

# Projet Personnel de Recherche

---

**Tutrice:** Christine BRESSY

**Laboratoire:** Mapiem

Hana FATHI

L2 PC

2023-2025



# Plan

**Introduction:** Contexte /Stratégie adoptée / Objectifs

**Méthodes:**

- Préparation des échantillons
- Mouillabilité

**Résultats et Discussion :**

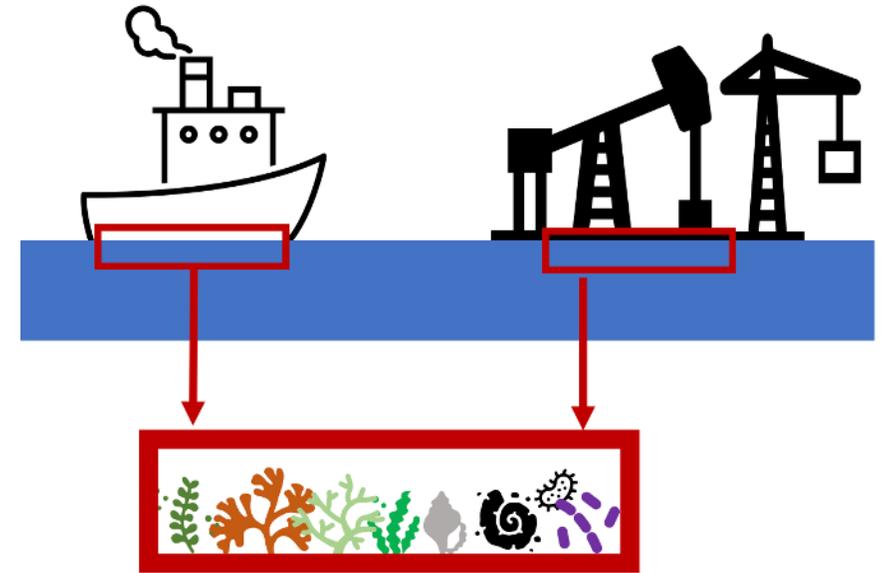
- Angles de contact dynamique
- Cinétique

**Conclusion et Perspectives**

**Sources**

# Introduction - Contexte

- Limites des solutions classiques (peintures biocides)
- Objectif : stratégie antifouling efficace et respectueuse de l'environnement

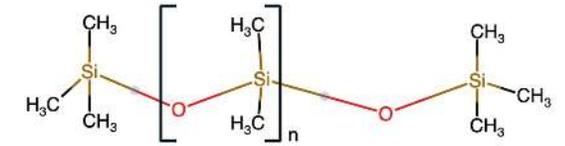


*Schéma biofouling marin  
(« encrassement biologique ») :  
accumulation d'organismes marins sur  
des surfaces immergées*

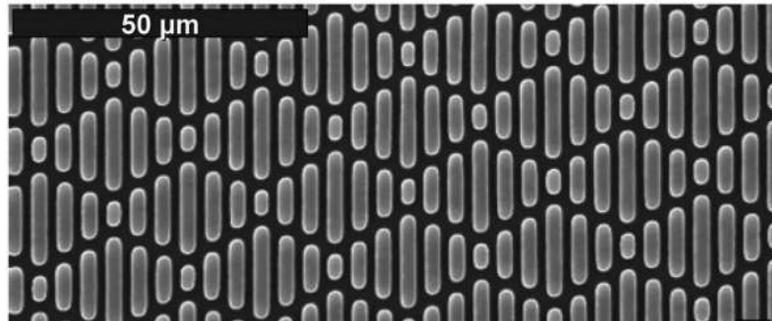
# Introduction – Stratégie



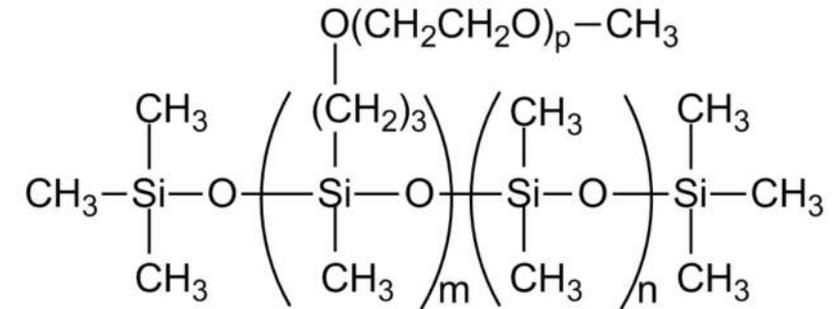
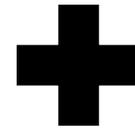
PDMS : hydrophobe



