



Développement d'un revêtement glaciophobe permettant de réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace sur les structures portuaires en acier

Par

Akré Simone Anne Adja

Sous la direction de la Prof. Gelareh Momen (UQAC), du Prof. Issouf Fofana (UQAC) et de la Prof. Julie Carrière (INREST)

Thèse présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.) en ingénierie

Jury :

Réza Jafari, Ph.D., UQAC, Président du Jury

Saleema Noormohammed, Ph.D., Le Réseau Trans-AI, Membre externe

Jean-Denis Brassard, Ph.D., UQAC, Membre interne

Gelareh Momen, Ph.D., UQAC, Directrice

Issouf Fofana, Ph.D., UQAC, Co-directeur

Gelareh Momen, Ph.D., UQAC, Directrice

Duygu Kocaefe, Ph.D., UQAC, Directrice de programme

Québec, Canada

© Akre Simone Anne Adja, 2023

RÉSUMÉ

L'accumulation de la glace dans les pays nordiques est un problème sévère qui engendre de sérieuses conséquences dans divers domaines particulièrement les infrastructures portuaires fluviales ou marines. Dans ces environnements, marqués par la présence d'humidité relative très élevée et par la présence de sels dans les zones marines, les épisodes de givrage consécutifs mènent à la détérioration par la corrosion.

La lutte contre ces effets néfastes a suscité le développement de plusieurs types de revêtements de protection comme solution passive parmi lesquels les revêtements à base d'époxy. Ces derniers ont prouvé leur potentiel anticorrosif, une excellente durabilité et une résistance mécanique supérieure. Toutefois, la recherche d'un revêtement d'époxy intrinsèquement glaciophobe a conduit à reconsidérer les stratégies antigivrantes existantes et exclure la superhydrophobicité. Parmi les restantes, celle intégrant l'utilisation de matériaux à faible module d'élasticité et hydrophobe à base de silicone pour la réduction de la contrainte d'adhérence de la glace a été retenue.

Ainsi, en couplant l'effet des polymères de silicone et des époxy en des matrices dites époxy-silicone, un revêtement glaciophobe a été formulé en deux étapes. D'abord, une étude paramétrique a été conduite lors de la sélection de la matrice de polymère. Puis, le revêtement glaciophobe a été formulé par l'utilisation d'additifs à base d'organosilane modifiant dans le volume la chimie de la matrice. En comparant les propriétés mécaniques des matrices avec la contrainte d'adhérence de la glace, aucune corrélation apparente avec le module d'élasticité des thermodurcissables n'a été observée. Cependant, en se basant sur un agent de cure particulier et en variant l'énergie de rupture, il a été observé que la contrainte d'adhérence de la glace varie positivement avec cette dernière.

Il s'agit d'une formule hydrophobe non texturée contournant les insuffisances des surfaces superhydrophobes sujettes au givrage par condensation dans les cavités de surface. Le revêtement développé offre une diminution de l'adhérence de la glace avec un facteur de réduction de 11 comparé avec l'acier soit 94 kPa en régime statique (push-off), et 48 kPa en régime dynamique (par centrifuge). Selon, les tests d'accumulation de givre, réalisés pour la simulation en environnement à humidité très élevée, l'accumulation est inéluctable. Cependant, la genèse des cristaux de glace y est différente aidant ainsi à minimiser la contrainte de retrait de la glace. En plus, le potentiel antigivre de ce revêtement a démontré une baisse de la température de nucléation de la glace jusqu'à -21°C .

D'autre part, des essais de mesure de l'adhérence mécanique du revêtement développé au substrat en acier ont montré une bonne adhérence à ce dernier. La résistance aux intempéries a été vérifiée grâce au vieillissement accéléré avec une bonne résistance aux rayonnements UV. La réduction de l'absorptivité à l'eau suggère également la présence d'une barrière anticorrosive. Enfin, la bonne résistance à l'abrasion témoigne que le revêtement pourrait être utilisé comme une bonne solution pour la réduction de l'adhérence de la glace au niveau des zones portuaires.

ABSTRACT

Ice accumulation on infrastructure in the northern countries represent a severe problem that leads to disastrous consequences in various fields, especially fluvial and marine harbor infrastructures. In these environments, characterized by the presence of very high relative humidity and salts, consecutive episodes of icing may lead to the deterioration of the infrastructure by corrosion.

Fighting against these harmful effects has prompted a wave of several strategies, including many types of protective coatings as a passive solution, among which are epoxy-based coatings. Those ones have proven their anti-corrosive potential, excellent durability, and outstanding mechanical resistance. However, the search for an intrinsically icephobic coating with good performance in such an environment has led to consideration of existing strategies excluding superhydrophobicity. Hence, among these, the chosen one is aiming at the use of silicone-based hydrophobic materials with low modulus of elasticity for the reduction of ice adhesion strength.

Thus, by coupling the effects of silicone polymers and epoxies in so-called epoxy-silicone matrices, an icephobic coating was formulated in two steps. First, a parametric study was conducted during the selection of the polymeric matrix. Then, the icephobic coating was formulated by bulk chemical modification using organosilane-based additives. Also, by comparing the mechanical properties of the matrices with the adhesion strength of the ice, no apparent correlation with the Young elastic modulus of the thermosets was reported. However, based on a particular curing agent and varying the fracture energy, the adhesion strength of the ice was found to vary positively.

On one hand, this hydrophobic, non-textured formula overcomes the shortcomings of superhydrophobic surfaces prone to frosting by condensation in surface cavities. The coating developed offers an ice adhesion reduction with a factor of 11 for steel, i.e. 94 kPa in static conditions (push-off) and 48 kPa in dynamic conditions (by centrifugal removal). According to light and heavy frost accumulation tests carried out for the simulation of a very high humidity environment, the accumulation is inevitable. However, the genesis of ice crystals is different which helped to minimize the ice detachment strength. Finally, the anti-icing potential of this coating demonstrated a drop in the nucleation temperature of the ice down to -21°C .

On the other hand, the mechanical adhesion tests of the developed coating on the steel substrate showed good adhesion to the substrate. Weather resistance has been verified through accelerated aging with good UV resistance. In addition, the reduction in water absorptivity also suggests the presence of an anticorrosive barrier. These aspects, coupled with the good abrasion resistance, testifies that the coating could be used as a good candidate for the reduction of ice adhesion on harbor structures.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
ABSTRACT.....	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
NOMENCLATURE	xiii
DÉDICACE	xiv
REMERCIEMENTS.....	xv
AVANT-PROPOS	xvi
Chapitre 1.....	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1-1. Introduction.....	1
1-2. Problématique	5
1-3. Objectifs de l'étude	8
1-4. Originalité	9
1-5. Démarche scientifique.....	10
1-6. Contenu de la thèse	13
Chapitre 2.....	14
REVUE DE LA LITTÉRATURE	14
2-1. Quelques définitions conceptuelles.....	14
2-2. Quelques définitions conceptuelles.....	15
2-2.1. Mouillabilité de surface	15
2-2.2. Adhérence : Mécanismes et théorie	18
2-2.3. Caractère glaciophile et mouillabilité : Pourquoi les surfaces superhydrophobes sont-elles peu recommandables ?	19
2-3. Notions fondamentales : Quelques propriétés mécaniques.....	23
2-3.1. Module d'élasticité.....	25
2-3.2. Énergie de rupture et ductilité mécanique.....	31
2-4. État de l'art sur l'utilisation des élastomères et thermodurcissables dans la protection des infrastructures métalliques	34

2-4.1. Utilisation du PDMS dans la fabrication des revêtements.....	37
2-4.2. Utilisation des résines époxy dans la fabrication des revêtements	40
2-4.3. Évolution de la science dans le développement des revêtements glaciophobes à base d'époxy et époxy-silicone.....	52
2-5. Conclusion partielle	64
Chapitre 3.....	67
MATÉRIELS ET MÉTHODE	67
3-1. Introduction.....	67
3-2. Phase 1 : Détermination de la matrice de base.....	67
3-2.1. Matériels.....	68
3-2.2. Méthode.....	71
3-3. Phase 2 : Amélioration des propriétés glaciophobes par utilisation d'additifs 72	
3-4. Outils de Caractérisation.....	74
3-4.1. Caractérisation physico-chimique.....	75
3-4.2. Propriétés mécaniques : mesures des propriétés mécaniques des revêtements par essais de traction (ASTM D2370).....	76
3-4.3. Propriété glaciophobe : mesure de la contrainte d'adhérence de la glace (Test de poussée (<i>Push-off test</i>) et CAT).....	77
3-4.4. Essai de vieillissement accéléré par QUV (ASTM G154).....	79
3-4.5. Indice de dégradation : mesure de la brillance (ASTM D523).....	79
3-4-6. Mesure de l'absorptivité de l'eau	79
3-4.7. Essais de simulation en humidité très élevée (HHET et SAT)	80
3-4.8. Mesure du point de nucléation de la glace par DSC	81
3-4.9. Mesure de l'adhérence au substrat : Test « Pull-Off ».....	82
Chapitre 4.....	83
ÉTUDE PARAMÉTRIQUE SUR L'EFFET DES PROPRIÉTÉS DES RÉSINES ÉPOXY ET LEUR AGENT DE CURE SUR LA RÉDUCTION DE L'ADHÉRENCE DE LA GLACE.....	83
4-1. Introduction.....	83

