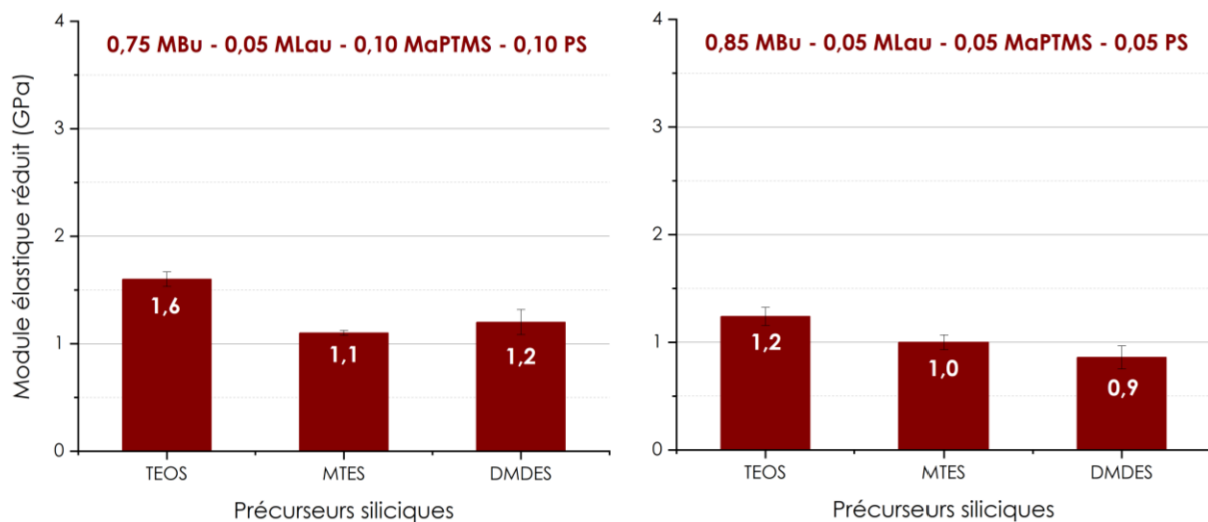


Figure 41 : Module élastique réduit pour les revêtements issus des formulations MBu MLau – MaPTMS – PS (Tableau 13 – formulations 52 à 57).

IV.3. Conclusion

En résumé : systèmes sans monomères fluorés et riches en composante polymère.

- Pour les systèmes à base de MBu, les énergies de surface sont légèrement supérieures à la gamme préconisée pour les surfaces à adhésion minimale (34,5 mN/m en moyenne). Il n'existe pas d'effet notable de la composition sur les énergies de surface qu'elles soient ou non riche en composante polymère. Il y aurait un léger effet de l'hydrophobicité des précurseurs siliciques sur cette caractéristique mais le copolymère semble avoir un rôle prédominant et ce dès 40 % molaire dans le revêtement. Le MBu provoque, comme attendu, une diminution du module élastique réduit des revêtements quand on les compare avec ceux réalisés avec du TFEMA pour une composition molaire identique. L'augmentation de la composante polymère dans le revêtement se traduit aussi par une baisse du module élastique réduit. On note aussi l'influence du pouvoir réticulant des PS qui engendre une baisse du module élastique quand ce pouvoir réticulant diminue (TEOS → MTES → DMDES).
- Pour les systèmes à base de MLau, les énergies de surface sont les plus faibles de l'ensemble des revêtements étudiés dans ce manuscrit (19 mN/m en moyenne) et

correspondent à la limite basse des énergies de surface requises pour des revêtements à adhérence limitée vis-à-vis des micro-organismes. La très légère baisse des valeurs de l'énergie de surface quand l'hydrophobicité des PS augmente tend à montrer que, dans ce cas aussi, c'est la composante polymère qui dicte les valeurs à cette dernière, le réseau silicique pouvant être masqué à l'interface par les longues chaînes alkyles de MLau. Concernant les modules d'élasticité réduits, ils sont très faibles du fait du grand effet plastifiant des groupements pendants lauryle présents en grande quantité et sont du même ordre de grandeur que les matériaux de référence (PTFE, PDMS, Intersleek 1001 = FRC commercial). Par ailleurs, il n'existe pas d'effet notable du pouvoir réticulant des PS sur le module élastique réduit des revêtements. Le comonomère MLau joue donc un rôle majeur sur ces deux propriétés.

- Pour les systèmes à base de PEGMEM, les énergies de surface sont les plus grandes de cette étude ce qui s'explique aisément par le caractère hydrophile des groupements pendants de type PEG. On remarque que l'hydrophobicité des PS engendre une baisse de cette énergie de surface quand on passe du TEOS au MTES puis au DMDES. Cette observation suggère que les PS sont accessibles, du moins, partiellement à la surface du revêtement et donc que l'organisation des chaînes PEG n'est pas suffisamment dense pour les masquer. Compte-tenu de la longueur des chaînes et de l'absence de liaisons hydrogène entre ces dernières (pas de composés chimiques donneurs de liaisons H en quantité importante hormis quelques silanols résiduels Si-OH), les modules élastiques réduits sont là aussi très faibles et du même ordre de grandeur que les revêtements à base de MLau. Le comonomère PEGMEM joue donc un rôle majeur sur ces deux propriétés.
- Enfin l'addition de 5 % molaire de MLau à des systèmes riches en MBu ne provoque pas de changements sur ces systèmes au niveau de l'énergie de surface. Par contre, cet ajout se traduit par une baisse effective du module d'élasticité réduit ce qui tend à montrer la présence de MLau dans l'épaisseur du revêtement et non spécifiquement en surface.

V. Choix des compositions

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les paramètres qui gouvernent l'adhésion des micro-organismes sur une surface données sont l'énergie de surface, le module d'élasticité et dans une moindre mesure la rugosité-porosité et l'épaisseur du revêtement. Plus précisément, l'adhésion de bio-organismes est minimale sur des surfaces présentant des énergies de surface comprises entre 20 et 30 mN/m (Figure 42 a). Ces faibles énergies de surface limitent d'une part la colonisation bactérienne sur une surface en empêchant les exopolymères (EPS) de la mouiller correctement, et d'autre part, facilitent les opérations de nettoyage en réduisant les interactions entre le support et les bio-organismes. Le second paramètre important est la valeur

du module d'élasticité du revêtement. Il apparaît ainsi que le minimum de bioadhésion coïncide avec le minimum du module d'élasticité (Figure 42 c). Avec un faible module d'élasticité, la force nécessaire à la rupture du joint adhésif entre le support et les bio-organismes (bactéries et EPS) serait là aussi minimisée^{30,31}. Ces deux paramètres semblent être des paramètres majeurs puisqu'il existe une bonne corrélation entre l'adhésion des bio-organismes sur une surface et la racine carrée du produit de l'énergie critique de surface et du module d'élasticité du revêtement (Figure 42 c)³¹.

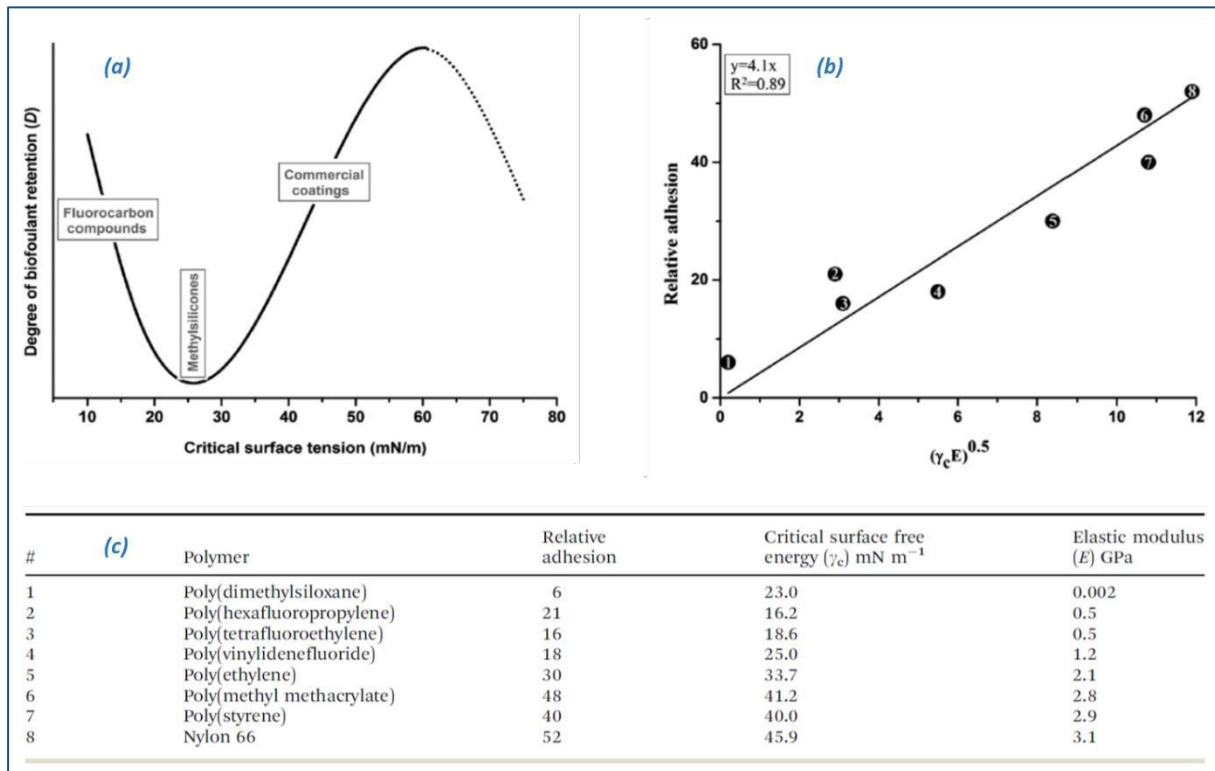


Figure 42. (a) Courbe de Baier reliant l'adhésion de bio-organismes à l'énergie critique,³² (b) Corrélation entre la bioadhésion et la racine carrée de l'énergie critique de surface et du module d'élasticité du revêtement, ³¹ (c) Données numériques des revêtements présents sur le graphique (b).³¹

Concernant la rugosité-porosité, il ressort de façon assez évidente que si cette dernière est minimisée, l'étendue de l'interface support – biofilm sera elle aussi limitée avec une minimisation des forces d'adhésion par unité de surface qu'elles soient physiques ou chimiques. Enfin, il a été montré que la force critique de traction (ou d'arrachage) nécessaire pour séparer deux couches (ici le biofilm du revêtement) était inversement proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur du revêtement^{30,31,33}.

Nous avons résumé dans la figure 43 les paramètres mis en avant par la littérature sur les revêtements à adhérence limitée à savoir le module d'élasticité réduit en fonction de l'énergie de surface des revêtements analysés dans ce manuscrit. Concernant les revêtements à base de TFEMA, leurs énergies de surface se trouvent dans la gamme requise à savoir entre 20 et 30 mN/m. Le module d'élasticité réduit quant à lui varie de 2,4 à 6,5 GPa selon les revêtements

ce qui nous permettra de discriminer ce paramètre en particulier avec des revêtements possédant les mêmes composés chimiques et des énergies de surface similaires. Il est à noter que contrairement aux matériaux de référence (PTFE, PDMS et le revêtement commercial Intersleek 1001), les revêtements à base de TFEMA présentent des modules élastiques bien plus importants (4 à 200 fois plus élevés) ce qui peut avoir une incidence sur leur propriété anti-adhérente vis-à-vis du fouling marin.

A l'opposé, les revêtements à base de MLau et de PEGMEM ont des modules d'élasticité réduits faibles et du même ordre de grandeur que les matériaux de référence. Comme leurs énergies de surface présente une grande variété de valeurs allant de 17 à 54 mN/m, nous allons pouvoir sonder ce paramètre sur la capacité antifouling passive.

Enfin, nous avons des revêtements intermédiaires en termes d'énergie de surface et de module d'élasticité réduit à base de MBu qui peuvent nous apporter des renseignements supplémentaires sur le compromis entre module d'élasticité réduit et durabilité, ou comme alternative aux PFAs par exemple. Nous avons aussi sélectionné un témoin négatif qui présente un module d'élasticité réduit et une énergie de surface élevés. Il s'agit d'un système à base de méthyle méthacrylate (MMe) obtenu selon la voie de synthèse n°1 et de composition molaire 0,4 MMe – 0,1 MaPTMS – 0,5 TEOS. Il possède un module d'élasticité réduit de 7,3 GPa et une énergie de surface de 40 mN/m.

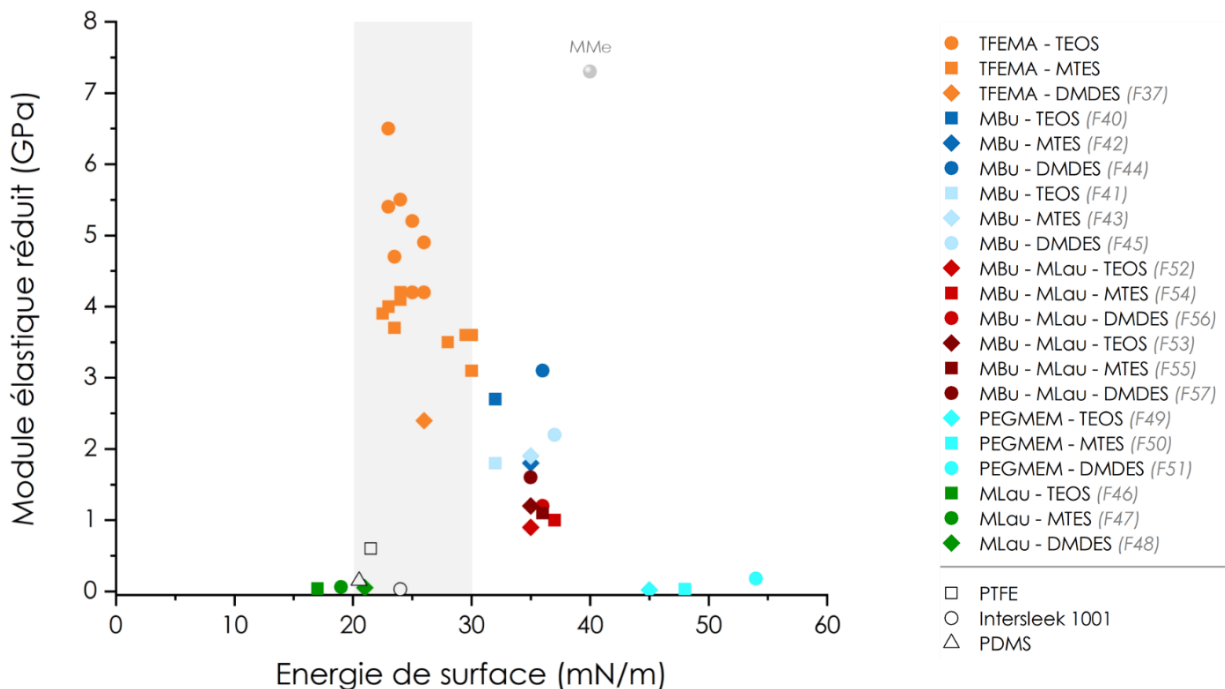


Figure 43. Graphique représentant le module élastique réduit en fonction de l'énergie de surface pour les formulations étudiées à base de TFEMA, de MBu, de MLau et de PEGMEM. Des matériaux de références comme le PTFE, le PDMS et le revêtement commercial Intersleek 1001 ont été rajoutés.

Compte-tenu du nombre important de réplica nécessaires aux expériences de microbiologie (chapitre 4), nous avons dû procéder à une sélection des revêtements pour les analyses de vieillissement en milieux modèles et en milieu représentatif (vieillissement en aquariums alimentés continuellement en eau de mer de la baie de Banyuls et soumis à un éclairage simulant l'exposition solaire avec débit réglable). Cette sélection est rassemblée dans la figure 44 et permettra de balayer les différents paramètres visant à limiter l'adhésion des bio-organismes sur une surface donnée.

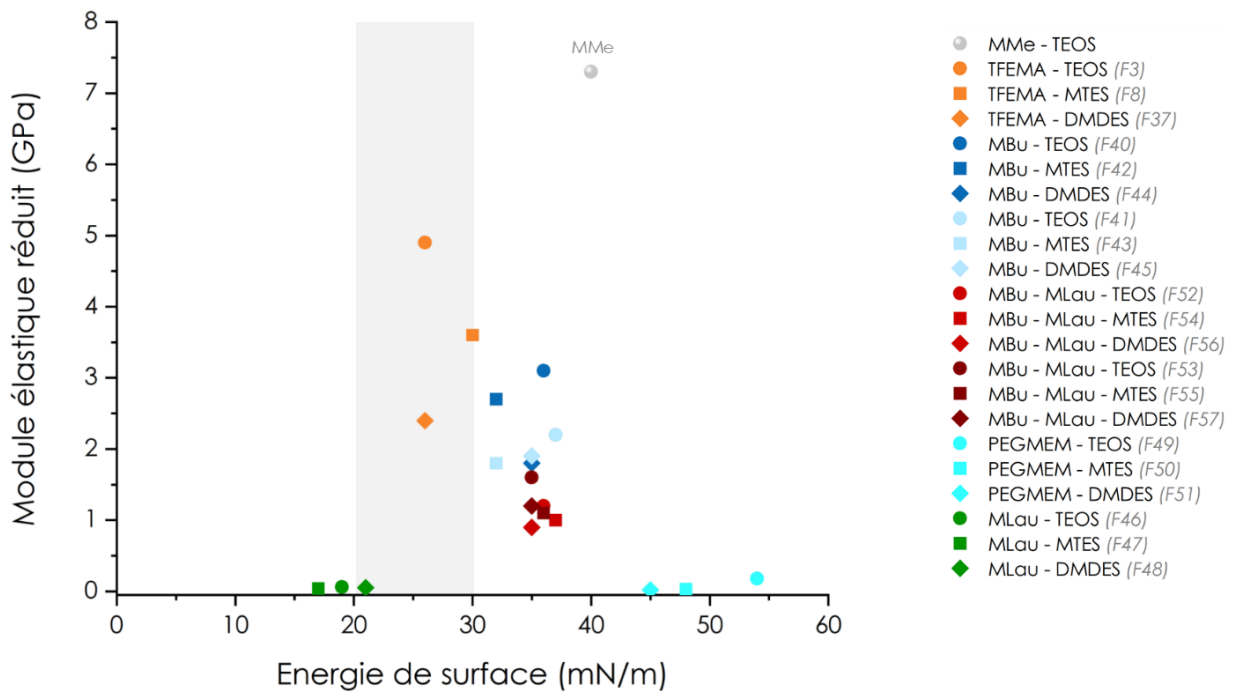


Figure 44. Sélection des formulations pour les études en milieux modèles et représentatifs (chapitre 4).

Références

1. Barret-Vivin, V. Revêtements hybrides pour la protection de matériaux composites. (Paris 6, 2016).
2. Médina, E. Synthèse de revêtements anticorrosion par voie sol-gel pour la protection de l'alliage 2024 T3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et ellipsométrie in situ. (Sorbonne Université, 2019).
3. Innocenzi, P. *et al.* Controlling the Thermal Polymerization Process of Hybrid Organic–Inorganic Films Synthesized from 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane and 3-Aminopropyltriethoxysilane. *Chem. Mater.* **15**, 4790–4797 (2003).
4. Costa, R. O. R. & Vasconcelos, W. L. Structural modification of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)–silica hybrids utilizing 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Non-Crystalline Solids* **304**, 84–91 (2002).
5. Kim, I. & Kang, S. M. Formation of Amphiphilic Zwitterionic Thin Poly(SBMA-co-TFEMA) Brushes on Solid Surfaces for Marine Antifouling Applications. *Langmuir* **40**, 3213–3221 (2024).
6. Sun, Q. *et al.* Mimetic marine antifouling films based on fluorine-containing polymethacrylates. *Applied Surface Science* **344**, 17–26 (2015).
7. Jeong, J., Do, J. & Kang, S. M. Polydopamine-Mediated, Amphiphilic Poly(Carboxybetaine Methacrylamide-*r*-Trifluoroethyl Methacrylate) Coating with Resistance to Marine Diatom Adhesion and Silt Adsorption. *Advanced Materials Interfaces* **11**, 2300871 (2024).
8. HUI, E. Caractérisation et optimisation d'hydrogels de chitosane bioactifs et injectables pour applications biomédicales. (2017).
9. Deng, X., Cao, S., Liu, B. & Li, S. Thermodynamic and Kinetic Considerations - Effect of Organic Siloxane on MMA Polymerization. *Polymers and Polymer Composites* **13**, 505–512 (2005).
10. Glaser, R. H., Wilkes, G. L. & Bronnimann, C. E. Solid-state ²⁹Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **113**, 73–87 (1989).
11. Heo, H. J., Han, D. J. & Sohn, E.-H. Impact of trifluoromethyl groups on the control of surface and optical properties of poly(methyl methacrylate). *Journal of Fluorine Chemistry* **219**, 92–97 (2019).
12. Hu, L., Zhang, X., Sun, Y. & Williams, R. J. J. Hardness and Elastic Modulus Profiles of Hybrid Coatings. *J Sol-Gel Sci Technol* **34**, 41–46 (2005).
13. Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. & Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 696 (2011).
14. Okada, A. & Usuki, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **291**, 1449–1476 (2006).
15. Péméja, J. Séparation de phase d'un mélange de polymère : théorie de champ moyen, résultats expérimentaux et application.
16. Tatiana Ștefanov, Ryan, B., Ivanković, A. & Murphy, N. Dynamic mechanical analysis of carbon black filled, elastomer-toughened ethyl cyanoacrylate adhesive bulk films. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **101**, 102630 (2020).

17. Gaudon, A. Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice – zircone. (Université de Limoges, 2005).
18. Émulsification - Élaboration et étude des émulsions : Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/biomedical-pharmath15/mise-en-forme-des-medicaments-42611210/emulsification-j2150/>.
19. Aziz, T. *et al.* Recent Progress in Silane Coupling Agent with Its Emerging Applications. *J Polym Environ* **29**, 3427–3443 (2021).
20. Xiao, C. *et al.* A comparative investigation on different silane coupling agents modified sericite mica/polyimide composites prepared by in situ polymerization. *Polym. Bull.* **78**, 863–883 (2021).
21. FORMATION DES MEMBRANES PAR SEPARATION DE PHASE. <https://123dok.net/article/formation-des-membranes-par-separation-de-phase.yd23wglq>.
22. (PDF) Résines composites. https://www.researchgate.net/publication/266891290_Resines_composites.
23. Demco, D. E., Johansson, A. & Tegenfeldt, J. Proton spin diffusion for spatial heterogeneity and morphology investigations of polymers. *Solid State Nucl Magn Reson* **4**, 13–38 (1995).
24. Demydiuk, F. Interfacial mobility in glass forming polymer films : is it determined by collective motion or intramolecular energetics ? (Strasbourg, 2021).
25. Mutin, P. H. & Vioux, A. Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure. *Chem. Mater.* **21**, 582–596 (2009).
26. Varaprath, S. Synthesis of ¹⁴C-labeled cyclic and linear siloxanes. *Journal of Organometallic Chemistry* **572**, 37–47 (1999).
27. Cervantes, J., Zárraga, R. & Salazar-Hernández, C. Organotin catalysts in organosilicon chemistry. *Applied Organometallic Chemistry* **26**, 157–163 (2012).
28. Chemtob, A., Versace, D.-L., Belon, C., Croutxé-Barghorn, C. & Rigolet, S. Concomitant Organic-Inorganic UV-Curing Catalyzed by Photoacids. *Macromolecules* **41**, 7390–7398 (2008).
29. Chemtob, A. *et al.* Tandem cationic and sol-gel photopolymerizations of a vinyl ether alkoxy silane. *Polymer Engineering & Science* **51**, 1466–1475 (2011).
30. Brady, R. F. Properties which influence marine fouling resistance in polymers containing silicon and fluorine. *Progress in Organic Coatings* **35**, 31–35 (1999).
31. Brady, R. F. & Singer, I. L. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings. *Biofouling* **15**, 73–81 (2000).
32. Baier, R. E. Surface behaviour of biomaterials: The theta surface for biocompatibility. *J Mater Sci: Mater Med* **17**, 1057–1062 (2006).
33. Kohl, J. G. & Singer, I. L. Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings. *Progress in Organic Coatings* **36**, 15–20 (1999).

Chapitre 4

Adhérence et vieillissement en milieux
modèles et représentatifs

Chapitre 4 : Adhérence et vieillissement en milieux modèles et représentatifs.....	191
VI. Introduction	191
VII. Adhérence – Test au pseudobernacle	191
VII.1. Matériaux de référence et méthodologie.....	191
VII.2. Influence du module élastique	193
VII.3. Influence de l'énergie de surface	196
VII.4. Conclusion.....	198
VIII. Vieillissement en milieux modèles.....	199
VIII.1. Evolution du module d'élasticité réduit et de l'énergie de surface après immersion en milieux aqueux	199
VIII.1.1. Revêtements fluorés	200
VIII.1.2. Revêtements non fluorés.....	204
VIII.2. Suivi <i>in situ</i> en immersion en milieu aqueux.....	208
IX. Etude <i>in vivo</i> de la croissance des biofilms	213
IX.1. Introduction	213
IX.2. Matériel et méthodes.....	214
IX.2.1. Elaboration des revêtements à plus grande échelle.....	214
IX.2.2. Analyse des propriétés antifouling des revêtements après développement d'un biofilm marin en conditions semi- naturelles.....	215
IX.2.2.1 Incubation en aquarium d'eau de mer naturelle.....	215
IX.2.2.2 Dispositif de rotor de laboratoire	217
IX.2.3. Quantification du biofilm et évaluation des performances « Fouling Release » des revêtements.....	218
IX.2.3.1 Estimation de la biomasse et calcul du pourcentage de détachement	218
IX.2.3.2 Observations macroscopiques et estimation du taux de recouvrement.....	219
IX.2.3.3 Quantification de la chlorophylle a.....	220
IX.2.4. Calcul du détachement du fouling.....	222
IX.2.5. Analyses statistiques.....	223
IX.3. Analyse des propriétés <i>antifouling</i> des revêtements après développement d'un biofilm marin en eau de mer naturelle.....	223

IX.3.1. Estimation de la biomasse et calcul du pourcentage de détachement	225
IX.3.2. Observations macroscopiques et estimation du taux de recouvrement	229
IX.3.3. Quantification de la chlorophylle a	233
IX.4. Évaluation des impacts écotoxicologiques sur les revêtements testés	236
IX.4.1. Préparation des lixiviats.....	237
IX.4.2. Analyses chimiques des lixiviats.....	237
IX.4.3. Evaluation effets biologiques sur des modèles bactériens	238
IX.4.4. Discussion et perspectives.....	240
X. Conclusion générale	243

Chapitre 4 : Adhérence et vieillissement en milieux modèles et représentatifs

VI. Introduction

Cette partie est dédiée à l'analyse des revêtements vis-à-vis de leurs propriétés antifouling passive. Pour ce faire, elle comporte deux volets : un premier volet qui visera à étudier les revêtements du point de vue de l'adhérence avec des tests de cisaillement en compression au pseudobernacle. Toujours dans ce premier volet, des tests de vieillissement en milieux aqueux (eau milli-Q et eau de mer artificielle) permettront de voir si les propriétés mécaniques (module élastique réduit) et les propriétés de surface (énergie de surface) sont impactées par l'immersion mais aussi de savoir, par ellipsométrie en cellule liquide, comment se comportent les revêtements durant les premières 48 heures d'immersion. Un second volet portera sur l'étude *in vivo* de la croissance des biofilms en aquarium d'eau de mer et sous flux, cette étude ayant été réalisée au LBBM UAR3579 à Banyuls-sur-Mer (doctorante : Camille Ferré – encadrant : Raphaël Lami).

VII. Adhérence – Test au pseudobernacle

VII.1. Matériaux de référence et méthodologie

Les tests de cisaillement en compression ont été décrits dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Ces tests, aujourd'hui normalisés (norme ASTM D5618), sont régulièrement utilisés dans la littérature scientifique. Toutefois, la norme encadrant ces tests demeure floue sur un certain nombre de paramètres expérimentaux comme la colle utilisée pour simuler le « ciment » sécrété par les bernacles, les conditions de séchage et de sa mise en œuvre (durée de séchage, température, présence d'une pression sur le plot, préparation de surface), le type de plots utilisés pour mimer les bernacles (matériaux, rugosité et état de surface, longueur, diamètre), l'épaisseur des revêtements, les appareillages pour réaliser les tests (manuels, automatisés) ... Cette grande variabilité expérimentale se retrouve dans la littérature scientifique ce qui rend délicat toute comparaison au niveau des valeurs reportées des forces à la rupture (ou forces d'adhérence).

Nous avons donc mis en place une méthodologie décrite dans le chapitre 2 et utilisé un appareil de mesure automatisé et piloté par ordinateur (monocolonne Instron® 34SC-5) pour limiter les erreurs expérimentales. Concernant les matériaux de référence, nous avons utilisé ceux décrits dans la littérature¹: à savoir le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyéthylène haute densité (PE HD), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de l'aluminium (AA2024 – T3) avec une finition poli miroir pour limiter les effets de la rugosité et des couches d'oxydes superficielles, une lame de microscope en verre et un produit commercial FRC (Fouling Release Coatings) à base de PDMS réticulé (Intersleek 1001 d'Akzonobel). Afin de vérifier la corrélation reportée dans la littérature entre la bioadhésion et la racine carrée du produit de l'énergie de surface

par le module d'élasticité (Figure 42 du chapitre 3)¹, nous avons déterminé l'énergie de surface (γ) et le module d'élasticité réduit (E_r) de ces différents matériaux de référence ainsi que la contrainte de cisaillement à la rupture (force à laquelle le plot est décollé, divisée par l'aire de la surface basale du plot - Tableau 1). Il est à noter que ce type d'expérimentation peut être soumis à un certain nombre d'incertitudes expérimentales liées à l'état de surface des plots et des revêtements, la quantité de colles déposée, la présence de défauts de collages (bulles d'air, bourrelet de colle à la base des plots par exemple). Nous avons fait notre possible pour les éliminer ou les minimiser.

Substrats	E_r (GPa)	γ (mN/m)	Contrainte de cisaillement à la rupture (MPa)
Intersleek	0,03	24	0,06
PTFE	0,8	20	1,6
PE – HD	2,4	32	1,8
PMMA	4,7	47	3,9
Aluminium	88	48	19
Verre	70	70	25

Tableau 1 : Données caractéristiques des matériaux de référence.

Nous avons remplacé l'adhérence relative reportée dans la littérature¹ par un paramètre mesurable et connu, la contrainte de cisaillement à la rupture (Figure 1). La régression linéaire sur les points de référence montre un bon accord entre la contrainte de cisaillement à la rupture et la racine carrée de produit de l'énergie de surface par le module élastique réduit au niveau des matériaux de référence, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,988 conforme à celui déterminé dans la littérature ($R^2 = 0,89$ dans la référence 1). Cette observation nous a permis de valider cette approche méthodologique qui sera utilisée dans la suite de ce chapitre.

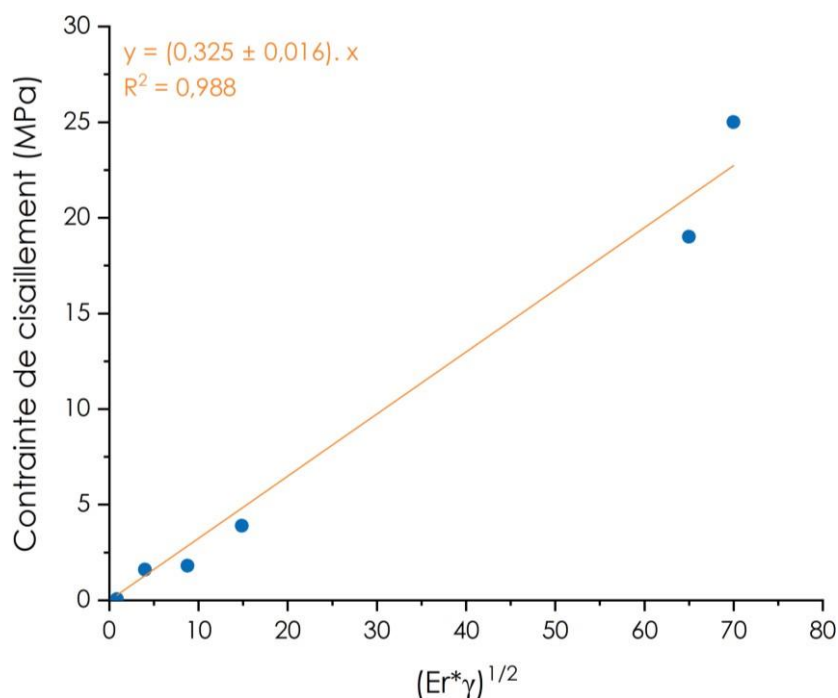


Figure 1 : Contrainte de cisaillement à la rupture en fonction de la racine carrée du module d'élasticité réduit par l'énergie de surface pour les matériaux de référence.

VII.2. Influence du module élastique

Comme précisé dans le chapitre 3 (V. Choix des compositions), nous avons voulu étudier l'influence du module d'élasticité sur l'adhérence des plots pour des revêtements présentant des énergies de surface proches. Pour ce faire, nous avons sélectionné les revêtements issus des formulations à base de TFEMA de composition molaire : 0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 PS (PS = TEOS, MTES et DMDES soit les formulations 3, 8 et 37 respectivement – Tableau 2).

Formulation	Er (GPa)	γ (mN/m)	Contrainte de cisaillement à la rupture (MPa)
3 (TEOS)	4,9	28	3,9
8 (MTES)	3,6	30	3,4
37 (DMDES)	2,4	26	3,1

Tableau 2 : Données caractéristiques des revêtements à base de TFEMA.