PEG : hydrophile



Motif microtexturé Sharklet inspiré de la peau du requin

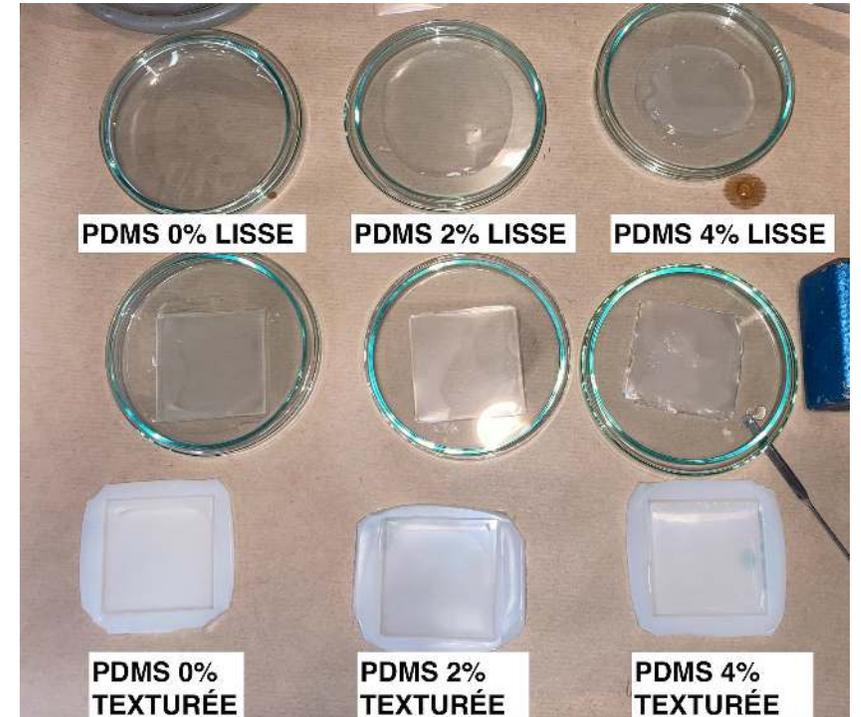


DBE-311 / copolymère PDMS-PEG

Stratégie antifouling par texturation Sharklet d'un revêtement amphiphile

# Préparation des échantillons

- Mélange PDMS / DBE-311 à 0 %, 2 %, 4 %
- Coulé sur moules Sharklet (20SK 44) ou sur substrats lisses
- Réticulation à température ambiante pendant 48h
- Épaisseur finale des films : environ 3 mm



*Échantillons préparés (sur substrats lisses et texturés)*

# Mouillabilité

## Angle de contact dynamique

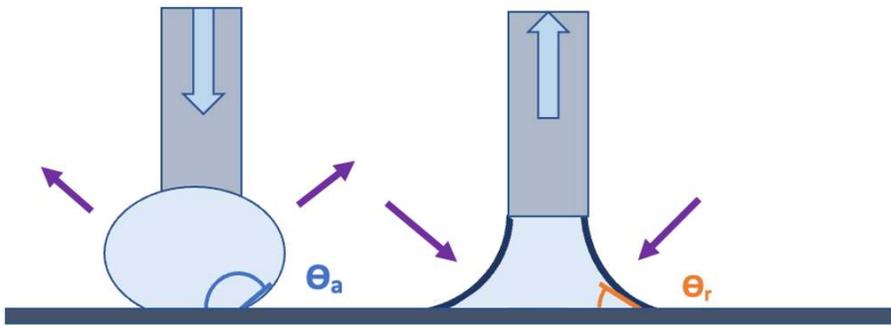
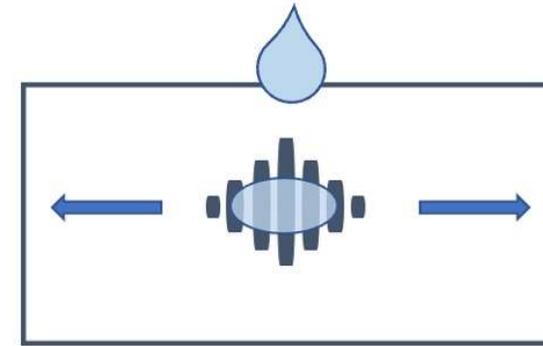


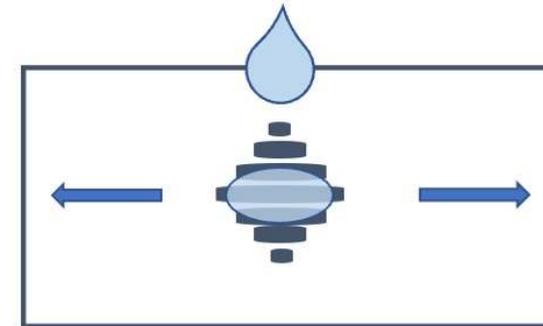
Schéma illustrant les angles d'avancée et de recul.

### Avec:

- $\theta_a$  : angle maximal atteint avant que la goutte ne progresse sur la surface.
- $\theta_r$  : angle minimal observé avant que la goutte ne se rétracte.



PERPENDICULAIRE

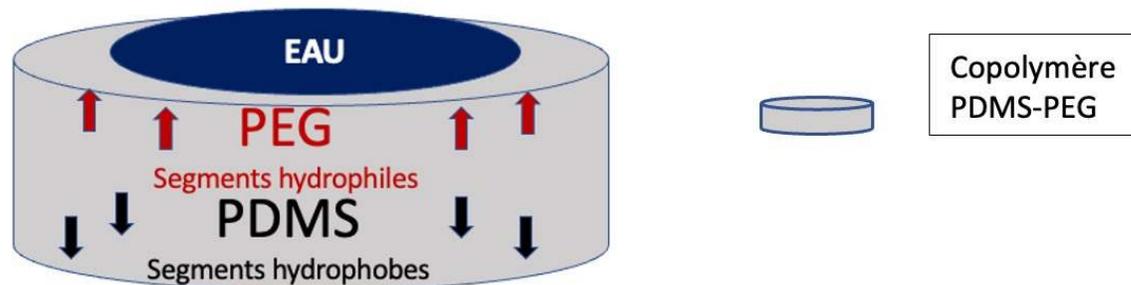


PARALLÈLE

Schéma des directions parallèle (//) et perpendiculaire ( $\perp$ ) de la goutte d'eau sur la texturation Sharklet.