4-2. Étude de l'effet des propriétés mécaniques des résines thermodurcissables époxy-silicone dans la réduction de l'adhérence de la glace	83
4-2.1. Évaluation des propriétés de surfaces	85
4-2.2. Mesure de la contrainte d'adhérence de la glace	93
4-2.3. Propriétés mécaniques (essais de traction).....	95
4-3. Rôle des types de résines ou la structure chimique de la chaîne carbonée sur la contrainte d'adhérence de la glace : Analyse critique	110
4-4. Types de matrices et leur impact sur la résistance aux intempéries.....	124
4-5. Conclusion	129
Chapitre 5.....	131
ÉLABORATION DU REVÊTEMENT GLACIOPHOBE PAR UTILISATION DES ORGANOSILANES	131
5-1. Introduction	131
5-2. Effet de la nature et la concentration des additifs sur la réduction de l'adhérence de la glace	131
5-2.1. Caractérisation de la surface	132
5-2.3. Mesure de la contrainte d'adhérence de la glace	135
5-3. Analyse critique et explicative de l'état des surfaces étudiées	136
5-4. Simulation du potentiel d'opération en environnement portuaire saturé	147
5-4.1. Test d'endurance à haute humidité : HHET/WSET.....	147
5-4.2. Test d'accumulation statique : Facteur de réduction de l'accrétion (AccRF)	151
5-4.3. Test d'accumulation dynamique : Test de mesure de l'adhérence par centrifuge (CAT).....	152
5-4.4. Mesure de l'absorptivité de l'eau.....	153
5-4.5. Essais de durabilité : Vieillesse accéléré	157
5-5. Conclusion	158
Chapitre 6.....	160
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	160
6-1. Conclusions.....	160
6-2. Recommandations.....	161

Chapitre 7.....	165
PUBLICATION.....	165
Chapitre 8.....	198
ANNEXES.....	198
REFERENCES	204

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Rigidité et module d'élasticité des liaisons au sein des matériaux	26
Tableau 2-2 : Énergies de surface pour divers composés	37
Tableau 3-1 : Formulation des matrices	69
Tableau 3-2 : Propriétés des résines et agents de cure mis en jeu	70
Tableau 3-3 : Additifs utilisés pour la phase 2	73
Tableau 4-1: Attribution des pics FTIR pour les résines pré-polymériques d'époxy-silicones et des échantillons obtenus à partir de ces résines et leurs agents de cure aminés	87
Tableau 4-2 : Propriétés de traction des matrices formulées.....	96
Tableau 4-3 : Répartition de l'aire relative des énergies de liaisons associées aux orbitales C1s dans les revêtements EFAM24 et EDAM24.....	109
Tableau 4-4 : Tableau récapitulatif des systèmes époxy-silicone EFs et cycloaliphatiques EPs	111
Tableau 4-5 : Données des essais de traction et de mesure de l'adhérence de la glace sur les séries EFs et EPs.....	122
Tableau 4-6 : Énergie d'insolation globale annuelle dans les zones de Sept-îles et du Saguenay	125
Tableau 4-7 : Évaluation du temps réel équivalent à la durée d'exposition au soleil à Sept-Îles et au Saguenay d'après l'énergie d'insolation globale équivalente à 300 heures de test QUV.	127
Tableau 4-8 : Récapitulatif des indices de brillance mesurés avant et après exposition UVs	128
Tableau 5-1 : Récapitulatif des additifs et les identifiants des revêtements modifiées correspondantes	132
Tableau 5-2 : Répartition des groupements fonctionnels à la surface du revêtement	141
Tableau 5-3 : Mesure de l'adhésion du revêtement au substrat.....	145
Tableau 5-4 : Résultats des tests de l'accumulation statique (SAT).....	152
Tableau 5-5 Facteurs de réduction de l'adhérence de la glace	153

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Évolution globale du marché des époxyes en millions de dollars américains entre 2019-2030 [63].	3
Figure 1-2 : Répartition des coûts liés à la corrosion au Canada[80]	6
Figure 1-3 : Méthodologie de la recherche	12
Figure 2-1 : Répartition des forces de tensions interfaciales entre une goutte de liquide et une goutte glace gelée	16
Figure 2-2 : Angle de contact d’hystérésis	17
Figure 2-3 : Angle de glissement d’une goutte de liquide sur une surface inclinée (angle de contact dynamique).	17
Figure 2-4 : Régime de mouillabilité de Cassie-Baxter et Wenzel	20
Figure 2-5 : Contrainte d’adhérence de la glace en fonction du module d’élasticité [113]	29
Figure 2-6 : Courbe typique contrainte-déformation des matériaux cassants, ductiles et plastiques (<i>produit avec les informations recueillies dans [104]</i>).	32
Figure 2-7 : Évolution avec le temps des températures de gel d’une gouttelette d’eau de 4 μ L déposée à 2.2m/s sur différentes surfaces refroidies à -20°C: a) hydrophile de silicone Si-PEG, b) hydrophobes de Si-F, c) Superhydrophobes (SI-F micro-texturée) [199] Copyright © 2023 American Chemical Society	35
Figure 2-8: Vue 3D d’un groupement oxirane	41
Figure 2-9 : Angle de contact statique montrant l'effet de la longueur de chaîne de carbone des alkylsilane pour des surfaces traitées de verre, de silicone et de résine époxy [88] (© avec permission de Elsevier)	54
Figure 2-10: Angle de contact statique montrant l'effet de la longueur de chaîne de carbone des Fluoroalkylsilane pour des surfaces traitées de verre, de silicone et de résine époxy [88] © (avec la permission de Elsevier)	54
Figure 2-11: Effet de la chaîne de carbone dans les alkylsilanes sur la contrainte d'adhérence de la glace [260]	55
Figure 2-12: Carte de la résistance à la rupture des revêtements nano composites d'époxy en fonction de la quantité et du type de particules ajoutées [297]	63
Figure 2-13 : Carte de la rigidité des revêtements nanocomposites d'époxy en fonction de la quantité et du type de particules ajoutées [297]	64
Figure 3-1 : Procédure partielle de préparation des matrices	71

Figure 3-2 : Illustration de la méthode de préparation des échantillons pour la phase 2.	74
Figure 3-3 : Illustration schématique du processus de détachement de la glace selon la méthode Push-off.....	78
Figure 4-1 : Schéma explicatif de formulation 8 matrices des échantillons	85
Figure 4-2: Spectres FTIR des différentes matrices formulées à partir des résines hybrides époxy-silicones EFs et EDs.....	87
Figure 4-3 : Structure chimique des agents de cure a) Dynasytan AMEO; b) Dynasytan 1124	89
Figure 4-4 : Aspect finale des revêtements après application sur les matrices d'époxy silicone hybrides	91
Figure 4-5 : Mesure de l'angle de contact des matrices époxy-silicones	92
Figure 4-6 : Hystérésis de l'angle de contact pour les quatre matrices EFAM, EFAM24, EDAM, EDAM24.....	93
Figure 4-7 : Contrainte de l'adhérence de la glace pour les différentes matrices d'époxy-silicone.....	94
Figure 4-8 : Contrainte de détachement de la glace (Histogramme) et le module de Young (Marqueurs).....	99
Figure 4-9 : Contrainte de détachement de la glace (Histogramme) et l'énergie de rupture (Marqueurs) des matrices étudiées.....	100
Figure 4-10 : Spectre de l'investigation par rayon X de la surface de la matrice EFAM24	103
Figure 4-11 : Spectre de l'investigation par rayon X de la surface de la matrice EDAM24.....	104
Figure 4-12 : Énergies de liaisons de Si2p pour EFAM24.....	105
Figure 4-13 : Énergies de liaisons de C1s pour EFAM24.....	106
Figure 4-14 : Énergies de liaisons de Si 2p pour EDAM24.....	107
Figure 4-15 : Énergies de liaisons de C1s pour EDAM24.....	108
Figure 4-16 : Spectre FTIR des différents systèmes faits à partir des résines a) EF et b) EP.....	112
Figure 4-17 : Spectre FTIR des matrices de résine EP et EF entre 1500 et 650 cm ⁻¹	114