La comparaison directe des valeurs de la contrainte de cisaillement à la rupture pour ces revêtements avec celles des matériaux de référence permet de les classer au niveau du PMMA, matériau présentant un module d'élasticité comparable mais une énergie de surface bien supérieure. Cependant, une comparaison directe n'est rigoureuse qu'à épaisseur de revêtement égale. En effet, un certain nombre d'études a montré que la force d'adhérence

était aussi affectée par l'épaisseur des revêtements.¹⁻¹⁰ Afin d'avoir une comparaison plus fine de nos matériaux entre eux et avec les matériaux de référence, il apparaît donc nécessaire de procéder à une « normalisation » des valeurs de contrainte de cisaillement en fonction de leur épaisseur. Kendall a étudié la force d'adhérence critique (f_c) nécessaire pour amorcer la séparation d'un plot rigide de diamètre $2a$ collé sur un matériau élastomère.² La force d'adhérence critique dans ce modèle était donnée comme une fonction du rayon du plot (a), de l'épaisseur du revêtement (t), de son module d'Young (E), de son coefficient de Poisson (ν) et de son énergie de surface (γ). Pour des revêtements épais ($a \ll t$), la force d'adhérence critique f_c est indépendante de l'épaisseur du revêtement (équation 1) et augmente proportionnellement à $E^{1/2}$

$$\text{Pour } a \ll t : \quad f_c = \left(\frac{8\pi}{(1-\nu^2)} \cdot a^3 \cdot E \cdot \gamma \right)^{1/2} \quad (\text{équation 1})$$

Lorsque l'épaisseur du revêtement diminue (équation 2), la force d'adhérence critique augmente en $1/t^{1/2}$ mais avec la même dépendance au module (proportionnelle à $E^{1/2}$).

$$\text{Pour } a \gg t : \quad f_c = \left(\frac{2\pi^2 \cdot a^4 \cdot K \cdot \gamma}{t} \right)^{1/2} \quad \text{avec } K = E / (3(1 - 2\nu)) \quad (\text{équation 2})$$

Ces modèles ont été vérifiés expérimentalement lors de tests au pseudobernacle. Le détail des démonstrations peut être trouvé pour des revêtements minces ($a/t \ll 1$) dans la référence¹⁰, et pour des revêtements épais ($a/t \gg 1$) dans la référence¹¹. Il est à noter que ces modèles concernent des tests d'arrachage réalisés en traction et non en cisaillement. Toutefois, il apparaît qu'ils peuvent être utilisés dans le cas de sollicitations de cisaillement en compression avec la dépendance de f_c en $(1/t)^{1/2}$ pour des revêtements minces ($a/t \ll 1$)¹¹.

Comme les matériaux polymères de référence que nous avons utilisés (PTFE, PEHD, PMMA) présentent une épaisseur voisine du rayon de nos plots (5 mm), il ne devrait pas y avoir une dépendance de la contrainte de cisaillement à la rupture ($\tau = f_c / \pi \cdot a^2$) en fonction de $(1/t)^{1/2}$. A contrario, le revêtement Intersleek 1001, avec une épaisseur de l'ordre de 100 μm peut, d'après la littérature, avoir un comportement obéissant à l'équation 2. Compte-tenu que nos revêtements présentent des épaisseurs de l'ordre de quelques microns, nous avons essayé de « corriger » les valeurs de contrainte de cisaillement à la rupture en les projetant à des épaisseurs comparables à celle de l'Intersleek 1001 soit 100 μm . Cette correction a été réalisée comme suit :

$$f_{c \text{ corrigée}} = f_{c \text{ mesurée}} \cdot \left(\frac{t_{\text{réelle}}}{100} \right)^{1/2}$$

avec $t_{\text{réelle}}$ = épaisseur mesurée des revêtements en μm , $f_{c \text{ mesurée}}$ = force à la rupture mesurée expérimentalement (force à laquelle le plot se décolle du revêtement) et 100 = épaisseur de 100 μm .

Les valeurs des épaisseurs des revêtements ainsi que celles de la contrainte de cisaillement à la rupture, corrigées pour une épaisseur de 100 μm sont rassemblées dans le tableau 3. Il aurait été intéressant de réaliser des revêtements plus épais avec des épaisseurs de l'ordre de 100 μm afin de vérifier la pertinence de cette correction – projection (formulation plus concentrée et utilisation de la technique de dépôt de coulage en bande ou « doctor blade coating »).

Formulation	E_r (GPa)	γ (mN/m)	Contrainte de cisaillement à la rupture (MPa)	Epaisseur (μm)	Contrainte de cisaillement corrigée (MPa)
3 (TEOS)	4,9	28	3,9	1,251	0,44
8 (MTES)	3,6	30	3,4	0,901	0,32
37 (DMDES)	2,4	26	3,1	1,726	0,41

Tableau 3 : Données caractéristiques des revêtements à base de TFEMA avec leur épaisseur et une contrainte de cisaillement à la rupture corrigée pour une épaisseur de 100 μm .

On observe ainsi dans le tableau 3 que les revêtements à base de TFEMA présentent des contraintes de cisaillement à la rupture (corrigées) intermédiaire entre l'Intersleek 100 (0,06 MPa) et le PTFE (1,6 MPa). On ne note pas de dépendance particulière de ces valeurs par rapport à celles du module élastique réduit. Par contre, il semblerait que la contrainte de cisaillement à la rupture soit plus sensible à l'énergie de surface des revêtements dans nos conditions expérimentales.

Concernant les systèmes avec MBu (formulation 42 : 0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES et formulation 43 : 0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES) qui présentent la même énergie de surface, on observe une baisse de la contrainte de cisaillement à la rupture quand le module d'élasticité diminue, ce qui est en accord avec les comportements décrits dans la littérature (Tableau 4). De plus, les valeurs de la contrainte de cisaillement à la rupture sont plus élevées que celles obtenues avec le TFEMA ce qui irait dans le sens d'un rôle prépondérant de l'énergie de surface par rapport au rôle du module d'élasticité. Enfin, les deux revêtements issus des formulations à base de MBu seraient, si les corrections – projections sont correctes, situées au niveau du PTFE et du PEHD mais moins efficaces que l'Intersleek 1001 et que les revêtements à base de TFEMA.

Formulation	Er (GPa)	γ (mN/m)	Contrainte de cisaillement à la rupture (MPa)	Epaisseur (μm)	Contrainte de cisaillement corrigée (MPa)
42	2,7	32	16	1,875	2,19
43	1,8	32	6,2	2,825	1,05

Tableau 4 : Données caractéristiques des revêtements à base de MBu avec leur épaisseur et une contrainte de cisaillement à la rupture corrigée pour une épaisseur de 100 μm .

Enfin, pour les revêtements issus des formulations MBu – MLau (formulation 54 : 0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,10 MaPTMS – 0,10 MTES et formulation 55 : 0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 MTES) qui présentent des modules élastiques plus faibles que ceux à base uniquement de MBu et des énergies de surface légèrement plus élevées, nous observons des valeurs de la contrainte de cisaillement à la rupture similaires à celle de la formulation correspondante en MBu (formulation 43 – Tableau 5).

Formulation	Er (GPa)	γ (mN/m)	Contrainte de cisaillement à la rupture (MPa)	Epaisseur (μm)	Contrainte de cisaillement corrigée (MPa)
54	1,1	36	6,3	1,875	0,86
55	1,0	37	7,4	2,125	1,08

Tableau 5 : Données caractéristiques des revêtements à base de MBu - MLau avec leur épaisseur et une contrainte de cisaillement à la rupture corrigée pour une épaisseur de 100 μm .

VII.3. Influence de l'énergie de surface

Pour mieux appréhender le rôle de l'énergie de surface, nous avons sélectionné deux formulations dans les systèmes MLau – MTES (formulation 47 : 0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES) et PEGMEM – MTES (formulation 50 : 0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES). Les deux revêtements issus de ces formulations présentent la même valeur du module élastique réduit mais des énergies de surface totalement différentes (Tableau 6). Les données de contrainte de cisaillement à la rupture montrent indéniablement le rôle de l'énergie de surface sur cette dernière avec une nette augmentation lorsque l'énergie de surface augmente. On note aussi que la contrainte de cisaillement corrigée du système à base de MLau est du même ordre de grandeur que celle des systèmes à base de TFEMA ce qui peut s'avérer intéressant si la durabilité de ces revêtements est démontrée malgré un module élastique très faible.

Formulation	Er (GPa)	γ (mN/m)	Contrainte de cisaillement à la rupture (MPa)	Épaisseur (μm)	Contrainte de cisaillement corrigée (MPa)
47	0,04	17	3,6	1,112	0,38
50	0,03	48	29	2,456	4,54

Tableau 6 : Données caractéristiques des revêtements à base de MLau et de PEGMEM avec leur épaisseur et une contrainte de cisaillement à la rupture corrigée pour une épaisseur de 100 μm .

Concernant le système avec le PEGMEM, il s'agit de la plus grande valeur de la contrainte en compression obtenue pour nos systèmes et qui est imputable à son énergie de surface élevée. Il est à souligner que nous avons observé pour ce système une rupture cohésive au niveau de la colle époxy ce qui démontre une forte affinité entre le revêtement et la colle (Figure 2). La valeur de contrainte de cisaillement à la rupture reportée dans le tableau 6 est donc inférieure à la réalité de l'adhésion revêtement/colle. Parmi l'ensemble des formulations étudiées, elle est la seule, à l'exception des substrats en aluminium et des lames de verre non revêtus, à présenter une rupture cohésive systématique.



Figure 2 : Photographie illustrant la rupture cohésive entre la colle epoxy et le revêtement à base de PEGMEM, après rupture du plot.

La cause de la très forte affinité colle/revêtement pourrait venir de l'affinité entre le PEG et la colle époxy utilisée pour les tests de cisaillement en compression. Le PEG est un polymère hydrophile qui peut interagir avec l'eau et d'autres substances polaires. La colle époxy, bien que généralement hydrophobe après durcissement, peut contenir des groupes polaires pendant la réaction de polymérisation et favoriser des interactions avec les chaînes PEG notamment des liaisons hydrogène.¹²

VII.4. Conclusion

Nous avons porté les données de nos revêtements sur le graphique de la contrainte de cisaillement à la rupture en fonction de $(E_r^* \gamma)^{1/2}$ (Figure 3). On observe sur la figure de gauche, *i.e.* valeurs de contrainte de cisaillement non corrigées, une grande dispersion des valeurs avec par exemple le cas de la formulation à base de PEGMEM qui présente une valeur de contrainte supérieure à celle obtenue avec l'aluminium, et ce pour une même énergie de surface (48 mN/m) et un module élastique 250 fois plus faible. Il apparaît donc que l'épaisseur est un paramètre à prendre en compte pour comparer au mieux les échantillons entre eux et avec les matériaux de référence (qui ne possèdent pas la même dépendance vis-à-vis de la force critique d'adhérence – équation 1). Si on prend maintenant les valeurs de contraintes de cisaillement corrigées (sur la figure 3 à droite), la grande dispersion observée s'atténue considérablement même si les tendances restent similaires. D'après ces corrections (qui doivent être encore démontrées expérimentalement avec des revêtements plus épais d'une centaine de microns), il semblerait, qu'hormis celui à base de PEGMEM, ces revêtements peuvent présenter des propriétés antifouling comparables aux meilleurs matériaux de référence, sous réserve de durabilité et des résultats des autres tests notamment *in vivo*.

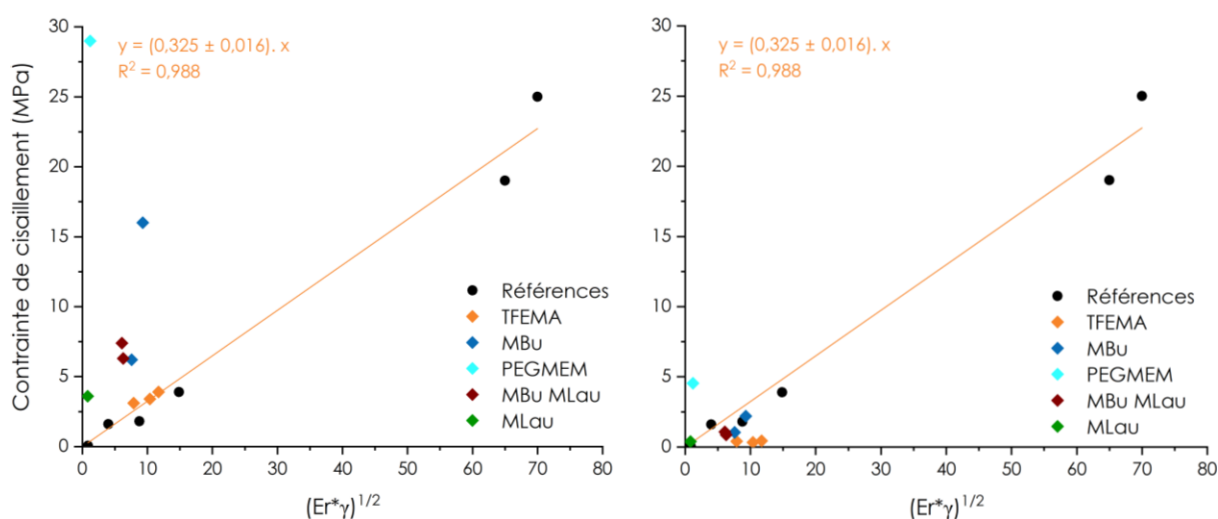


Figure 3 : Contrainte de cisaillement à la rupture en fonction de la racine carrée du module d'élasticité réduit par l'énergie de surface pour les matériaux de référence et les revêtements. Figure de gauche avec les valeurs de contrainte de cisaillement à la rupture non corrigées et figure de droite avec les valeurs corrigées.

Par ailleurs, si on essaye de procéder à une comparaison de nos différents revêtements à l'aide des contraintes de cisaillement à la rupture corrigée par leur épaisseur respective, on note que les revêtements à base de TFEMA et de MLau seraient les plus performants avec le MLau comme alternative au PFAS (Figure 4). Si des problèmes de durabilité liés au faible module élastique des revêtements à base de MLau venaient à se présenter, il serait toujours possible

de se retourner sur les systèmes à base de MBu - MLau (peut-être dans d'autres proportions que celles étudiées) ou de MBu riche en composante polymère.

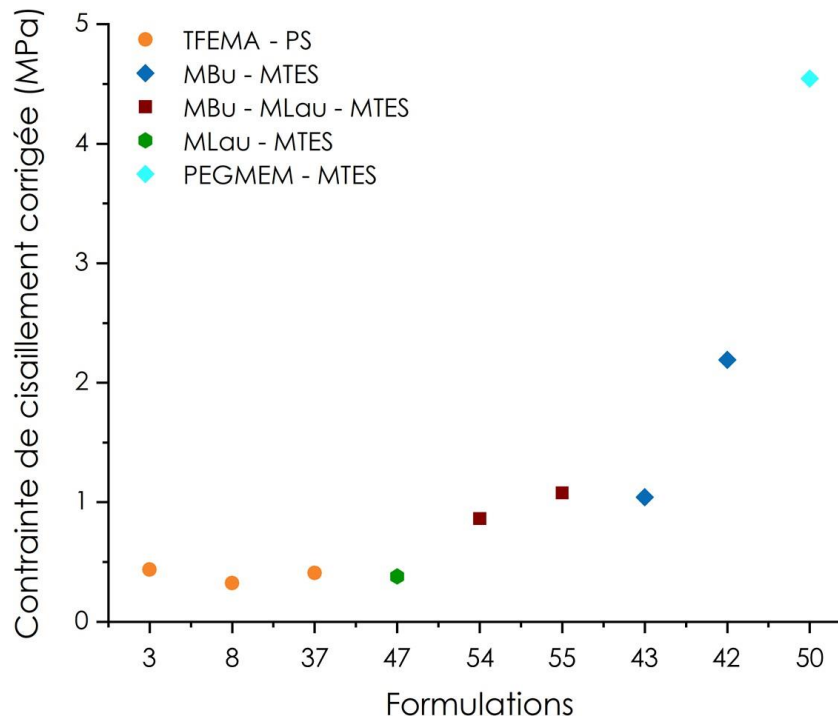


Figure 4 : Contraite de cisaillement à la rupture corrigée pour les différents revêtements étudiés dans cette partie.

VIII. Vieillessement en milieux modèles

VIII.1. Evolution du module d'élasticité réduit et de l'énergie de surface après immersion en milieux aqueux

Afin de pouvoir évaluer les propriétés de nos revêtements suite à une immersion dans des milieux aqueux, nous avons réalisé des mesures *ex situ* du module élastique réduit et de l'énergie de surface après différents temps d'immersion : 1 jours, 8 jours, 15 jours, 21 jours et 28 jours. Pour les analyses d'angles de contact, les revêtements ont été déposés par dip-coating alors que pour les mesures de nano-indentation, ils ont été obtenus sur des matériaux obtenus par drop-casting. Tous les échantillons ont été ensuite immergés dans des flacons fermés (sans agitation) contenant soit de l'eau milli-Q soit de l'eau de mer artificielle. L'eau de mer artificielle a été préparée en utilisant du sel *Red Sea Salt® for SPS Dominant System* avec un dosage correspondant à la salinité de la baie de Banyuls-sur-Mer (concentration de 38 g/L) et ce afin de se rapprocher des conditions expérimentales du vieillissement en aquarium alimenté en eau de mer de la baie de Banyuls-sur-Mer. Avant les mesures d'angle de contact et de nano-indentation, les échantillons sont passés quelques minutes sous flux d'azote pour enlever l'eau résiduelle présente en surface et permettre de mesurer majoritairement les propriétés du matériau.

VIII.1.1. Revêtements fluorés

La première série d'analyse montre que l'immersion dans l'eau milli-Q n'induit pas d'évolution notable du module élastique réduit des revêtements au cours du temps pour les formulations à base de TFEMA (formulations 3, 8 et 37), et ce, quelle que soit la composition (Figure 5 gauche). Il apparaît donc que les propriétés mécaniques des revêtements ne sont pas ou peu impactées par l'immersion dans la première centaine de nanomètre des revêtements (valeur de profondeur sondée correspondant à 10% de l'épaisseur totale et permettant de déterminer le module élastique réduit sans percevoir l'effet du substrat). Il est donc a priori possible de considérer que si la partie du revêtement en contact avec l'eau milli-Q n'est pas impactée par l'immersion, alors le reste du revêtement ne le sera pas non plus.

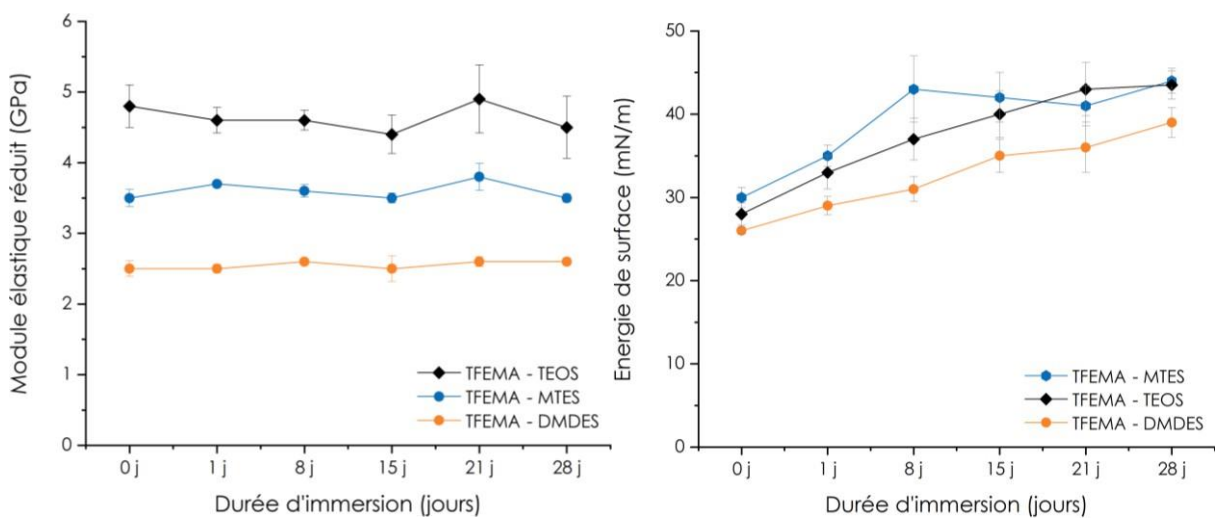


Figure 5 : Evolution de l'énergie de surface et du module élastique réduit au cours de temps d'immersion dans l'eau milli-Q, pour les revêtements de formulation 3, 8 et 37 de compositions : 0,4 TFEMA : 0,2 MaPTMS, : 0,4 PS (avec PS = TEOS ; MTES ; DMDES).

Concernant l'évolution de l'énergie de surface, on observe par contre une augmentation de l'énergie de surface au cours du temps d'immersion avec en moyenne un gain de 14 mN/m (TEOS : + 15,5 mN/m, MTES : + 14 mN/m et DMDES : + 13 mN/m). On note aussi que cette évolution est plutôt continue et ce dès le premier jour. Afin de savoir quelle composante, polaire ou dispersive, était responsable de cette augmentation, nous avons calculé les composantes polaires et dispersives des énergies de surface qui sont reportées dans la figure 6. On observe ainsi une augmentation des deux composantes avec un gain moyen de 4,5 mN/m pour la composante polaire et de 8,2(5) mN/m pour la composante dispersive. Cette augmentation de l'énergie de surface concerne donc l'ensemble des composés chimiques constituant le revêtement. Elle pourrait être due à une relaxation des contraintes internes à la surface du revêtement, contraintes liées à un séchage plus rapide à l'interface film liquide – air et à un verrouillage cinétique de la conformation moléculaire de la surface du revêtement. En d'autres termes, lors de la phase d'immersion, la surface des revêtements tendrait à se

réarranger dans une configuration plus stable thermodynamiquement. On peut donc se demander si les énergies de surface mesurées initialement ne sont pas le résultat d'un quenching cinétique de la structure dans un état non métastable. Comme ce quenching cinétique résulte à la fois de la cinétique des réactions sol-gel et de la vitesse d'évaporation des solvants, il aurait été intéressant de remplacer l'éthanol, l'eau et l'acétate de butyle dans nos formulations par des solvants ayant une pression de vapeur saturante plus basse comme le xylène par exemple (utilisé industriellement pour ce type de revêtement FRC confer Intersleek 1001).

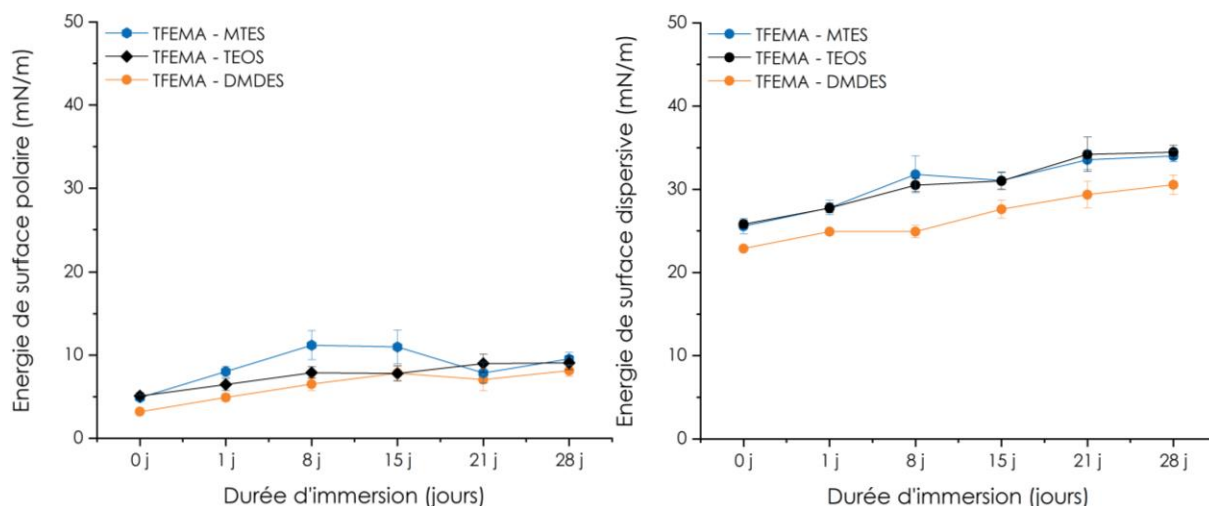


Figure 6 : Evolution de la composante polaire (à gauche) et de la composante dispersive (à droite) de l'énergie de surface au cours de temps d'immersion dans l'eau milli-Q, pour les revêtements de formulation 3, 8 et 37 de formulation 0,4 TFEMA : 0,2 MaPTMS, : 0,4 PS (avec PS = TEOS ; MTES ; DMDDES).

Si on se penche maintenant sur l'effet des sels lors de ces expériences d'immersion, *i.e.* immersion en eau de mer artificielle, on n'observe pas d'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps comme dans le cas de l'immersion dans de l'eau milli-Q (Figure 7). Cette stabilité mécanique ne signifie pas, par contre, que le matériau n'évolue pas notamment au niveau de sa perméabilité vis-à-vis des sels. Il aurait été alors intéressant de déposer ces revêtements sur un substrat métallique et de suivre l'évolution des phénomènes de corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique notamment à hautes fréquences pour déterminer leur résistance (effet barrière).

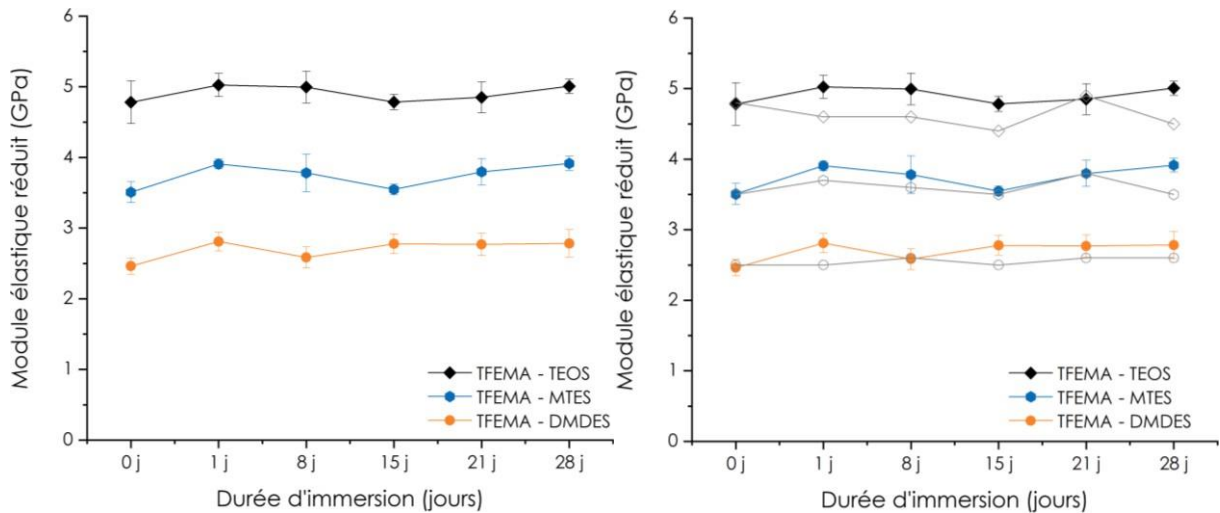


Figure 7 : Gauche - Evolution du module élastique réduit au cours de temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, pour les revêtements de formulation 3, 8 et 37 de formulation 0,4 TFEMA : 0,2 MaPTMS, : 0,4 PS (avec PS = TEOS ; MTES ; DMDES). Droite - Comparaison des vieillissements en immersion dans l'eau Milli-Q (en gris) et en eau de mer artificielle.

Concernant les énergies de surface, nous observons la même évolution que lors de l'immersion dans l'eau milli-Q, à savoir une augmentation de l'énergie de surface au cours du temps (Figure 8). Pour les revêtements à base de TEOS et de MTES, les gains en énergie de surface sont comparables à ceux obtenus lors de l'immersion dans de l'eau milli-Q avec en moyenne une augmentation de 16 mN/m (TEOS : + 17 mN/m, MTES : + 15 mN/m). Par contre, le revêtement à base de DMDES subit une plus grande augmentation de l'ordre de 21 mN/m contre 13 mN/m dans le cas de l'immersion dans de l'eau milli-Q. On peut donc se demander si la plus faible réticulation de ce revêtement liée à l'absence de pouvoir réticulant du DMDES ne favoriserait pas une réorganisation plus importante de la surface du matériau en milieu salin. Par ailleurs, ces revêtements, avec des énergies de surfaces qui atteignent des valeurs de l'ordre de 42 mN/m après 28 jours d'immersion, peuvent se révéler assez peu efficaces au niveau de leurs propriétés antifouling passives selon les données de la littérature.

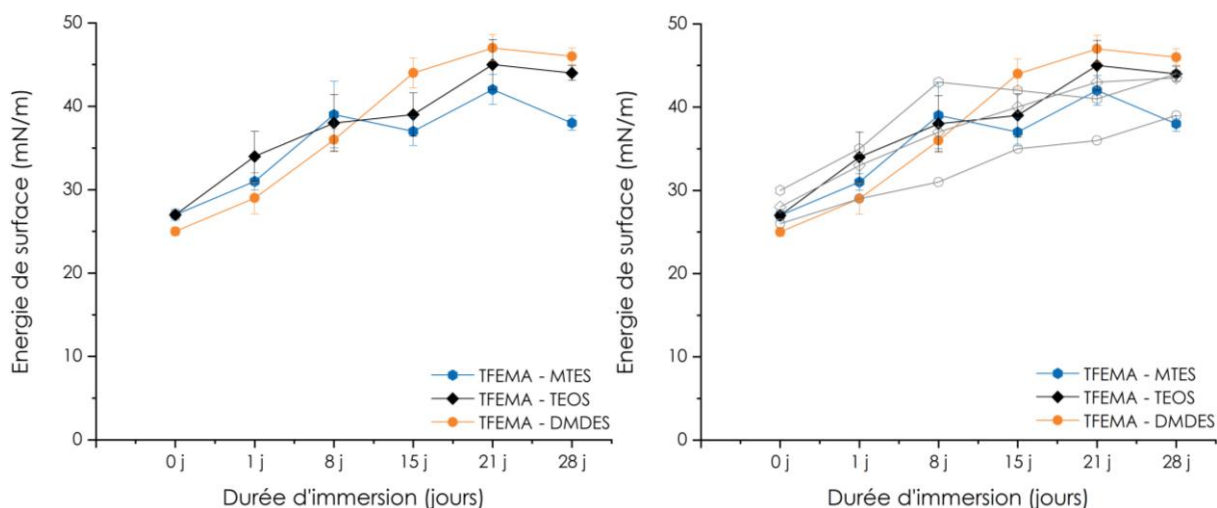


Figure 8 : Gauche - Evolution de l'énergie de surface au cours de temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, pour les revêtements de formulation 3, 8 et 37 de composition 0,4 TFEMA : 0,2 MaPTMS, : 0,4 PS (avec PS = TEOS ; MTES ; DMDES). Droite - Comparaison des vieillissements en immersion dans l'eau Milli-Q (en gris) et en eau de mer artificielle.

Si on se focalise maintenant sur la composante dispersive des énergies de surface, on note un gain légèrement plus important dans l'eau de mer artificielle : + 11,5 mN/m contre 8,2(5) mN/m pour l'eau milli-Q avec des valeurs proches pour les 3 revêtements. Par contre au niveau de la composante polaire, on observe deux évolutions différentes : pour les revêtements à base de TEOS et de MTES, l'augmentation est comparable à celle obtenue dans l'eau milli-Q (gain moyen de 4,7 mN/m versus 4,5 mN/m). Par contre, dans le cas du DMDES, le gain est plus important : + 9,4 mN/m versus + 4,9 mN/m ce qui pourrait être dû au départ d'espèces cycliques issues du DMDES dans le milieu environnant bien qu'elles soient très peu solubles dans l'eau. On peut aussi se demander pourquoi ce réarrangement en surface avec des espèces hydrophobes, donc plutôt apolaires, serait favorisé dans un milieu fortement polaire et chargé comme le sel de mer artificiel. Une explication pourrait être liée aux espèces siliciques partiellement condensées qui, à des pH de 7 (eau milli-Q) et de 8,3 (eau de mer artificielle), seraient chargées négativement (Si-O⁻). La présence de ces charges dans le réseau faciliterait alors la pénétration des cations présents dans le milieu environnement provoquant des changements de structures à l'interface. Il est aussi possible qu'en extrême surface, les espèces siliciques subissent des réactions de dépolymérisation (rupture Si-O-Si) et de recondensation permettant à l'interface de se réorganiser.

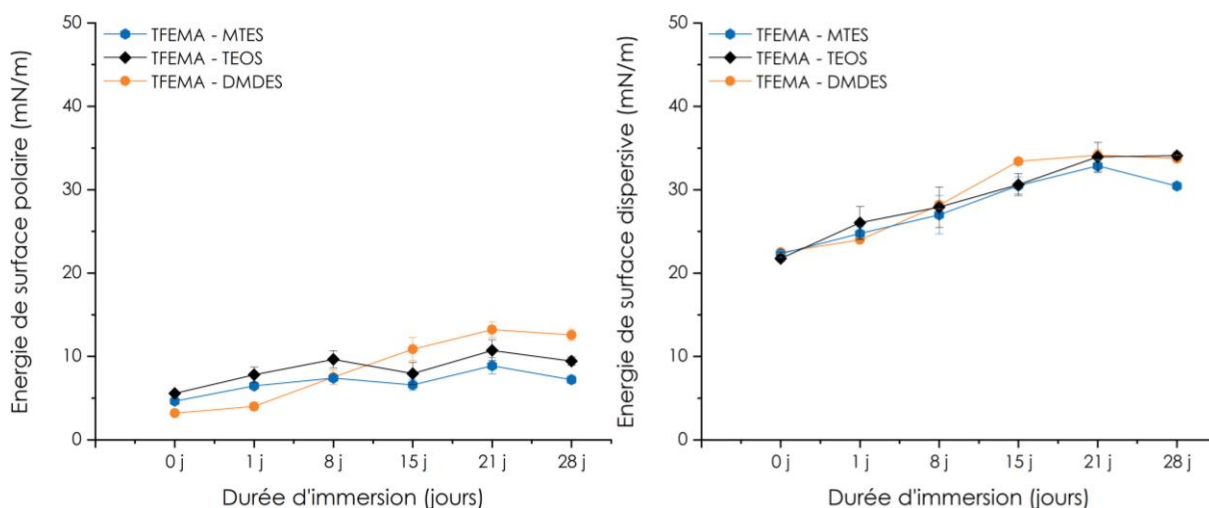


Figure 9 : Evolution de la composante polaire (à gauche) et de la composante dispersive (à droite) de l'énergie de surface au cours de temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, pour les revêtements de formulation 0,4 TFEMA : 0,2 MaPTMS, : 0,4 PS (avec PS = TEOS ; MTES ; DMDDES).