# Mouillabilité

Cinétique: Evolution de l'angle de contact pendant 10 min



*Schéma simple de la réorganisation du copolymère au contact de l'eau*

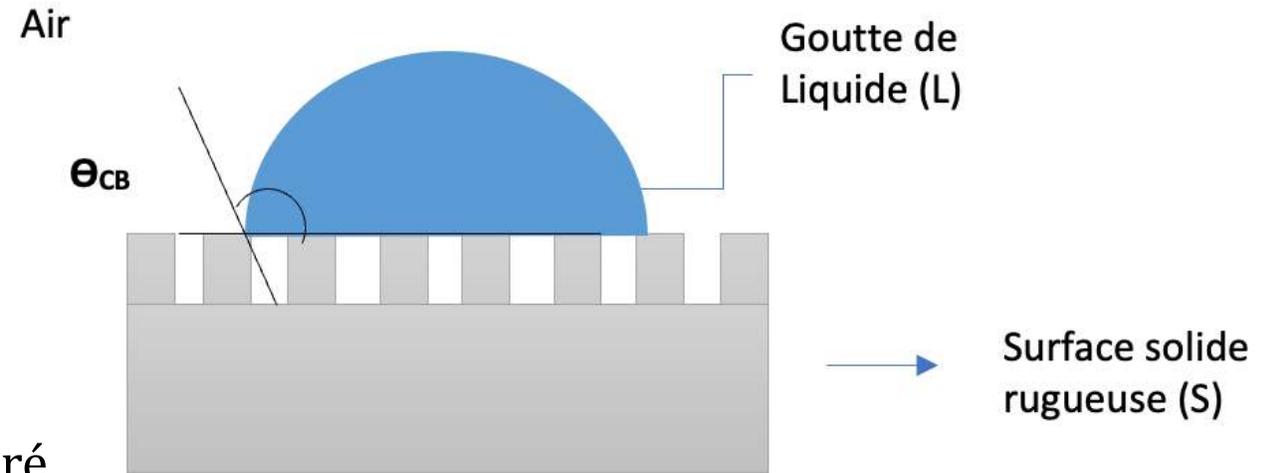
- Cinétique sur surfaces lisses à 0%, 2% et 4% d'additif
- Dépôt de 3 gouttes de  $10\mu\text{L}$

=> Etude de la diffusion et de la réorganisation du matériau

# Modèle de mouillabilité : Cassie-Baxter

$$\cos(\theta_{CB}) = f_s \cos(\theta_Y) + f_a \cos(\theta_a)$$

- $\theta_{CB}$  : angle de contact apparent sur surface texturé
- $\theta_Y$  : angle de Young sur surface lisse
- $\theta_a$  : angle sur la phase  $a$  ; si  $a = \text{air}$ , alors  $\cos \theta_a = -1$
- $f_s$  : fraction de surface solide au contact du liquide
- $f_a = 1 - f_s$  : fraction de surface au contact de l'air



*Schéma modèle de Cassie-Baxter*

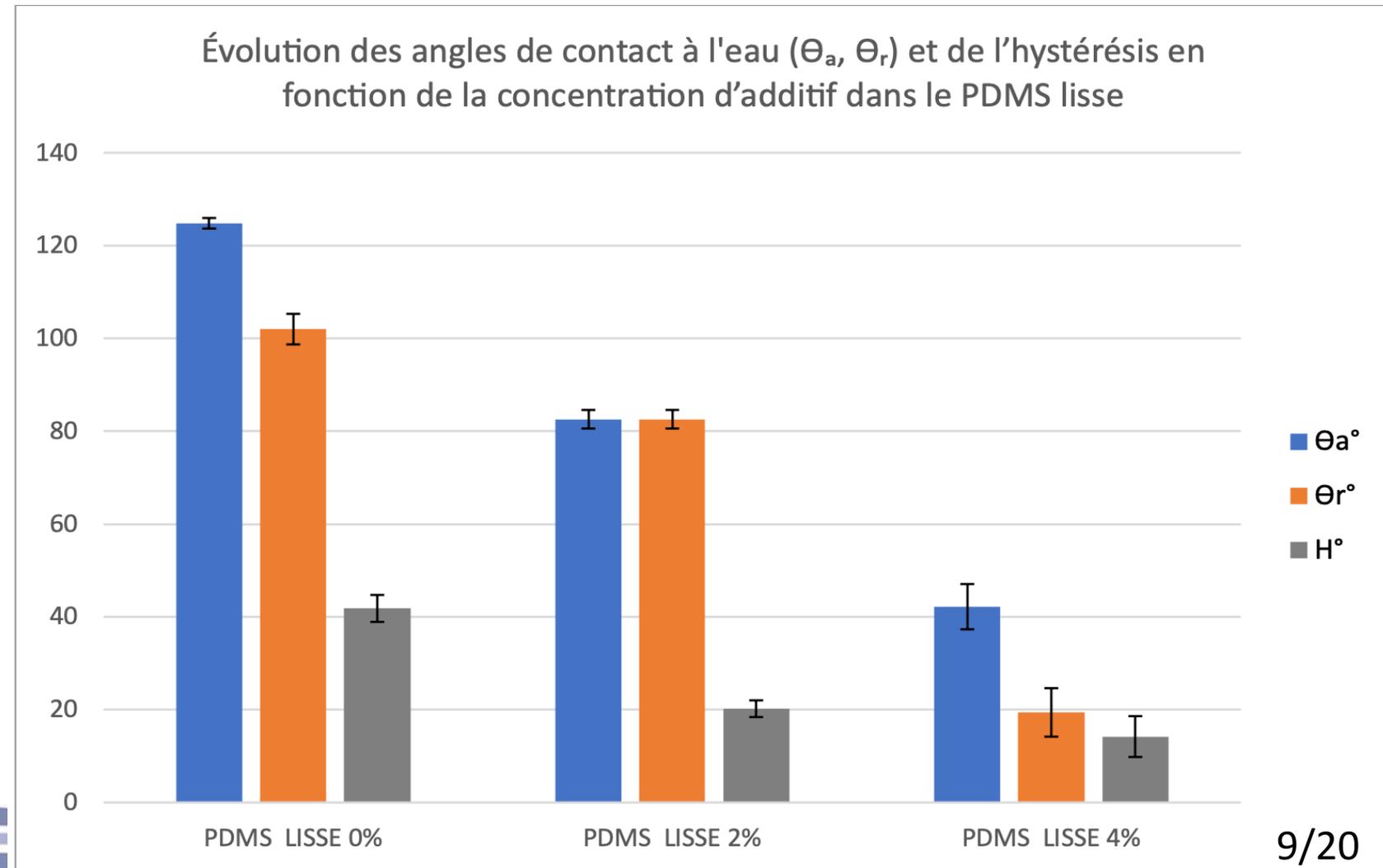
# Résultats – Angles de contact dynamique 1