Figure 4-18 : Angle de contact statique (Histogramme) et hystérésis de l'angle de contact (marqueurs) pour les matrices formulées à partir de résines aliphatique EF et cycloaliphatique EP étudiées	116
Figure 4-19 : Contrainte de détachement de la glace des résines EP et EF (marqueurs) et la contrainte de traction ultime du matériau (en histogramme).	118
Figure 4-20 : Contrainte de détachement de la glace des séries EF et EP (Marqueurs) et l'étirement maximal obtenu durant les essais de tractions des échantillons de matrices EFs et EPs étudiés (histogramme)	119
Figure 4-21 : Contrainte de détachement de la glace des résines EP et EF (Marqueurs) et leur énergie de rupture obtenue durant les essais de tractions des échantillons de matrices EFs et EPs (Histogramme).....	120
Figure 4-22 : Contrainte de détachement de la glace des résines EP et EF (Marqueurs) et leur module de Young obtenue durant les essais de tractions des échantillons de matrices EFs et EPs (Histogramme).....	121
Figure 5-1 : Angle de contact statique des formules modifiées en fonction du pourcentage d'additif ajouté.....	133
Figure 5-2 : Contrainte d'adhérence de la glace sur les différents systèmes en fonction de la fraction d'additif dans le mélange.....	135
Figure 5-3 : Évolution de la contrainte de détachement de la glace et l'hystérésis de l'angle de contact avec l'additif les systèmes EFAM24H et EFAM24F	138
Figure 5-4 : Spectre XPS général des espèces présentes à la surface du revêtement EFAM24H à 5%	139
Figure 5-5 : Spectre XPS à haute résolution de la région du carbone C1s dans la formule EFAM24H.	140
Figure 5-6 : Contrainte de détachement ou d'adhérence de la glace pour la matrice EFAM24 et le Revêtement final EFAM24H pour les essais CAT et push-off.....	144
Figure 5-7: Température de congélation des échantillons (°C).....	146
Figure 5-8 : Surfaces des revêtements au bout de 45 min d'accumulation sous HHET	148
Figure 5-9 : Vue des cristaux formés sur chaque plaque lors des essais HHET	149
Figure 5-10 : Plaques dégivrées juste après les essais HHET en dehors de la chambre froide.....	150
Figure 5-11 : Image montrant l'état de dégivrage de la matrice EFAM24 et le revêtement EFAM24H à deux intervalles de temps différents.....	151

Figure 5-12 : Graphe d'évolution de l'absorptivité de l'eau des revêtements en fonction du temps..... 155

Figure 5-13 : Images montrant l'aspect des rondelles d'échantillons analysées durant l'essai d'absorptivité 156

NOMENCLATURE

Symbole ou acronyme	Définition	Unités si applicables
AccRF	Facteur de réduction de l'accrétion	
ARF	Facteur de réduction de l'adhérence	
ASTM	American Society for Testing and Materials	
AISI	American Iron and Steel Institute pour la	
θ	Angle de contact	°
CAH	Angle de contact d'hystérésis	
E ou	Module de Young	GPa
F	Force de cisaillement	N
FTIR	Analyse par transformée de Fourier	
GU	Gloss Unit (Indice de brillance)	
HHET/WSET	High Humidity Endurance Test/ Water Spray Endurance Test	
L, l, ℓ	Longueur	Mètre (m)
γ	Tension de surface	mN/m
PDMS	Polydimethylsiloxane	
PU	Polyuréthane	
MEB	Microscope électronique à balayage	
XPS	Spectroscopie par rayon X	
τ	Contrainte d'adhérence de la glace	kPa

DÉDICACE

Je dédie cette thèse à toute personne qui cherche un modèle de résilience pour continuer à croire en un avenir épanoui, mon parcours en est un exemple.

A ma famille...

REMERCIEMENTS

«TEAM» en anglais signifie équipe. On pourrait définir chaque lettre comme suit Together Everyone Achieve More. Comme le dit un proverbe africain : seul on court vite, mais ensemble on va plus loin. Je me sens reconnaissante d'avoir été membre d'une équipe qui m'a permis de produire ce travail qui a nécessité tant de l'endurance que de la persévérance. Bref, j'y ai développé de la résilience.

Je tiens à remercier toutes ces institutions canadiennes notamment l'Institut Nordique de Recherche en Environnement et Santé et Sécurité au Travail (INREST), qui, en partenariat avec le MITACS ont contribué financièrement à la réalisation de cette thèse.

Un merci à la fondation de l'université du Québec à Chicoutimi pour la reconnaissance de mes efforts d'excellence académique ainsi que mon implication dans la vie estudiantine. C'est valorisant!

Ma profonde gratitude va également à l'encontre de la direction de recherche (Professeure Gelareh Momen, Professeur Issouf Fofana et Professeure Julie Carrière) qui a su se montrer très efficace dans l'encadrement de ce projet vers son prompt accomplissement.

Merci à l'équipe dynamique et chaleureuse des laboratoires LARGIS et LIMA (du CENGIVRE) pour leur soutien intarissable, toujours prête à aider. Elle a été d'une grande assistance et avec plein d'entregent témoignant d'un grand professionnalisme avec une touche d'agrément propre à chacun. Ces laboratoires sont une mine agréable d'apprentissage pratique.

Mes mots de remerciement sont aussi pour Dre. Sarah Sobhani avec ses précieux conseils et son soutien sans faille, Dr. Jacob Shevrin de Evonik pour sa rapidité d'exécution et son support technique dans ce projet.

Un merci à tout le personnel de l'Université du Québec À Chicoutimi (UQAC) qui de près comme de loin a contribué à alimenter la flamme de réussite qui se trouve en moi.

Le meilleur pour la fin, je ne terminerai pas sans dire grand merci à ma personne favorite ainsi qu'à toute ma famille, mes frères et sœurs pour leur patience, leur soutien et leur compréhension après toutes ces années. Je vous aime fort mes supporteurs.

AVANT-PROPOS

La présente thèse de doctorat fait état d'une démarche de recherche d'une solution pour la protection des infrastructures portuaires en acier. L'essence du projet provient du besoin formulé par l'Institut Nordique de Recherche en Environnement et Santé et Sécurité au Travail (INREST) pour la protection des infrastructures portuaires et de facto de ses travailleurs en période hivernale. En effet, l'accumulation du givre sur les infrastructures portuaires est une cause principale de dégradation et peut mettre en danger les travailleurs des zones portuaires. Ceux-ci sont exposés à des chutes, des bris de glace, au chavirement des embarcations. De plus, les consommations énergétiques, mécaniques ou thermiques pour retirer la glace accumulée sont importantes et requièrent de nombreuses ressources. Par moment, des sels de déglçage sont employés comme première méthode de mitigation, bien que ceux-ci puissent avoir des impacts négatifs sur le milieu aquatique et la durabilité de l'acier sur le long terme.

Ce projet, réalisé en partenariat entre l'UQAC et l'INREST, présente un procédé de formulation de revêtement glaciophobe, accompagnant le lecteur depuis la recherche de la stratégie qui convient le mieux aux objectifs du projet ainsi que les possibilités d'amélioration.

Toutefois, eu égard au cadre de recherche académique, il a permis de mettre la lumière sur certains aspects des matériaux thermodurcissables dont les époxy, d'autres élastomères viscoélastiques à base de silicone et d'autres additifs qui peuvent servir à améliorer le potentiel glaciophobe. Ainsi, une vulgarisation de la conception d'un revêtement glaciophobe est faite. Pour finir, cette thèse montre grâce à des tests qu'il est possible d'améliorer les conditions de travail et d'opérations dans les environnements portuaires à forte humidité et/ou salinité grâce à l'application d'un revêtement glaciophobe bien conçu.

Chapitre 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1-1. Introduction

« Si l'existence n'était qu'un été, personne ne saurait combien la neige, ou encore cette précipitation de l'eau sous forme solide, est belle en hiver ». Comme le disait Yasmina Khadra, la neige est belle pour les activités de loisirs chez l'homme. Dans les pays comme le Canada où l'hiver dure près de la moitié d'une année, ce changement inéluctable [1-4] d'état de l'eau liquide sous forme de solide, neige ou glace, est préjudiciable dans plusieurs secteurs. En effet, l'accumulation de la glace est la principale cause liée aux dommages aux infrastructures telles que les turbines, les lignes de transmission électrique, les avions [5], les chaussées [6] et les systèmes énergétiques [7]. De même, sur les structures en acier des zones portuaires fluviales et maritimes [8-10] notamment les poutres en H et les palplanches, le givrage cause une détérioration de leurs performances et affecte leur intégrité. D'un point de vue socio-économique, l'impact de l'accrétion de la glace est énorme [11]. Il s'évaluait à plus de 16 milliards de dollars américains entre les années 1949 et 2000 aux États-Unis [12, 13].

Au niveau des infrastructures portuaires maritimes et fluviales, le givrage des structures est causé d'une part, par des embruns marins [14] (estimé à environ 50-90 % [14, 15]) et d'autre part, par le givrage atmosphérique [10].

Plusieurs travaux de recherches ont été entrepris depuis des décennies visant à comprendre le mécanisme d'adhérence de la glace et en vue de trouver des solutions aux problèmes de givrage des structures [16-32]. Actuellement, deux approches sont utilisées pour pallier cette situation [33, 34]. La première dite "active" utilise l'énergie ou des

techniques mécaniques, chimiques, thermiques ou électriques afin de retirer la glace accumulée sur les surfaces [5, 35]. Une seconde approche passive consiste en l'utilisation de revêtements dits glaciophobes capables de réduire ou retarder la formation de glace tout en réduisant sa contrainte d'adhérence au substrat qui désigne la force d'adhérence par unité de surface [36, 37]. Ils sont supposés favoriser le retrait naturel de la glace sous l'effet de la gravité ou du vent [38]. Néanmoins, cette approche demeure un défi pour l'industrie des matériaux fonctionnels [2]. Dans cette approche, il y a des surfaces superhydrophobes qui ne sont pas toujours antigivrantes dans certaines conditions et dont la force d'adhérence de la glace peut dépasser celle des surfaces lisses et hydrophobes [39-41]. D'autres revêtements glaciophobes sont constitués de liquide infusé sous forme de lubrifiants (graisses et huiles), de peintures, de composés solubles [42]. En générale, la plupart des revêtements sont faits à base de mélanges de polymères comme le polyuréthane, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) [43-46] ou les polymères à base de résines époxydes [47, 48].