VIII.1.2. Revêtements non fluorés

Les expériences d'immersion avec les revêtements non fluorés ont été réalisées uniquement dans de l'eau de mer artificielle, milieu plus proche de celui des expériences en aquarium. Deux premières observations peuvent être faites concernant les revêtements à base de PEGMEM (formulation 50) et de MLau (formulation 47). Le revêtement à base de PEGMEM s'est montré particulièrement instable lors de la phase d'immersion avec une disparition du revêtement après 5 jours d'immersion. Les données collectées après un jour d'immersion ne montrent pas de variation du module élastique réduit ($E_r = 0,03$ GPa) et une légère augmentation de l'énergie de surface passant de 46 mN/m à 50 mN/m. Cette dissolution implique que la réticulation induite par la composante silicique n'a pas été suffisante pour maintenir l'intégrité tridimensionnelle du revêtement. Il est possible que les conditions expérimentales, comme un pH basique de l'eau de mer ($\text{pH} = 8,3$) et la présence d'ions, aient favorisé des réactions de dépolymérisation inorganique avec stabilisation des espèces silicates par les cations du milieu conduisant ainsi à une dégradation rapide du revêtement. L'hydrophilie des groupements PEG, conjuguée à la faible quantité de MTES et de MaPTMS (0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES), a sans doute amplifié la vitesse de cette dégradation. Concernant maintenant le revêtement à base de MLau, il est apparu une augmentation de l'énergie de surface pendant la période de stockage avant les expériences d'immersion. L'énergie de surface du revêtement juste après synthèse était de 17 mN/m. Après une semaine de stockage à température et humidité ambiante, l'énergie de surface est passée à 31 mN/m. Il est à noter qu'il s'agit de la seule synthèse dans laquelle nous avons utilisé comme catalyseur le dilaurate de dioctylétain et ce, sans traitement thermique (130°C pendant 1 heure). Si on se base sur les données techniques de mise en œuvre de l'Intersleek 1001 (revêtement constitué de chaînes de PDMS terminées Si-OH avec le TEOS comme agent réticulant et le dilaurate de

dioctylétain comme catalyseur), il apparaît que les cinétiques de réticulation donc de condensation sol-gel sont plutôt lentes (vingtaine d'heures). Cette latence au niveau d'un verrouillage plus complet de la structure tridimensionnelle du revêtement a sans doute permis au revêtement d'évoluer vers un état thermodynamiquement plus stable au cours du temps.

Si on regarde maintenant l'évolution du module élastique réduit des différents revêtements immergés dans l'eau de mer artificielle, on n'observe pas d'évolution ce qui signifie qu'il conserve une certaine intégrité du moins mécanique pendant 28 jours (Figure 10). Si on met en perspective le comportement du revêtement à base de PEGMEM en immersion, il semblerait que l'hydrophobie des revêtements soit un gage de stabilité en limitant la pénétration de l'eau et des cations au sein des revêtements. En effet, un processus de dépolymérisation sur la composante assurant la réticulation du système (composante silicique) aurait engendré une chute du module élastique réduit, ce qui n'est le cas ni pour les systèmes à base de TFEMA, ni pour ceux à base de MBu et de MLau.

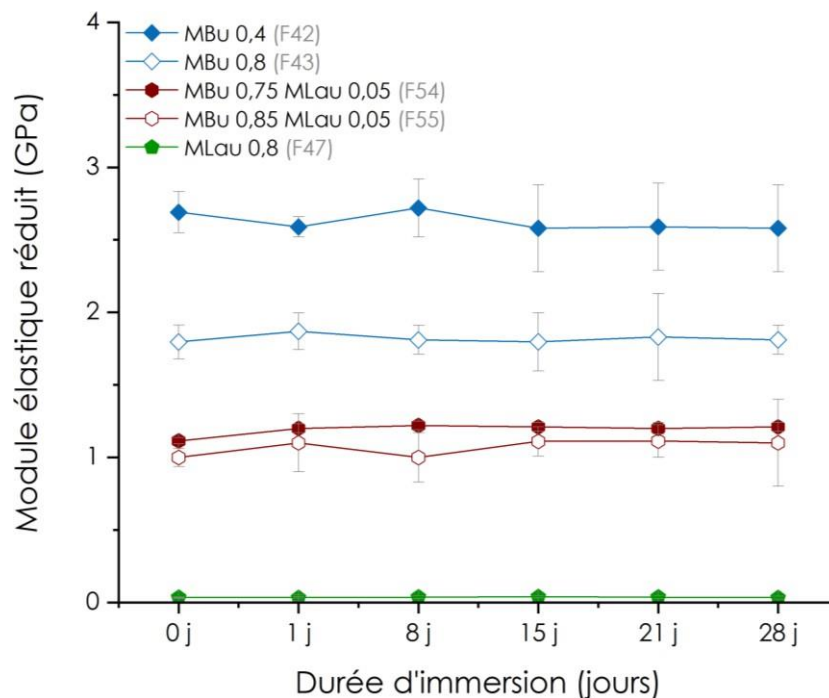


Figure 10 : Evolution du module élastique réduit au cours de temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, pour les revêtements issus des formulations 42, 43, 47, 54 et 55.

Concernant l'énergie de surface, on note une augmentation de cette dernière pour tous les systèmes sauf celui à base de MLau qui demeure stable au cours des 28 jours d'immersion. Il aurait été intéressant sur ce dernier système, *i.e.* MLau, de trouver une voie de synthèse permettant un verrouillage cinétique efficace permettant de maintenir des énergies de surface de l'ordre de 20 mN/m (utilisation d'acides ou de bases thermogénérés par exemple). Plus particulièrement, si on regarde les deux revêtements à base de MBu (formulations 42 et 43), on note un gain plus élevé au niveau de l'énergie de surface pour le système le plus riche

en composante silicique : + 17 mN/m pour la formulation 42 versus + 12 mN/m pour la formulation 43. Par ailleurs, ces deux revêtements, avec des énergies de surfaces qui atteignent des valeurs de l'ordre de 50 mN/m après 28 jours d'immersion, peuvent se révéler assez peu efficaces au niveau de leurs propriétés antifouling passives selon les données de la littérature. L'addition de 5 % molaire de MLau dans la composition la plus riche en MBu (formulation 43) se traduit par une plus faible augmentation de l'énergie de surface : + 8 mN/m pour la formulation 54 et + 4 mN/m pour la formulation 55. Il apparaît donc que la présence de MLau en faible quantité permet de contenir l'augmentation de l'énergie de surface lors de l'immersion des revêtements dans de l'eau de mer artificielle. Par contre, nous nous retrouvons là encore avec des revêtements susceptibles d'être peu performants vis-à-vis de leurs propriétés antifouling passives avec une énergie de surface moyenne de 43 mN/m, similaire à celle des systèmes fluorés à base de TFEMA.

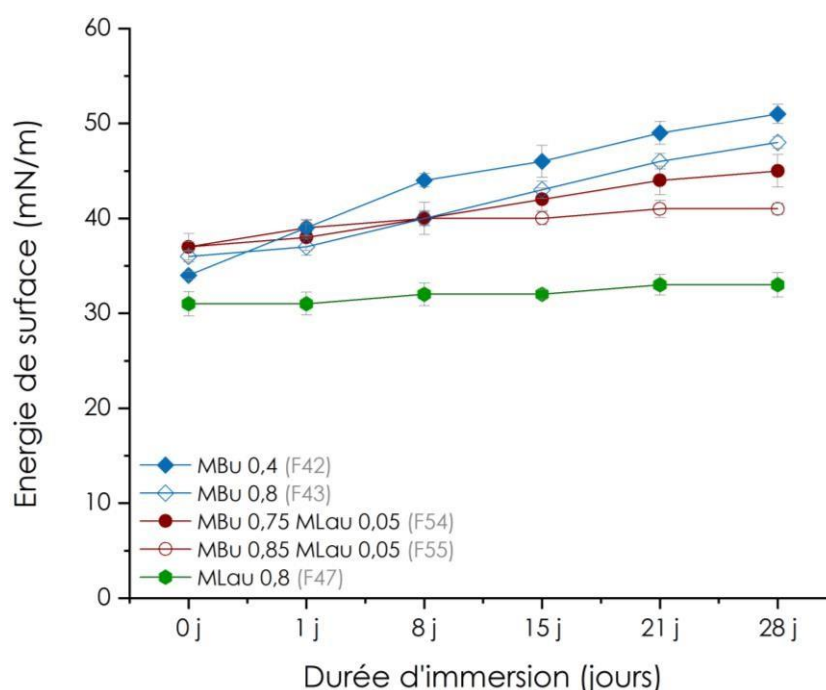


Figure 11 : Evolution de l'énergie de surface au cours de temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, pour les revêtements issus des formulations 42, 43, 47, 54 et 55.

Afin de savoir si une composante, polaire ou dispersive, était davantage impliquée dans cette augmentation de l'énergie de surface, nous avons calculé les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface (Figure 12). La composante dispersive varie peu au fil du temps d'immersion avec les augmentations les plus importantes pour les formulations à base de MBu. Par contre la composante polaire semble augmenter davantage sauf pour les systèmes à base de MLau.

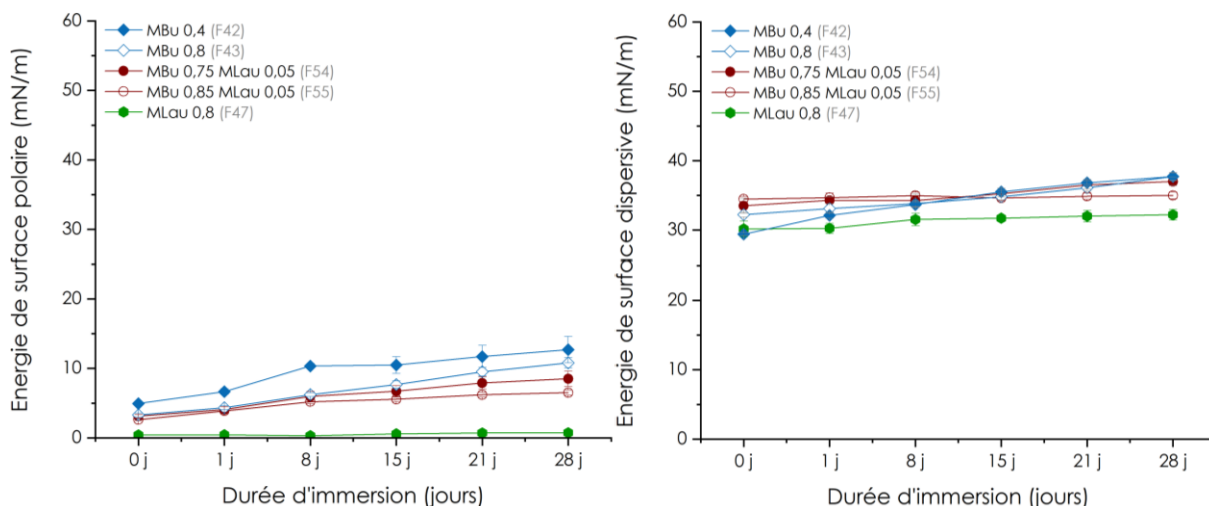


Figure 12 : Evolution des composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface au cours de temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, pour les revêtements issus des formulations 42, 43, 47, 54 et 55.

Cette augmentation de l'énergie de surface (surtout au niveau de sa composante polaire) au cours de l'immersion, constatée pour tous les revêtements sauf celui à base de MLau (formulation 47), pourrait être due, au moins partiellement, à une pollution de la surface de ces revêtements liée à la présence des sels et à la carbonatation du milieu aqueux au fil du temps. En effet, nous avons observé au cours du temps l'apparition d'un dépôt blanchâtre à la surface des films qu'il n'est pas possible d'éliminer avec un rinçage à l'eau milli-Q. Des analyses MEB de ces surfaces ont révélés la présence de particules cristallines (Figure 13). L'analyse EDX de ces cristaux a révélé la présence d'oxygène, de carbone et de calcium en grande quantité. La quantité de cristaux étant trop faible, nous ne sommes pas parvenus à identifier la phase cristalline par Diffraction de rayons X. En analysant les morphologies de Carbonates de calcium dans la littérature¹³, ces cristaux pourraient correspondre à de l'aragonite CaCO_3 . Ces dépôts minéraux pourraient expliquer l'augmentation de l'énergie de surface et l'inefficacité d'un lavage à l'eau milli-Q compte-tenu de la faible solubilité de CaCO_3 dans l'eau.

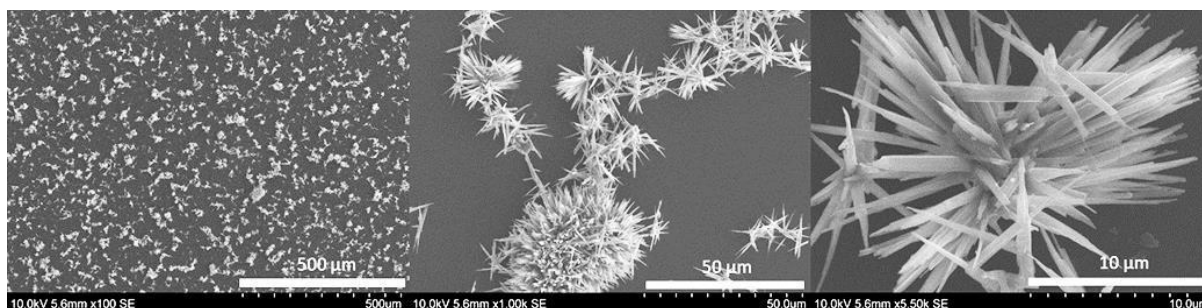


Figure 13 : Images MEB de la surface d'un revêtement présentant un dépôt blanchâtre non soluble dans l'eau milli-Q.

VIII.2. Suivi *in situ* en immersion en milieu aqueux

Les analyses *in situ* par ellipsométrie en cellule liquide sous flux permettent de suivre l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction d'un revêtement dans un milieu de travail¹⁴. Dans nos systèmes, nous pouvons avoir trois composantes : le matériau constituant le revêtement, une porosité éventuelle remplie d'air qui pourra être remplie par le liquide environnant lors de l'immersion du revêtement. Chacune de ces composantes est caractérisée par un indice de réfraction qui lui est propre et par une fraction volumique donnée. Si par exemple de l'eau vient à pénétrer dans le revêtement et à remplir une éventuelle porosité, l'indice de réfraction global mesuré viendra à augmenter puisque $n_{\text{air}} = 1$ et $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$. On peut aussi avoir une baisse d'indice de réfraction concomitante avec une augmentation de l'épaisseur ce qui est le plus souvent lié au gonflement d'un revêtement avec un solvant d'indice de réfraction plus faible que celui du revêtement. Ce comportement est typique d'un polymère en présence d'un solvant). Il est aussi possible de déterminer les cinétiques de diffusion de l'eau au sein d'un revêtement.¹⁵

Si on se focalise sur les revêtements à base de TFEMA dans de l'eau milli-Q (Figure 14), on observe une légère augmentation de l'épaisseur ainsi qu'une baisse de l'indice de réfraction ce qui implique un gonflement des revêtements par diffusion de l'eau et une absence de porosité accessible. Il est à noter que ces évolutions sont extrêmement faibles puisque l'épaisseur n'augmente que de 1 % et que l'indice de réfraction ne diminue que de 0,1 ~ 0,15 % ce qui est révélateur de revêtements très stables durant les 48 heures de l'expérience.

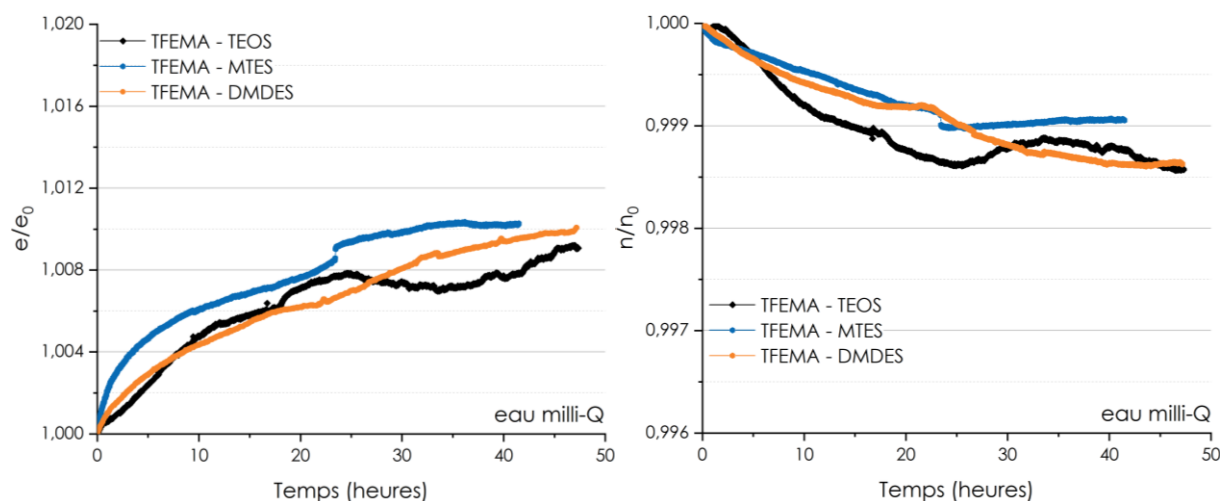


Figure 14 : Suivi ellipsométrique *in situ* dans l'eau milli-Q des revêtements 0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 PS avec PS = TEOS, MTES et DMDES (formulations 3, 8 et 37 respectivement). Graphique de gauche : évolution de l'épaisseur normalisée par l'épaisseur initiale e_0 . Graphique de droite : évolution de l'indice de réfraction normalisé par l'indice initial n_0 .

Si on regarde maintenant les mêmes revêtements en immersion dans de l'eau de mer artificielle (Figure 15), on peut faire les mêmes observations que celles réalisées dans l'eau milli-

Q sauf pour le revêtement à base de TEOS pour lequel l'épaisseur augmente de 2,3 % et l'indice diminue de 0,35 % (ce qui est là encore très faible comme variation). On pourrait expliquer cette observation concernant le revêtement à base de TEOS par une plus grande capacité de l'eau à diffuser au travers d'un sous réseau partiellement hydrophyle. On ne peut écarter une éventuelle hydrolyse partielle de ce sous réseau rendant la surface plus accessible aux molécules d'eau et aux cations. Une éventuelle dégradation par dépolymérisation ne peut être écartée à ce stade comme précisé ultérieurement (partie III.1.2 de ce chapitre).

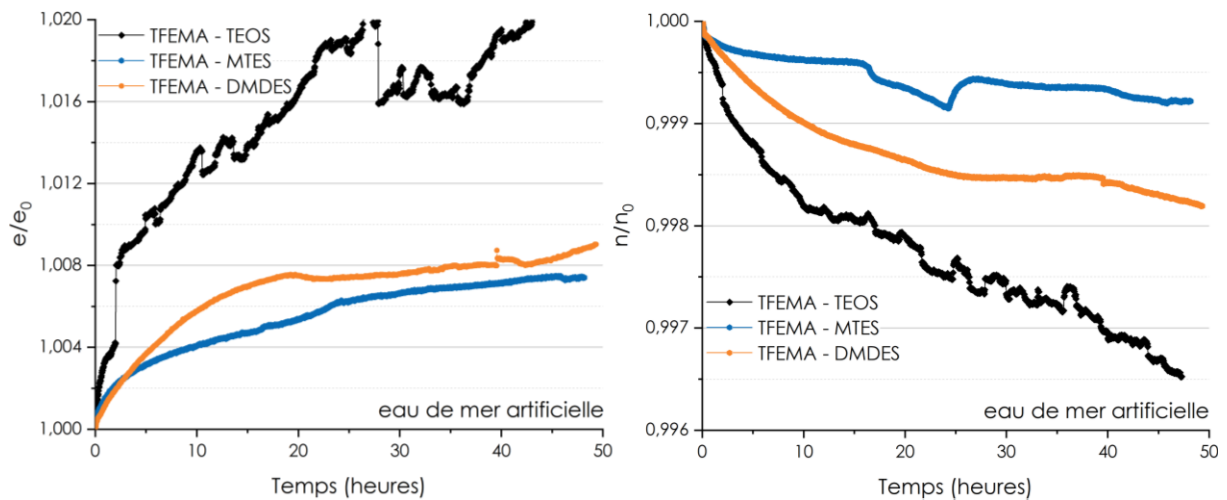


Figure 15 : Suivi ellipsométrique *in situ* dans l'eau de mer artificielle des revêtements 0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 PS avec PS = TEOS, MTES et DMDES (formulations 3, 8 et 37 respectivement). Graphique de gauche : évolution de l'épaisseur normalisée par l'épaisseur initiale e_0 . Graphique de droite : évolution de l'indice de réfraction normalisé par l'indice initial n_0 .

Pour les revêtements obtenus à partir de MBu, les variations d'épaisseur et d'indice de réfraction sont là aussi extrêmement faibles : inférieures à 1 % pour les épaisseurs et à 0,2 % pour les indices (Figure 16). Avec de telles valeurs, il apparaît délicat de statuer sur un phénomène notamment si on regarde les revêtements contenant du MLau pour lesquels les variations d'épaisseur sont de l'ordre de 0,1 ~ 0,2 % et celles de l'indice de réfraction de l'ordre de 0,04 ~ 0,1 %. Là encore, les revêtements étudiés sont très stables dans l'eau de mer artificielle pendant les premières 48 heures d'immersion. Le revêtement à base de MMe et de TEOS présente une plus grande augmentation de l'épaisseur (hausse de 1,8 %) et une diminution de l'indice plus élevée (baisse de 0,29 %) ce qui pourrait être dû à l'utilisation du TEOS comme PS silicique (confer cas du système TFEMA – TEOS ci-dessus) et du monomère MMe moins hydrophobe que les autres utilisés dans cette étude.

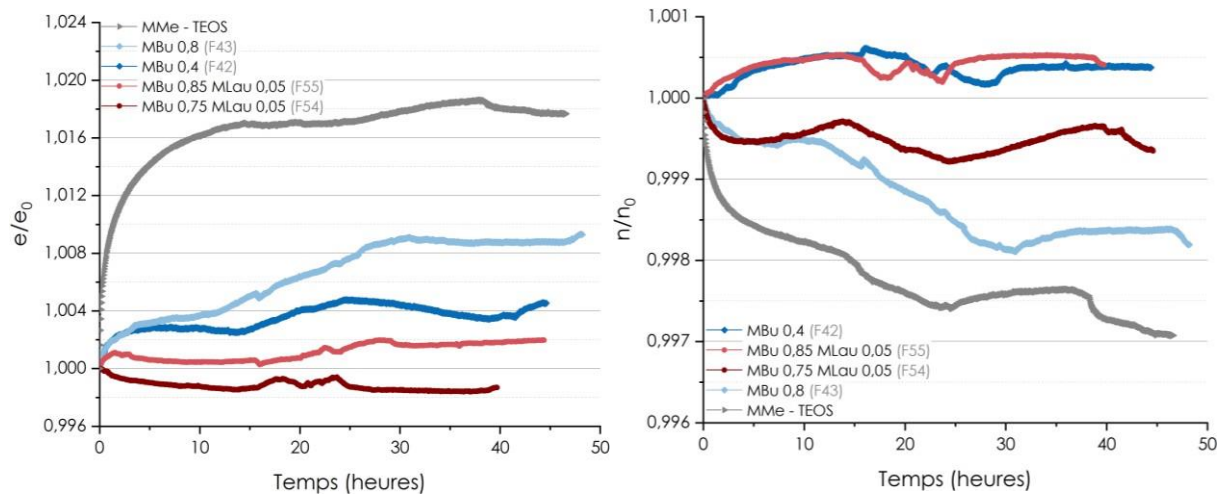


Figure 16 : Suivi ellipsométrique *in situ* dans l'eau de mer artificielle des revêtements issus des formulations à base de MBu (formulations 42, 43, 54 et 55). Graphique de gauche : évolution de l'épaisseur normalisée par l'épaisseur initiale e_0 . Graphique de droite : évolution de l'indice de réfraction normalisé par l'indice initial n_0 .

Concernant le système à base de MLau (Figure 17), le comportement semble différent, bien qu'également très réduit en termes de variation d'épaisseur et d'indice de réfraction, démontrant dans ce cas aussi une bonne stabilité en milieu aqueux (eau milli-Q et eau de mer artificielle). La diminution de l'épaisseur pourrait être due à une condensation sol-gel qui progresse, ce qui expliquerait l'augmentation de l'indice de réfraction (densification du matériau). Il s'agit en effet du seul revêtement qui n'a pas subi de traitement thermique post-dépôt mais aussi celui qui a été synthétisé avec un organoétain comme catalyseur donc susceptible d'évoluer avec le temps plus facilement. Cette possibilité d'évolution au fil du temps a d'ailleurs été émise comme hypothèse avec le passage d'une énergie de surface de 17 mN/m juste après synthèse à 31 mN/m une semaine après dans des conditions de température et d'humidité ambiante (confer partie III.1.2). On pourrait aussi penser qu'avec un si faible module élastique réduit (0,03 GPa), le revêtement puisse se déformer plus facilement et se contracter légèrement pour minimiser les interactions entre les molécules d' H_2O et les chaînes aliphatiques. Pour vérifier ces deux hypothèses une mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur réalisée après 28 jours d'immersion sur un revêtement sec aurait pu nous apporter une information. En effet, la première hypothèse n'est pas réversible ce qui n'est pas le cas a priori de la seconde.

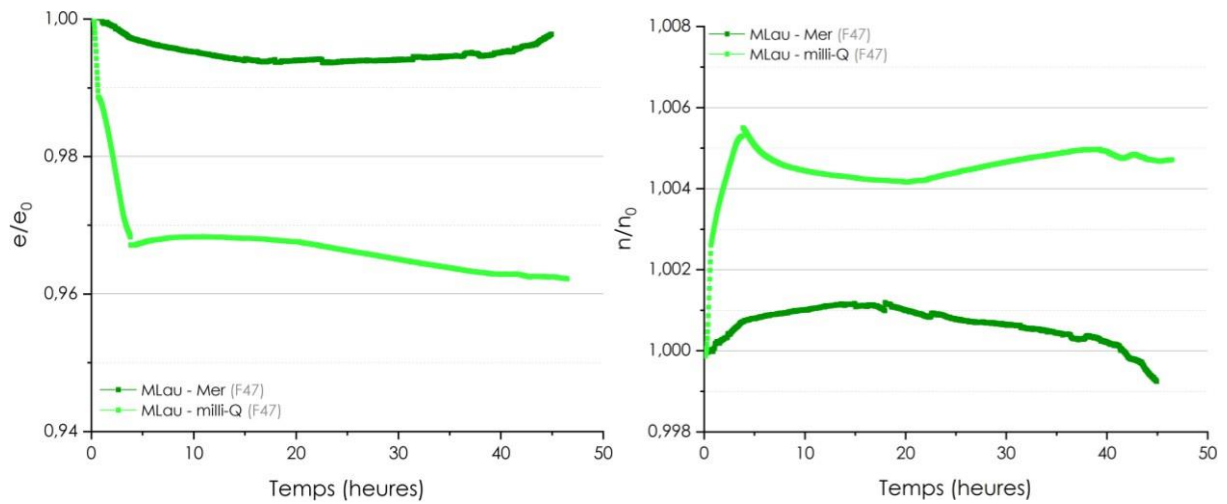


Figure 17 : Suivi ellipsométrique *in situ* dans l'eau milli-Q et dans l'eau de mer artificielle du revêtement à base de MLau et de MTES (formulation 47). Graphique de gauche : évolution de l'épaisseur normalisée par l'épaisseur initiale e_0 . Graphique de droite : évolution de l'indice de réfraction normalisé par l'indice initial n_0 .

Enfin, le dernier suivi ellipsométrique abordé dans cette partie concerne le revêtement à base de PEGMEM et de MTES (Figure 18). Les expériences dans l'eau milli-Q diffèrent des autres comportements que nous avons observés. On note ainsi une première étape de gonflement très rapide de l'ordre de 10 % en l'espace de 15 minutes (soit plusieurs centaines de nanomètre) et une baisse rapide de l'indice de réfraction (- 1,3%) ce qui peut être imputable à la pénétration de l'eau dans le revêtement ($n_{H_2O} < n_{revêtement}$). Suite à cette première augmentation, une baisse rapide de l'épaisseur se produit en même temps que l'indice de réfraction augmente ce qui pourrait s'expliquer par une première réorganisation structurale conduisant à un état d'équilibre.

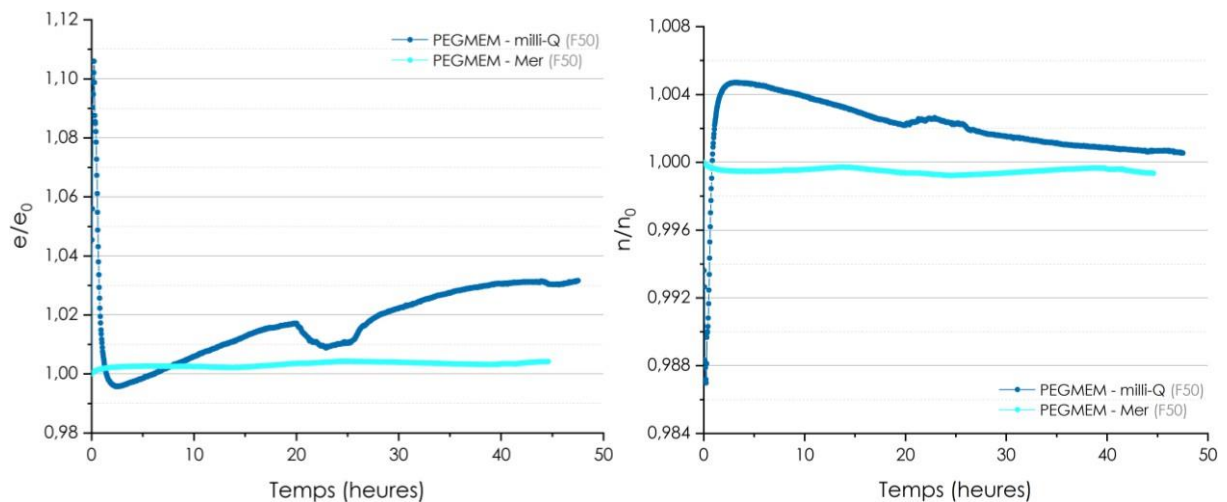


Figure 18 : Suivi ellipsométrique *in situ* dans l'eau milli-Q et dans l'eau de mer artificielle du revêtement à base de PEGMEM et de MTES (formulation 50). Graphique de gauche : évolution de l'épaisseur normalisée par l'épaisseur initiale e_0 . Graphique de droite : évolution de l'indice de réfraction normalisé par l'indice initial n_0 .

Ce phénomène transitoire semble être indépendant des mécanismes de diffusion et reflète une adaptation structurelle interne du réseau. Une fois cet équilibre atteint, une augmentation progressive de l'épaisseur est ensuite constatée, suggérant cette fois-ci une limitation liée à la diffusion de l'eau au sein du matériau (que l'on met en évidence par une évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps). Ce processus de réorganisation suivi d'une diffusion contrôlée met en évidence la dynamique complexe des interactions entre les chaînes polymériques engendrée par les chaînes de PEGMEM et les domaines inorganiques, influencées par l'immersion dans l'eau (Figure 19).

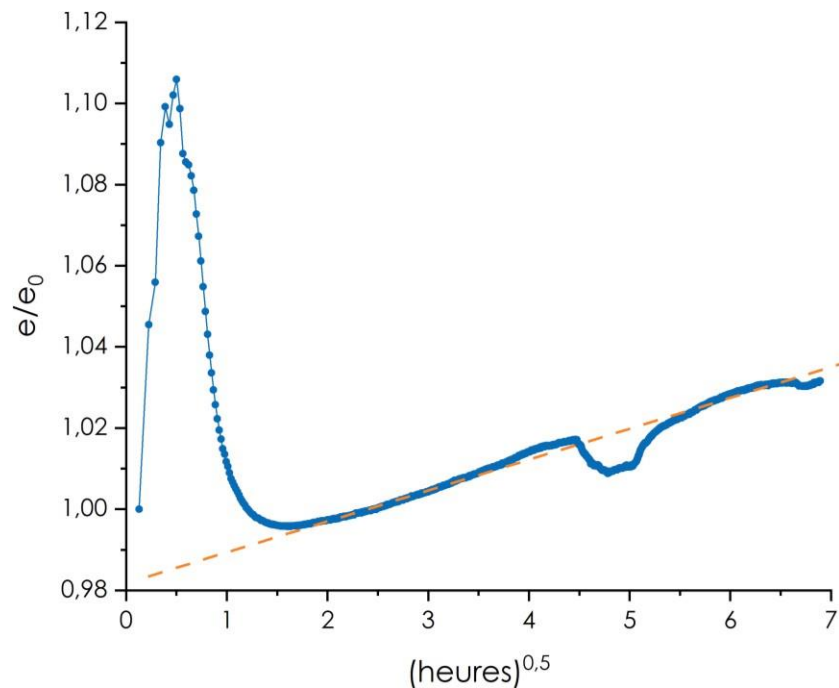


Figure 19 : Gonflement du revêtement à base de PEGMEM au cours du temps d'immersion dans l'eau selon la loi de Fick.

Dans l'eau de mer artificielle, le comportement des revêtements est très différent de celui observé dans l'eau milli-Q avec une légère augmentation de l'épaisseur (+ 0,4 %) et une baisse de l'indice de réfraction (- 0,06 %). Cela laisse penser que les molécules d'H₂O n'ont que peu diffusé au sein du revêtement pendant les premières 48 heures. Il apparaît donc que l'absorption d'eau est beaucoup plus lente avec de l'eau de mer artificielle que dans l'eau Milli-Q, ce qui pourrait être attribué à la présence de sels dissous et à leurs interactions spécifiques avec les composantes du réseau hybride. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Si l'immersion dans l'eau de mer artificielle induit la pénétration de molécules d'eau au sein des revêtements mais limite pas celle de certains ions (Na⁺ ou Cl⁻ pas exemple) il se crée un gradient de force ionique entre l'intérieur du réseau et la solution saline. Ce gradient crée une pression osmotique qui peut limiter l'absorption d'eau par la matrice du revêtement et donc le gonflement. Les ions Na⁺ peuvent également interagir avec les groupes fonctionnels présents dans les polymères, tels que les groupes éther du PEG. Ces interactions

peuvent réduire la mobilité des chaînes polymères et limiter leur capacité à absorber de l'eau. Les interactions entre les ions et les groupes fonctionnels peuvent stabiliser les chaînes polymères dans une configuration plus compacte, limitant ainsi l'extension du réseau polymère et son gonflement.^{16,17} Une autre possibilité pourrait s'expliquer par le fait que les ions dissouts comme Na^+ et Cl^- sont entourés de molécules d'eau, formant des ions hydratés. Ces ions hydratés peuvent limiter l'accès de l'eau aux chaînes polymères en occupant les sites disponibles pour l'absorption d'eau. D'autre part, les ions peuvent former des couches ioniques à la surface des polymères, créant une barrière qui limite la diffusion de l'eau dans le réseau polymère.¹⁶ A ce stade, une analyse de la composition atomique en coupe (par microscopie Auger par exemple) permettrait de mettre en évidence l'éventuelle présence d'ions au sein des revêtements et apporterait une connaissance plus fine des comportements de nos revêtements en milieu marins.