## Effet de l'additif

↘  $\Theta_a$  et ↘ H avec ajout d'additif

↘ H = les salissures ne s'accrochent pas facilement

=> Les surfaces hydrophiles migrent vers la surface

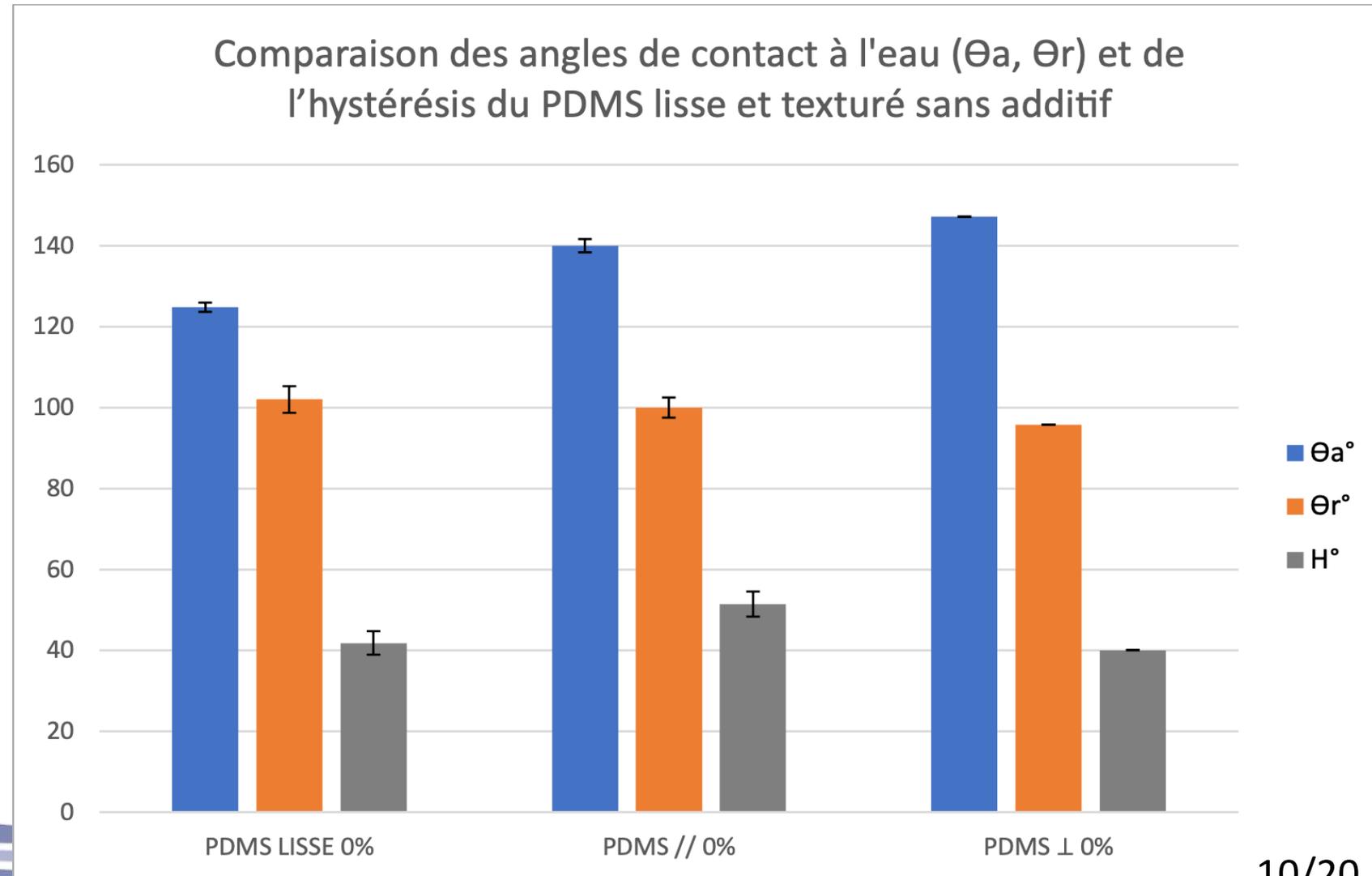


# Résultats – Angles de contact dynamique 2

## Effet de la texturation

↗  $\theta_a$  avec texturation

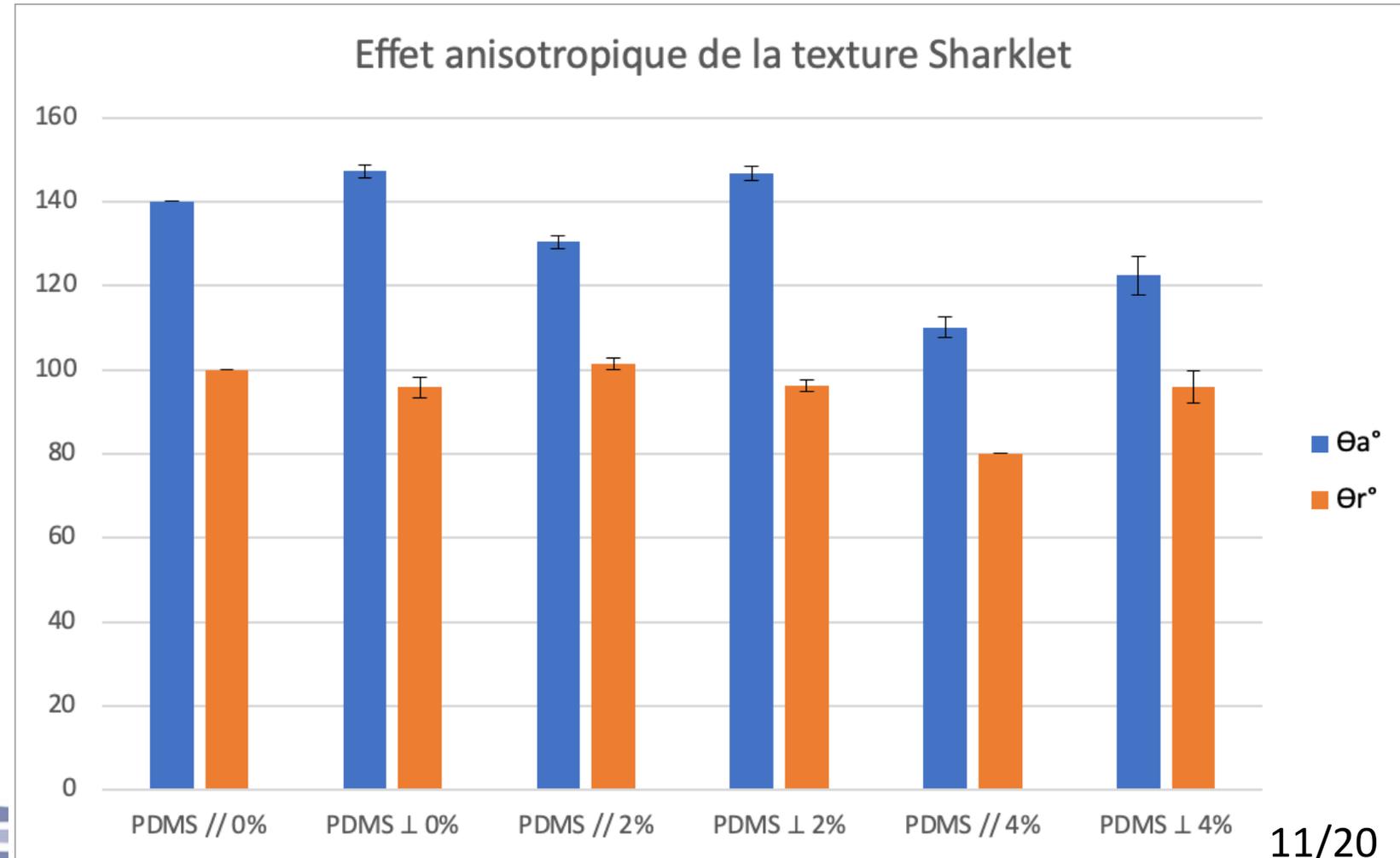
=> Effet Cassie-Baxter



# Résultats – Angles de contact dynamique 3

## Effet anisotropique

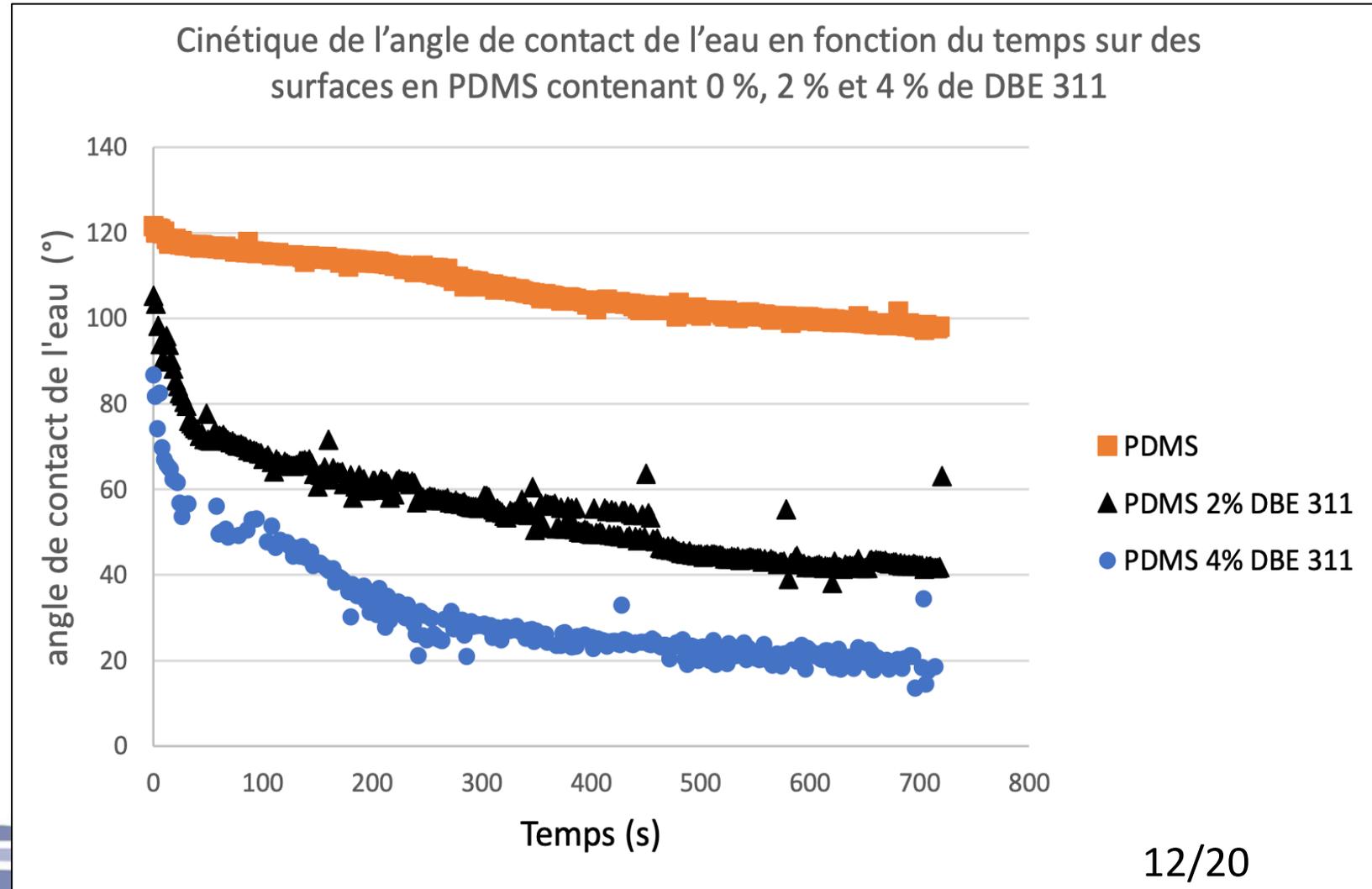
- ↗  $\theta_a$  direction  $\perp$
- ⇒ le liquide avance moins facilement
- ⇒ L'ajout d'additif **diminue**  $\theta_a$  même sur surface texturée → **PEG actif en surface.**



# Résultats – Cinétique 1

## Réorganisation du copolymère au contact de l'eau

- **PDMS + DBE-311 :**  
 $\theta_w$  diminue rapidement
- Plus la **concentration en DBE-311** augmente, plus la **mouillabilité s'accélère**.
- **Origine de l'effet :**  
Les chaînes **PEG** du DBE-311 favorisent les **liaisons hydrogène avec l'eau** → surface plus **hydrophile**.