Parmi les époxy, les résines à base de bisphénol A (BPA) ont été reconnues nocives pour l'homme avec des risques de dysfonctionnements hormonaux [49]. C'est pourquoi, une nouvelle vague d'études récentes portant sur la conception de revêtements à base d'époxy biologiques ou exemptes de BPA a vu le jour [50-54].

L'utilisation des premières résines remonte aux années 1950 [55-58]. Avec leur versatilité, une bonne résistance mécanique et surtout leur excellente propriété d'adhérence à un grand nombre de substrats métalliques, elles sont d'excellents candidats pour la protection des surfaces [59, 60]. Et aujourd'hui, elles interviennent timidement dans la composition des peintures commerciales qui présentent de faibles capacités glaciophobes [49, 52, 58]. Mais, comme évoquée précédemment, la présence de bisphénol A (ingrédient

conventionnel) dans leur composition restreint son utilisation pour des applications d'ordre environnemental. L'époxyde de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA), constitué à plus de 67% du bisphénol A [61], détient 90% des résines époxydes présentes sur le marché [62]. Présentement, l'évolution globale des revenus du marché des résines époxy illustrée sur la figure 1-1 s'évaluait à environ 8,7 Milliards de dollars en 2019 et une augmentation de 5,8% est prévue entre la période de 2020 à 2030 [63] traduisant l'émergence de nouvelles applications. En Amérique, la part du marché des revêtements et des peintures y est prédominante [64].

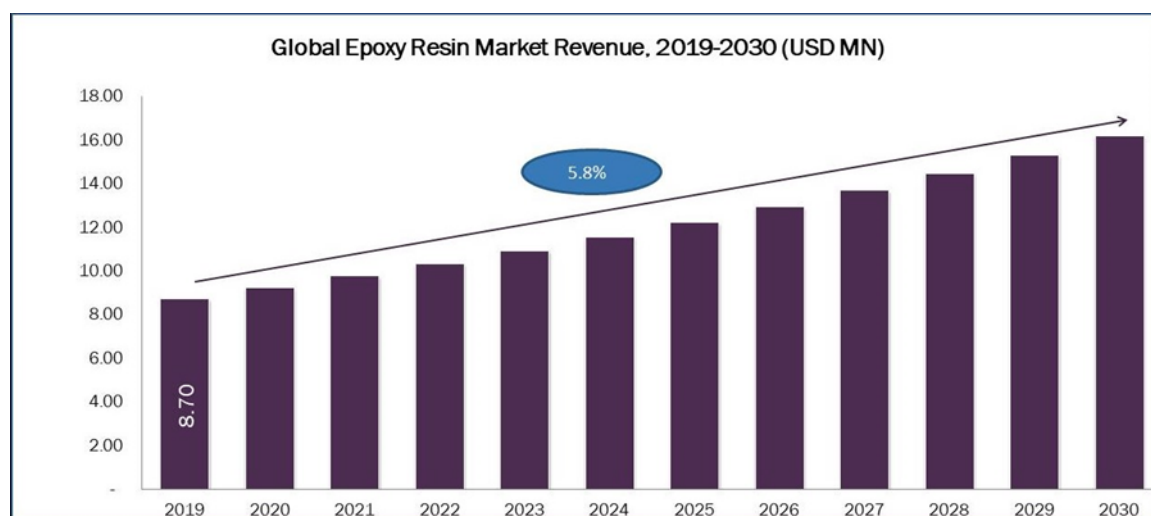


Figure 1-1 : Évolution globale du marché des époxy en millions de dollars américains entre 2019-2030 [63].

Le présent projet s'inscrit dans la dynamique de recherche sur le givrage visant à trouver une solution glaciophobe pour favoriser la réduction de l'adhérence de la glace sur les structures portuaires en acier. Les zones portuaires sont certes caractérisées par un fort taux d'humidité, mais il y a aussi la salinité élevée de l'eau de mer dans les milieux marins

(estimée à environ 3,5% en concentration de NaCl [9]). La prise en compte de ces aspects pour la durabilité du revêtement constitue un réel défi.

En effet, il a été communément observé, que dans certaines mesures et particulièrement avec les surfaces texturées, l'humidité présente dans l'air sous forme de vapeur peut se condenser et se déposer à la fois au-dessus et entre les aspérités de surfaces [2, 65, 66]. C'est le givrage par condensation et il s'en suit une forte augmentation de l'adhérence de la glace [67]. Il s'ensuit une transition du régime de Cassie-Baxter (hétérogène) vers un régime de Wenzel (homogène) qui correspond à une infiltration des gouttes d'eau dans les rugosités de surface [65, 68, 69]. La salinité, crée un milieu propice à la corrosion de l'acier.

Une des stratégies communément adoptées pour trouver une solution antigivrante est basée sur une bonne compréhension de la physique qui entoure la formation et la croissance de la glace et son mécanisme d'adhérence à l'interface du revêtement. Ces investigations ont conduit à la mise au point de diverses méthodes de réduction de l'adhérence de la glace qui seront développées dans les lignes suivantes. Mais avant tout, il convient d'aborder la problématique, définir les objectifs de l'étude, les originalités qui ont permis d'aiguiller les réflexions vers une démarche scientifique adaptée.

1-2. Problématique

Le phénomène du givrage dans les pays soumis aux conditions hivernales sévères [1, 70, 71] cause d'importants dommages au niveau des infrastructures électriques[72, 73], des turbines d'éoliennes [74], des transports [75] ainsi qu'au niveau des infrastructures portuaires [76]. En zones portuaires fluviales et maritimes, il s'attaque principalement aux structures en acier dont les poutres en forme de H. Ce type de poutre est utilisé pour les constructions de ponts, d'édifices et des remorques, les palplanches, ainsi que les coques de navires [8-10], et est plus résistant à de grandes pressions, comparé à celle en forme de I. Au niveau de ces zones caractérisées par une forte humidité, le givrage peut également être causé, d'une part, par les embruns marins [14] et d'autres part, par le givrage atmosphérique [10]. De plus, la masse de glace accumulée peut entraîner des défauts structurels qui représentent des risques pour la sécurité des installations et des travailleurs [77-79]. Au fil des années, des conséquences comme la corrosion des infrastructures entraînent d'énormes coûts et a un grand impact mondial. A titre indicatif, selon l'association au Canada pour la protection et la performance des matériaux, la corrosion a un grand impact mondial et les coûts qui lui sont associés s'élève à environ 3% du PIB. Ce qui représente près de 51,9 Milliard de dollars US. Comme le présente la figure 1-2, 24% sont attribués au transport incluant les navires, et 18% détenus par les infrastructures comprenant celles portuaires[80]

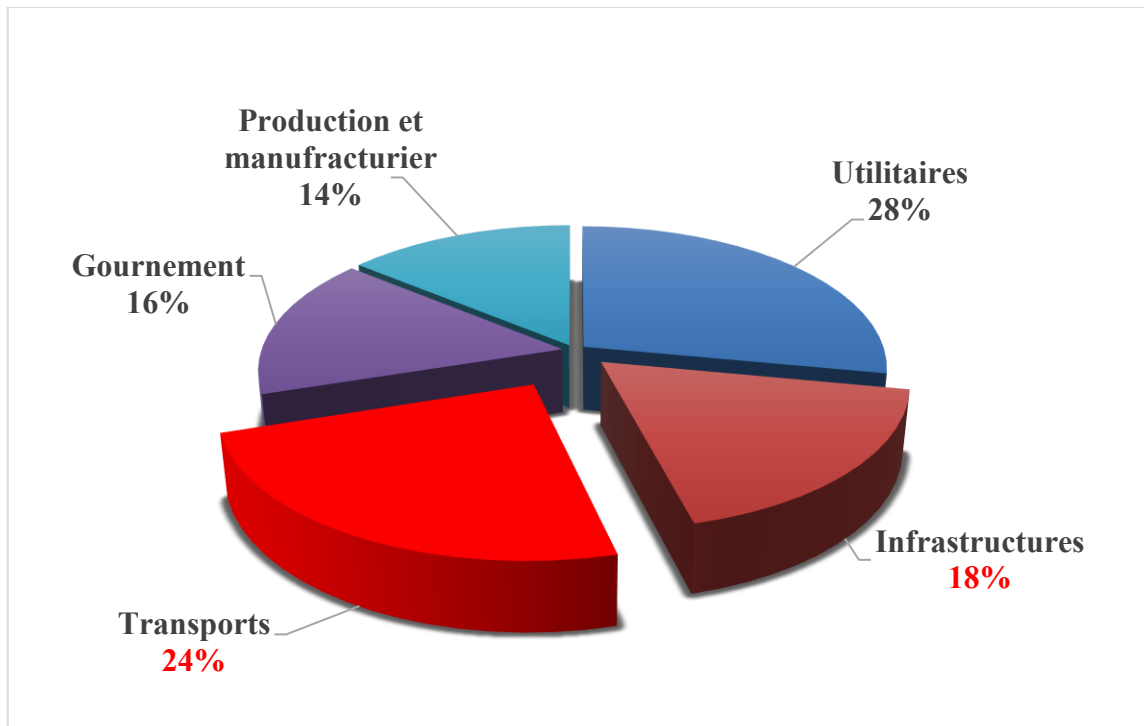


Figure 1-2 : Répartition des coûts liés à la corrosion au Canada[80]

L'envergure des problèmes générés par cette accumulation a suscité de nombreuses études en matière de recherche de solutions palliatives [81]. L'une d'entre elles permet généralement de réduire la force d'adhérence de la glace sur les structures [38]. D'un point de vue pragmatique et pour les applications externes recherchées, la glaciophobicité est généralement appréciée en fonction de la réduction de la force d'adhérence de la glace [82].