IX. Etude in vivo de la croissance des biofilms

IX.1. Introduction

Dans le cadre de cette étude, il était essentiel d'évaluer les performances des revêtements Fouling Release Coatings (FRC) formulés, non seulement en conditions de laboratoire contrôlées, mais également dans des environnements simulant les conditions réelles d'utilisation. En effet, si les tests en laboratoire permettent de caractériser précisément certaines propriétés physico-chimiques des matériaux, ils ne reproduisent pas fidèlement la complexité des interactions biologiques et environnementales observées en milieu marin. La colonisation biologique des surfaces immergées dépend de multiples facteurs tels que la composition de la communauté microbienne locale, les conditions hydrodynamiques et la variabilité des paramètres physico-chimiques de l'eau. Tester les revêtements en conditions quasi naturelles permet ainsi d'étudier leur efficacité et leur durabilité face à des contraintes réelles.

C'est dans cette perspective que l'étude in vivo a été entièrement réalisée par Camille Ferré, sous la direction de Raphaël Lami, au Laboratoire de Biodiversité et Biotechnologies Microbiennes (LBBM) de Banyuls-sur-Mer, dans le cadre d'une thèse menée en parallèle. Plusieurs méthodologies ont été mises en œuvre afin d'évaluer l'efficacité des revêtements Fouling Release Coatings (FRC) sur une sélection de revêtements, ainsi que de caractériser la colonisation biologique qui s'y développe. Tout d'abord, les échantillons ont été incubés en aquarium alimenté en eau de mer naturelle au LBBM, afin de reproduire des conditions environnementales proches de celles rencontrées en milieu marin. Cette incubation a duré plusieurs mois, période suffisante pour permettre l'établissement d'une colonisation biologique significative. À l'issue de cette phase, la biomasse accumulée sur les échantillons a été soigneusement pesée pour quantifier la matière organique totale. Parallèlement, le taux de

salissure a été évalué par analyse d'image, une méthode quantitative permettant de mesurer la surface couverte par les organismes colonisateurs, selon les protocoles décrits par Ruot et Barberousse¹⁸ ainsi qu'Oliveira et Granhag¹⁹. Des analyses au cristal violet ont permis de quantifier la biomasse totale adhérente, tandis que la cytométrie en flux a été utilisée pour caractériser les populations microbiennes et leur densité sur les surfaces revêtues. De plus, des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour examiner la morphologie des biofilms et la nature des interactions entre les micro-organismes et les surfaces.

Le développement spécifique des micro-algues, composante majeure de la colonisation, a été estimé par dosage de la chlorophylle a, un pigment photosynthétique caractéristique. Cette mesure, réalisée selon les méthodes établies par Lorenzen²⁰ et Prieto et al.²¹, fournit une évaluation indirecte mais précise de la biomasse algale présente sur les revêtements. En parallèle, les performances Fouling Release des revêtements ont été étudiées en soumettant les échantillons à des contraintes hydrodynamiques contrôlées, grâce à un prototype expérimental de rotor de laboratoire. Cet appareil permet de simuler des conditions de courant et de cisaillement, afin d'évaluer la capacité des revêtements à limiter l'adhésion des organismes marins et à faciliter leur détachement sous l'effet des forces mécaniques. Ainsi, ces approches combinées offrent une analyse exhaustive des propriétés des revêtements FRC et de leur interaction avec les biofilms marins.

IX.2. Matériel et méthodes

IX.2.1. Elaboration des revêtements à plus grande échelle

Pour répondre aux besoins spécifiques en échantillons pour l'étude *in vivo* de la croissance des biofilms (plan d'échantillonnage statistique), nous avons dû synthétiser une plus grande quantité de revêtements. Pour ce faire nous avons procédé à un changement d'échelle dans le processus de dip-coating afin de produire des lots plus importants d'échantillons tout en maintenant la qualité et l'homogénéité des revêtements.

Les appareils de dip-coating à notre disposition au laboratoire ne permettaient pas d'atteindre cet objectif en des temps raisonnables (un seul film était produit à la fois). Pour pallier ce problème, un scale-up a été mis en œuvre au sein de notre laboratoire. Ce développement a débuté par une phase de conception assistée par ordinateur (CAO) visant à concevoir un nouveau dispositif, le procédé de Multi-Dip Adaptatif (MDA). Ce système repose sur l'intégration de nouveaux composants, réalisés par impression 3D à l'aide de la technique de Fused Deposition Modeling (FDM), qui ont été adaptés pour s'intégrer à un équipement de dip-coating préexistant (Figure 20).

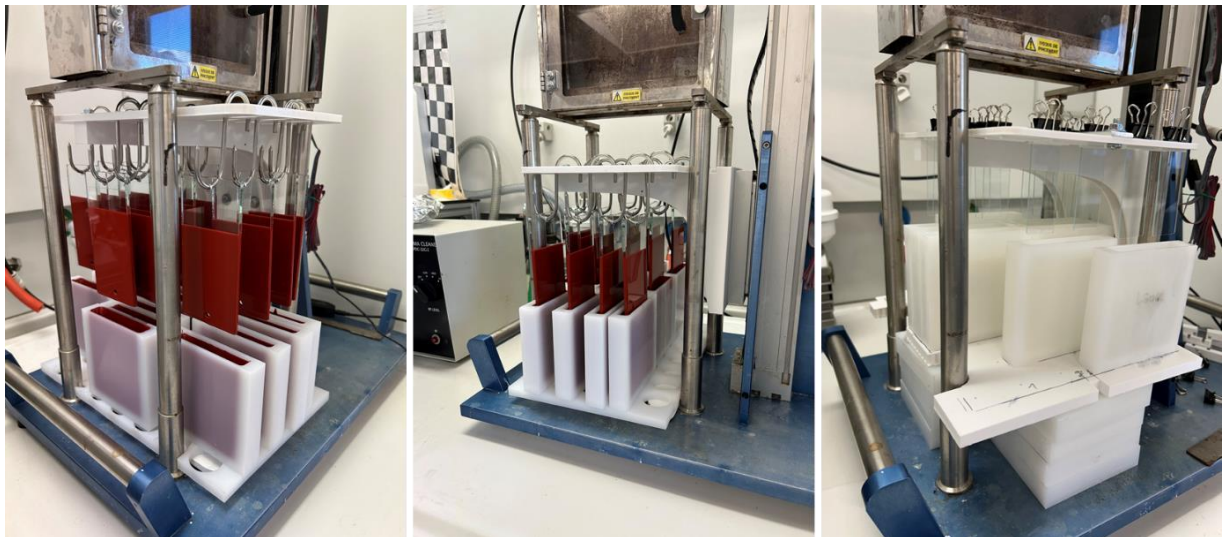


Figure 20 : Photo du dispositif du multi dip-coating – Dépôt du revêtement commercial Interleek 1001.

L'adaptation a été réalisée grâce à l'ajout d'une équerre spécialement conçue, permettant de fixer différents modèles de supports d'échantillons de manière modulaire. Ce système offre une grande flexibilité pour la production en série d'échantillons, tout en garantissant une uniformité des revêtements sur des supports variés.

Pour répondre à la nécessité d'une production plus importante d'échantillons, il a également été nécessaire de passer à une échelle supérieure pour les volumes requis lors de l'élaboration des formulations des revêtements. Bien que les protocoles expérimentaux soient restés inchangés, les volumes de matériaux utilisés ont été augmentés, passant de 30 mL de solution en moyenne à 800 mL.

IX.2.2. Analyse des propriétés antifouling des revêtements après développement d'un biofilm marin en conditions semi-naturelles.

IX.2.2.1 Incubation en aquarium d'eau de mer naturelle

Une sélection de revêtements a été appliquée par la technique de dip-coating sur des lames de verre de dimensions $6 \times 12 \times 0,7$ cm. Cette méthode a permis d'obtenir des revêtements homogènes et reproductibles, avec une zone d'analyse effective de 42 cm^2 par lame, destinée à servir de surface de prélèvement après incubation (Figure 21). Des lames de verre non revêtues ont été utilisées comme témoins négatifs, afin de comparer les performances des revêtements testés avec une surface vierge. En parallèle, le revêtement commercial Interleek 1001 a été utilisé comme témoin positif, offrant une référence connue pour ses performances antifouling. L'incubation des échantillons s'est déroulée dans des aquariums spécifiques d'une capacité de 80 L. Ces dispositifs ont été équipés d'un système d'éclairage artificiel LED AQUAVIE Lumivie RAL G2 SBM (15000 °K, 120 cm, 40 watts) afin de garantir des conditions lumineuses favorisant la colonisation biologique.

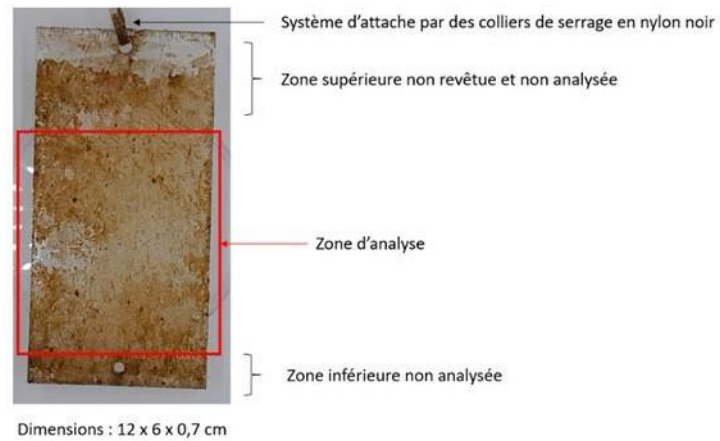


Figure 21 : Délimitation de la zone d'analyse sur une lame incubée.

Les aquariums étaient alimentés en eau de mer naturelle, pompée directement dans la baie de Banyuls-sur-Mer. L'eau était injectée par le fond de l'aquarium et évacuée via un système de trop-plein, permettant de maintenir un flux constant et homogène (Figure 22). Avant le début de l'incubation, les aquariums ont été soigneusement vidés, nettoyés, puis réalimentés en eau de mer 48 heures à l'avance pour stabiliser les conditions expérimentales. Le débit de l'eau a été réglé à 1,8 L/min, correspondant à un renouvellement de l'eau 1,35 fois par heure, avec une photopériode de 12 heures, simulant ainsi un cycle jour/nuit naturel.

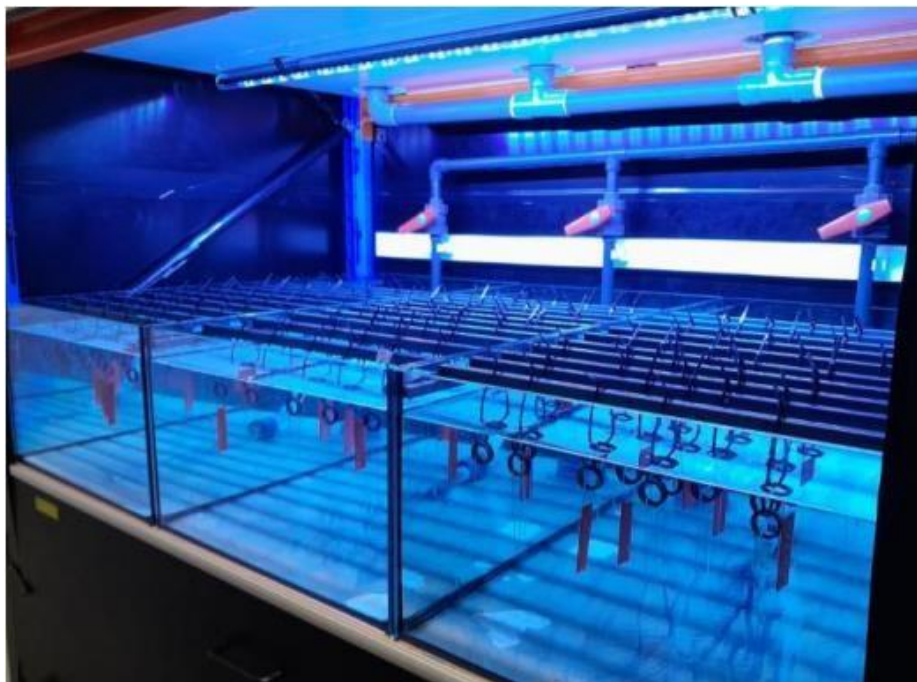


Figure 22 : Photographie du dispositif expérimental d'incubation en aquarium d'eau de mer naturelle

Avant leur mise en place, chaque échantillon a été gravé individuellement pour permettre son identification, puis pesé et photographié afin de documenter leur état initial. Les trois réplicas de chaque condition expérimentale ont été nettoyés à l'alcool à 70° pour éliminer les contaminants éventuels, rincés à l'eau de mer pour éviter tout résidu chimique, puis placés

aléatoirement dans les aquariums. Les échantillons ont été disposés de manière à garantir une exposition équivalente des deux faces au flux d'eau, maximisant ainsi la comparabilité des résultats (Figure 23).

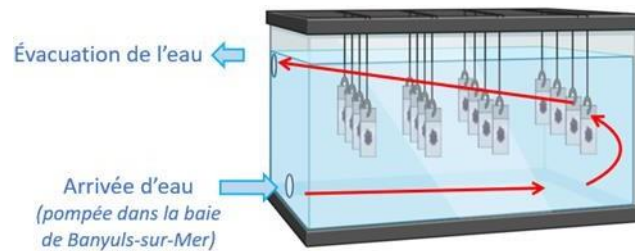
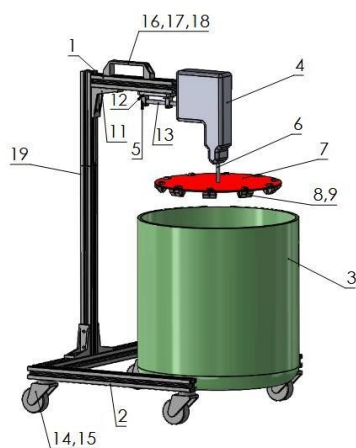


Figure 23 : Schéma du dispositif expérimental d'incubation en aquarium d'eau de mer naturelle

IX.2.2.2 Dispositif de rotor de laboratoire

À l'issue des deux mois d'incubation, les échantillons ont été soumis à une série d'analyses réalisées avant et après leur exposition à une contrainte hydrodynamique. Pour ce faire, les échantillons ont été solidement fixés sur un disque rotatif de 40 cm de diamètre, mis en rotation par un moteur d'agitation permettant de contrôler précisément la vitesse en tours par minute. Ce dispositif offre une grande flexibilité pour ajuster les conditions d'agitation et reproduire différentes intensités de contraintes hydrodynamiques. Le disque rotatif est conçu pour être abaissé dans une cuve spécialement aménagée, permettant l'immersion complète des échantillons dans de l'eau de mer naturelle. Cette configuration simule les forces hydrodynamiques que les échantillons pourraient rencontrer en conditions réelles (Figure 24).



Numéro	Description pièce
1 ; 2 ; 19	Ensemble du support amovible
3	Cuve
4	Moteur d'agitation
5 ; 13	Support axe moteur et axe moteur
6	Arbre moteur
7	Plaque support à échantillons
8 ; 9 ; 10	Pincettes amovibles de fixation pour les échantillons
11 ; 12	Équerre et plaque cale permettant l'immersion des échantillons dans la cuve
14 ; 15	Roues
16 ; 17 ; 18	Poignée

Figure 24 : Schéma descriptif du dispositif expérimental de rotor de laboratoire.

Avec ce dispositif, les échantillons ont été soumis à trois cycles de rotation d'une minute chacun, à une vitesse de 136 tours par minute (rpm). Cette vitesse correspond à une vitesse linéaire théorique de 5 nœuds, équivalente à celle réglementée à l'approche des côtes.

IX.2.3. Quantification du biofilm et évaluation des performances « Fouling Release » des revêtements

À l'issue de deux mois d'incubation, les échantillons ont été prélevés afin d'évaluer le développement du biofouling. Cette évaluation a été réalisée en deux étapes distinctes : une première analyse avant l'application d'une contrainte hydrodynamique, et une seconde après avoir soumis les échantillons à une force simulée correspondant à une vitesse linéaire de 5 nœuds. Trois paramètres ont été sélectionnés pour quantifier la présence et l'adhérence du biofilm sur les surfaces étudiées :

- La masse humide d'encrassement. Ce paramètre, mesuré par la pesée des échantillons avant et après le nettoyage ou après l'application de la contrainte hydrodynamique, permet de déterminer la quantité totale de biomasse adhérente. Il inclut à la fois les organismes biologiques (algues, bactéries) et les matières inorganiques éventuellement piégées dans le biofilm.
- Le recouvrement. Ce critère, basé sur une analyse d'image, évalue la proportion de la surface du revêtement couverte par des organismes colonisateurs. Cette méthode offre une mesure visuelle et quantitative de l'étendue du biofouling, permettant de différencier les propriétés des revêtements en termes de limitation de l'adhésion.
- La concentration de chlorophylle *a*. En tant que pigment photosynthétique caractéristique des microalgues, la chlorophylle *a* constitue un indicateur fiable du développement microalgale au sein du biofilm. Sa quantification par spectrophotométrie offre une mesure spécifique de l'activité et de la biomasse algale présente sur les surfaces testées.

IX.2.3.1 Estimation de la biomasse et calcul du pourcentage de détachement

La masse humide totale (en mg) a d'abord été mesurée pour estimer la biomasse totale ayant colonisé l'ensemble de chaque lame après incubation. Cette première pesée permet d'obtenir une évaluation globale de l'encrassement, sans distinction des zones spécifiques. Cependant, pour une analyse plus précise et pertinente, seules les zones revêtues des lames ont été considérées. Pour ce faire, les zones non revêtues (telles que les bords et les arêtes des lames) ont été nettoyées afin d'éliminer toute contribution de ces parties à la masse mesurée. Cette étape garantit que les résultats obtenus reflètent uniquement la biomasse développée sur les surfaces revêtues, correspondant à la zone fonctionnelle étudiée. La masse restante a ensuite été rapportée à l'unité de surface pour normaliser les résultats et permettre une comparaison directe entre les différents échantillons. Les échantillons ont été pesés à deux

reprises : une première mesure a été réalisée après incubation pour évaluer l'état initial du biofouling, et une seconde après l'application d'une contrainte hydrodynamique, simulant des forces en milieu marin réel. Cette double mesure permet de quantifier non seulement la biomasse présente, mais également la capacité des revêtements à résister au détachement des organismes sous contrainte mécanique.

La biomasse encrassante, exprimée en mg/cm², est calculée selon la formule suivante :

$$\text{biomasse encrassante (mg/cm}^2\text{)} = \frac{(m - m_i)}{s}$$

où : m est la masse humide présente sur la surface revêtue en mg

m_i est la masse initiale de la lame avant incubation en mg

s est la surface analysée (ici, 42 cm²)

IX.2.3.2 Observations macroscopiques et estimation du taux de recouvrement

Pour chaque échantillon, des photographies ont été réalisées sur l'une des faces avant et après l'exposition à une contrainte hydrodynamique. Ces prises de vue ont été effectuées à l'aide d'un studio photo professionnel (Orthland®), conçu pour offrir un éclairage uniforme et un cadre photographique standardisé. Cette standardisation est essentielle pour garantir la comparabilité des images entre les différents échantillons et conditions expérimentales. Les photographies ainsi obtenues constituent la base pour l'analyse quantitative du biofouling.

L'analyse d'image a été réalisée en utilisant la librairie *EImage*²² sur le logiciel RStudio, version 4.2.3. Cette méthode a permis de calculer le pourcentage de recouvrement des surfaces colonisées par le biofouling. En résumé, les photographies ont d'abord été recadrées de manière à ne conserver que les zones d'analyse pertinentes, éliminant ainsi les bordures ou zones non revêtues susceptibles d'altérer les résultats. Les images recadrées ont ensuite été converties en niveaux de gris, ce qui facilite la segmentation des différentes régions de l'image en fonction de leur intensité lumineuse.

Des seuils d'intensité de gris ont été ajustés pour distinguer et classer les différents types de fouling présents sur les échantillons. Par exemple, les biofilms fins, les dépôts plus épais et les colonies d'organismes macroscopiques ont été identifiés et assignés à des catégories spécifiques selon leur apparence et leur densité optique. Cette classification permet une quantification détaillée et précise du biofouling.

Pour évaluer l'efficacité globale des revêtements face au biofouling, un indice unique, appelé *Fouling Rate Weighted (FRw)*, a été calculé pour chaque échantillon. Ce paramètre, proposé par Oliveira et Granhag¹⁹, combine à la fois la nature du fouling et son étendue sur la surface. Chaque type de fouling observé est associé à une valeur de *Fouling Rate (FR)* comprise entre

0 et 100, attribuée en fonction de son impact (voir Tableau 7). Cette valeur est ensuite multipliée par le pourcentage de recouvrement correspondant (en %) pour obtenir une contribution pondérée de chaque type de fouling à l'indice global FR_w.

L'expression mathématique du FR_w peut s'écrire ainsi :

$$FR_w = \sum_{i=0}^n \frac{FR_i \times \text{surface coverage}_i}{100}$$

Fouling Rate	Fouling Type	Description
0	-	Clean, foul-free surface
10	Soft	Incipient slime, painted surfaces visible beneath the fouling
20	Soft	Advanced slime, painted surfaces obscured by the fouling
30	Soft	Soft fouling up to 76 mm in length and up to 6.4 mm in height (e.g. filaments, sea cucumbers)
40	Hard	Tubeworms less than 6.4 mm in height or diameter
50	Hard	Barnacles less than 6.4 mm in height or diameter
60	Hard	Combination of tubeworms and barnacles less than 6.4 mm in height or diameter
70	Hard	Combination of tubeworms and barnacles greater than 6.4 mm in height or diameter
80	Hard	Closely packed tubeworms or barnacles (less than 6.4 mm in height) growing on top of each other
90	Hard	Dense growth of tubeworms with barnacles, 6.4 mm or greater in height
100	Composite	Soft and hard fouling present, with soft fouling growing over various forms of hard growth.

Tableau 7: Échelle de taux d'encrassement du manuel technique des navires de la marine²³.

IX.2.3.3 Quantification de la chlorophylle a

La quantification de la chlorophylle a par spectrophotométrie repose sur l'absorption spécifique de la lumière par ce pigment photosynthétique dans des régions distinctes du spectre lumineux. La chlorophylle a est un pigment présent dans les organismes photosynthétiques tels que les algues et les plantes, et elle joue un rôle essentiel dans la capture de l'énergie lumineuse. Sa structure chimique, caractérisée par un noyau porphyrinique associé à une chaîne phytol, lui confère des propriétés spectrales intéressantes (Figure 25).

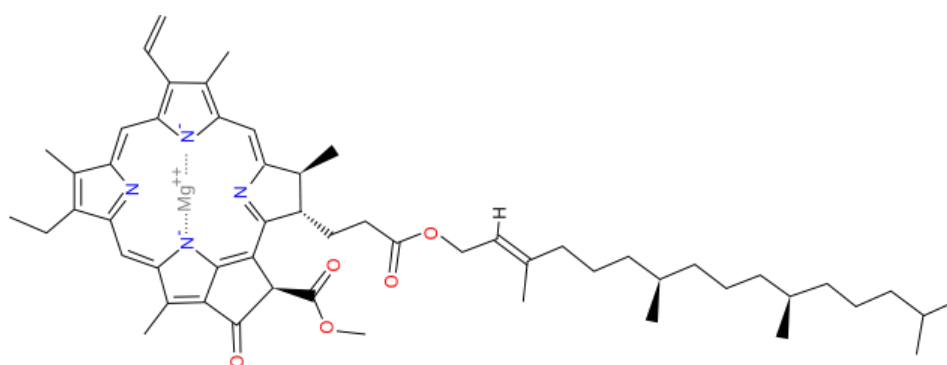


Figure 25 : Structure moléculaire de la chlorophylle a

La première étape de la méthode consiste à extraire la chlorophylle a des échantillons biologiques (par exemple, des biofilms ou des suspensions d'algues) en utilisant un solvant organique, le plus souvent l'acétone, le méthanol ou l'éthanol. Ces solvants permettent de solubiliser les pigments photosynthétiques. L'utilisation d'ultrasons est ensuite essentielle pour

lyser les cellules et extraire les pigments. L'échantillon est homogénéisé, filtré ou centrifugé pour séparer les débris cellulaires, et le surnageant contenant la chlorophylle a est collecté.

Une fois la chlorophylle a extraite, la solution pigmentaire est placée dans une cuve de spectrophotomètre, où elle est soumise à un faisceau lumineux de longueur d'onde spécifique. La chlorophylle a possède deux pics d'absorption caractéristiques dans le spectre visible : un dans la région bleue (vers 430 - 435 nm) et un autre dans la région rouge (vers 660 - 665 nm). Ces longueurs d'onde correspondent aux maxima d'absorption, où la chlorophylle a absorbe la lumière de manière optimale en raison de ses propriétés moléculaires.

Une surface d'environ 42 cm² a été grattée pour collecter le biofilm formé sur la zone revêtue des lames, en utilisant un filtre en verre de type Whatman GF/F. Les échantillons prélevés ont été immédiatement conservés à -20 °C pour préserver l'intégrité des pigments avant leur analyse. L'extraction des pigments chlorophylliens a été réalisée en s'inspirant de la norme française homologuée AFNOR NF T90-117 de 1999, intitulée *Dosage de la chlorophylle a et des phéopigments – Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire*²⁴. Les pigments ont été extraits dans un volume de 4 mL d'acétone à 90 %, placé dans des tubes hermétiques. Ces tubes ont été soumis à une sonication pendant 20 minutes à température ambiante et à l'abri de la lumière, suivie d'une période de repos de 10 minutes. L'extrait obtenu a ensuite été prélevé à l'aide d'une pipette Pasteur et filtré à travers des fibres de coton pour éliminer les particules susceptibles d'interférer avec les mesures spectrophotométriques. Pour garantir une récupération maximale des pigments, les tubes contenant les filtres en verre GF/F ont été rincés avec de l'acétone, et le rinçage a également été filtré de manière similaire. Les filtrats ont ensuite été transférés dans des fioles jaugées de 5 mL, complétés avec de l'acétone à 90 %, puis homogénéisés.

L'absorbance des solutions a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre visible. Le blanc utilisé pour ces mesures correspondait à un filtre en verre dissous par ultrasons dans de l'acétone à 90 %. Les longueurs d'onde sélectionnées pour les analyses étaient 430 nm, 665 nm, et 750 nm, et les mesures ont été effectuées à l'aide de cuves en verre d'un trajet optique de 10 mm. Pour évaluer la dégradation des pigments en phéopigments, les extraits ont été acidifiés en ajoutant 10 µL d'acide chlorhydrique à 1 N directement dans les cuves, ce qui permettait d'obtenir une concentration en acide comprise entre 10⁻³ et 10⁻² mol/L. Après une incubation de 3 minutes, les densités optiques (DO) des solutions ont été à nouveau mesurées aux mêmes longueurs d'onde (430 nm, 665 nm, 750 nm).

La concentration en chlorophylle *a* corrigée a été calculée à l'aide de la méthode décrite par Lorenzen²⁰, selon l'équation suivante :

$$Chla_{\text{corrigée}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right) = K \times ((DO_{665} - DO_{750}) - (DO_{665\text{HCl}} - DO_{750\text{HCl}})) \times \frac{v}{S \times l}$$

Où

- La constante K = 27 mg.cm/mL
- DO₄₃₀ correspond à la densité optique de l'échantillon mesurée avant ajout d'HCl
- DO₆₆₅ et DO_{665hcl} correspondent respectivement à la DO mesurée avant et après ajout d'HCl
- DO₇₅₀ et DO_{750hcl} correspondent respectivement à la DO mesurée avant et après ajout d'HCl
- V correspond au volume d'acétone dans la fiole jaugée (en mL)
- S correspond à la surface de la lame analysée (en cm²)
- L correspond au trajet optique (en cm)

En complément, l'indice de Margalef²⁵ a été calculé avant acidification, en utilisant le ratio des absorbances mesurées à 430 nm et 665 nm. Cet indice fournit une indication qualitative sur la composition pigmentaire du biofilm.

IX.2.4. Calcul du détachement du fouling

Pour évaluer l'efficacité des revêtements dans le détachement du biofilm, un pourcentage de détachement a été calculé pour chacun des paramètres étudiés : la biomasse, le recouvrement, et la concentration en chlorophylle *a*. Ce pourcentage représente la proportion de biofilm éliminée après exposition à une contrainte hydrodynamique simulant les conditions réelles d'écoulement marin.

La formule utilisée pour déterminer ce pourcentage de détachement est la suivante :

$$\text{pourcentage de détachement (\%)} = \frac{x_{\text{avant}} - x_{\text{après}}}{x_{\text{avant}}} \times 100$$

Où :

x_{avant} correspond à la valeur du paramètre mesuré avant l'application de la contrainte hydrodynamique,

$x_{\text{après}}$ correspond à la valeur du même paramètre après exposition à la contrainte hydrodynamique.

Le calcul du pourcentage de détachement offre une mesure normalisée permettant une comparaison directe entre les différents revêtements testés. Un pourcentage élevé traduit une meilleure capacité à limiter l'adhésion ou à faciliter le détachement des biofilms sous contrainte hydrodynamique. Pour la biomasse, il mesure la quantité totale de matière biologique éliminée. Concernant le recouvrement, il quantifie la réduction de la surface colonisée, mettant en évidence la résistance à l'adhésion. Enfin, pour la concentration en chlorophylle α , il indique la diminution spécifique de la biomasse microalgale, essentielle pour analyser la résistance des revêtements au développement initial des biofilms.

IX.2.5. Analyses statistiques

Pour évaluer la significativité des différences de développement du biofilm entre les différents revêtements testés, des analyses statistiques appropriées ont été réalisées en utilisant le logiciel RStudio, version 4.2.3. Les choix des tests statistiques dépendaient des caractéristiques des données. Avant toute analyse, les prérequis méthodologiques ont été vérifiés : la normalité des données a été évaluée à l'aide du test de Shapiro-Wilk, tandis que l'homogénéité des variances a été confirmée grâce à des outils spécifiques intégrés dans les librairies *car*^{26–28}.

Lorsque les données respectaient les conditions de normalité et d'homogénéité des variances, une analyse de la variance (ANOVA) a été effectuée pour déterminer si les différences observées entre les revêtements étaient statistiquement significatives. En revanche, dans les cas où ces conditions n'étaient pas remplies, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis²⁹ a été utilisé comme alternative. Ces analyses ont permis de comparer les performances des revêtements dans le développement du biofilm et d'identifier ceux présentant des résultats significativement différents.

En parallèle, pour chaque revêtement, les différences entre les paramètres mesurés avant et après l'exposition à une contrainte hydrodynamique ont été analysées. Un test t apparié a été appliqué lorsque les données présentaient une distribution normale et des variances homogènes. En l'absence de normalité ou d'homogénéité, le test non paramétrique de Wilcoxon³⁰ a été utilisé. Ces tests ont permis de quantifier l'impact de la contrainte hydrodynamique sur le biofouling et de comparer les réponses spécifiques des différents revêtements. L'ensemble de ces analyses a été réalisé à l'aide de librairies spécialisées dans RStudio, notamment *dplyr*³¹ pour la gestion et la transformation des données.

IX.3. Analyse des propriétés antifouling des revêtements après développement d'un biofilm marin en eau de mer naturelle

Les formulations et revêtements subséquents qui ont été étudiés dans cette partie ont été décrits dans le chapitre 3 – V. Choix des compositions. Ces revêtements permettent de faire varier le module élastique réduit ainsi que l'énergie de surface sur une large gamme (Figure

26). Il est à noter concernant l'énergie de surface que les valeurs initiales figurant dans la figure 26 peuvent évoluer au cours de l'immersion, comme nous l'avons vu dans la partie III.1 Evolution du module élastique réduit et de l'énergie de surface, avec le dépôt de sels marins ou de calcifications notamment CaCO_3 . Enfin, pour rappel, le revêtement à base de PEGMEM (formulation 50) a été dissout après 5 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle (partie III.1).

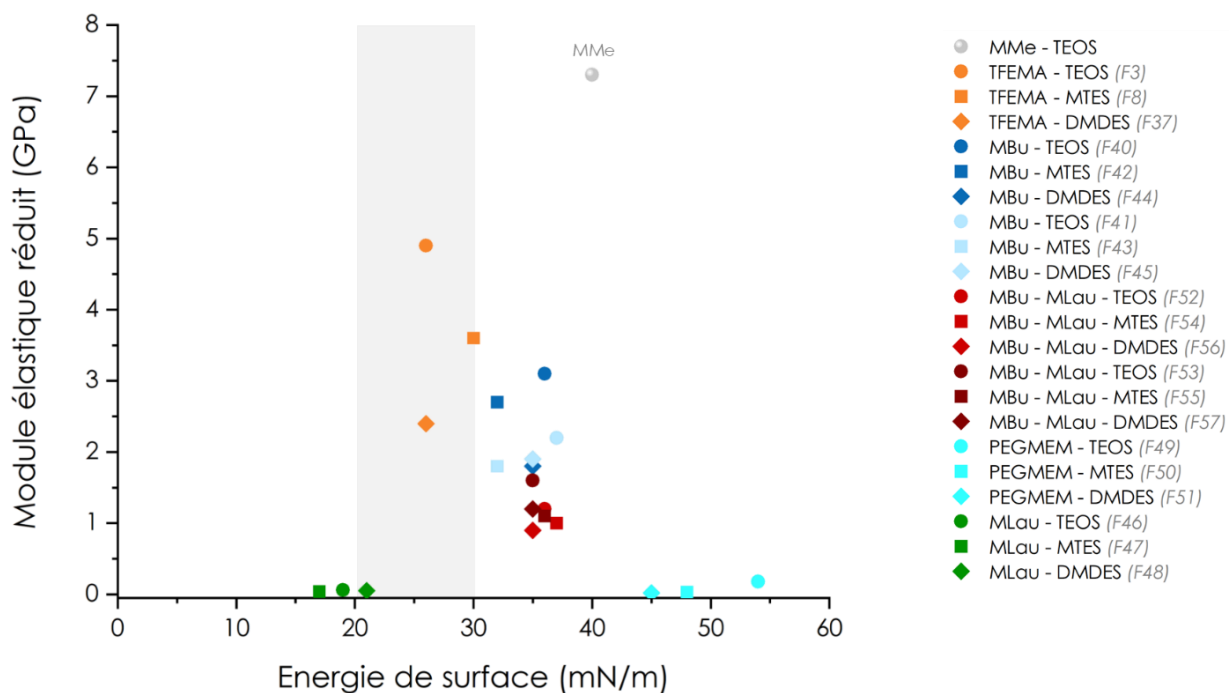


Figure 26. Sélection des formulations pour les études in vivo de la croissance des biofilms.