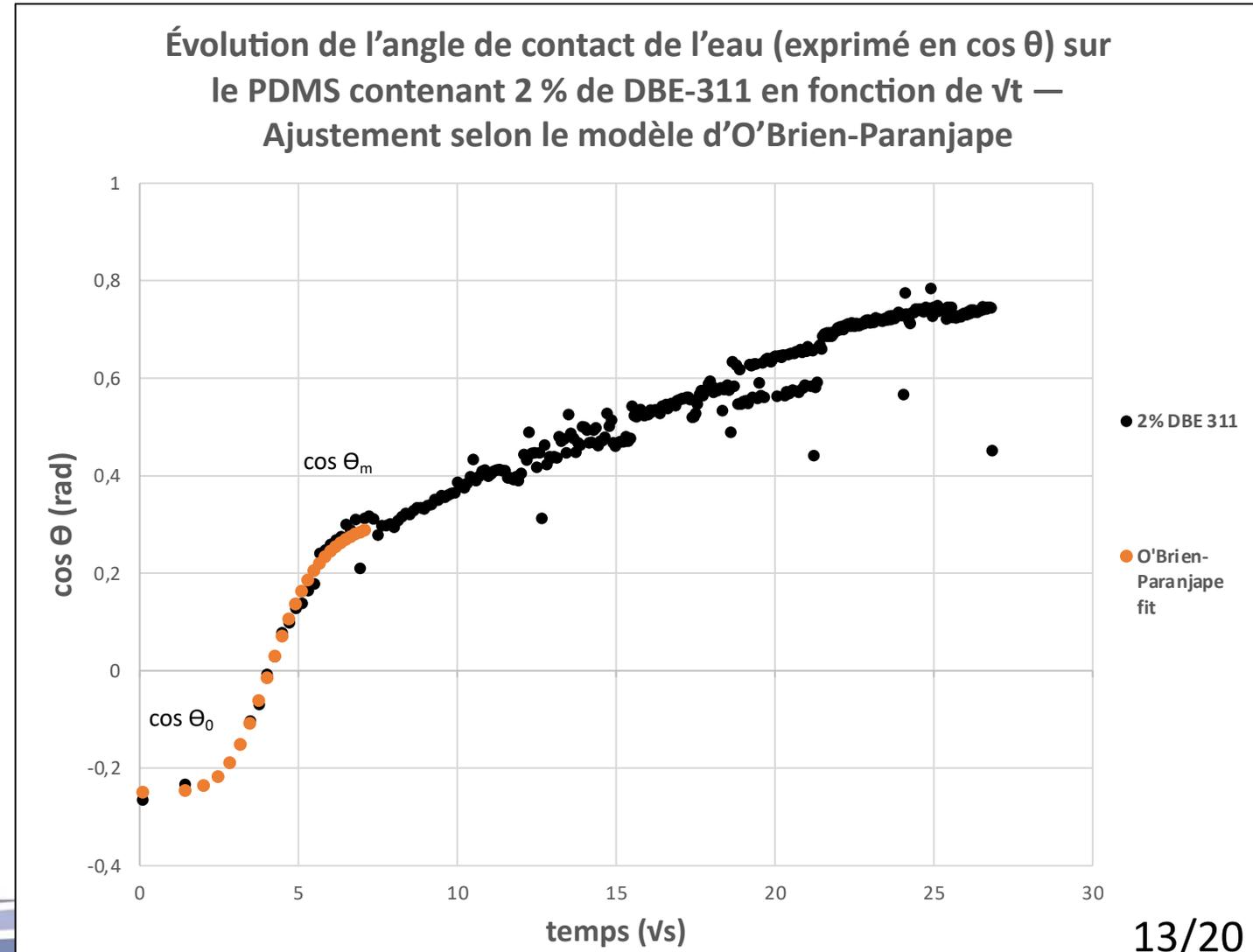


# Résultats – Cinétique 2

## Diffusion des tensioactifs amphiphiles vers la surface du revêtement

**Modélisation: ajustement d'O'Brien-Paranjape (courbe orange)**

$$\cos \theta(t) = \cos \theta_m - \frac{\cos \theta_m - \cos \theta_0}{1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^n}$$



# Résultats – Cinétique 2

Calcul du coefficient de diffusion **D**:

$$D = \pi \left( \left( \frac{\partial \cos \theta}{\partial \sqrt{t}} \right) \cdot \frac{\gamma_{LV}}{2c_0RT} \right)^2$$

$$D = 3,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$$

Avec:

- Pente extraite de la zone de montée rapide
- $\gamma_{LV}$ : la tension superficielle liquide/vapeur de l'eau,
- $c_0$ : la concentration initiale d'additif dans le PDMS
- $R$ : la constante des gaz parfaits,
- $T$ : la température (en kelvins).

# Lien entre mouillabilité et antifouling

- **Matériau amphiphile** → Ambiguïté chimique qui perturbe l'adhésion bactérienne
- **Texturation** → Réduction des points de contact entre les bactéries et la surface
- **Cinétique rapide** → limite l'adsorption des protéines
- **DBE-311** : un des additifs les plus performants pour limiter le bioencrassement

# Conclusion et perspectives

## Résultats

- Mouillabilité influencée par chimie et topographie
- Copolymère amphiphile + texturation Sharklet
- Effets complémentaires et synergiques

## Méthodes

- Mesures dynamiques
- Analyses cinétiques

## Perspectives

- Tests biologiques en mer

# Bibliographie

1. Agence européenne des produits chimiques (ECHA). Règlement relatif aux produits biocides (règlement (ue) n° 528/2012, type de produit 21), 2012.
2. Indrani Banerjee, Ravindra C Pangule, and Ravi S Kane. Antifouling coatings : recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. *Advanced materials*, 23(6) :690–718, 2011.
3. Robert F Brady Jr and Irwin L Singer. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings. *Biofouling*, 15(1-3) :73–81, 2000.
4. Michelle L Carman, Thomas G Estes, Adam W Feinberg, James F Schumacher, Wade Wilkerson, Leslie H Wilson, Maureen E Callow, James A Callow, and Anthony B Brennan. Engineered antifouling microtopographies—correlating wettability with cell attachment. *Biofouling*, 22(1) :11–21, 2006.