Ainsi, le besoin d'effectuer un choix judicieux du matériel à utiliser est souligné. Pour le satisfaire, une étude de l'existant en termes de matériaux de protection au niveau des zones portuaires a mené aux résines époxy. Ces résines ont beaucoup été pris es pour la fabrication des revêtements et peintures [83, 84]. Grâce à leur versatilité [59, 85], elles trouvent également une place de choix dans la protection des infrastructures marines [60, 86].

Cependant, les surfaces constituées à partir de ces résines présentent une faible hydrophobicité et ont tendance à facilement accumuler la glace [87, 88]. En effet, la présence de groupements hydroxyles et d'oxiranes dans les résines époxy, qui sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec l'eau, a tendance à les rendre hydrophiles. Toutefois plusieurs études ont montré que l'utilisation d'additifs appropriés comme des composés à base de silicone peut améliorer les propriétés des époxy [76, 77] notamment leur flexibilité et leur hydrophobicité. Une combinaison de ces deux matériaux donne un bon compromis de propriétés tout en formant des revêtements époxy-silicone dits hybrides. D'autres additifs permettent d'améliorer davantage la qualité des revêtements pour des applications de protection en milieu marin tels que les agents de couplages qui ont montré de bonnes performances dans l'amélioration de l'hydrophobicité et de l'absorptivité de l'eau [89].

Donc, la démarche scientifique proposée pour le développement d'un revêtement glaciophobe permettrait de réduire l'impact de l'adhérence voire l'accumulation de la glace sur les structures portuaires. Cette thèse est structurée en plusieurs étapes.

D'abord, elle est basée sur une revue critique de la littérature dont quelques travaux pertinents sont présentés dans les lignes qui suivent lesquelles permettent de voir la pertinence de la démarche proposée. En amont, il vient la présentation des objectifs du projet puis de l'originalité de la thèse. La méthodologie de travail utilisée ici est présentée en deux phases dépendantes l'une de l'autre. Il s'agit d'un développement sous forme de séquences permettant d'aboutir à un revêtement hybride à base d'époxy-silicone dont les propriétés ont été améliorées par l'utilisation d'un organosilane. Les produits obtenus sont éprouvés dans des conditions définies in situ et au laboratoire bien adaptées aux conditions

environnementales ciblées afin de réaliser une étude plus approfondie de la durabilité des revêtements et s'assurer que la sélection finale répond aux exigences du milieu.

1-3. Objectifs de l'étude

Animés par le désir de trouver une solution efficace pour répondre à la problématique ici présentée, Nous avons défini l'objectif principal de ce projet de recherche. Celui-ci consiste à développer un revêtement mécaniquement résistant avec faible module d'élasticité et durable qui présente de bonnes propriétés glaciophobes (< 100 kPa) et assure une bonne performance en environnement à haut potentiel d'humidité et de salinité élevée.

Cet objectif est appuyé par trois sous objectifs :

- Approfondir les connaissances du mécanisme d'adhérence de la glace dans les environnements humides sur les substrats métalliques. Cela permettra de mieux cerner le phénomène de givrage par condensation et donner une meilleure orientation dans le choix des matériaux.
- Étudier plusieurs revêtements époxy-silicone hydrophobes et hybrides pour analyser le rôle de leurs propriétés mécaniques notamment le module d'élasticité dans la réduction de l'adhérence de la glace. Cette analyse permettra de savoir si le module d'élasticité peut lui seul aider à réduire l'adhérence de la glace dans le cas des résines à bases thermodurcissables.
- Montrer l'effet des agents de couplages sur l'amélioration des propriétés des revêtements (la glaciophobicité, l'absorptivité, la durabilité, la mouillabilité).

1-4. Originalité

Au mieux de nos connaissances, en matière de travaux réalisés pour le développement de revêtements glaciophobes, très peu de travaux sont consacrés à l'utilisation de surfaces lisses possédant un faible module d'élasticité.

Cette thèse de doctorat représente un travail qui se démarque de façon particulière sous plusieurs aspects en sa proposition d'une solution pour répondre à la problématique de givrage des infrastructures portuaires en acier :

- Ici, la démarche est particulièrement axée sur l'utilisation de résine de nature aliphatique ou cycloaliphatique pour la formulation des revêtements démontrant une faible sensibilité aux UVs. En effet, tel qu'évoqué dans les lignes introductives, utiliser des époxy à base de bisphénol A ou contenant des chaînes carbonées aromatiques n'est pas avantageux sur le long terme en raison de leur sensibilité aux UVs entre autres.

- Les anciens travaux faisaient état de l'utilisation d'élastomères hautement flexibles à faible module d'élasticité pour concevoir des surfaces glaciophobes diminuant grandement la force d'adhérence de la glace. Très peu se sont intéressés aux thermodurcissables notamment l'époxy qui sont de nature cassante avec un module d'élasticité élevé. De plus, la plupart des travaux ont proposé des techniques de modification de surface des époxy pour améliorer la glaciophobicité. Ici, nous proposons une modification volumique de la matrice. En proposant une formule hybride d'époxy-silicone hydrophobe et glaciophobe dans tout le volume sans recourir aux nanoparticules.

- Cette étude propose l'équivalent des travaux appliqués jusqu'ici à des élastomères comme le PDMS pour l'époxy. Évaluer la question : est-ce possible de prédire l'évolution de

la contrainte d'adhérence de la glace avec le module d'élasticité pour des résines à base d'époxy. L'utilisation d'agents de couplage comme additifs dans cette étude et l'évaluation de leur potentiel glaciophobe est effectuée. L'impact de ce type d'additifs ne semble pas avoir été évalué dans le cadre d'une modification volumique antérieure dans d'autres travaux.

1-5. Démarche scientifique

Une revue de la littérature a permis d'identifier quelques travaux pertinents qui aident à comprendre non seulement la problématique, mais qui montrent aussi le bien-fondé des matériaux, de la méthode, du procédé et de la stratégie utilisée.

La formulation comprend deux étapes : i) la sélection de la matrice et ii) l'utilisation d'additifs pour peaufiner la qualité visée. Pour un livrable afin de répondre au besoin d'application, il est essentiel d'être très pointilleux sur le choix du matériel. Dans le chapitre 3, de plus amples détails sur les matériaux seront dévoilés. Puis en fonction du niveau de glaciophobicité atteint dans la phase 1, des additifs seront employés pour combler le déficit dans la qualité du revêtement car une force d'adhérence de la glace de 100 kPa est la cible à atteindre.

Le deuxième volet regroupe les différentes techniques d'application ou de dispersion du revêtement employé dans cette thèse. D'emblée, il est possible de dire qu'en regard à l'envergure et le projet d'application auquel se rattache cette thèse, certains procédés de traitement de surface ne peuvent être préconisés. En clair, des techniques comme la gravure chimique, l'anodisation, ou certains procédés de déposition chimique (dépôt par vapeur chimique) sont à bannir et d'autres limitées pour des applications de laboratoire. D'où le sens d'une bonne orientation du projet. Ainsi, un applicateur de film, et de l'enduction centrifuge seront utilisés dans un premier temps pour éviter de grandes fluctuations dans l'épaisseur du

revêtement. La pulvérisation sera une technique privilégiée après que la formulation du revêtement ait été effectuée. Cette mesure dans l'optique d'apprécier sa faisabilité à grande échelle sur des recouvrements de grandes plaques de l'ordre de 25 cm x 50 cm. Aussi, sans vouloir emboîter le pas du lecteur, le chapitre 3 apporte plus de détails.

Enfin, les méthodes de caractérisations employées au cours de l'élaboration du revêtement sont présentées. Dans un contexte d'appréciation de qualité, il importe de souligner que la démarche suivie pour la caractérisation s'appuie sur les normes en vigueur dans l'industrie des revêtements et des matériaux. Comme il serait possible de le voir, dans la description des techniques d'instrumentation, si applicable, les normes en vigueur sont présentées.