Pour plus de lisibilité, les différentes formulations utilisées et les caractéristiques des revêtements (module élastique réduit – E_r et énergie de surface – γ) sont rassemblées dans le tableau 8.

Formulation	Composition molaire	Er (GPa)	γ (mN/m)
3	0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 TEOS	4,9	26 (44)
8	0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES	3,6	30 (38)
37	0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 DMDES	2,4	26 (46)
40	0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 TEOS	3,1	36
42	0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES	2,7	32 (51)
44	0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 DMDES	1,8	35
41	0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	2,2	37
43	0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	1,8	32 (48)
45	0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	1,9	35
46	0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	0,06	19
47	0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	0,04	17 (33)
48	0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	0,05	21
49	0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	0,18	54
50	0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	0,03	48
51	0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	0,02	45
52	0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	1,6	35
54	0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	1,1	36 (45)
56	0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	1,2	35
53	0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 TEOS	1,2	36
55	0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 MTES	1,0	37 (41)
57	0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 DMDES	0,9	35
58	0,4 MMe – 0,1 MaPTMS – 0,5 TEOS	7,3	40

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des formulations étudiées dans les analyses in vivo de croissance des biofilms. Les chiffres entre parenthèses au niveau de la colonne des énergies de surface correspondent aux valeurs mesurées après 28 jours d'immersion dans de l'eau de mer artificielle (partie III.1).

IX.3.1. Estimation de la biomasse et calcul du pourcentage de détachement

La masse humide représente l'ensemble de l'encrassement biologique et inorganique développé sur la surface des échantillons. Bien qu'elle fournisse une indication générale sur l'exposition des échantillons à l'encrassement en milieu marin, cette mesure ne reflète pas directement l'efficacité antifouling des revêtements. En effet, cette masse peut être influencée par des paramètres tels que la structure tridimensionnelle du biofilm, la nature des organismes colonisateurs et le degré d'hydratation des biofilms. Ces facteurs, probablement liés aux propriétés physico-chimiques des surfaces, varient en fonction de la composition chimique des revêtements testés. Ainsi, bien que la mesure de la biomasse humide permette de comparer certains aspects de la colonisation des revêtements en conditions statiques et dynamiques, elle doit être interprétée en complément d'autres méthodes d'analyse pour une évaluation complète de l'efficacité antifouling. Pour ce faire, les résultats ont été confrontés à deux

témoins de référence : l'Intersleek 1001 d'AkzoNobel, revêtement silicone de type FRC comme témoin positif, et le verre non revêtu, utilisé comme témoin négatif. On observe sur la figure 27 que peu d'échantillons ont été soumis à un encrassement moindre par rapport aux lames de verre non revêtues : les revêtements à base de TFEMA (3, 8, 37), de MBu – Mlau (52, 54, 56) et de MMe (58) présentent des masses humides inférieures ou proches de celle du verre. Le témoin positif Intersleek 1001 a été très peu soumis à la colonisation, avec une masse humide totale s'élevant à 112 mg. On pourrait penser que le catalyseur organostannique utilisé dans l'élaboration de ce revêtement commercial puisse avoir une action biocide limitant ainsi l'encrassement biologique mais les revêtements à base de MLau ont été aussi synthétisés avec ce catalyseur sans démontrer un aussi faible encrassement. Le revêtement issu de la formulation 3 a été celui ayant la masse humide la plus faible parmi tous les revêtements testés : celle-ci s'élevait à 277 mg, soit plus du double de la masse relevée sur le revêtement commercial Intersleek 1001. Le revêtement le plus colonisé a été le 50 à base de PEGMEM et de MTES, avec une masse humide s'élevant à 760 mg bien plus importante que les deux autres revêtements à base de PEGMEM (49 et 51).

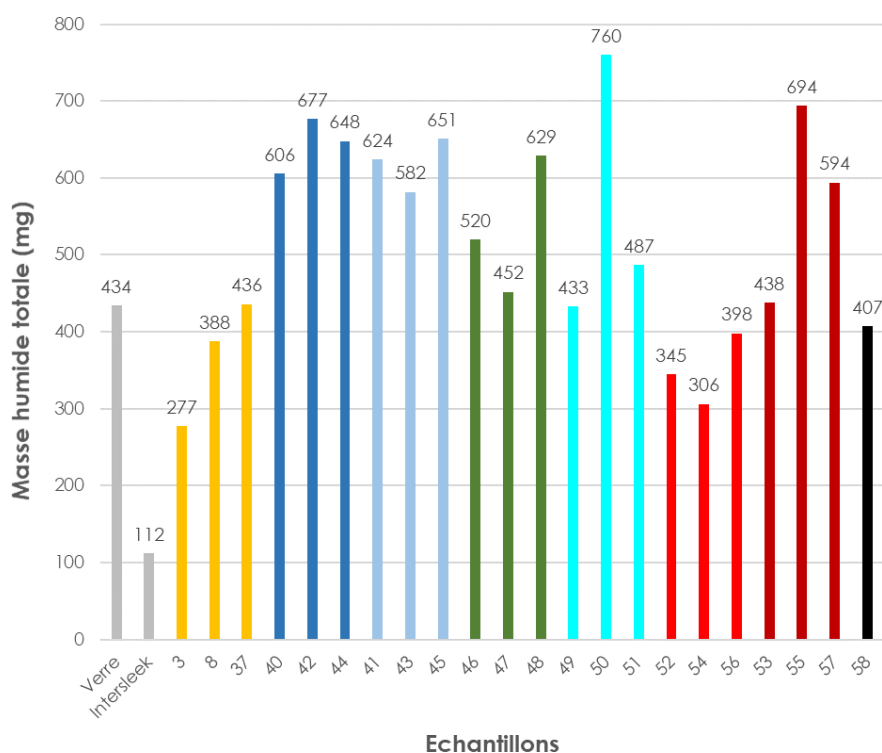


Figure 27. Masse humide totale obtenue après deux mois d'immersion.

A noter qu'aucun test statistique n'a été effectué sur ces données de masse humide totale et qu'il n'est donc pas possible d'affirmer qu'il existe des différences significatives entre les échantillons. Il apparaît donc qu'il n'est pas possible de donner des tendances au niveau de l'influence du module élastique ou de l'énergie de surface sur l'encrassement biologique et inorganique à ce stade, hormis le « bon » comportement des revêtements à base de TFEMA.

Ce résultat n'est pas surprenant si on le met en perspective avec la possibilité de dépôt de composés ioniques comme CaCO_3 à la surface des revêtements qui viendrait masquer les différents types de surface et les rendraient plus homogènes du moins au niveau de leur énergie de surface. Il est cependant important de garder à l'esprit que le mécanisme d'action d'un revêtement de type fouling release n'est pas d'empêcher l'encrassement biologique et inorganique mais de l'éliminer sous de faibles sollicitations.

La masse humide par unité de surface (mg/cm^2) a ensuite été calculée en ne prenant en compte que la colonisation d'une zone revêtue d'environ 42 cm^2 (zone d'analyse), avant et après soumission au stress hydrodynamique par le rotor de laboratoire (Figure 28). Rapportées par unité de surface, aucune biomasse observée suite à un séjour marin statique n'a été inférieure à celle du revêtement commercial Intersleek 1001. Néanmoins, après soumission au stress hydrodynamique, plusieurs échantillons ont présenté une biomasse résiduelle inférieure à celle présente sur l'Intersleek 1001 : les trois revêtements issus de formulation à base de TFEMA (3, 8 et 37), le revêtement à base de PEGMEM et de TEOS (49), celui à base de MBu – MLau et TEOS (53), et enfin celui à base MLau et TEOS (46). Seuls les revêtements à base de TFEMA (8 et 37), de PEGMEM (51) et de MBu (40, 42, 43 et 44) ont eu une diminution significative de leur masse humide colonisatrice après soumission au stress hydrodynamique (t-test, p-value < 0,05). Cependant, il n'y a aucune différence significative entre les masses humides colonisatrices développées sur les échantillons avant (ANOVA, p-value = 0,192) ou après (ANOVA, p-value = 0,0615) soumission au stress hydrodynamique.

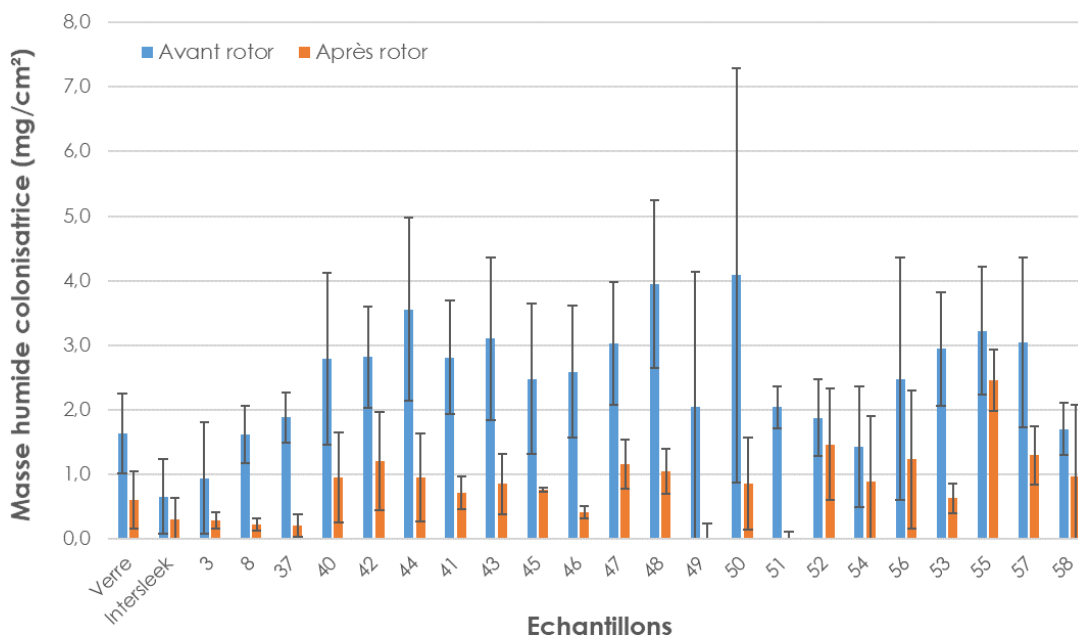


Figure 28. Masse humide colonisatrice avant et après contrainte hydrodynamique (rotor de laboratoire).

Le calcul du pourcentage de détachement a permis de mettre en évidence la capacité Fouling Release de chaque revêtement (Figure 29). Concernant les revêtements Intersleek 1001, une valeur aberrante (négative) a été supprimée et donne lieu à un pourcentage qui ne rend pas bien compte de son efficacité. Il est important de noter que le revêtement commercial Intersleek était particulièrement efficace et a permis l'élimination presque complète de tout le fouling. Les revêtements à base de PEGMEM (49, 50 et 51) s'étant dégradés, le biofilm développé à leur surface s'est détaché avec le revêtement, ce qui explique la capacité de ces échantillons à décrocher le biofilm entre 80 % et 100 %. Pour ces trois échantillons, la perte de masse correspond autant au détachement du biofilm qu'à celui du revêtement en lui-même. Les revêtements à base de TFEMA (8 et 37) et de MLau – TEOS (46), qui sont restés intacts durant l'incubation, ont permis un détachement de plus de 80 % de la biomasse colonisatrice. Plusieurs revêtements se sont révélés moins efficaces que le verre non revêtu pour permettre le décrochage du biofouling comme les revêtements à base de MBu – MLau (52, 54, 55, 56 et 57), de MLau – MTES (47), de MMe - TEOS (58) et de TFEMA - TEOS (3). Ce dernier s'est révélé particulièrement peu efficace avec un pourcentage de décrochage s'élevant seulement à 26 %, soit moitié moins efficace que le verre non revêtu. Néanmoins, aucune différence significative n'a pu être observée entre les échantillons (ANOVA, p-value = 0,276).

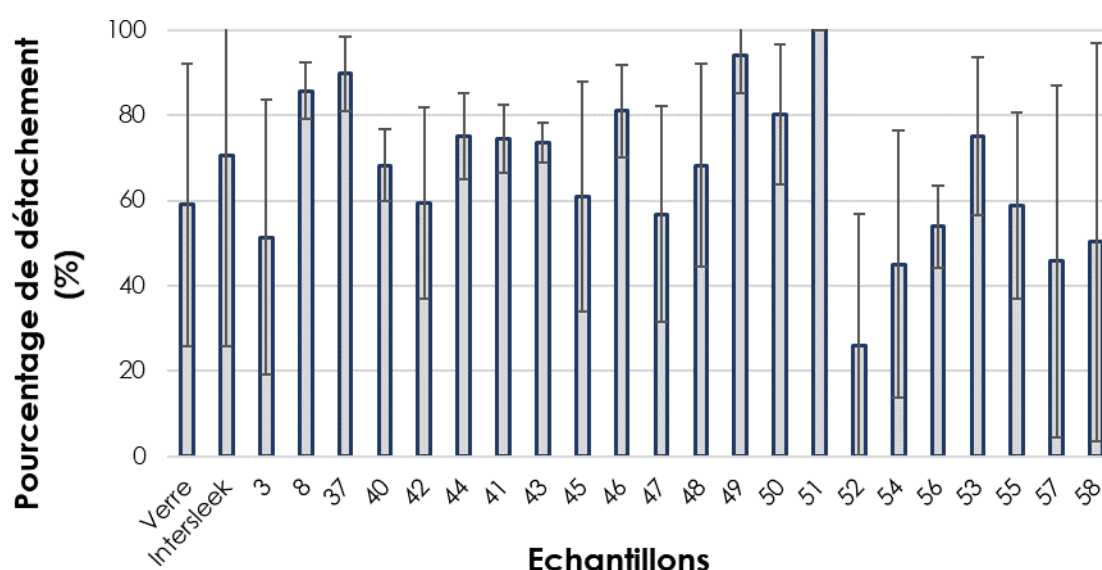


Figure 29. Pourcentage de détachement de la biomasse après passage au rotor.

Ainsi, il n'est pas possible d'affirmer que certains revêtements aient été plus fortement colonisés en termes de biomasse humide après les deux mois d'incubation en conditions statiques, mais le flux hydrodynamique induit par le rotor a permis de révéler que les revêtements à base de TFEMA (8 et 37), de MLau (46) et de MBu (40, 42, 43 et 44) favorisent une diminution significative de la biomasse présente. En revanche, le pourcentage de détachement n'est pas significativement différent entre les échantillons. Pour avoir de meilleures tendances

permettant une analyse plus fine, il aurait fallu avoir plus de trois échantillons pour chacune des formulations. Il n'apparaît donc pas clairement de corrélation ni de seuil avec un paramètre en particulier comme le module élastique réduit et/ou l'énergie de surface.

IX.3.2. Observations macroscopiques et estimation du taux de recouvrement

Les observations macroscopiques et l'analyse du pourcentage de recouvrement permettent d'évaluer l'ampleur et la nature de la colonisation biologique sur les surfaces des revêtements. Cette analyse visuelle, couplée à des techniques quantitatives, offre des informations intéressantes sur l'efficacité antifouling des différentes formulations.

Après deux mois d'incubation en eau de mer naturelle, tous les échantillons présentaient des degrés variables de colonisation biologique. Trois types de biofouling ont été identifiés : un biofilm incolore (majoritaire sur la plupart des surfaces), un biofilm avancé plus sombre et des structures filamenteuses ou amas (« soft fouling ») (Figure 30).



Figure 30 : Photographies de revêtements présentant plusieurs catégories de biofilms.

Après un mois d'immersion, les biofilms pionniers observés étaient composés principalement d'agrégats diffus et de quelques diatomées (Figure 31). Les formulations 8 et 37 ont montré par exemple une colonisation homogène avec des diatomées de grande taille, tandis que la formulation 3 présentait une colonisation plus clairsemée. Le verre non revêtu et la peinture commerciale Intersleek 1001 affichaient un biofilm plus épais et des agrégats organisés, bien que la peinture ait également permis la formation de structures spécifiques absentes des autres revêtements.

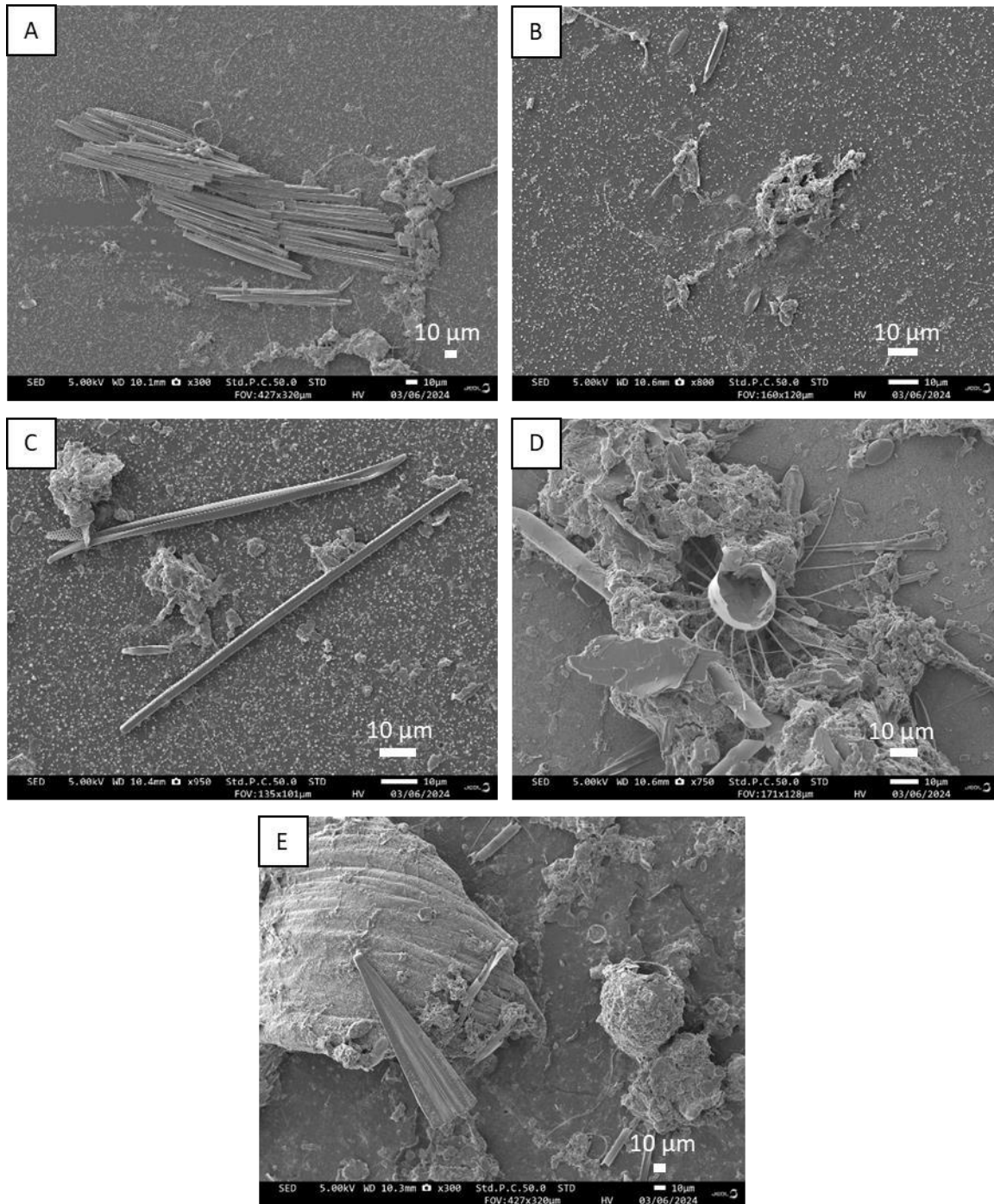


Figure 31 : Observations au MEB de l'aspect général des biofilms développés sur les revêtements aux compositions 8 (A), 3 (B) et 37 (C) ainsi que sur les échantillons de verre non revêtu (D) et la peinture commerciale Intersleek1001 (E) après un mois d'incubation en aquarium d'eau de mer naturelle.

La proportion de recouvrement variait considérablement entre les échantillons, allant de 8 % à 56 %. Une partie des compositions montrait une colonisation limitée, avec moins de 20 % de leur surface recouverte par du biofilm incolore, tandis que d'autres présentaient un recouvrement supérieur à 40 % (Figure 32). Ces variations soulignent une hétérogénéité dans la réponse des revêtements à l'encrassement. Ces données ne sont pas directement comparables aux prises de masse humides données en figure 28 car un taux de recouvrement

surfacique ne donne aucune information sur l'épaisseur des dépôts. Ces résultats sont attribuables à leurs propriétés physico-chimiques, bien qu'il soit difficile d'expliquer précisément pourquoi certains échantillons affichent des performances différentes. On peut supposer d'une part que la plupart des compositions présentent des surfaces relativement proches (exceptés les compositions à base de PEGMEM et de MLau), ce qui ne permet pas à ce stade de discerner des différences significatives. Une autre hypothèse pourrait résider dans l'épaisseur des revêtements, qui semble insuffisante pour mettre en évidence de manière significative les variations de module d'élasticité réduit entre les différentes compositions. On note tout de même que certaines formulations à base de TFEMA (comme les formulations 8 et 37) ont démontré une colonisation réduite.

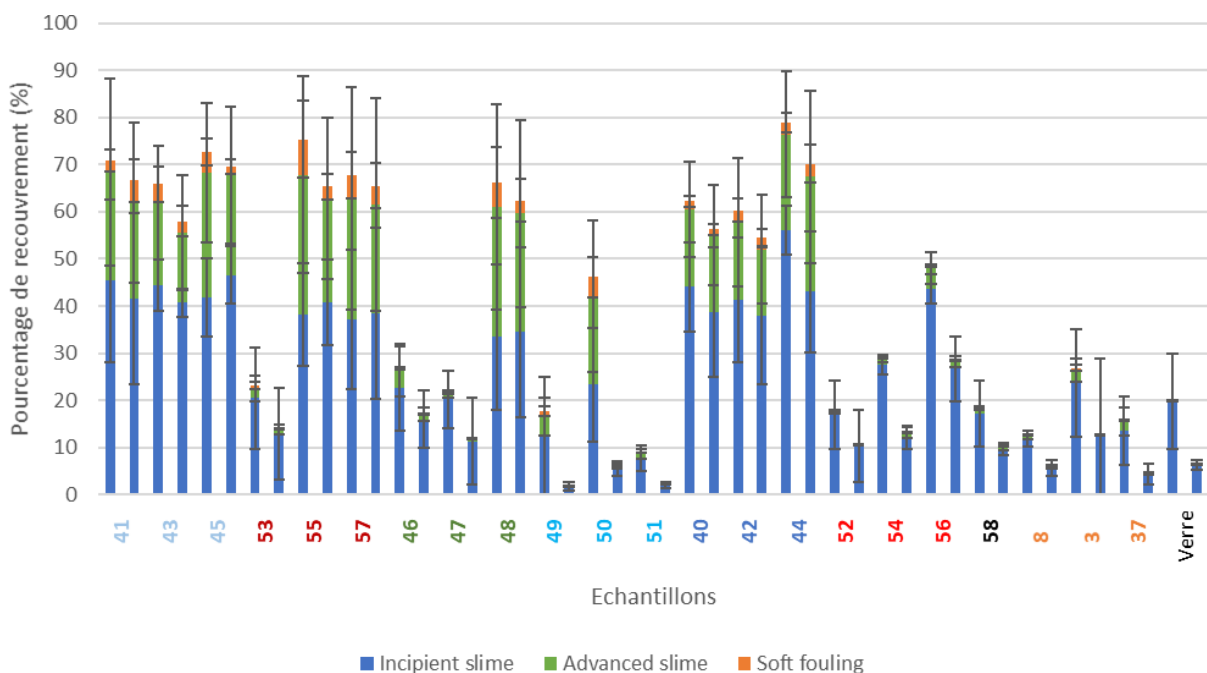


Figure 32 : Pourcentage de recouvrement de chaque type de fouling présent sur les revêtements, avant et après soumission au stress hydrodynamique.

Après soumission à une contrainte hydrodynamique simulant une vitesse de 5 nœuds, Le pourcentage de recouvrement évolue puisque certains revêtements ont montré une diminution significative de leur surface colonisée. Les formulations à base de MBu (formulations 40, 41, 42, 43 et 44), de MLau/MBu (formulation 54) et TFEMA (formulation 8) ont enregistré des réductions notables du recouvrement total par un t-test (test statistique permettant de comparer les moyennes de deux échantillons afin de déterminer si leur différence est significative) avec une p-value < 0,05. Dans ce contexte, une valeur de p inférieure à 0,05 indique que la probabilité que la différence observée soit due au hasard est inférieure à 5 %, ce qui permet de conclure à une différence statistiquement significative.

Pour les revêtements à base de TFEMA (formulation 8) et de MLau/MBu (formulation 56), cette réduction est principalement attribuable au détachement du biofilm incolore, tandis que pour les autres formulations, une décolonisation globale a été observée. Ces résultats confirment la capacité de certains revêtements à résister au biofouling et à favoriser son détachement sous l'effet de forces mécaniques. En revanche, les revêtements à base de PEGMEM ont montré des performances réduites, avec des taux de recouvrement restant élevés après contrainte. L'hydrophilie du PEGMEM favorise les interactions avec l'eau, augmentant l'adhésion des biofilms. De plus, sa susceptibilité à l'hydrolyse et à la dégradation chimique en milieu marin réduit sa durabilité.

L'indice de taux d'encrassement pondéré unique, proposé par Oliveira et Granhag¹⁹ et désigné sous le nom de FRw (Figure 33), a été calculé pour chaque échantillon. Cet indice, qui intègre la nature spécifique de l'encrassement, a montré des valeurs globalement faibles pour l'ensemble des échantillons testés. Cela s'explique par le fait que les surfaces étudiées étaient majoritairement recouvertes d'un biofilm incolore, moins structuré et adhérent que d'autres types de fouling. Pour la majorité des échantillons testés, aucune différence statistiquement significative de FRw n'est observée après l'application du stress hydrodynamique (Kruskal-Wallis, p-value>0,05). Cependant on note tout de même une diminution significative de FRw pour certains échantillons à base de TFEMA, MBu et MBu/MLau (formulations 8, 42, 43, 52 et 54 avec t-test, p-value < 0,05). Cette réduction traduit l'efficacité antifouling de ces formulations dans des conditions dynamiques induisant un stress modéré.

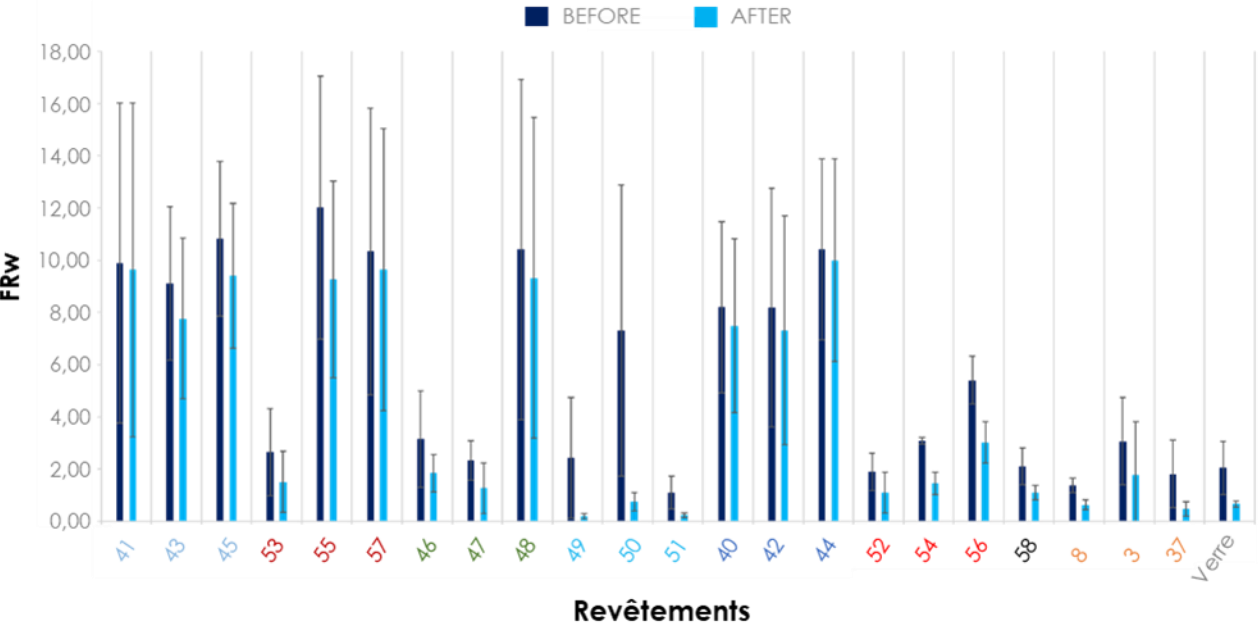


Figure 33 : Taux d'encrassement FRw sur les revêtements.

IX.3.3. Quantification de la chlorophylle a

La quantification de la chlorophylle a a permis d'évaluer la biomasse photosynthétique présente sur les revêtements après deux mois d'incubation, fournissant des informations sur la colonisation algale et cyanobactérienne. Cette analyse, basée sur l'extraction des pigments chlorophylliens et leur mesure spectrophotométrique, offre un indicateur indirect de la composition et de l'importance des biofilms développés en milieu marin.

Pour chaque échantillon, une zone de 42 cm² a été grattée, et les prélèvements ont été conservés à -20 °C jusqu'à l'analyse. L'extraction des pigments a été réalisée avec de l'acétone à 90 %, conformément à une méthode inspirée de la norme AFNOR NF T90-117. Les mesures d'absorbance à 430, 665, et 750 nm ont permis de calculer la concentration en chlorophylle a à l'aide de l'équation de Lorenzen³. En complément, l'indice de Margalef²⁵ a été utilisé pour évaluer la diversité pigmentaire et la complexité des communautés photosynthétiques présentes.

Les résultats ont révélé une variabilité significative entre les différentes formulations (Figure 34). Néanmoins, certains revêtements contenant du TFEMA, tels que les formulations 8 et 37, ont présenté des concentrations de chlorophylle a inférieures à celles du verre non revêtu, reflétant leur efficacité à limiter la colonisation microalgale. Ces performances sont probablement attribuées encore une fois à chimie spécifique du TFEMA, qui réduit les interactions attractives avec les organismes photosynthétiques³². Ces propriétés favorisent encore une fois une faible adhésion initiale et limitent le développement des biofilms.

Comme la formulation 51, les formulations à base de MBu (40, 41, 42, 43, 44, 45) ont montré des concentrations élevées en chlorophylle a, indiquant une colonisation accrue. Tous ces films présentent une énergie de surface élevée (> 35 mN/m) qui favorise l'interaction avec l'eau, facilitant l'adhésion des organismes photosynthétiques³². Cependant, les tests précédents ont révélé un recouvrement limité en termes de masse et de surface colonisée, indiquant que d'autres facteurs, tels que la morphologie du revêtement ou des mécanismes d'adhésion spécifiques aux biofilms, pourraient influencer cette interaction.

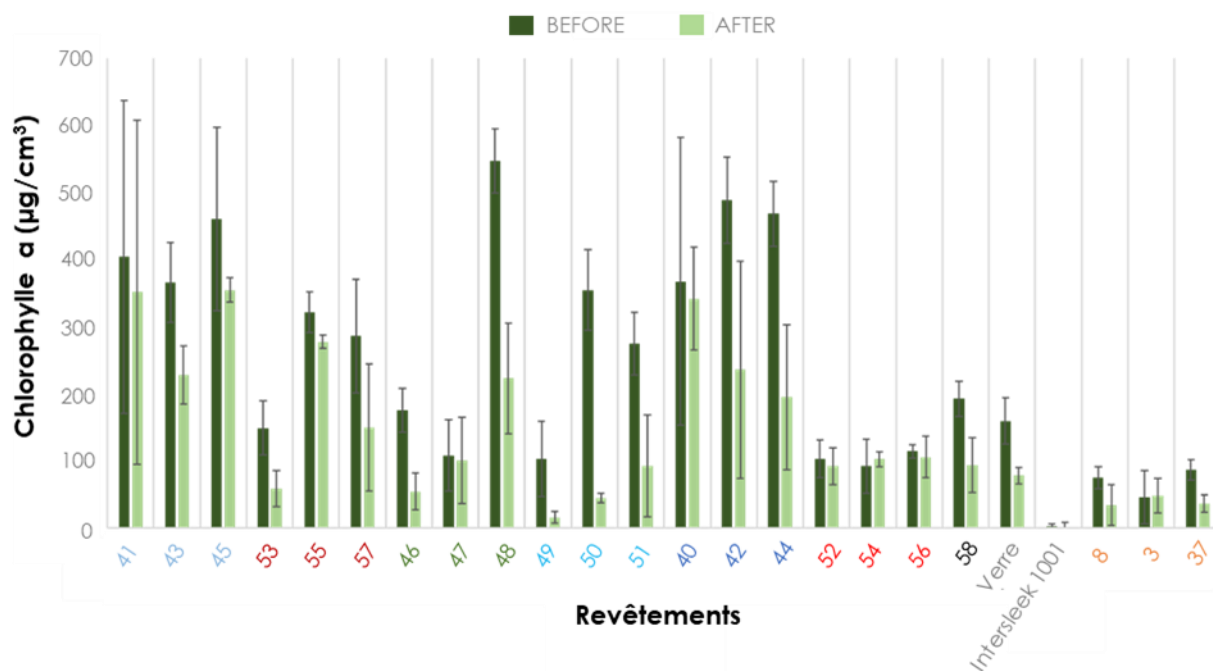


Figure 34 : Quantité de chlorophylle a présente sur les revêtements avant et après contrainte hydrodynamique

Après soumission des échantillons à une contrainte hydrodynamique simulant un flux marin, plusieurs revêtements ont montré une diminution du taux de chlorophylle a jusqu'à des seuils très bas de concentration en chlorophylle a, notamment les revêtements à base de TFEMA et de MLau (formulations 8, 37, 46 et 53) Ces résultats traduisent leur capacité à limiter le développement des biofilms algaux et à favoriser leur détachement sous contrainte. Cependant, aucune différence significative n'a été observée entre les compositions pour le pourcentage de détachement de la chlorophylle a, soulignant que des analyses supplémentaires pourraient être nécessaires pour affiner ces conclusions.