5. ABD Cassie and SJToTFS Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40 :546–551, 1944.
6. Gelest, Inc. DBE-311 : Silicone Copolymer Additive. <https://www.gelest.com/product/DBE-311/>.
7. Bo He, Neelesh A Patankar, and Junghoon Lee. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 19(12) :4999–5003, 2003.
8. Abraham Marmur. Wettability and the contact angle. *Soft Matter*, 5(1) :160–167, 2009.

# Bibliographie

9. Daniel J. O'Brien and Makarand Paranjape. Modeling dynamic surface tension on surfactant-enhanced polydimethylsiloxane. *Langmuir*, 37 :13610–13616, 2021.
10. Yolanda Soriano Jerez et al. Development of transparent coatings based on hydrogel technology with antibiofouling properties for photobioreactors. 2024.
11. Yolanda Soriano-Jereza, Elliot Gourlaouen, Ouassim Zerrouh, María del Carmen Cerón-García, Francisco M. Arrabal-Campos, Cristina Ruiz-Martínez, Ignacio Fernández, Juan José Gallardo-Rodríguez, Francisco García-Camacho, Emilio Molina-Grima, and Christine Bressy. Role of dynamic surface tension of silicone polyether surfactant-based silicone coatings on protein adsorption : An insight on the 'ambiguous' interfacial properties of fouling release coatings. *Progress in Organic Coatings*, 186 :108079, 2024.
12. Terrapin Bright Green and Biomimicry 3.8. Sharklet Case Study – Biomimicry Toolbox. <https://toolbox.biomimicry.org/wp-content/uploads/2015/01/Sharklet-Case-Study.pdf>, 2015.
13. Elora Védie, Raphaëlle Barry-Martinet, Vincent Senez, Mattias Berglin, Patrik Stenlund, Hugues Brisset, Christine Bressy, and Jean-françois Briand. Influence of sharklet-inspired micropatterned polymers on spatio-temporal variations of marine biofouling. *Macromolecular Bioscience*, 22(11) :2200304, 2022.
14. Elora Védie, Hugues Brisset, Jean-François Briand, and Christine Bressy. Bioinspiration and microtopography as nontoxic strategies for marine bioadhesion control. *Advanced Materials Interfaces*, 8(20) :2100994, 2021.
15. Robert N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & engineering chemistry*, 28(8) :988–994, 1936.