Un diagramme schématique montrant les liaisons entre les différents volets, structurée autour des trois aspects essentiels dans le développement d'un revêtement est proposée et illustrée à la figure 1-2.

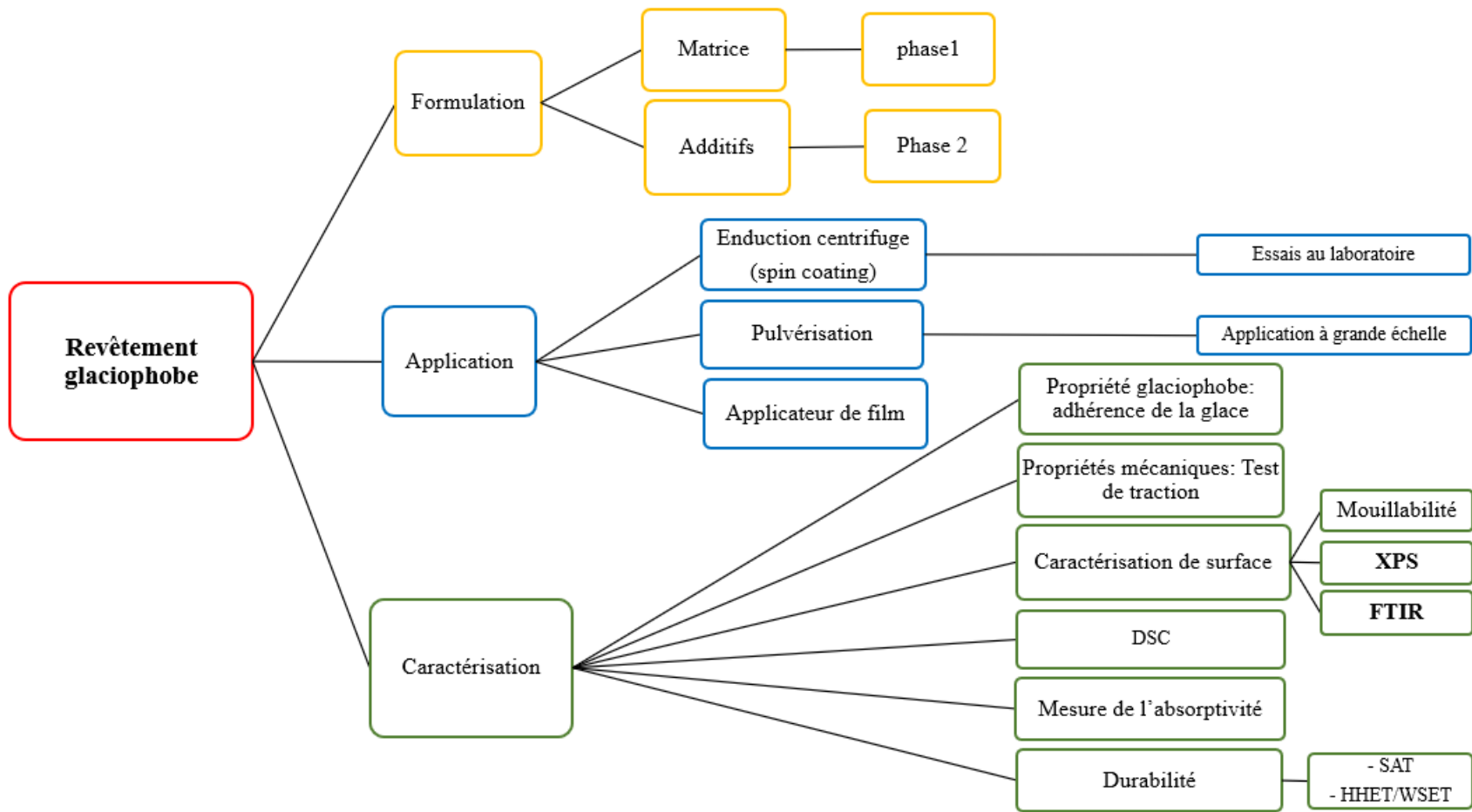


Figure 1-3 : Méthodologie de la recherche

1-6. Contenu de la thèse

L'essentiel du chapitre 2 qui suit, fait un état des travaux entrepris pour la protection des infrastructures en général et particulièrement la réduction de l'adhérence et l'accumulation de la glace. Le chapitre 3 consacre ses lignes à la description de la méthodologie et l'instrumentation utilisée pour la caractérisation des revêtements produits. La présentation des résultats obtenus et les interprétations qui s'y prêtent sont décrites aux chapitres 4 et 5.

Le dernier chapitre rassemble les conclusions qui découlent des discussions des précédents chapitres ainsi que les recommandations en vue d'amélioration sont présentées dans le chapitre 6. Ces recommandations nous permettront de faire une ouverture sur des travaux complémentaires qui pourraient contribuer à l'amélioration de la protection des infrastructures portuaires en vue de garantir la sécurité pour les travailleurs de l'environnement portuaire tout en encourageant le progrès dans la science des revêtements.

Chapitre 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

2-1. Quelques définitions conceptuelles

Précédemment, les répercussions de l'accumulation de la glace ont été évoquées en montrant les conséquences tant au niveau des dégâts matériels que cela engendre qu'au niveau de la sécurité, au niveau des installations et plus particulièrement celle des êtres humains. Au niveau des infrastructures portuaires, l'accumulation de la glace occasionne régulièrement des bris structurels pouvant mener éventuellement à la corrosion des infrastructures. Pour surmonter ces problèmes, la recherche de solutions a conduit à la mise en œuvre de plusieurs méthodes qui sont classées en deux principales catégories. La première est celle du dégivrage qui consiste à employer de l'énergie thermique, mécanique ou l'épandage de dépresseurs de point de congélation [34, 90]. Bien qu'elles soient utiles pour faire fondre ou encore décoller la glace accumulée, elles sont énergivores et certaines sont potentiellement nuisibles pour l'environnement sur le long terme [28, 91, 92]. La seconde catégorie concerne les méthodes passives faisant appel à l'utilisation de revêtements ou surfaces empêchant/diminuant l'accumulation et/ou l'adhérence du givre [70, 93]. Généralement, elles nécessitent une faible dépense énergétique et elles peuvent être adaptables en fonction des besoins du milieu [92, 94, 95]; ces surfaces sont dites glaciophobes.

La propriété glaciophobe, [70] peut être définie selon trois caractéristiques : i) la capacité à causer le rebondissement des gouttelettes tombant sur la surface du revêtement avant leur solidification [67, 96]; ii) l'habilité à retarder la formation de la glace [22, 97] et

iii) le potentiel de la surface à réduire la force d'adhérence de la glace qui s'y accole [24, 98]. Dans cette thèse, l'accent est mis sur la dernière caractéristique en sorte qu'une surface sera considérée glaciophobe ici lorsque sa force d'adhérence de la glace est inférieure à 100 kPa; une valeur définit comme le seuil pour les surfaces rugueuses [33, 99-102]. Dans le cas des surfaces complètement lisses, une contrainte d'adhérence de 150 kPa est prise comme limite raisonnable. Généralement, la force d'adhérence de la glace sur les métaux non revêtus est supérieure à 600 kPa pour l'aluminium et parfois supérieure à 1000 kPa pour l'acier [103, 104].

2-2. Quelques définitions conceptuelles

Afin de mettre en contexte le lecteur, voici quelques définitions contextuelles tirées dans la littérature.

2-2.1. Mouillabilité de surface

Par définition, la mouillabilité désigne la capacité [105] d'une surface à laisser un liquide s'y étaler. Elle est fonction de son énergie de surface [106], elle-même reliée à sa composition chimique [107] donc à ses caractéristiques physico-chimiques de surface [108].

Grâce à la mesure de l'angle de contact statique de l'eau, θ , schématisée sur la figure 2-1, il est possible de l'évaluer qualitativement. Il s'agit de l'angle formé entre les tensions interfaciales σ_{LG} et σ_{SL} respectivement entre les phases Liquide-Gaz (air) et Solide (surface)-Liquide déterminé à partir de trois principaux modèles dont : celui d'Young, de Wenzel et de Cassie-Baxter [109]. La valeur de l'angle de contact permet de caractériser quatre types principaux de substrats.

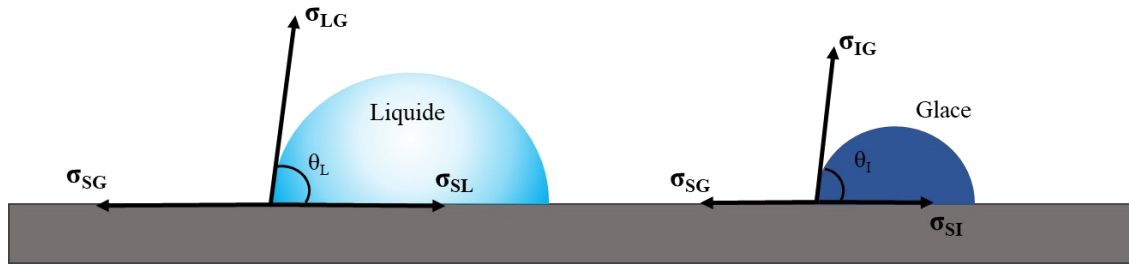


Figure 2-1 : Répartition des forces de tensions interfaciales entre une goutte de liquide et une goutte glace gelée

Dans le cas idéal, c'est-à-dire sans la présence de défauts ni de substance chimique pouvant interagir ou limiter l'adhésion entre la surface du substrat, la goutte se répand sur la surface et l'angle de contact est d'environ 0° , on dit que la surface est superhydrophile. Mais dans la réalité, il arrive que l'angle de contact varie. En sorte qu'un substrat ayant un angle de contact θ inférieur à 90° est dit hydrophile [108], hydrophobe pour $\theta > 90^\circ$) ou superhydrophobe pour $\theta > 150^\circ$ [106, 110].