L'indice de Margalef est un indice de diversité utilisé pour évaluer la complexité des communautés photosynthétiques²⁵. Sa valeur varie généralement entre 0 et 5, un indice élevé indiquant une communauté diversifiée et « mature », tandis qu'un indice faible traduit la dominance d'un pigment spécifique. Bien que cet indice soit ancien et aujourd'hui moins utilisé, il reste un indicateur pertinent pour apprécier la diversité pigmentaire et l'évolution des communautés microalgales dans le temps.

Dans cette étude, l'indice de Margalef a révélé une diversité pigmentaire relativement homogène entre les échantillons (Figure 35). Bien que certains revêtements à base de MBu, comme les formulations 43 et 44, aient montré une diminution de l'indice après stress hydrodynamique, ces variations étaient insuffisantes pour conclure à un changement significatif dans la structure des communautés microalgales sur certaines compositions.

Cependant, ces variations sont restées insuffisantes pour conclure à un changement significatif dans la structure des communautés microalgales sur ces compositions.

Ces résultats suggèrent que, bien que la diversité des organismes photosynthétiques demeure globalement complexe²⁵, la diminution de l'indice pourrait refléter une sensibilité plus marquée de certains pigments photosynthétiques ou de leurs organismes producteurs au détachement et à l'érosion sous contrainte hydrodynamique. Néanmoins, compte tenu de la durée limitée de cette étude (2 mois), il est possible que l'indice de Margalef n'ait pas révélé d'évolution marquée de la structure des communautés, contrairement aux suivis sur des périodes plus longues où cet indice peut mieux refléter la dynamique de colonisation et de maturation des biofilms.

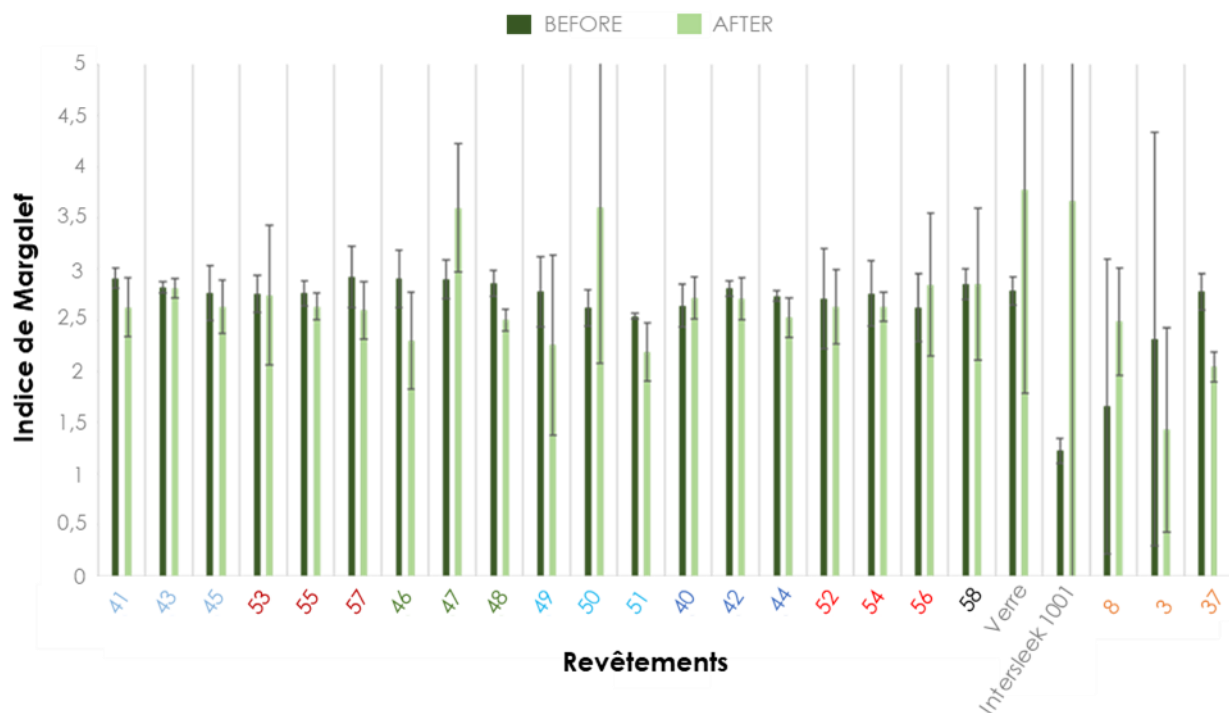


Figure 35 : Complexité de la communauté microalgale (estimée par le calcul de l'indice de Margalef) présente sur les revêtements, avant et après soumission au stress hydrodynamique.

Les formulations contenant du TFEMA et de MBu semblent donc se démarquer par leur performance dans la limitation et le détachement des biofilms photosynthétiques, les propriétés hydrophobes et la stabilité mécanique des revêtements influencent leur efficacité antifouling, tandis que celles à base de PEGMEM nécessitent des ajustements pour améliorer leur résistance en milieu marin.

Conclusion :

Il est difficile à ce stade de distinguer clairement les différences entre les compositions, à l'exception des revêtements à base de PEG, qui semblent avoir une tendance au détachement, et de ceux à base de TFEMA, qui paraissent se démarquer des autres. Ces observations doivent néanmoins être prises avec précaution en raison des écarts-types relativement importants (pas assez de répliques), rendant les conclusions moins robustes. De

plus, l'influence du précurseur silicique ne semble pas significative dans ces conditions. Par ailleurs, l'impact des propriétés mécaniques des revêtements sur leur performance antifouling n'apparaît pas clairement sur les compositions étudiées, car les revêtements ne sont pas suffisamment épais suggérant que cet aspect pourrait ne pas être un facteur déterminant dans ce contexte spécifique.

Pour mieux évaluer les effets antifouling et identifier les influences réelles entre les différentes compositions, il aurait été nécessaire de travailler avec des revêtements suffisamment épais afin de mieux observer leur efficacité, car cette problématique avait également été rencontrée lors des tests de cisaillement en compression. Cela aurait permis de mettre en évidence des différences plus marquées entre les formulations étudiées.

IX.4. Évaluation des impacts écotoxicologiques sur les revêtements testés

L'écotoxicité des revêtements antifouling est un enjeu majeur dans le contexte actuel de la transition écologique. Les préoccupations croissantes autour des substances chimiques utilisées dans les revêtements, notamment les perfluoroalkyles et polyfluoroalkyles (PFAS), ont conduit l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) à proposer des réglementations strictes visant leur interdiction progressive. Les PFAS, en raison de leur persistance et de leur bioaccumulation, sont considérés comme des « polluants éternels », représentant une menace pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Dans ce contexte, il est essentiel d'évaluer l'impact environnemental des formulations antifouling, en tenant compte de leur efficacité, mais également de leur contribution potentielle à la pollution marine. Cependant, les données actuelles restent préliminaires, et des analyses complémentaires sont actuellement en cours pour mieux comprendre l'ampleur de ces effets et guider le développement de revêtements plus durables.

Pour évaluer l'écotoxicité des revêtements antifouling, des lixiviats ont été produits et leur composition métallique analysée par ICP-OES et HPIC³³. Une approche innovante utilisant quatre souches biosenseurs a permis de détecter, qualifier et quantifier rapidement la toxicité potentielle des lixiviats. En complément, le biosenseur *Chromobacterium violaceum* a été utilisé pour évaluer leur impact sur la communication bactérienne³⁴.

Peu d'études se sont penchées sur la toxicité des FRC, dont le mécanisme repose sur la réduction de l'adhérence plutôt que sur la libération de biocides. Les polymères fluorés, bien que reconnus pour leur hydrophobicité et leur persistance, restent peu documentés quant à leur impact environnemental^{35,36}. Il est donc crucial de vérifier la stabilité et l'innocuité des formulations développées.

Les résultats ont été comparés à des tests conventionnels basés sur la norme NF EN ISO 11348-1 utilisant la bioluminescence d'*Aliivibrio fischeri*. Enfin, l'effet des lixiviats sur la formation de

biofilms a été étudié sur trois souches marines modèles, afin de mieux comprendre les interactions potentielles entre les FRC et les communautés bactériennes pionnières.

IX.4.1. Préparation des lixiviats

L'évaluation de l'écotoxicité des revêtements antifouling testés a reposé sur une combinaison d'analyses chimiques et de tests biologiques ciblés. Ces évaluations visaient à quantifier l'impact potentiel des lixiviats issus des formulations à base de TFEMA, tout en les comparant aux peintures commerciales standard. Les compositions choisies pour cette étude sont celles qui ont été sélectionnées pour les immersions longues en eau de mer naturelle, à savoir les formulations 3, 8 et 37, correspondant aux compositions molaires 0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 Précurseur Silicique (PS), où le PS est respectivement le TEOS, le MTES ou le DMDES.

Les tests de lixiviation ont été réalisés sur six revêtements, dont les 3 formulations à base de TFEMA et trois peintures commerciales : une peinture biocide (Micron350, témoin positif) et deux FRC siliconés (SilicOne et Intersleek1001). Tous les revêtements ont été appliqués par dip-coating sur des lames de verre de 27,5 cm², puis séchés à température ambiante pendant une semaine³³. Des lames de verre non revêtues ont servi de témoin négatif.

Les échantillons ont été stérilisés dans un bain d'éthanol à 70 %, rincés avec de l'eau de mer artificielle (ASW, salinité 34 ‰, pH 8), et incubés dans 150 mL d'ASW stérile pour respecter le rapport surface/ volume conforme à la norme ISO 15181. L'incubation s'est déroulée sous agitation douce à 25 °C, avec trois répliques techniques par échantillon. Après 1, 14 et 28 jours d'incubation, les échantillons ont été immergés 48 heures dans un bain de lixiviation. Les eaux prélevées après lixiviation ont été analysées pour évaluer leur écotoxicité. Les eaux de conditionnement ont également été collectées après 45 jours pour compléter l'évaluation.

IX.4.2. Analyses chimiques des lixiviats

Les échantillons ont été filtrés avec des membranes en polyéthersulfone (0,45 µm), acidifiés avec 2 % d'acide nitrique (HNO₃), puis dilués au 1/10 et 1/100 pour le dosage des métaux (Cu, Zn, V, Cr, Mn, Ni, Pb, As, Cd, Fe, Al, Ti, Ca, Si, Mg, Na, K, Sr, P) par ICP-OES (iCAP PRO, Thermoscientific) et des espèces (CaF₂, Cl⁻, SO₄²⁻) par HPIC (Dionex ICS-6000) au LMDC à Toulouse^{37,38}.

Les analyses ont détecté du cuivre dans tous les lixiviats de la peinture commerciale biocide Micron350 et une concentration de zinc de 0,443 mg/L dans son eau de conditionnement. L'absence de zinc dans les lixiviats à des temps courts pourrait être due à une sensibilité insuffisante pour les traces métalliques. Ces résultats soulignent l'intérêt d'examiner les eaux de conditionnement, où les polluants peuvent se concentrer et être détectés. En revanche, pour

les revêtements FRC, la composition métallique des lixiviats était similaire à celle du contrôle négatif.

IX.4.3. Evaluation effets biologiques sur des modèles bactériens

Quatre souches bactériennes génétiquement modifiées par Shimshon Belkin (*Escherichia coli*, résistances à l'ampicilline)³⁹ ont été utilisées pour évaluer l'impact des lixiviats sur des fonctions cellulaires spécifiques. Chaque souche intègre un gène rapporteur (*luxCDABE*) fusionné à un promoteur cible : *recA::lux* pour détecter des dommages à l'ADN, *katG::lux* pour le stress oxydatif, *grpE::lux* pour les protéines, et *fabA::lux* pour les membranes⁴⁰.

L'impact sur la communication bactérienne a été évalué avec *Chromobacterium violaceum* CV026, une souche modifiée pour détecter l'inhibition des acyl-homosérine lactones (AHL) via la réduction de la production de violacéine.

Pour les eaux de conditionnement (lixiviation sur 45 jours), tous les revêtements, sauf pour la composition 8, ont provoqué un stress oxydatif et des dommages aux protéines, les peintures commerciales démontrant des effets significativement plus marqués que les formulations à base de TFEMA (t-test, $p < 0,05$) (Figure 36). De manière inattendue, le revêtement SilicOne a également induit des dommages à l'ADN, comparables à ceux observés avec la peinture biocide Micron350, qui a également provoqué des dommages membranaires et une inhibition de 14 % de la communication cellulaire.

Les faibles concentrations de composés relargués par les formulations à base de TFEMA témoignent de leur stabilité chimique en milieu marin. Contrairement aux peintures biocides telles que Micron350, ces formulations montrent un impact limité sur les modèles biologiques testés. Cette faible toxicité s'explique par la structure chimique du polymère utilisé, notamment le poly(TFEMA), reconnu pour sa stabilité une fois polymérisé. De plus, la réticulation du réseau hybride, assurée par l'agent de couplage MaPTMS, contribue à renforcer la stabilité mécanique de la structure.

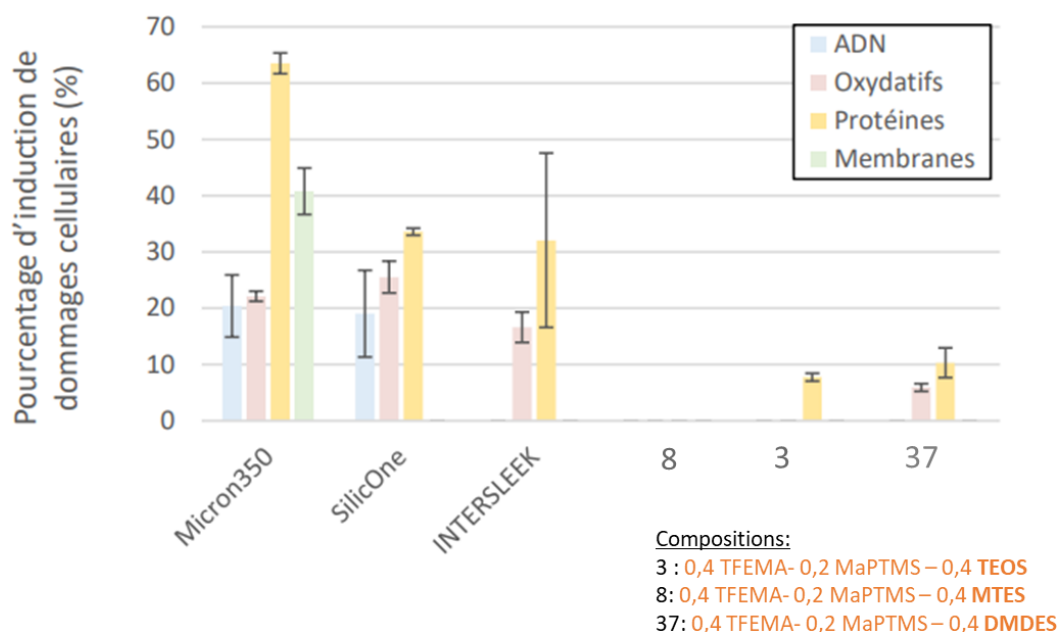


Figure 36 : Induction de dommages génétiques, oxydatifs, protéiques et membranaires par les eaux de conditionnement des peintures commerciales Micron350 (à base de biocides), SilicOne et InterSleek (FRC) et des revêtements développés selon les formulations 3, 8, 37 (à base de TFEMA).

Un facteur clé expliquant ces résultats est la qualité du réseau polymérique, qui doit être à la fois bien consolidé et fortement réticulé. Une réticulation dense assure une stabilité mécanique accrue, limitant les pertes de matières par lixiviation tout en préservant l'intégrité structurelle du revêtement. De plus, la faible réactivité chimique des surfaces hydrophobes réduit les échanges chimiques avec l'environnement marin, contribuant à minimiser les impacts écologiques. Cette combinaison de stabilité chimique et mécanique différencie favorablement les formulations à base de TFEMA des revêtements commerciaux à base de biocides.

Bien que le TFEMA appartienne à la famille des composés fluorés, souvent associés à des risques environnementaux en raison de leur persistance, les résultats montrent que son intégration dans ces formulations limite le relargage d'éléments toxiques. Ces observations suggèrent que l'hydrophobie conférée par les groupes CF_3 réduit également l'échange chimique entre le revêtement et le milieu marin. Contrairement aux PFAS traditionnels, le TFEMA est intégré dans des réseaux réticulés qui limitent sa dissociation et son transfert dans l'eau environnante, réduisant ainsi son potentiel d'impact environnemental.

De plus, les impacts des lixiviats sur la production de biofilm ont été étudiés à l'aide de trois souches marines modèles (*Ruegeria* sp., *Alteromonas* sp. et *Vibrio* sp.) issues de la collection BBCC (Banyuls-sur-Mer). L'objectif était d'examiner les effets potentiels des composés relargués par les FRC sur les communautés bactériennes pionnières.

Les eaux de conditionnement de la peinture biocide Micron350 ont significativement augmenté la production de biofilm pour les trois souches testées (t-test, $p < 0,05$). De manière similaire, les peintures commerciales FRC ont également stimulé la formation de biofilm, bien que de manière spécifique à certaines souches : SilicOne a favorisé le développement de *Alteromonas* sp. et *Vibrio* sp. , tandis qu'Interleek a stimulé *Ruegeria* sp. et *Altéromonas* sp. (test t, $p < 0,05$). La composition 43 a montré des effets comparables à SilicOne, tandis que les formulations 3 et 8 (TFEMA-TEOS et TFEMA-MTES) n'ont pas affecté significativement la production de biofilm.

Globalement, l'effet des lixiviats sur la croissance des biofilms a été positif, particulièrement pour les peintures commerciales et la formulation 37 (TFEMA-DMDES). La formulation 37 qui comporte du DMDES présente un taux de condensation faible ($\approx 60\%$). Les précurseurs n'ayant pas été hydrolysés ont peut-être été partiellement relargués, ce qui pourrait expliquer ces résultats. Cette augmentation pourrait également refléter un mécanisme adaptatif de résistance des bactéries face au stress induit par les contaminants présents dans les lixiviats.

IX.4.4. Discussion et perspectives

L'écotoxicité des revêtements antifouling a été démontrée à travers divers tests mettant en contact des modèles bactériens avec des lixiviats contenant les composés relargués. Bien que ces protocoles ne respectent pas parfaitement les conditions environnementales réelles, ils ont révélé des différences significatives entre les formulations. Les peintures biocides, notamment Micron350, ont montré une influence corrélée à la présence de cuivre et de zinc, ces métaux étant connus pour induire des dommages cellulaires via le stress oxydatif et l'altération des protéines⁴¹. Ces effets peuvent également perturber la communication bactérienne (quorum sensing), comme l'ont confirmé les tests avec *Chromobacterium violaceum* CV026^{42,43}.

L'augmentation des espèces réactives de l'oxygène (ROS) dans les cellules, induite par un stress oxydatif ou l'altération des protéines impliquées dans la respiration, peut endommager les macromolécules biologiques comme les protéines, les lipides et l'ADN^{44,45}. Les groupements hydroxyles réactifs (OH) peuvent provoquer la formation d'agrégats protéiques, endommager le matériel génétique et causer des lésions membranaires via la présence de ROS dans le périplasme^{46,47}.

De plus, les ions cuivre peuvent interagir avec les acyl-homosérine lactones (AHL), perturbant ainsi la communication bactérienne, comme observé avec le biocapteur CV026⁴⁸. Bien que l'effet du zinc sur le quorum sensing (QS) ne soit pas encore documenté, il pourrait également contribuer à ces perturbations⁴⁹ (Figure 37).

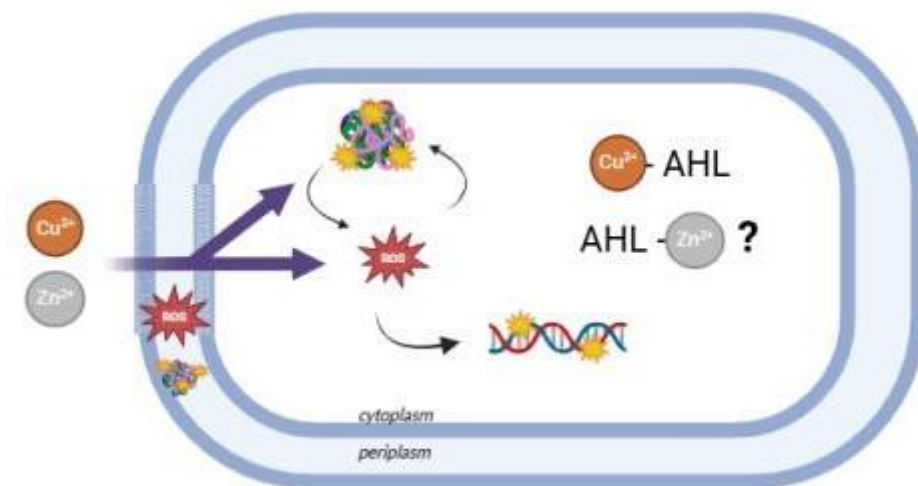


Figure 37 : Représentation schématique des effets du cuivre et du zinc au sein des cellules bactériennes,

Les revêtements Fouling Release Coatings (FRC) commerciaux ont également montré des impacts sub-létaux, bien que moins marqués. Ces effets ne semblent pas liés aux métaux, mais pourraient provenir de composants résiduels, solvants piégés ou additifs antifouling, dont certains, comme les huiles siliconées⁵⁰⁻⁵² ou les composés fluorés (PFAS), sont suspectés pour leur persistance et leur potentiel impact environnemental³⁶. En revanche, les formulations à base de TFEMA (compositions 3, 8 et 37) ont présenté des effets moindres, bien que des analyses supplémentaires soient nécessaires pour identifier d'éventuels composants relargués.

Par ailleurs, les lixiviats des peintures ont stimulé la production de biofilms bactériens, suggérant une réponse adaptative des micro-organismes face au stress induit. Cette observation, clé pour comprendre les mécanismes du biofouling, mérite d'être approfondie par des analyses multi-omiques.

Les résultats des biocapteurs se sont avérés cohérents avec ceux obtenus avec *Aliivibrio fischeri*, permettant de mieux cerner les mécanismes cellulaires en jeu et d'affiner notre compréhension des impacts écologiques des revêtements FRC. Globalement, les revêtements commerciaux ont montré des effets plus importants que ceux à base de TFEMA. Si ces résultats étaient attendus pour les peintures biocides, il est notable que les FRC produisent également des stress cellulaires, bien que moindres.

Enfin, cette approche multidimensionnelle dépasse les tests écotoxicologiques classiques en explorant des effets sublétaux, tels que l'altération de l'adhésion bactérienne et du quorum sensing. Elle offre ainsi une évaluation plus complète et nuancée des impacts environnementaux des FRC, dont le mécanisme d'action repose sur l'inhibition de l'adhésion plutôt que sur une influence directe.

L'évaluation écotoxicologique préliminaire met donc en avant les Réseaux hybrides interpénétrés comme des alternatives prometteuses aux peintures traditionnelles. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires pour évaluer leur innocuité à long terme :

- Par des approches multiomiques en réalisant des analyses métabolomiques et protéomiques qui permettront d'explorer les effets sublétaux des lixiviats sur les organismes marins.
- Par Analyse du cycle de vie en procédant à une évaluation intégrée des impacts environnementaux sur l'ensemble du cycle de vie des revêtements qui sera cruciale pour déterminer leur conformité avec les réglementations en vigueur.

L'efficacité antifouling des revêtements testés, associée à leur faible écotoxicité, reflète une synergie entre leur composition chimique et leur mode d'action. Les formulations riches en TFEMA réduisent l'énergie de surface et limitent l'adhésion des biofilms sans nécessiter l'utilisation de biocides actifs^{53,54}. En conséquence, elles minimisent les rejets toxiques liés à la libération contrôlée ou involontaire de substances antifouling, couramment observés dans les peintures contenant des biocides organostanniques ou à base de cuivre⁵⁵.

Par ailleurs, l'utilisation de précurseurs siliciques tels que le MTES et le DMDES, en combinaison avec le MaPTMS comme agent réticulent, contribue à renforcer la réticulation des revêtements. Cette densité de réticulation ainsi que la plus grande stabilité à l'hydrolyse des phases siliciques formées avec ces précurseurs hybrides limitent le lessivage des polymères dans l'eau, garantissant ainsi une meilleure durabilité et un impact environnemental réduit.⁵⁶

Les revêtements testés, riches en TFEMA, démontrent qu'il est possible de développer des solutions antifouling efficaces tout en limitant leur impact environnemental. Leur faible écotoxicité, combinée à une performance antifouling durable, les positionne comme des alternatives intéressantes dans le cadre de l'interdiction des PFAS et de la recherche de solutions respectueuses des écosystèmes marins. Ces résultats soulignent la nécessité d'une approche équilibrée, où l'innovation chimique et les exigences environnementales convergent pour répondre aux défis de la protection marine.

X. Conclusion générale

Les méthodologies employées, telles que l'incubation en aquarium d'eau de mer naturelle, l'analyse de l'adhésion microbienne par des techniques colorimétriques et spectrophotométriques, ainsi que l'utilisation de contraintes hydrodynamiques simulées, ont permis une première évaluation des propriétés antibiofilm des revêtements. Ces approches ont révélé une colonisation variable des surfaces, influencée par la composition chimique et les propriétés physico-chimiques des matériaux testés. En particulier, les formulations intégrant des précurseurs siliciques tels que le MTES et le DMDES, combinés au MaPTMS, se sont distinguées par leur densité de réticulation. Cette caractéristique a contribué à limiter le lessivage des polymères, garantissant une meilleure durabilité des revêtements et une réduction de leur empreinte écologique.

Ce chapitre a également permis d'étudier les performances des revêtements Fouling Release Coatings (FRC) élaborés dans le cadre de la thèse, dans des conditions simulant l'environnement marin au sein du LBBM. Les expérimentations, menées sur plusieurs formulations innovantes développées dans notre laboratoire (LCMCP), ont démontré que certaines formulations avaient la capacité de réduire l'adhésion des biofilms dans des proportions très importantes, tout en minimisant l'impact environnemental, comparativement aux peintures commerciales à base de biocides. Nous soulignons ici que ces bons résultats ont été obtenus en appliquant des cisaillements hydrodynamiques très modérés (simulation d'une vitesse de bateau de 5 nœuds seulement). Une vitesse supérieure (typique d'une vitesse de navigation standard) conduirait à un décrochage plus marqué, et donc à des efficacités plus élevées.

Par ailleurs, si les tests sur des souches bactériennes et les mesures de biofilm ont mis en lumière l'efficacité des FRC à faible énergie de surface, conformément aux principes décrits par Baier, il convient toutefois de noter que la majorité des revêtements testés présentaient des énergies de surface proches, ce qui a rendu difficile une différenciation claire des résultats. Cela souligne l'importance de concevoir des revêtements plus épais, en incorporant par exemple un épaississant, pour mieux exploiter leurs propriétés mécaniques et optimiser leur performance antifouling.

Concernant les formulations présentant des propriétés mécaniques faibles, telles que celles à base de PEGMEM et de MLau, des améliorations restent nécessaires, notamment en termes de stabilité mécanique. Cela pourrait être réalisé en augmentant la proportion d'agents réticulants ou en introduisant davantage de composants inorganiques. Ces modifications devront cependant être réalisées avec prudence pour éviter une augmentation excessive du module élastique, ce qui pourrait nuire à l'efficacité antifouling des revêtements.

En conclusion, ce chapitre illustre la pertinence des technologies FRC comme alternative durable aux peintures biocides traditionnelles. Les résultats obtenus fournissent une base solide

pour des recherches futures visant à améliorer l'équilibre entre efficacité antifouling, innocuité environnementale et durabilité des revêtements. Ces avancées constituent une étape importante dans le développement de solutions écoresponsables pour la lutte contre le biofouling marin.

Références

1. Brady, R. F. & Singer, I. L. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings. *Biofouling* **15**, 73–81 (2000).
2. Kendall, K. The adhesion and surface energy of elastic solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1186 (1971).
3. Ganghoffer, J. F. & Gent, A. N. Adhesion of a Rigid Punch to a Thin Elastic Layer. *The Journal of Adhesion* **48**, 75–84 (1995).
4. Shull, K. R., Ahn, D., Chen, W.-L., Flanagan, C. M. & Crosby, A. J. Axisymmetric adhesion tests of soft materials. *Macromolecular Chemistry and Physics* **199**, 489–511 (1998).
5. Kohl, J. G. & Singer, I. L. Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings. *Progress in Organic Coatings* **36**, 15–20 (1999).
6. Brady, R. F. A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* **43**, 188–192 (2001).
7. Wendt, D. E., Kowalke, G. L., Kim, J. & Singer, I. L. Factors that influence elastomeric coating performance: the effect of coating thickness on basal plate morphology, growth and critical removal stress of the barnacle *Balanus amphitrite*. *Biofouling* **22**, 1–9 (2006).
8. Chaudhury, M. K., Finlay, J. A., Chung, J. Y., Callow, M. E. & Callow, J. A. The influence of elastic modulus and thickness on the release of the soft-fouling green alga *Ulva linza* (syn. *Enteromorpha linza*) from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) model networks. *Biofouling* **21**, 41–48 (2005).
9. Chung, J. Y. & Chaudhury, M. K. Soft and Hard Adhesion. *The Journal of Adhesion* **81**, 1119–1145 (2005).
10. Singer, I. L., Kohl, J. G. & Patterson, M. Mechanical aspects of silicone coatings for hard foulant control. *Biofouling* **16**, 301–309 (2000).
11. Kim, J., Chisholm, B. J. & Bahr, J. Adhesion study of silicone coatings: the interaction of thickness, modulus and shear rate on adhesion force. *Biofouling* **23**, 113–120 (2007).
12. Feng, Q., Yang, J., Liu, Y., Xiao, H. & Fu, S. Simultaneously Enhanced Cryogenic Tensile Strength, Ductility and Impact Resistance of Epoxy Resins by Polyethylene Glycol. *Journal of Materials Science & Technology* **30**, 90–96 (2014).
13. Ševčík, R., Šašek, P. & Viani, A. Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO₃ polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. *J Mater Sci* **53**, 4022–4033 (2018).
14. Bindini, E. *et al.* Following in Situ the Degradation of Mesoporous Silica in Biorelevant Conditions: At Last, a Good Comprehension of the Structure Influence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 13598–13612 (2020).
15. Médina, E. Synthèse de revêtements anticorrosion par voie sol-gel pour la protection de l'alliage 2024 T3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et ellipsométrie in situ. Sorbonne Université (2019).
16. Zhang, M. *et al.* Synthesis and characterization of a novel macromolecular surface modifier for polyethylene. *Chin J Polym Sci* **31**, 894–900 (2013).

17. Yarimkaya, S. & Basan, H. Synthesis and Swelling Behavior of Acrylate-Based Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 699–706 (2007).
18. Tran, T. H. *et al.* Avrami's law based kinetic modeling of colonization of mortar surface by alga *Klebsormidium flaccidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation* **79**, 73–80 (2013).
19. Oliveira, D. R. & Granhag, L. Ship hull in-water cleaning and its effects on fouling-control coatings. *Biofouling* **36**, 332–350 (2020).
20. Lorenzen, C. J. Determination of Chlorophyll and Pheo-Pigments: Spectrophotometric Equations. *Limnology and Oceanography* **12**, 343–346 (1967).
21. Prieto, B., Silva, B. & Lantes, O. Biofilm quantification on stone surfaces: comparison of various methods. *Science of The Total Environment* **333**, 1–7 (2004).
22. Pau, G., Fuchs, F., Sklyar, O., Boutros, M. & Huber, W. EBImage—an R package for image processing with applications to cellular phenotypes. *Bioinformatics* **26**, 979–981 (2010).
23. Lagerström, M., Ytreberg, E., Wiklund, A.-K. E. & Granhag, L. Antifouling paints leach copper in excess – study of metal release rates and efficacy along a salinity gradient. *Water Research* **186**, 116383 (2020).
24. NF T90-117. *Afnor EDITIONS* <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-t90117/qualite-de-leau-dosage-de-la-chlorophylle-a-et-dun-indice-pheopigments-meth/fa048358/16765>.
25. Margalef, R. Valeur indicatrice de la composition des pigments du phytoplancton sur la productivité, composition taxonomiques et propriétés dynamiques des populations. (1960).
26. R Companion 3E. <https://www.john-fox.ca/Companion/>.
27. Hothorn, T., Bretz, F. & Westfall, P. Simultaneous inference in general parametric models. *Biom J* **50**, 346–363 (2008).
28. Ogle, D. H., Doll, J. C., Wheeler, A. P. & Dinno, A. FSA: Simple Fisheries Stock Assessment Methods. 0.9.5 <https://doi.org/10.32614/CRAN.package.FSA> (2015).
29. Kruskal, W. H. & Wallis, W. A. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *Journal of the American Statistical Association* **47**, 583–621 (1952).
30. Wilcoxon, F. Individual Comparisons by Ranking Methods. *Biometrics Bulletin* **1**, 80–83 (1945).
31. dplyr: A Grammar of Data Manipulation — dplyr-package. <https://dplyr.tidyverse.org/reference/dplyr-package.html>.
32. Azemar, F. Développement de revêtements antifouling écoresponsables. (2023).
33. Piazza, V. *et al.* A new approach to testing potential leaching toxicity of fouling release coatings (FRCs). *Mar Environ Res* **141**, 305–312 (2018).
34. Blanchet, E. *et al.* Quorum Sensing and Quorum Quenching in the Mediterranean Seagrass *Posidonia oceanica* Microbiota. *Front. Mar. Sci.* **4**, (2017).
35. Henry, B. J. *et al.* A critical review of the application of polymer of low concern and regulatory criteria to fluoropolymers. *Integr Environ Assess Manag* **14**, 316–334 (2018).