# Résultats – Cinétique 2

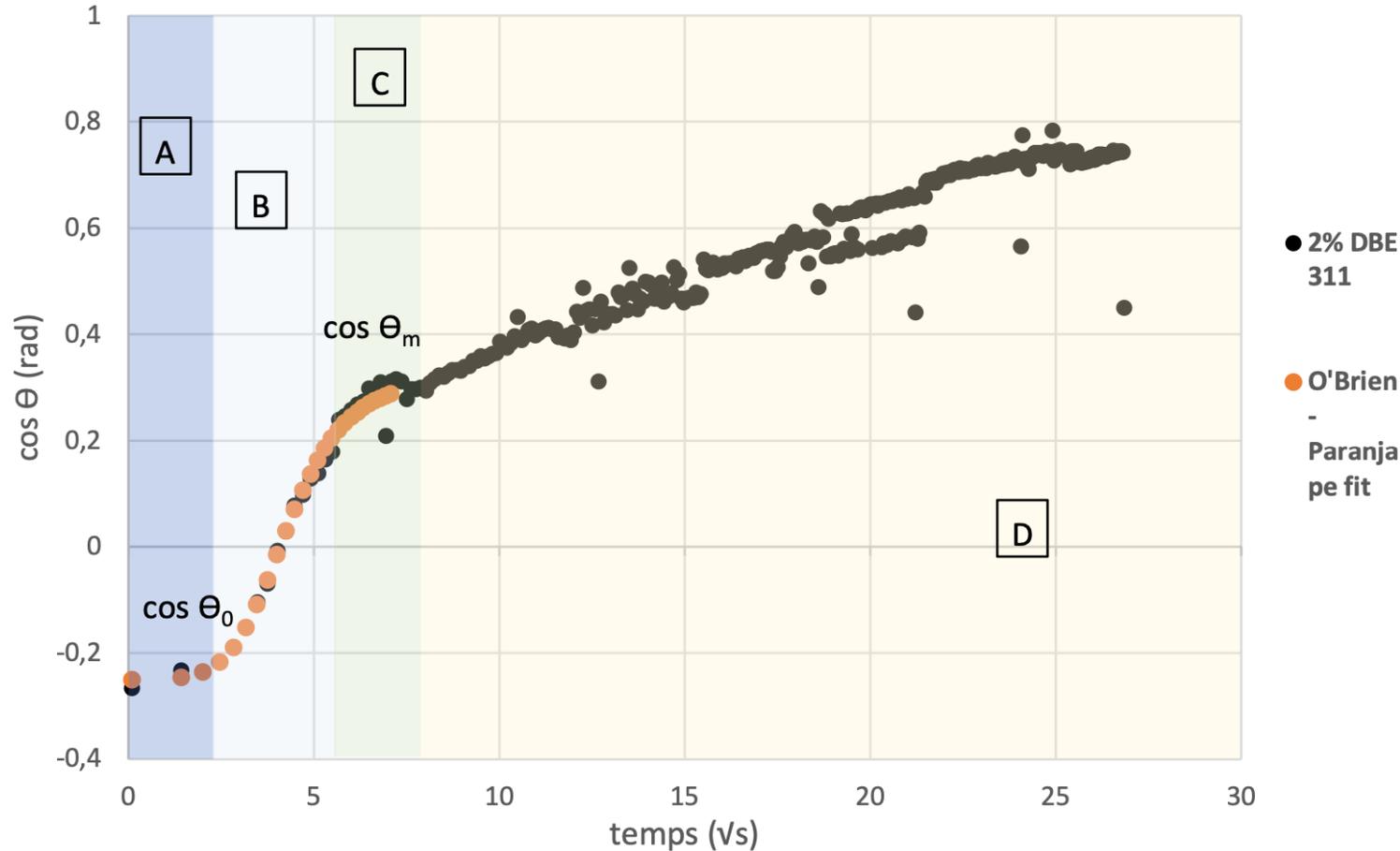
**Modélisation: ajustement d'O'Brien-Paranjape (courbe orange)**

$$\cos \theta(t) = \cos \theta_m - \frac{\cos \theta_m - \cos \theta_0}{1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^n}$$

Paramètres	Valeur
Pente $\left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial \sqrt{t}}\right)$	0,1535
$\cos \theta_0$	-0,25
$\cos \theta_m$	0,32
$n$ (paramètre du modèle)	6
$\tau$ (s)	4,5
Diffusivité $D$ (m <sup>2</sup> /s)	$3,7 \times 10^{-15}$

*Paramètres expérimentaux pour le PDMS avec 2 % de DBE-311*

Évolution de l'angle de contact de l'eau (exprimé en  $\cos \theta$ ) sur le PDMS contenant 2 % de DBE-311 en fonction de  $\sqrt{t}$  — Ajustement selon le modèle d'O'Brien-Paranjape



Les quatre régimes de mouillage sont indiqués :  
(A) induction,  
(B) montée rapide,  
(C) état intermédiaire,  
(D) équilibre.