Il existe deux autres grandeurs d'angles de contact dit dynamiques qui permettent également de caractériser le comportement de la goutte sur un substrat : 1) un angle d'avancée θ_{av} en amont et 2) un angle de recul en aval. Comme l'ont étudié Meuler et al. [111], puis Hejazi et al. [100], il existe une corrélation entre l'angle de contact de recul θ_{rec} et la contrainte d'adhérence de la glace τ lorsque celles-ci sont supérieures à 160 kPa par le terme $(1 + \cos rec)$. Mais faute de généralisation à toute sorte de surfaces glaciophobes en elles-mêmes ($\tau < 100$ kPa), cette hypothèse fut biaisée. Comme schématisé sur la figure 2-2, la différence des deux angles dynamiques permet d'obtenir l'angle de contact d'hystérésis (CAH) [112]. Acquérir cette grandeur aide à rendre compte de l'aptitude de mobilité de la goutte sur la surface. En effet, il a été prouvé que plus l'hystérésis de l'angle de contact est

faible, moins il nécessite de l'énergie pour le retrait de la goutte sous l'effet des forces naturelles dont le vent et la pesanteur [113]. Cette hystérésis est la force qui empêche la goutte d'eau et par ricochet, la glace de se mouvoir [72, 113].

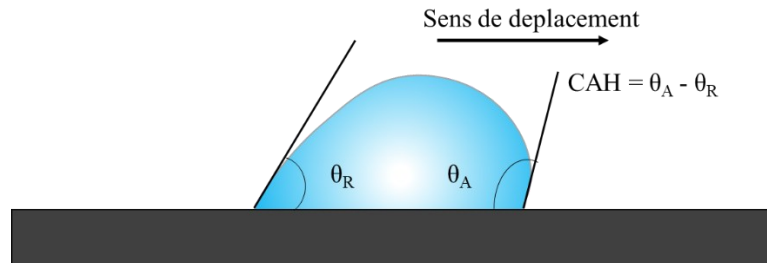


Figure 2-2 : Angle de contact d'hystérésis

Ainsi, il serait possible de dire que la mesure de l'angle d'inclinaison α à partir duquel il y a le glissement de la goutte permet aussi d'apprécier l'hystérésis. Où celle-ci ne serait nulle autre que la force de résistance à l'écoulement de la goutte de magnitude $mg \cdot \sin \alpha$ sous l'effet de la pesanteur générée lors de l'inclinaison du substrat [114]. Une illustration est présentée à la figure 2-3.

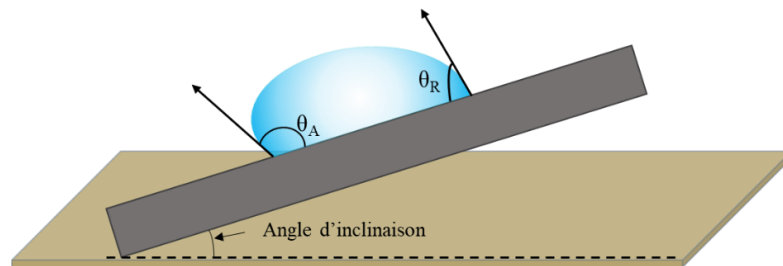


Figure 2-3 : Angle de glissement d'une goutte de liquide sur une surface inclinée (angle de contact dynamique).

C'est une méthode plus pratique pour avoir une idée du potentiel antiadhérent d'une surface visuellement. D'autres méthodes de mesure de la mouillabilité notamment la

méthode de Wilhelmy [115] existent, mais seules les méthodes présentées aux figures 2-2 et 2-3 seront exploitées dans le présent travail pour apprécier l'hystérésis.

Dans la notion de superhydrophobicité, en complément avec leur angle de contact supérieur à 150° , les surfaces superhydrophobes doivent présenter un angle d'hystérésis inférieur à 5° . Les premiers modèles de superhydrophobicité ont été observés dans la nature. Les ailes de papillons, les pétales de rose, la sarracénie, la feuille de lotus, la peau de certains mammifères marins [116, 117], des insectes («water strider») et aussi le gecko ont tous des capacités superhydrophobes conférés par la topographie de leur surface [70]. Ainsi, la recherche de solutions en ingénierie de surface telle que surfaces waterproofs, imperméables et autonettoyantes avec un potentiel glaciophobe y a puisé sa source : c'est le biomimétisme.

Des travaux ont permis d'étudier tous les mécanismes de propagation de la glace sur la surface des substrats et le rôle des caractéristiques de surface dans l'adhésion au substrat [118]. Déjà ici, il est possible d'apprécier le rôle que pourrait jouer l'hystérésis de l'angle de contact dans la présente recherche de solution. De plus, en considérant les embruns marins ou toute forme de précipitation marine donnant lieu au givrage en contact avec les surfaces surrefroidies, l'utilisation de surfaces présentant une faible hystérésis serait fort utile.

2-2.2. Adhérence : Mécanismes et théorie

L'adhérence est un processus pluridisciplinaire qui regroupe les processus liés à la chimie de la surface. Il s'articule autour de trois principales forces d'interaction : les forces électrostatiques, les forces de liaisons covalentes et celles de Van der Waals [119, 120]. À cette fin, une étude réalisée au sein du CENGIVRE, a montré que les liaisons prédominantes dans l'adhérence de la glace sont de type Van der Waals et hydrogène [121].

Dans les polymères, les revêtements qui possèdent à leur surface des groupements -CF₃, ont une faible attraction d'hydrogène car l'atome de fluor n'est pas préalablement relié à un atome d'hydrogène. D'où la faible énergie de surface des polymères fluorés[122].

Le rôle de la chimie de surface ainsi que les interactions dans le processus d'adhérence de surface a permis d'avoir une base de compréhension pour être capable d'explicitier les observations faites dans le présent projet. Mais la chimie de la surface n'est pas toujours une condition suffisante pour réduire l'adhérence de la glace, d'autres facteurs tels que la morphologie de surface qui conduit aux différents modèles de mouillabilité, abordés dans la suite, sont aussi d'une grande importance.

2-2.3. Caractère glaciophobe et mouillabilité : Pourquoi les surfaces superhydrophobes sont-elles peu recommandables ?

Dépendamment du type de surface (lisse ou rugueuse), en complément avec le modèle de Young, deux autres modèles théoriques permettent de représenter la mouillabilité [108, 123-127]: 1) modèle de Wenzel, 2) modèle de Cassie-Baxter. Tel qu'illustré sur la figure 2-4, le régime de Cassie-Baxter est représenté comme un état hétérogène dans lequel l'air est piégé dans les aspérités de surfaces formant avec celles-ci un matériau composite. Il empêche l'eau de rentrer dans les aspérités. En revanche, le régime de Wenzel est considéré comme un état homogène dans lequel le liquide pénètre les aspérités de surface ce qui fait accroître sa mouillabilité [128].