36. Lohmann, R. *et al.* Are Fluoropolymers Really of Low Concern for Human and Environmental Health and Separate from Other PFAS? *Environ Sci Technol* **54**, 12820–12828 (2020).
37. (PDF) Investigation of mobility of trace elements in river sediments using ICP-OES. *ResearchGate* (2024) doi:10.4314/wsa.v31i2.5201.
38. Wouters, B. *et al.* Capillary ion chromatography at high pressure and temperature. *Anal Chem* **84**, 7212–7217 (2012).
39. Belkin, S. A Panel of Stress-Responsive Luminous Bacteria for Monitoring Wastewater Toxicity. in *Bioluminescence Methods and Protocols* (ed. LaRossa, R. A.) 247–258 (Humana Press, Totowa, NJ, 1998). doi:10.1385/0-89603-520-4:247.
40. A bacterial bioreporter panel to assay the cytotoxicity of atmospheric particulate matter - The Hebrew University of Jerusalem. <https://cris.huji.ac.il/en/publications/a-bacterial-bioreporter-panel-to-assay-the-cytotoxicity-of-atmosp>.
41. Wei, Y. *et al.* Nanomaterial-Based Zinc Ion Interference Therapy to Combat Bacterial Infections. *Front Immunol* **13**, 899992 (2022).
42. Hussain, S. *et al.* Zinc Essentiality, Toxicity, and Its Bacterial Bioremediation: A Comprehensive Insight. *Front. Microbiol.* **13**, (2022).
43. Kubiak, A. *et al.* The TiO₂-ZnO Systems with Multifunctional Applications in Photoactive Processes—Efficient Photocatalyst under UV-LED Light and Electrode Materials in DSSCs. *Materials* **14**, 6063 (2021).
44. Feng, D. *et al.* The effects of model polysiloxane and fouling-release coatings on embryonic development of a sea urchin (*Arbacia punctulata*) and a fish (*Oryzias latipes*). *Aquat Toxicol* **110–111**, 162–169 (2012).
45. Copper tolerance and virulence in bacteria | Metallomics | Oxford Academic. <https://academic.oup.com/metallomics/article/7/6/957/6015092>.
46. Ali, H. M. *et al.* Reactive oxygen species induced oxidative damage to DNA, lipids, and proteins of antibiotic-resistant bacteria by plant-based silver nanoparticles. *3 Biotech* **13**, 1–12 (2023).
47. Jomova, K. *et al.* Reactive oxygen species, toxicity, oxidative stress, and antioxidants: chronic diseases and aging. *Arch Toxicol* **97**, 2499–2574 (2023).
48. (PDF) Quorum Sensing Signals Form Complexes with Ag⁺ and Cu²⁺ Cations. *ResearchGate* (2024) doi:10.1021/acschembio.7b01000.
49. Lami, R., Urios, L., Molmeret, M. & Grimaud, R. Quorum sensing in biofilms: a key mechanism to target in ecotoxicological studies. *Crit Rev Microbiol* **49**, 786–804 (2023).
50. Lejars, M., Margailan, A. & Bressy, C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chem. Rev.* **112**, 4347–4390 (2012).
51. Truby, K. *et al.* Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation. *Biofouling* **15**, 141–150 (2000).
52. Watermann, B. T. *et al.* Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere* **60**, 1530–1541 (2005).

53. Sun, Q. *et al.* Mimetic marine antifouling films based on fluorine-containing polymethacrylates. *Applied Surface Science* **344**, 17–26 (2015).
54. Uvarova, E. A., Anisimov, A. V., Mikhailova, M. A., Nikolaev, G. I. & Sennikov, A. S. On the Antifouling Non-Biocide Coating with Low Surface Energy. Preliminary Results of Testing under Natural Conditions. *Inorg. Mater. Appl. Res.* **11**, 1364–1369 (2020).
55. Cima, F. & Varello, R. Potential disruptive effects of copper-based antifouling paints on the biodiversity of coastal macrofouling communities. *Environ Sci Pollut Res* **30**, 8633–8646 (2023).
56. Dworak, D. P. & Soucek, M. D. Mould release potential of polydimethylsiloxane coatings using photoinitiated polymerisation. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **89**, 169–175 (2006).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux menés dans cette thèse s'inscrivent dans une démarche visant à développer des revêtements antifouling fonctionnels et respectueux de l'environnement. L'encrassement biologique représente une problématique majeure dans de nombreux secteurs industriels, notamment en milieu marin, où il entraîne des coûts d'entretien élevés, une augmentation de la consommation énergétique et une dégradation accélérée des matériaux. Cette étude a ainsi exploré les relations entre la structure et les propriétés des réseaux hybrides interpénétrés (RIPs), tout en évaluant leur efficacité en tant que revêtements antifouling passifs. À travers une approche pluridisciplinaire, combinant chimie des matériaux, physique des surfaces et biologie, ce travail a permis d'identifier des formulations prometteuses conciliant performances antifouling, stabilité mécanique et durabilité.

Le **premier chapitre** a permis de poser un cadre théorique essentiel en analysant le phénomène de fouling et les différentes approches existantes pour le contrer. L'étude bibliographique a mis en évidence la complexité des processus d'adhésion des biofilms, impliquant divers paramètres physico-chimiques tels que l'énergie de surface, la rugosité et la nature chimique du substrat.

Les revêtements antifouling actuels reposent majoritairement sur deux stratégies : les revêtements actifs, qui libèrent des biocides pour empêcher la colonisation microbienne, et les revêtements passifs, qui exploitent des propriétés de surface spécifiques pour limiter l'adhésion des micro-organismes. Bien que très efficaces, les revêtements biocides sont soumis à des réglementations de plus en plus strictes en raison de leur impact écologique. Les revêtements passifs, qui misent sur des effets de faible énergie de surface ou des structures biomimétiques, offrent une alternative prometteuse, bien que leur efficacité à long terme nécessite encore des études approfondies.

Le **deuxième chapitre** s'est focalisé sur les outils analytiques et les méthodologies employées pour la conception et la caractérisation des revêtements. Parmi les techniques clés utilisées, la spectroscopie RMN a permis d'évaluer le taux de conversion des monomères méthacrylates ainsi que le degré de condensation des précurseurs siliciques, offrant ainsi une meilleure compréhension de la structuration des RIPs.

L'ellipsométrie in situ a été un outil essentiel pour suivre l'évolution des revêtements en immersion. Cette technique a révélé des phénomènes de gonflement et de réorganisation structurale au sein des films, mettant en évidence des différences significatives entre les formulations fluorées et non fluorées.

Les tests de nano-indentation ont quant à eux fourni des données sur la résistance mécanique des films, notamment leur module d'élasticité et leur résistance aux sollicitations. Enfin, les mesures d'énergie de surface ont permis de quantifier l'affinité des revêtements avec l'eau et d'autres liquides modèles, facilitant ainsi la prédiction de leur efficacité antifouling en conditions réelles.

Ce chapitre a posé les bases méthodologiques essentielles pour la suite des travaux expérimentaux, en identifiant les formulations les plus prometteuses et en affinant les protocoles de caractérisation des performances des revêtements.

Le **troisième chapitre** a été consacré à la synthèse et à l'optimisation des formulations des revêtements. L'objectif principal était de concevoir des RIPs capables d'assurer une efficacité antifouling optimale tout en maintenant des propriétés mécaniques adaptées aux applications industrielles.

L'influence de l'agent de couplage a été un point central de cette étude. Le rapport entre l'agent de couplage et le précurseur silicique s'est révélé également déterminant pour la structuration du réseau hybride et l'équilibre entre rigidité et flexibilité des films. Une trop forte concentration en agent de couplage peut entraîner une augmentation excessive du taux de réticulation, ce qui rigidifie le réseau et peut fragiliser le revêtement. À l'inverse, un taux insuffisant ne permet pas d'assurer une cohésion suffisante au sein du film, réduisant sa durabilité.

Le taux théorique de réticulation a été évalué en fonction des différentes compositions et a permis d'optimiser les formulations en fonction des applications cibles. Les résultats des mesures de temps de relaxation obtenus par RMN ont fourni des informations cruciales sur la mobilité des chaînes polymères et la densité du réseau formé. Ces analyses ont permis d'avoir une meilleure compréhension structurale des matériaux étudiés.

Les systèmes étudiés ont été classés en deux grandes familles : les revêtements fluorés et les revêtements non fluorés. Les formulations contenant du trifluoroéthyl méthacrylate (TFEMA) ont démontré une réduction significative de l'énergie de surface, favorisant ainsi un effet antifouling passif efficace. Toutefois, en raison des restrictions environnementales croissantes sur l'utilisation des composés fluorés, des alternatives à base de méthacrylate de butyle et de lauryle ont été explorées. Bien que ces formulations présentent une énergie de surface légèrement plus élevée, elles ont démontré une stabilité mécanique satisfaisante ainsi qu'une bonne compatibilité avec les substrats étudiés.

L'optimisation des paramètres de polymérisation et de condensation a permis d'affiner la microstructure des revêtements, influençant directement leurs performances mécaniques et antifouling. Les tests de nano-indentation ont révélé des différences marquées dans le module

d'élasticité selon la nature des précurseurs siliciques utilisés. De plus, les mesures d'adhérence réalisées sur différents substrats ont permis d'identifier les formulations offrant un bon compromis entre flexibilité et résistance mécanique.

Le **quatrième chapitre** a abordé l'adhérence et le vieillissement des revêtements, deux paramètres déterminants pour leur durabilité en conditions réelles. L'évaluation de l'adhérence a été réalisée à l'aide de tests de cisaillement en compression corrigés, qui ont permis d'établir des corrélations entre le module d'élasticité réduit, l'énergie de surface et la résistance à l'adhésion des biofilms.

L'épaisseur des revêtements a également joué un rôle clé dans leur efficacité et leur stabilité à long terme. Des revêtements trop fins peuvent présenter une résistance mécanique insuffisante, tandis que des films trop épais peuvent favoriser des tensions internes, conduisant à des fissurations et à une diminution de l'adhérence.

Les tests de vieillissement ont mis en évidence des différences notables entre les formulations en termes de stabilité en milieu aqueux. Les immersions prolongées en eau de mer artificielle ont révélé des phénomènes de gonflement et de réorganisation moléculaire, impactant directement la tenue des films sur le long terme. En parallèle, une étude in vivo a été menée afin d'évaluer la croissance des biofilms en conditions réelles. Ces tests ont révélé que la plupart des compositions présentaient des énergies de surface assez proches, à l'exception des systèmes à base de PEGMEM et de TFEMA, rendant difficile la mise en évidence de différences significatives en termes d'efficacité antifouling. Cela souligne l'importance de compléter les analyses d'adhésion biologique par des études à plus long terme en milieu naturel, où des facteurs externes tels que la présence de macro-organismes et les variations de température peuvent influencer la performance des revêtements.

Enfin, un aspect essentiel exploré dans ce chapitre concerne l'écotoxicité des revêtements. L'évaluation de la libération potentielle de composés toxiques dans l'environnement a permis d'identifier les formulations présentant le meilleur compromis entre performance et impact écologique réduit. Ces travaux soulignent la nécessité d'un contrôle strict des matériaux utilisés afin d'éviter la dispersion de substances nocives dans les écosystèmes aquatiques.

Cette thèse a donc permis d'apporter des éléments de compréhension essentiels sur la relation entre la chimie des réseaux interpénétrés et les performances antifouling des revêtements développés. Grâce à une approche combinant études structurales, analyses mécaniques et tests biologiques, il a été possible d'optimiser la composition des films et d'améliorer leur efficacité.

Plusieurs perspectives de recherche peuvent être envisagées à la suite de ces travaux. L'optimisation des formulations pourrait inclure l'incorporation de charges fonctionnelles ou de nanoparticules pour améliorer encore davantage les propriétés antifouling et la résistance des films. Par ailleurs, des essais à long terme en conditions réelles, notamment sur des structures marines et industrielles, permettront de valider leur durabilité et leur potentiel d'industrialisation.

Enfin, l'impact environnemental des formulations devra être étudié plus en profondeur, en se focalisant sur leur biodégradabilité et leur éventuelle toxicité pour les écosystèmes aquatiques. Ces avancées contribueront à l'élaboration de revêtements antifouling nouvelle génération, alliant efficacité, durabilité et respect des réglementations environnementales.

En définitive, ce travail constitue une avancée significative dans le domaine des revêtements fonctionnels et offre des perspectives prometteuses pour le développement de solutions innovantes et durables contre l'encrassement biologique.

Annexes

Annexes

Annexe 1

Mesures ellipsométriques

Des études en ellipsométrie in situ en cellule liquide ont été réalisées sur les trois types de synthèse à partir d'une de nos compositions pour suivre la différence de comportements face aux gonflements (composition 3 : 0,4 TFEMA - 0,2 MaPTMS - 0,4 MTES). Ces analyses vont nous donner des informations sur la microstructure des matériaux suivant la voie de synthèse. La description du montage expérimental est donnée dans le chapitre 2.

Deux hypothèses ont été formulées pour modéliser le système étudié. La première hypothèse propose un système composé d'un substrat (considéré d'épaisseur infinie) surmonté d'une unique couche de matériau diélectrique, isotrope et homogène, transparent aux longueurs d'onde utilisées pour l'analyse (Figure 1).

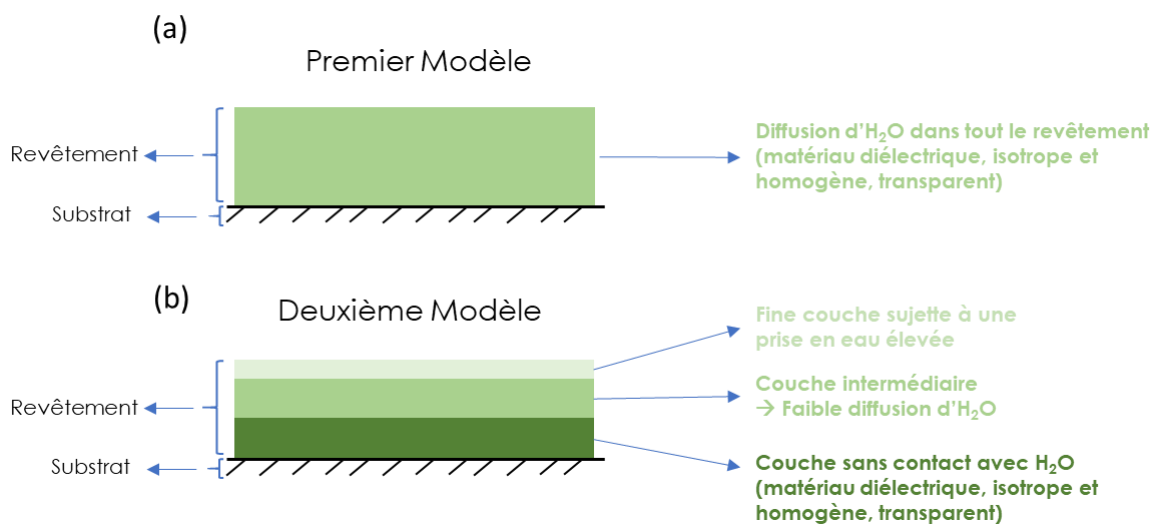


Figure 1: Schéma des deux modèles de revêtements et de leur comportement en immersion dans un milieu aqueux, utilisés comme hypothèses pour la modélisation en ellipsométrie.

La deuxième hypothèse repose sur l'idée que les évolutions observées résultent de modifications à la surface du revêtement. Dans ce cas, le système optique est modélisé comme un empilement comprenant un substrat (supposé d'épaisseur infinie), une couche de matériau diélectrique isotrope et homogène, et une couche supplémentaire constituée d'un mélange d'eau et du matériau diélectrique sous-jacent.

Après avoir appliqué ces deux modèles, le premier s'est révélé être le plus probable et le mieux adapté. En effet, l'application du second modèle n'a pas permis de mettre en évidence la

présence d'une couche superficielle enrichie en eau, soutenant ainsi l'hypothèse d'un matériau isotrope et homogène (Figure 2).

Layer Commands: **Add Delete Save**

Include Surface Roughness = ON Roughness = 15.00 nm (fit)

- Layer # 2 = Cauchy Thickness # 2 = 500.00 nm (fit)

A = 1.440 (fit) B = 0.00700 (fit) C = 0.0000

k Amplitude = 0.0000 Exponent = 1.500

Band Edge = 400.0 nm

Layer # 1 = NTVE_JAW Native Oxide = 1.00 nm

Substrate = SI_JAW

Angle Offset = -0.300 (fit)

- **MODEL Options**

Include Substrate Backside Correction = OFF

Model Calculation = Include Thickness Non-uniformity

% Thickness Non-uniformity = 0.22 (fit)

of Pts = 9

Figure 2: Paramétrages du modèle utilisé pour les mesures ellipsométriques.

Le modèle optique utilisé pour analyser les données ellipsométriques a été basé sur un matériau diélectrique transparent, décrit à l'aide d'un modèle de Cauchy dans la gamme de fréquences 430-900 nm. Le revêtement (Layer 2) a été modélisé en tenant compte des paramètres de rugosité, des non-idéalités d'épaisseur et des corrections angulaires, qui ont été déterminés sur la couche initiale après une immersion de 1 minute dans l'eau. Ces paramètres ont ensuite été fixés pour la modélisation de l'ensemble des données, couvrant une période de 0 à 2 jours. Les paramètres ajustés lors de la modélisation incluent les constantes du modèle de Cauchy (A et B) ainsi que l'épaisseur du revêtement (Thickness). Les données extraites de cette modélisation sont l'indice de réfraction à 632 nm et l'évolution de l'épaisseur du revêtement au cours du temps.

La première analyse ellipsométrique a été réalisée sur un revêtement synthétisé en une seule étape, combinant photopolymérisation et photocondensation simultanées. Les variations de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du revêtement sont illustrées en Figure 3-a. Ces valeurs ont ensuite été normalisées afin de déterminer les pourcentages d'augmentation ou de diminution de ces paramètres, comme présenté en Figure 3-b. Au cours des premières heures d'immersion, une augmentation simultanée de l'épaisseur et de l'indice de réfraction est observée. Par la suite, l'épaisseur continue de croître progressivement, tandis que l'indice de réfraction, quant à lui, commence à diminuer.

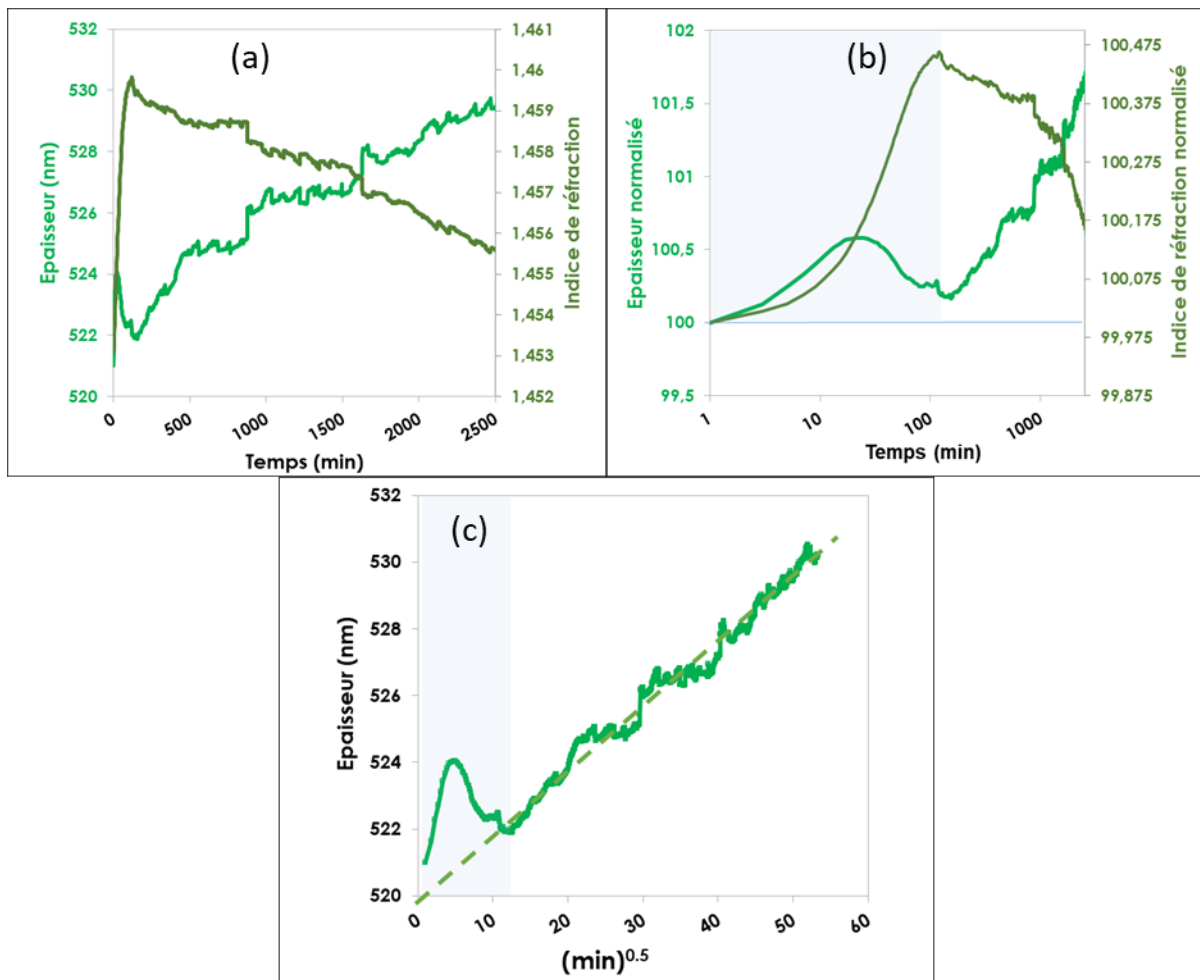


Figure 3: Evolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction au cours du temps d'immersion dans l'eau pour le revêtement de formulation 0,4 TFEMA : 0,4 MTES : 0,2 MaPTMS synthétisé en 1 étape par photopolymérisation simultanées. (a). Les courbes ont également été normalisées (b). Gonflement au cours du temps d'immersion dans l'eau (c).

Le phénomène observé sur les courbes suggère que le matériau présente une certaine porosité. Les augmentations simultanées de l'épaisseur et de l'indice de réfraction peuvent être dues à la présence de pores occlus dans le matériau, qui contiennent initialement de l'air. Lorsque le revêtement est immergé, l'eau diffuse au sein du réseau covalent et ces pores se remplissent d'eau⁴³. Étant donné que l'indice de réfraction de l'air ($n=1$) est inférieur à celui de l'eau ($n=1,33$), l'immersion du revêtement conduirait à une augmentation de l'indice de réfraction au fil du temps. On note ici qu'une absorption et une fixation comme eau d'hydratation est probablement favorisée par la présence d'espèces hydroxyles et d'espèces ioniques issues du photoacide employé. Cette eau « non libre » est susceptible de produire à la fois un gonflement et une augmentation de l'indice de réfraction du film.

En parallèle de l'adsorption et la chimisorption d'eau qui se passe à temps court (moins de 2 heures) la phase de décroissance progressive de l'indice de réfraction ($\approx -0,25\%$ entre 2h et 48h) qui est accompagnée d'une augmentation progressive d'épaisseur ($\approx 1,8\%$ entre 2h et 48h) est beaucoup plus lente et progressive. Ce type d'évolution est compatible avec le

gonflement d'un polymère par un solvant. Dans ce cas de figure, cette évolution serait le fruit de la nucléation progressive de gouttes d'eau au sein du matériau qui se déformerait progressivement (l'indice de réfraction de l'eau ($n=1,33$) est inférieur à celui des films hybrides ($n\sim 1,45$), ces variations sont donc cohérentes avec la pénétration de l'eau dans le revêtement, provoquant son gonflement.⁴⁶

Si une relation linéaire est observée entre l'épaisseur mesurée du matériau et la racine carrée du temps, ce qui est le cas de la figure 33-c, cela indique que le processus est majoritairement régi par un mécanisme de diffusion. En effet, la diffusion, régie par les lois de Fick, décrit le transport progressif de molécules sous l'effet d'un gradient de concentration⁴⁷. Lorsqu'un matériau est immergé dans l'eau, l'absorption d'eau provoque un gonflement, visible par une augmentation de l'épaisseur. Une relation linéaire entre l'épaisseur et la racine carrée du temps indique que la diffusion est le mécanisme principal, contrôlée par le gradient de concentration et le coefficient de diffusion. À l'équilibre, la courbe se stabilise, traduisant une saturation en eau et une homogénéité des concentrations à l'intérieur du matériau.

Nous avons ensuite étudié la synthèse en deux étapes, comprenant une polymérisation thermique du copolymère suivie d'une polycondensation du réseau inorganique (Figure 4). Les courbes révèlent une augmentation rapide de l'épaisseur du revêtement dans les premiers instants, suivie d'un ralentissement progressif jusqu'à stabilisation. En parallèle, l'indice de réfraction diminue légèrement avant de montrer une augmentation progressive.

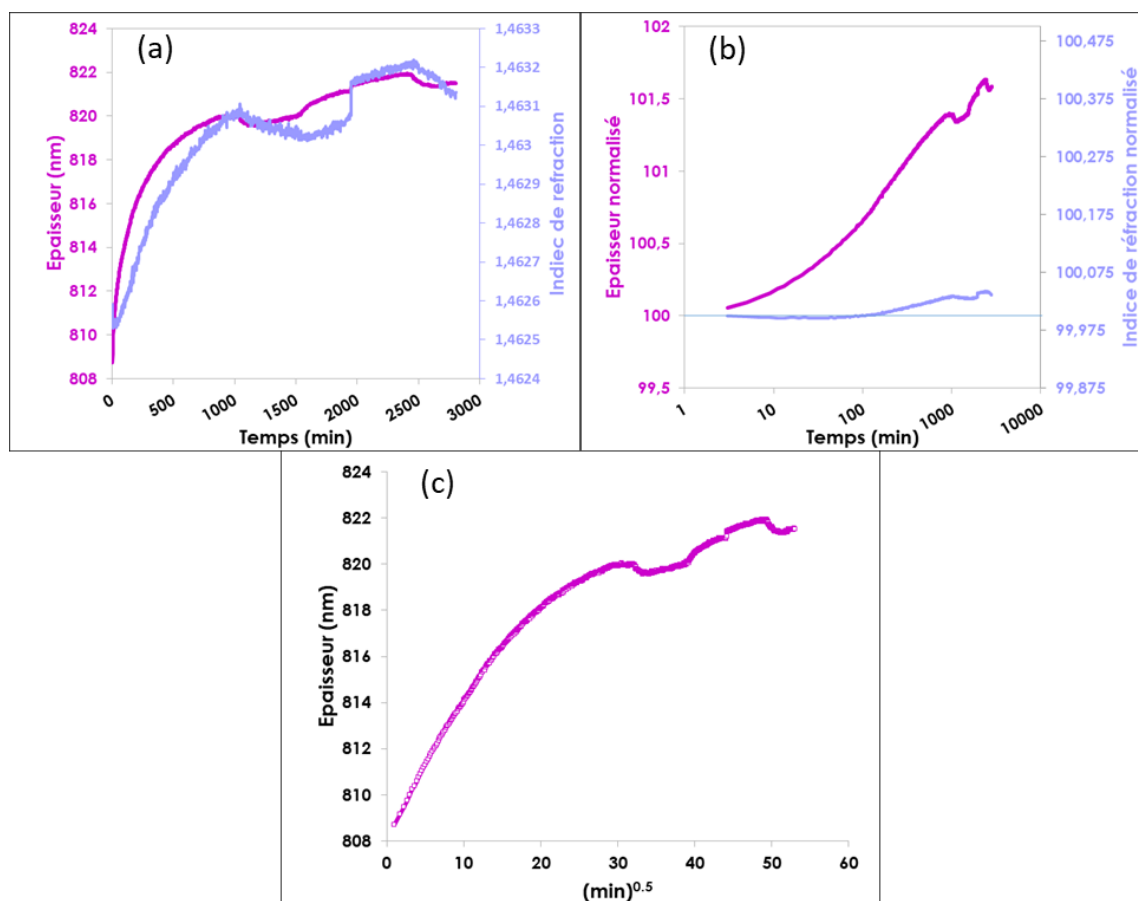


Figure 4: Evolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction au cours du temps d'immersion dans l'eau pour le revêtement de formulation 0,4 TFEMA : 0,4 MTES : 0,2 MaPTMS synthétisé en 2 étapes par polymérisation thermique suivi d'une photocondensation du réseau silicique (a). Les courbes ont également été normalisées (b). Gonflement du revêtement au cours du temps d'immersion dans l'eau (c).

Ces observations indiquent une meilleure stabilité structurelle du revêtement par rapport à une synthèse réalisée en une seule étape. Bien qu'une prise en eau du matériau soit toujours observée, avec une porosité accessible, celle-ci est réduite. La synthèse en deux étapes semble produire des revêtements plus stables sur le plan structurel, notamment en termes de porosité accessible, d'absorption et de chimisorption au sein du matériau. L'approche d'un plateau pour l'épaisseur et la relative stabilité de l'indice de réfraction confirment que le matériau atteint progressivement un état d'équilibre, suggérant une saturation en eau compatible avec une porosité limitée ou une hydrophilie modérée.

Cette amélioration de la stabilité semble liée au passage d'une photopolymérisation à une polymérisation thermique. La différence entre une réaction initiée par irradiation UV et une réaction thermique peut entraîner des variations structurelles dans le matériau^{48,49}. En effet, La photopolymérisation et la photocondensation favorisent davantage l'apparition de pores que la polymérisation et la condensation thermique en raison de leur cinétique rapide, qui limite la réorganisation moléculaire et peut piéger des sous-produits gazeux. La simultanéité des

réactions et les températures plus basses réduisent également la densification homogène, contrairement aux processus thermiques, qui permettent une meilleure mobilité moléculaire et un contrôle plus précis de la structure.

Enfin, nous nous sommes focalisés sur notre synthèse standard, réalisée en deux étapes (Figure 5). Pour rappel, cette approche consiste en une polymérisation thermique du copolymère méthacrylate, suivie d'une polycondensation du réseau inorganique à température ambiante. L'absence de croissance en épaisseur au début de la mesure suggère l'absence de porosité ou son inaccessibilité au matériau. Par ailleurs, la décroissance progressive de l'indice de réfraction corrobore cette observation. De plus, l'évolution linéaire de l'épaisseur en fonction de la racine carrée du temps confirme que le phénomène observé est contrôlé par un mécanisme de diffusion.

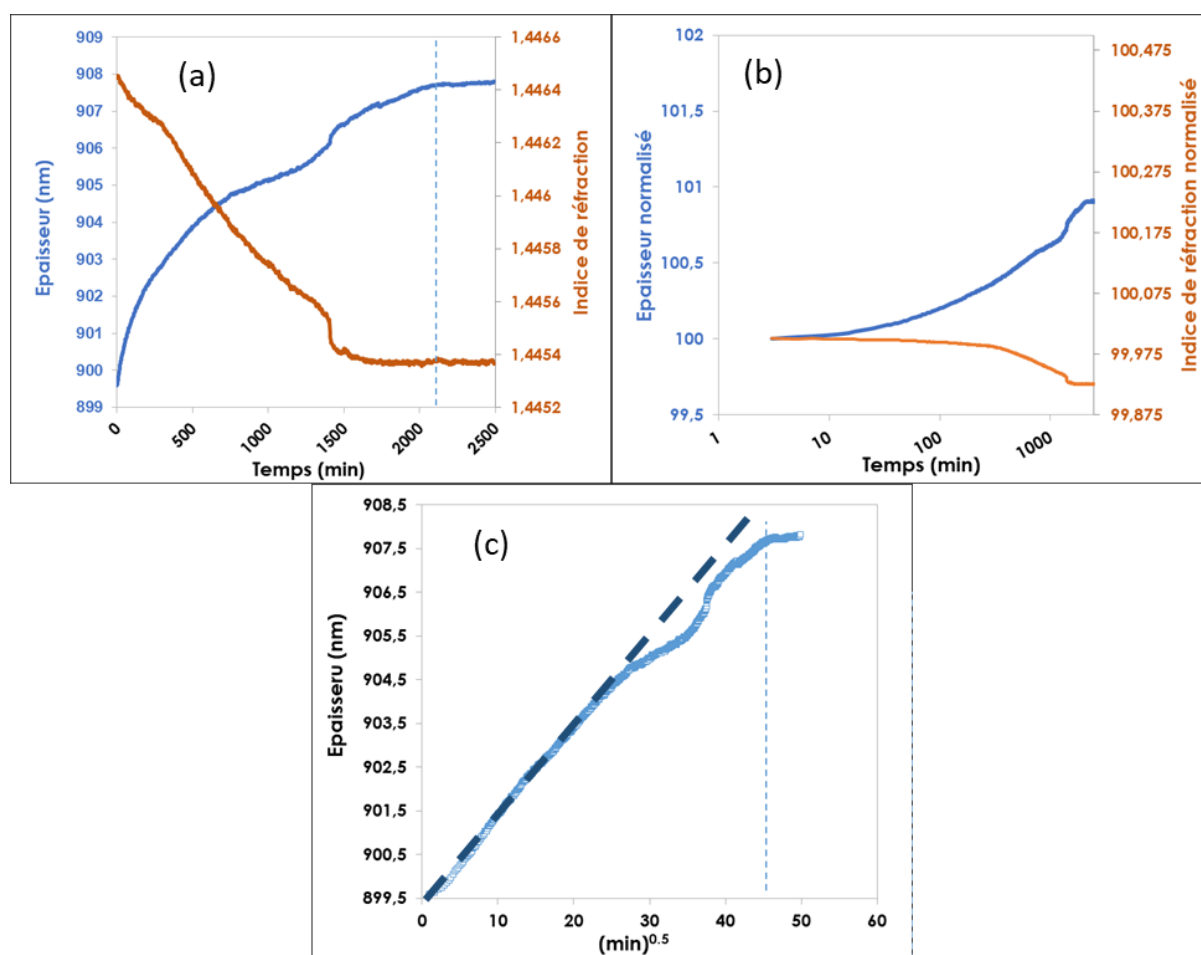


Figure 5: Evolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction au cours du temps d'immersion dans l'eau pour le revêtement de formulation 0,4 TFEMA : 0,4 MTES : 0,2 MaPTMS synthétisé en 2 étapes par polymérisation thermique suivi d'une condensation thermique du réseau silicique. (a). Les courbes ont également été normalisées (b). Gonflement du revêtement au cours du temps d'immersion dans l'eau (c).

La polymérisation et la condensation thermique permettent d'obtenir des matériaux non poreux et relativement stables, avec un gonflement limité à 1 % suivant cette voie de synthèse, contre plus de 1,8 % pour la synthèse en une étape et 1,5 % pour la synthèse en deux étapes. L'absence de réactions initiées par UV favorise la formation de matériaux non poreux, grâce à un meilleur contrôle de la structuration des réseaux hybrides pendant la synthèse.

Les résultats des analyses ellipsométriques in situ ont donc permis de mettre en lumière les différences structurales majeures des matériaux obtenus en fonction de la voie de synthèse employée, notamment en termes de porosité, d'accessibilité des pores, de gonflement des revêtements et de stabilité structurelle.

- A composition molaire équivalent, un matériau synthétisé en une seule étape montre une porosité accessible et une prise en eau significative. La porosité élevée est attribuée à la cinétique rapide de la photopolymérisation et de la photocondensation, qui limite la réorganisation moléculaire et favorise la formation de vides structurels.
- La synthèse en deux étapes produit un matériau présentant une porosité réduite et une meilleure stabilité structurelle. Les résultats mettent en évidence que la polymérisation thermique permet une meilleure densification du réseau inorganique, limitant la formation de pores et réduisant le gonflement. Cette voie de synthèse offre un compromis entre porosité accessible et stabilité structurelle.
- La synthèse standard (en 2 étapes), basée sur des processus exclusivement thermiques, produit des matériaux non poreux et hautement stables. L'absence de réactions initiées par UV favorise une meilleure structuration moléculaire et une condensation homogène, contribuant à la stabilité du matériau.

RMN Temps de relaxation spin-réseau $T_1(^1\text{H})$

Pour approfondir cette analyse, des mesures statiques de $T_1(^1\text{H})$ (RMN ^1H) ont été effectuées pour trois types de synthèses basées sur la composition molaire 0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES, afin d'obtenir des informations complémentaires à l'échelle nanométrique (Figure 6). Pour rappel, la première synthèse (Échantillon A) a été réalisée en une seule étape par photopolymérisation et photo-condensation ; la seconde (Échantillon B), en deux étapes avec polymérisation thermique suivie de photocondensation, et la troisième (Échantillon C), en deux étapes avec polymérisation thermique et condensation à température ambiante. Les résultats montrent que les trois fonctions de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ sont monoexponentielles, mais présentent des pentes différentes, donc des temps de relaxation différents, ce qui suggère que, bien que la composition molaire soit identique, les matériaux obtenus via ces différentes méthodes de synthèse présentent des organisations en phase solide distinctes.

D'autre part, cela signifie qu'à partir de 0,2 MaPTMS, le matériau hybride obtenu devient homogène à l'échelle de quelques dizaines de nm. Enfin, il est intéressant de noter que les

signaux de relaxation en T_1 (^1H) échantillons B et C présentent des pentes relativement proches, probablement en raison de leur élaboration en deux étapes, incluant en commun une polymérisation radicalaire thermique. La principale différence entre eux réside dans le mode de condensation. En revanche, l'échantillon A, élaboré en une seule étape, présente un temps de relaxation plus long et une pente bien distincte.

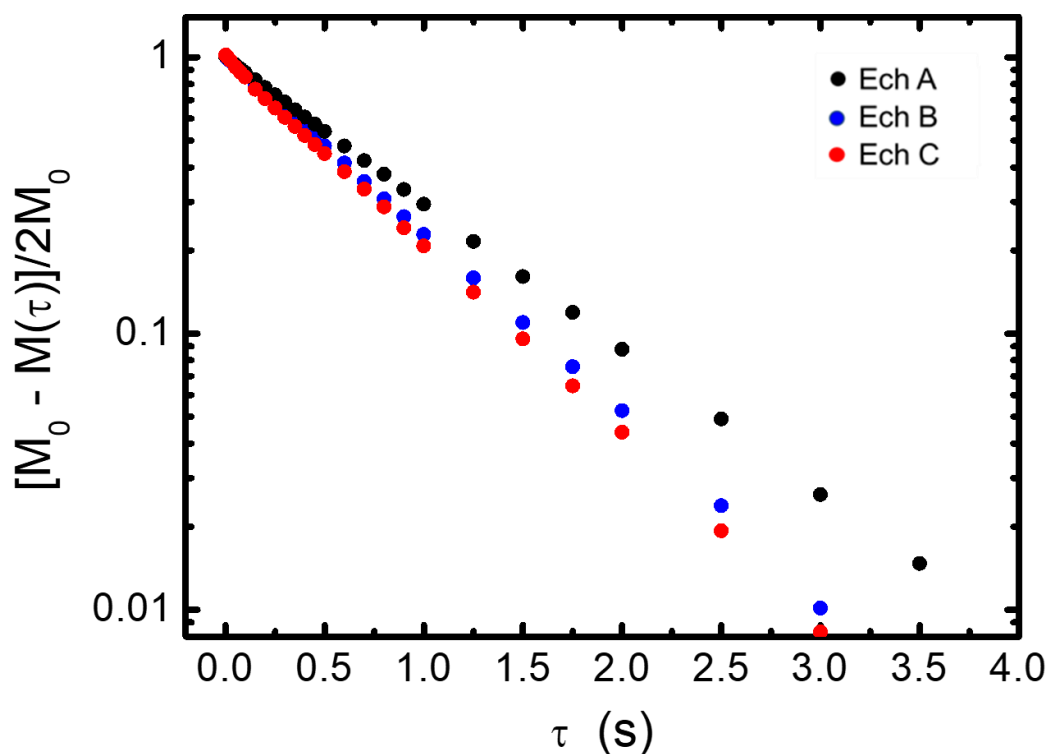


Figure 6: Signaux de relaxation longitudinale ^1H pour le réseau hybride interpénétré de composition molaire 0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES, synthétisé par photopolymérisation et photocondensation (Ech A), par synthèse en deux étapes avec polymérisation thermique et photocondensation (Ech B), ainsi que par une synthèse en deux étapes par polymérisation thermique et condensation à température ambiante (Ech C). Les mesures ont été effectuées à $T = 300\text{K}$ et ont été obtenues avec rotation à 4 kHz de l'échantillon autour de l'angle magique.

Bien que les deux échantillons soient élaborés en deux étapes, la principale différence réside dans le mode de condensation (photocondensation pour l'ech B et condensation à température ambiante pour l'ech C). Ces deux approches influencent la dynamique des interactions chimiques et l'organisation des chaînes polymères et des réseaux inorganiques.⁵⁰

Dans le cas de l'échantillon B (photocondensation), la condensation est initiée par irradiation UV, ce qui entraîne une cinétique rapide des réactions de condensation. Cette rapidité limite la réorganisation des précurseurs inorganiques et des chaînes organiques pendant la formation du réseau.⁴¹ En conséquence, l'organisation finale peut être légèrement moins contrôlée, avec des liaisons siloxanes formées dans un ordre moins structuré. Cette dynamique plus rapide peut expliquer les différences dans le temps de relaxation observé.

En revanche, pour l'échantillon C (condensation à température ambiante), les réactions de condensation sont plus lentes et thermodynamiquement contrôlées. Cette lenteur offre davantage de temps pour une réorganisation des composants chimiques et un alignement plus efficace des précurseurs inorganiques et organiques, conduisant à une organisation plus homogène et un réseau plus compact. Cela pourrait se traduire par une réponse en relaxation légèrement différente en RMN, car les interactions dipolaires entre les protons dans un réseau plus structuré peuvent être modifiées par rapport à un réseau formé rapidement^{14,51}

En résumé, la différence entre les échantillons B et C s'explique par le mode de condensation, qui affecte la cinétique des réactions et la capacité des composants à s'organiser de manière optimale. La condensation à température ambiante (C) permet une organisation plus structurée et contrôlée, tandis que la photocondensation (B) génère un réseau formé plus rapidement, avec une organisation potentiellement moins optimisée. Il est important de noter que la présence de pores ne sera pas discutée ici, car l'étude de la porosité via les mesures de relaxation T_1 en RMN spin-réseaux nécessite des manipulations supplémentaires et un paramétrage spécifique qui n'ont pas été mis en œuvre dans cette analyse.

Bilan

- Les résultats obtenus montrent que la voie de synthèse influence directement la microstructure des réseaux hybrides et leurs propriétés macroscopiques. La photopolymérisation et la photocondensation en une seule étape favorisent la formation de matériaux plus poreux, avec une organisation moins contrôlée, en raison de la cinétique rapide des réactions.
- La synthèse en deux étapes, combinant polymérisation thermique et photocondensation, améliore légèrement la structuration du réseau hybride, bien que la cinétique rapide de la photocondensation limite encore la réorganisation moléculaire.
- En revanche, la condensation à température ambiante, combinée à une polymérisation thermique, permet une réorganisation plus lente et contrôlée des composants, donnant lieu à des matériaux plus homogènes, denses et stables, comme le montrent les résultats d'ellipsométrie et de RMN $T_1(1H)$.

Annexe 2

Nous avons vu dans le chapitre 3 portant sur les synthèses et caractérisations des revêtements que ceux à base de DMDES pouvaient poser des difficultés dues à la formation d'espèces cycliques non réactives vis-à-vis de la surface du substrat et de l'agent de couplage mais aussi dans sa capacité à former un réseau silicique. Nous avons donc voulu savoir quelle voie de synthèse entre la voie 1 et la voie 2 limitait la formation d'espèces cycliques. Pour ce faire, nous

avons utilisé la spectroscopie RMN ^{29}Si liquide pour examiner les conformations des espèces solubles issues de la condensation du DMDES (Tableau 1).

Déplacement chimique (ppm)	Correspondance des pics	Espèces chimiques
-9	D ₃	Cycles à 3 unités de Si : D ₃
-13,5	L1	Extrémités de bouts de chaînes de DMDES hydrolysées
-20	D ₄	Cycles à 4 unités de Si : D ₄
-22	L2	Longues chaînes linéaires

Tableau 1 : Attribution des pics obtenus en RMN ^{29}Si .

Les spectres RMN ^{29}Si montrent des pics spécifiques qui correspondent aux différentes espèces D_x du DMDES, incluant les structures linéaires et cycliques (Figure 7). Pour cette analyse, deux échantillons de composition molaire 0,4 TFEMA - 0,2 MaPTMS - 0,4 DMDES ont été préparés en suivant les deux voies de synthèse employées au cours de la thèse. Pour la voie 1, l'échantillon a été prélevé après 15 minutes d'agitation du mélange final, tandis que pour la voie 2, l'échantillon a été prélevé après 2 heures d'agitation pour éviter toute gélification du sol. Cette différence s'explique par un temps d'hydrolyse acide des espèces siliciques différent : 15 heures pour les précurseurs siliciques (DMDES) mais uniquement 15 minutes pour le MaPTMS dans la voie 1 et 15 heures pour l'ensemble des espèces siliciques (PS + AC) pour la voie 2. En somme, la voie 2 favorise la condensation entre des espèces siliciques différentes (PS + AC) ce qui n'est pas le cas de la voie 1. Les échantillons ont été agités toute la nuit en présence d'acétylacétonate de chrome (III), composé chimique qui permet une meilleure relaxation des atomes de Si, augmentant ainsi l'intensité des signaux dans les spectres.

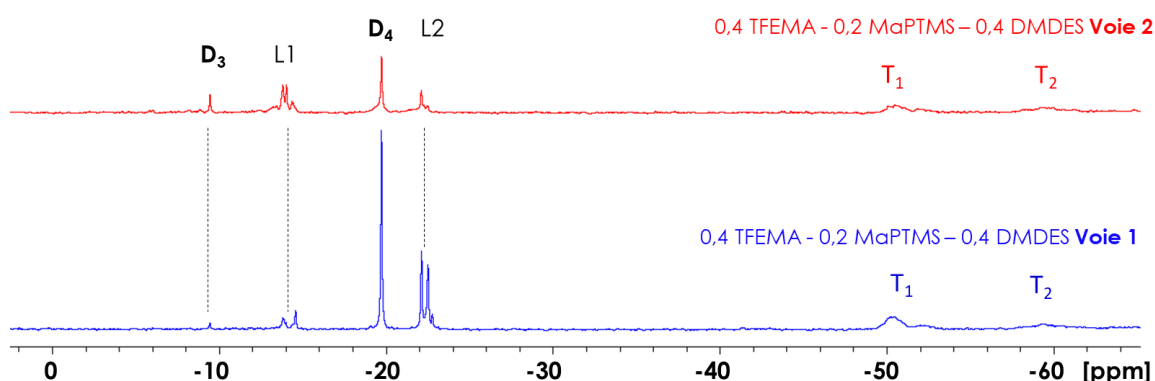


Figure 7 : Spectres RMN ^{29}Si liquide réalisés sur les deux solutions de composition molaire 0,4 TFEMA - 0,2 MaPTMS obtenues selon la voie 1 et la voie 2. Bruker Avance 500 MHz / 99,36 MHz / Echo 90 - τ - 180- τ - AQ / τ = 20 ms / D1 = 9,58 s / $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{acac})_3] = 15 \text{ mg/mL}$.

Quel que soit la voie de synthèse, les spectres RMN ^{29}Si montrent des pics à des valeurs chimiques similaires à celles rapportées dans la littérature. Les pics observés autour de -22 ppm sont attribués aux longues chaînes linéaires de polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces chaînes résultent de la condensation des unités de DMDES formant des structures linéaires. Les cycles à trois unités de silicium (D_3) montrent des pics autour de -9 ppm, en raison de la tension de cycle plus élevée associée à ces structures plus petites. Les cycles siliciques à quatre unités de silicium (D_4) présentent des signaux proches de -20 ppm. Cette attribution est basée sur la configuration cyclique caractéristique des cycles siliciques. Les cycles D_4 forment une structure carrée fermée, ce qui est bien documenté dans la littérature^{1,2}. Enfin, un signal à -13,5 ppm est également observé et correspondrait à des extrémités de bouts chaînes de DMDES hydrolysées. La différence entre les deux voies de synthèse se manifeste dans l'intensité des pics correspondant aux conformations du DMDES. La voie 1 produit un pic intense associé aux cycles D_4 formés par le DMDES, tandis que la voie 2 montre une plus grande homogénéité entre espèces linéaires et cycliques.

Annexe 3

Polymérisation thermique et photocondensation

Pour contourner l'utilisation de l'eau dans la condensation du réseau inorganique, nous avons opté pour la synthèse combinant polymérisation thermique et photocondensation (Figure 8). Cette approche repose sur l'utilisation d'un acide photogénéré (PAG), activé par un traitement par irradiation UV sur le matériau. Sous l'effet de l'irradiation, le PAG génère l'acide nécessaire pour initier la réaction d'hydrolyse-condensation des précurseurs siliciques. Dans ce procédé, l'eau indispensable à l'hydrolyse est fournie par l'humidité relative de l'atmosphère, présente au-dessus du matériau immédiatement après sa déposition. Cette méthode offre une solution efficace pour réaliser la photocondensation du réseau inorganique sans ajout direct d'eau dans la formulation.

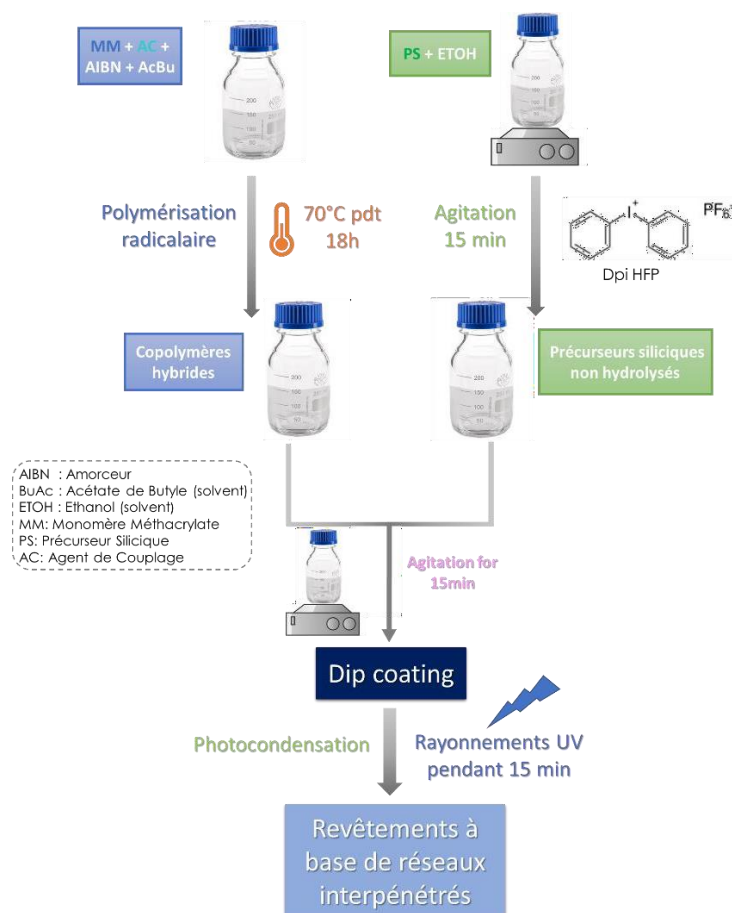


Figure 8: Synthèse selon la polymérisation thermique et photocondensation avec l'utilisation du photo-acide généré Dpi HFP.

Nous avons ainsi utilisé un photo-acide spécifique, le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Dpi HFP, figure 9), qui est couramment employé pour la photo-condensation des précurseurs en l'absence de solvant³⁻⁵. Le Dpi HFP s'active sous UV, généralement entre 250 et 365 nm, selon des facteurs comme le solvant, la concentration, les absorbants compétitifs et l'intensité lumineuse. Ces conditions influencent l'efficacité de la génération d'acide. La lampe Dymax ECE Series UV Light-Curing Flood été utilisé pour ces traitements UV. Elle est équipée d'une ampoule à vapeur de mercure, émet principalement dans le spectre UVA avec une image à 365 nm. Elle offre une intensité UV supérieure à 200 mW/cm² s, idéale pour le durcissement rapide.

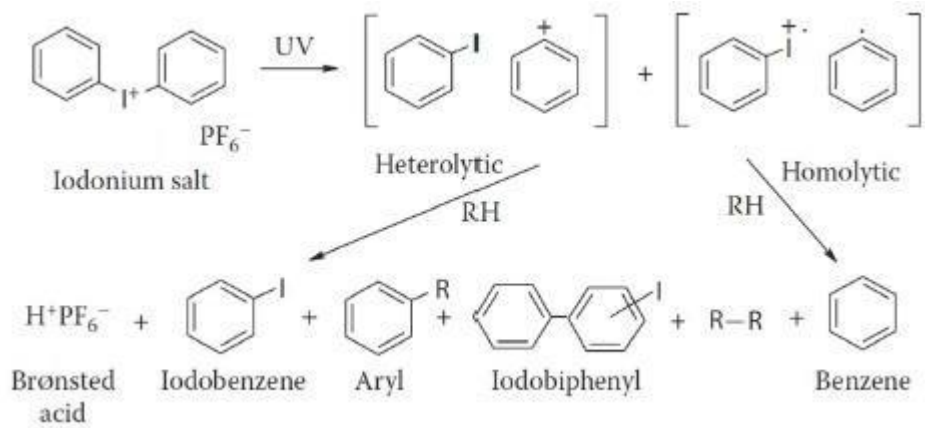


Figure 9: Schéma du mécanisme réactionnel de la photo-activation du DPI HFP.⁶

Polymérisation thermique et condensation sous humidité relative, catalysée par du dilaurate de dioctylétain

Cette voie de synthèse repose sur l'utilisation d'un catalyseur largement employé dans les peintures commerciales à adhérence réduite. Par exemple, la peinture Intersleek 1001® d'Akzo Nobel® contient du TEOS, du PDMS à terminaison hydroxy, du dichlorodiméthylsilane et des produits de réaction avec SiO₂, ainsi qu'un catalyseur, le dilaurate de dioctylétain (DODi, figures 10 et 11). Ce catalyseur accélère la réaction entre le TEOS et les espèces terminales Si-OH, ce qui permet de réticuler le réseau à température ambiante, à condition de travailler avec une humidité relative au-delà des 30 %.

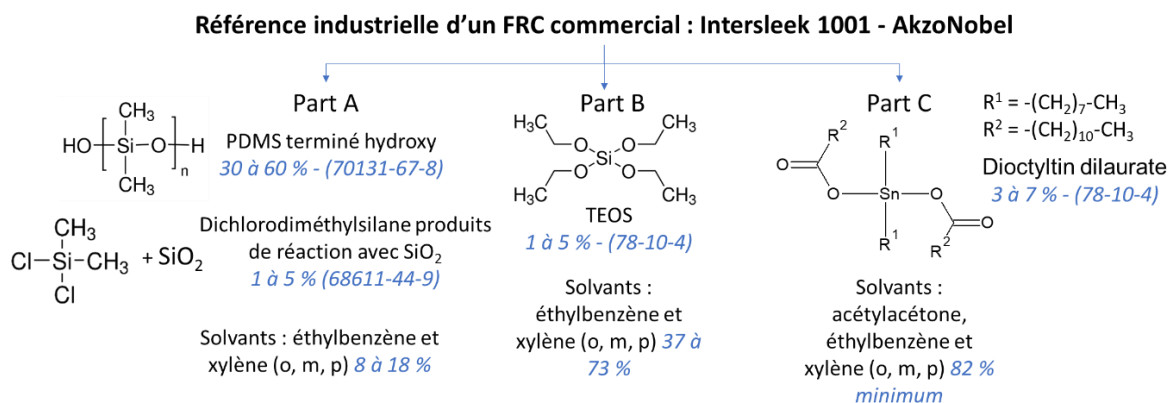


Figure 10: Composition chimique de la peinture FRC commercial Intersleek 1001 - AkzoNobel®.

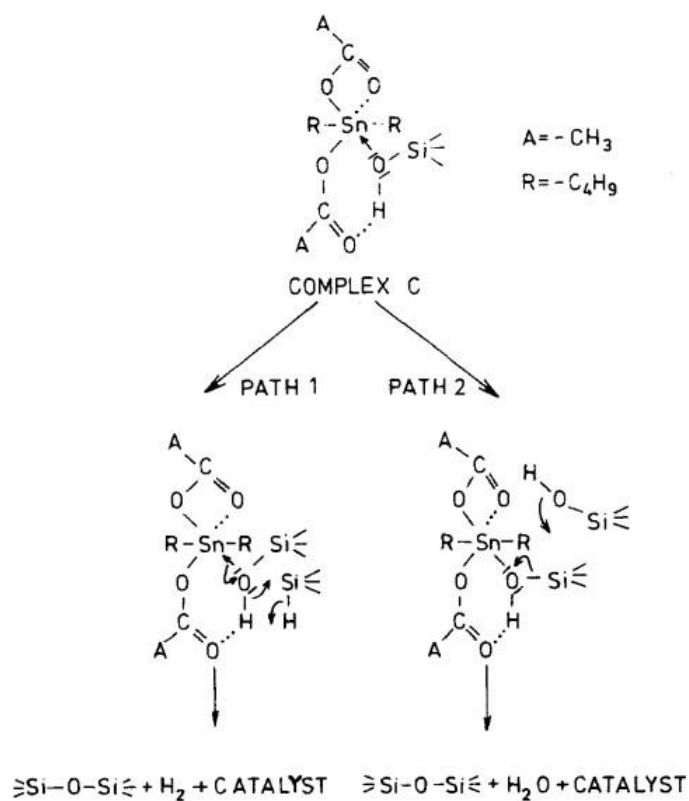


Figure 11: Mécanisme réactionnel de la catalyse d'espèces silanols à l'aide du dilaurate de dioctylétain⁷.

Pour ce type de synthèse, nous avons choisi une polymérisation thermique et une condensation sous humidité relative atmosphérique, suivant la voie 1 (Figure 12). Le dilaurate de dioctylétain a été prélevé à partir de l'une des trois bouteilles fournies par Akzo Nobel pour la formulation de l'Intersleek 1001 (bouteille Partie C, figure 10). La condensation du réseau inorganique s'effectue principalement lors du dip-coating, lorsque les espèces siliciques et le catalyseur entrent en contact avec l'humidité relative environnant. À ce stade, les revêtements obtenus sont homogènes et transparents, mais ils présentent une sensibilité aux rayures.

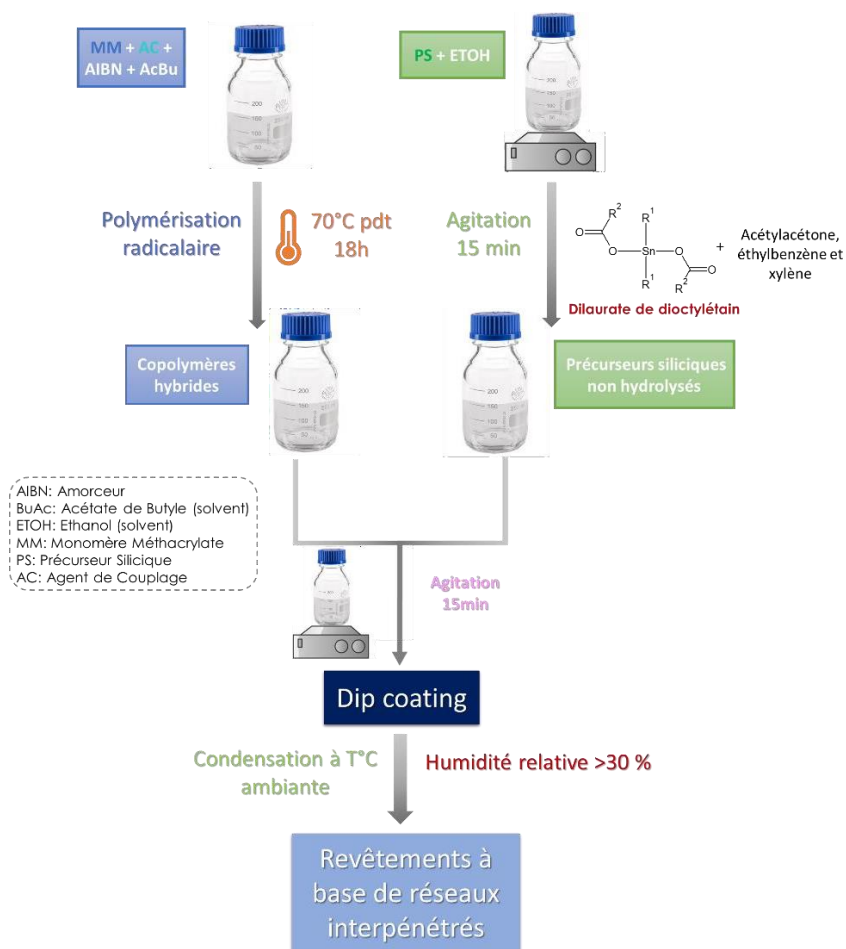


Figure 12: Synthèse selon la polymérisation et condensation sous humidité relative atmosphérique (voie 1) avec l'utilisation du catalyseur dilaurate de dioctylétain.

Annexe 4

Formulation	TTR (%)	% en masse des espèces siliciques
3 (0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 TEOS) Er = 4,9 GPa	35,3	27,1
8 (0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES) Er = 3,6 GPa	26,7	28,7
37 (0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 DMDES) Er = 2,4 GPa		
39 (0,85 TFEMA – 0,05 MaPTMS – 0,10 TEOS) Er = 4 GPa	12,8	5,1
40 (0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 TEOS)	35,3	29,5
41 (0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS)	16,0	8,1
42 (0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES)	26,7	31,2
43 (0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES)	12,5	8,6
44 (0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 DMDES)	15,4	32,7
45 (0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES)	8,7	9,1
46 (0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS)	16,0	4,9
47 (0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES)	12,5	5,2
48 (0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES)	8,7	5,5
49 (0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS)	16,0	4,2
50 (0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES)	12,5	4,5
51 (0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES)	8,7	4,8
52 (0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,10 MaPTMS – 0,10 TEOS)	16,0	7,8
53 (0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 TEOS)	8,9	3,9
54 (0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,10 MaPTMS – 0,10 MTES)	12,5	8,3
55 (0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 MTES)	6,8	4,1
56 (0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,10 MaPTMS – 0,10 DMDES)	8,7	8,7
57 (0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 DMDES)	4,7	4,3

Références

1. de Monredon–Senani, S., Bonhomme, C., Ribot, F. & Babonneau, F. Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by ^{29}Si NMR. *J Sol-Gel Sci Technol* **50**, 152–157 (2009).
2. Hasegawa, I., Ishida, M., Motojima, S. & Satokawa, S. Organic-Silica Hybrid Materials Consisting of the Double Four-Ring Silicate Structure as a Building Block. *MRS Online Proceedings Library* **346**, 163–168 (1994).
3. Chemtob, A., De Paz-Simon, H., Croutxé-Barghorn, C. & Rigolet, S. UV-activated silicone oligomer cross-linking through photoacid and photobase organocatalysts. *J of Applied Polymer Sci* **131**, app.39875 (2014).
4. Ni, L. *et al.* Direct-to-metal UV-cured hybrid coating for the corrosion protection of aircraft aluminium alloy. *Corrosion Science* **89**, 242–249 (2014).
5. Belon, C. *et al.* A Simple Method for the Reinforcement of UV-Cured Coatings via Sol-Gel Photopolymerization. *Macro Materials & Eng* **296**, 506–516 (2011).
6. Green, W. A. *Photoinitiateurs Industriels: Guide Technique*. doi:10.1201/9781439827468.
7. Fierens, P., Vandendunghen, G., Segers, W. & van Elsuwe, R. Silane-silanol condensation catalyzed by organotin compounds. *React Kinet Catal Lett* **8**, 179–187 (1978).

Formulation	TFEMA	MTES	MaPTMS
30	0,500	0,500	0
31	0,495	0,495	0,01
32	0,490	0,490	0,02
33	0,475	0,475	0,05

Formulation	TFEMA	TEOS	MTES	DMDDES	MaPTMS	TTR
3	0,4	0,4	/	/	0,2	35 %
34	0,4	0,2	0,2	/	0,2	31 %
35	0,4	0,2	/	0,2	0,2	27 %
8	0,4	/	0,4	/	0,2	27 %
36	0,4	/	0,2	0,2	0,2	21 %
37	0,4	/	/	0,4	0,2	15 %

Formulation	TFEMA	TEOS	MaPTMS	TTR	Module élastique réduit (GPa)
38	0,85	/	0,15	12 %	2,9
39	0,85	0,10	0,05	12 %	4,0

Systèmes à base de monomères méthacrylates non fluorés (Chapitre 3. IV)

Formulation	MBu	TEOS (MTES) (DMDDES)	MaPTMS	Energie surface (mN/m)	Module élastique réduit (GPa)
40 (42) (44)	0,4	0,4	0,2	36 32 35	3,1 2,7 1,8
41 (43) (45)	0,8	0,1	0,1	37 32 35	2,2 1,8 1,9

Formulation	MLau	TEOS (MTES) (DMDDES)	MaPTMS	Energie surface (mN/m)	Module élastique réduit (GPa)
46 (47) (48)	0,8	0,1	0,1	19 17 21	0,06 0,04 0,05

Formulation	PEGMEM	TEOS (MTES) (DMDDES)	MaPTMS	Energie surface (mN/m)	Module élastique réduit (GPa)
49 (50) (51)	0,8	0,1	0,1	54 48 45	0,18 0,03 0,02

Formulation	MBu	MLau	TEOS (MTES) (DMDDES)	MaPTMS	Energie surface (mN/m)	Module élastique réduit (GPa)
52 (54) (56)	0,75	0,05	0,1	0,1	35 36 35	1,6 1,1 1,2
53 (55) (57)	0,85	0,05	0,05	0,05	36 37 35	1,2 1,0 0,9

Analyse des propriétés antifouling des revêtements après développement d'un biofilm marin en eau de mer naturelle (Chapitre 4. IX)

Formulation	Composition molaire	Er (GPa)	γ (mN/m)
3	0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 TEOS	4,9	26 (44)
8	0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES	3,6	30 (38)
37	0,4 TFEMA – 0,2 MaPTMS – 0,4 DMDES	2,4	26 (46)
40	0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 TEOS	3,1	36
42	0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 MTES	2,7	32 (51)
44	0,4 MBu – 0,2 MaPTMS – 0,4 DMDES	1,8	35
41	0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	2,2	37
43	0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	1,8	32 (48)
45	0,8 MBu – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	1,9	35
46	0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	0,06	19
47	0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	0,04	17 (33)
48	0,8 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	0,05	21
49	0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	0,18	54
50	0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	0,03	48
51	0,8 PEGMEM – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	0,02	45
52	0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 TEOS	1,6	35
54	0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 MTES	1,1	36 (45)
56	0,75 MBu – 0,05 MLau – 0,1 MaPTMS – 0,1 DMDES	1,2	35
53	0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 TEOS	1,2	36
55	0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 MTES	1,0	37 (41)
57	0,85 MBu – 0,05 MLau – 0,05 MaPTMS – 0,05 DMDES	0,9	35
58	0,4 MMe – 0,1 MaPTMS – 0,5 TEOS	7,3	40

Résumé :

Le développement des biofilms sur les surfaces des matériaux immergés en milieu marin pose un problème économique et environnemental majeur. Ce phénomène, dû à l'adhésion progressive de micro-organismes, augmente la friction hydrodynamique et altère les matériaux. Les revêtements antifouling existants, souvent à base de biocides, sont de plus en plus réglementés pour leur toxicité. Cette thèse explore une alternative durable en développant des revêtements hybrides à base de réseaux interpénétrés, optimisés pour limiter l'adhésion biologique sans substances toxiques.

Les travaux portent sur la conception, la synthèse et la caractérisation de nouveaux revêtements, évalués en conditions contrôlées et semi-naturelles. Des monomères méthacrylates et précurseurs siliciques ont été utilisés pour ajuster les propriétés physico-chimiques des films déposés par dip-coating. Leur performance a été étudiée via des techniques avancées (résonance magnétique nucléaire, nano-indentation, ellipsométrie) et des essais *in vivo* en aquariums d'eau de mer. Les résultats ont permis d'identifier des formulations intéressantes, offrant une réduction importante de l'adhésion biologique tout en respectant les exigences environnementales. Ces travaux ouvrent la voie à des revêtements antifouling plus durables et performants.

Mots clés : revêtements, sol-gel, antimicrobien, éco-responsable, réseaux hybrides interpénétrés

Eco-responsible Functional Antimicrobial Surfaces

Abstract:

The development of biofilms on submerged materials' surfaces in marine environments presents a major economic and environmental challenge. This phenomenon, caused by the progressive adhesion of microorganisms, increases hydrodynamic friction and degrades materials. Existing antifouling coatings, often biocide-based, are increasingly regulated due to their toxicity. This thesis explores a sustainable alternative by developing hybrid coatings based on interpenetrating polymer networks, optimized to limit biological adhesion without toxic substances.

This research focuses on the design, synthesis, and characterization of new coatings, evaluated under controlled and semi-natural conditions. Methacrylate monomers and silane precursors were used to adjust the physicochemical properties of films deposited by dip-coating. Their performance was assessed using advanced techniques (nuclear magnetic resonance, nanoindentation, ellipsometry) and *in vivo* tests in seawater aquariums. The results have identified promising formulations, offering an encouraging reduction in biological adhesion while complying with environmental requirements. This work paves the way for more durable and efficient antifouling coatings

Key words: coatings, sol-gel, antimicrobial, eco-responsible, interpenetrating hybrid materials