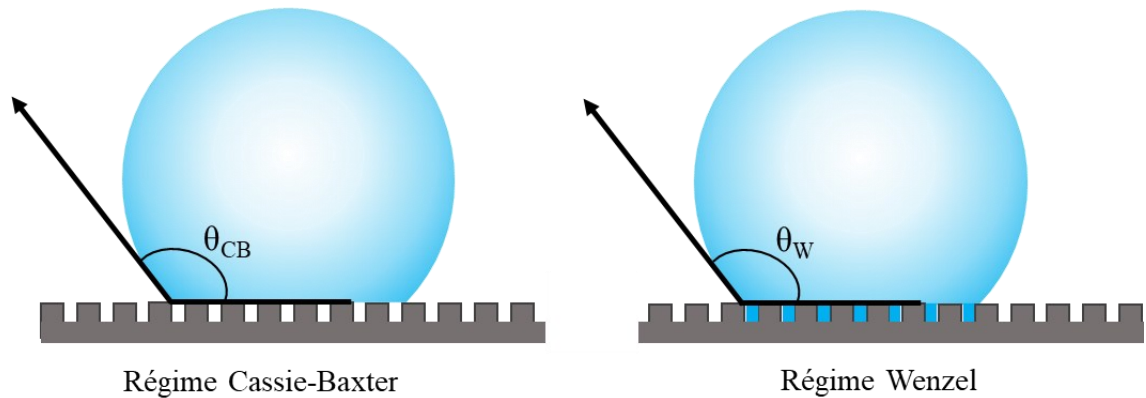


Figure 2-4 : Régime de mouillabilité de Cassie-Baxter et Wenzel

Parmi ces deux modèles, c'est le modèle de Cassie-Baxter qui est le plus convoité, car il propose une superhydrophobicité susceptible de donner des forces d'adhérence de la glace relativement basses étant donné que les gouttes ne sont pas piégées dans les aspérités. L'équation de Cassie montre que sous certaines conditions, l'angle de contact d'un substrat peut varier en fonction de paramètres géométriques dont le facteur de rugosité f_s de telle manière que: $\text{Cos}\theta_{CB} = f_s \cdot \text{Cos}\theta_s - f_{air}$ avec $f_s + f_{air} = 1$ [123, 129, 130] pour une surface superhydrophobe sans infusion de liquide. Les grandeurs f_{air} et f_s désignent respectivement la fraction d'air infiltrée et la fraction de rugosité du solide. Eu égard à cette configuration géométrique, il peut se produire, dans des conditions favorables, la condensation des vapeurs d'eau humide et celles-ci peuvent être piégées dans les aspérités. Ce qui conduit à un état dit de transition entre le régime Cassie-Baxter et Wenzel qui varie sous l'influence de la chimie de surface et de l'environnement extérieur. Aussi, faut-il admettre que cet inconvénient intrinsèque des surfaces superhydrophobes limite leur utilisation pour les applications en milieu portuaire. Il y a quelques années, des études ont démontré que leur glaciophobicité diminuait sous des conditions de givrage par condensation qui s'opère dans les pores de surface [22, 66, 67, 131-134]. En effet, les surfaces superhydrophobes peuvent présenter des

forces d'adhérence de la glace ultra-faibles. Lorsque le taux d'humidité relative dans le milieu environnant les surfaces est très élevé, les aspérités des surfaces superhydrophobes deviennent des sites de condensation de l'eau [22, 72]. Dans de telles circonstances, lorsque les températures chutent en dessous du point de congélation, il se produit le givrage des gouttelettes condensées qui crée ensuite une fondation solide pour les prochaines couches de glace qui s'accumulent. Par conséquent, la force adhérence de la glace augmente [67, 98]. Pourtant, l'environnement portuaire pour lequel le projet est adapté est caractérisé par un haut potentiel de condensation. C'est pourquoi une utilisation des nanoparticules ou toute autre méthode pouvant créer des rugosités de surface n'est pas envisagée dans le cadre de cette étude.

Les surfaces glissantes à liquide infusé ont été introduites afin de contrer l'effet de l'humidité et limiter la nidation des gouttelettes d'eau condensées dans les aspérités qui sont occupées par un liquide lubrifiant [28, 135-140]. Dans cette configuration, la force d'adhérence de la glace est minimisée réduisant ainsi la possibilité d'ancrage mécanique dans les pores. Partant des matériaux à faible énergie de surface, des surfaces superhydrophobes ont été fabriquées et leurs pores ont été nivelées (pseudo-lissées) grâce au liquide infusé dans les rugosités de surface. À l'instar des surfaces superhydrophobes, sur le long terme, il existe un grand défi de durabilité mécanique lié à ces deux méthodes [141]. Ces dernières sont également confrontées au problème de lessivage qui en réduit les performances au fil du temps. Pour ne citer que celui-ci parmi les travaux existants, Coady et al. [142] ont fabriqué une surface SLIPS produite par anodisation puis remplissage de la couche anodisée par une résine de siloxane modifiée par une infusion d'huile de silicone. Comme Zhu et al. [143] les forces d'adhérence de la glace obtenues avec ces surfaces de siloxane notamment le PDMS

sont de l'ordre de 50 kPa. Mais ces dernières ne sont pas durables. D'autres méthodes dont les surfaces autolubrifiantes aqueuses ont été rapportées [144, 145]. Shamshiri et al. [146] ont développé un revêtement intelligent qui a démontré un potentiel glaciophobe stable, au fil des cycles de dégivrage, en y intégrant les avantages de matériaux à changement de phase. Grâce à l'utilisation de copolymères de Polyéthylène glycol (PEG)-PDMS comme matrice, une couche autolubrifiante aqueuse a été formée à l'interface entre la glace et le solide durant le givrage. De plus, l'incorporation des microcapsules de PCM qui dégagent la chaleur lors de leur processus de givrage à basse température entraîne davantage une réduction de l'adhérence de la glace.

En d'autres termes, et d'après certaines publications, une combinaison d'un matériau de faible énergie de surface et une texture appropriée pour minimiser l'interface entre la goutte (glace) et la surface peut faire varier la force d'adhérence de la glace [28, 66]. Par exemple, pour les surfaces lisses rigides (à module d'élasticité élevé) non métalliques, la plus faible limite théorique pour la force d'adhérence de la glace répertoriée est de 150 kPa [95]. Or la limite de glaciophobicité est de 100 kPa. Ainsi, se basant sur cette définition, les surfaces non texturées lisses ne garantiraient pas un potentiel glaciophobe contrairement à la majorité des surfaces texturées ou superhydrophobes. Pourtant, avoir des surfaces lisses glaciophobes pourrait rapidement pallier toute forme de limites des autres stratégies. C'est pourquoi c'est un réel défi de développer des revêtements hydrophobes également pourvus d'un potentiel glaciophobe sans toutefois atteindre la superhydrophobicité. Alors la question concernant la manière d'y parvenir se pose. Pour y arriver, explorons d'autres pistes portant sur des stratégies en lien avec les propriétés mécaniques faisant appel à des notions fondamentales qu'il convient de définir.

2-3. Notions fondamentales : Quelques propriétés mécaniques

Systématiquement, les propriétés mécaniques d'un matériau renvoient à ses caractéristiques mécaniques en réponse à différents stimuli de l'environnement qui lui sont intrinsèques [147]. Selon le type d'assemblage moléculaire présent dans un matériau, il peut avoir de bonnes propriétés mécaniques ou en avoir une carence, ce qui est souvent rencontré chez les résines époxy excessivement réticulées [148].

Les polymères sont généralement décrits comme des matériaux viscoélastiques car ils peuvent exhiber un comportement intermédiaire entre un liquide visqueux et solide élastique. Dépendamment de la température, ils peuvent être soit vitreux à faible température ou fréquence et être visqueux à des températures plus élevées [149]. C'est pourquoi la température marquant le changement de ces états du polymère est appelée la température de transition vitreuse et notée T_g .

Il existe trois grandes classes de polymères regroupées selon l'enchevêtrement de leurs chaînes au sein du solide avec les combinaisons possibles de liaisons covalentes, hydrogènes faibles ou encore de liaisons réticulées fortes.

- Les *thermoplastiques*

Ils comprennent des chaînes de polymères très longues généralement linéaires et donnent des matériaux ou pièces qui peuvent être remodelés sous l'effet de contraintes mécaniques ou thermiques [150]. Considérant que les chaînes sont sujettes à mobilité au sein du système, elles s'organisent selon une structure amorphe et les matériaux qui en résultent sont transparents. Dans les rares cas, où il y a une disposition ordonnée ou cristalline qui se crée dans ces assemblages de polymères, le matériau devient translucide comme avec le PE

(polyéthylène) [151]. Ces polymères sont dits non-réticulés comme les silicones non vulcanisés.

- *Les élastomères*

Cette classe désigne une forme de polymères marqués par l'introduction des liaisons réticulées mais en faible quantité. Ainsi, le réseau légèrement réticulé conserve sa flexibilité. C'est ce qui est communément observé avec les polymères caoutchouteux. D'où leur bonne flexibilité. Le polydiméthylsiloxane en fait partie. Mais, selon la proportion de ces liaisons dans le réseau de polymères, un abus de langage peut être utilisé en parlant d'élastomères thermoplastiques [151].

- *Les thermodurcissables*

À l'exemple des époxyds, ils possèdent beaucoup de liaisons réticulées ce qui leur confèrent un caractère rigide. Vu que les liaisons réticulées ne peuvent être rompues sous l'effet de la température, les élastomères et les thermodurcissables ne peuvent plus fondre à nouveau comme les thermoplastiques [151].

En comparaison avec les polymères qui ne contiennent que des chaînes carbonées comme les alcanes, les résines qui contiennent des copolymères de siloxane disposent de grande longueur de liaisons entre les chaînes ce qui augmente leur malléabilité mécanique [152]. C'est aussi l'une des raisons pour lesquelles elles sont employées dans l'amélioration de la flexibilité des polymères. Une étude en profondeur des propriétés d'assemblages des matériaux polymériques est disponible [151].

2-3.1. Module d'élasticité

En mécanique, la réponse d'un matériau face à une déformation est tributaire de ses propres caractéristiques dont la longueur des chaînes, son degré de cristallisation et de réticulation [153]. Précédemment, les types de polymères ont été discutés et leurs particularités engendrées par les types de liaisons formées entre les chaînes ont été abordées, de même que la capacité à donner des matériaux rigides ou souples. De ce fait, il est ressorti que l'énergie de cohésion des atomes et des chaînes influence beaucoup les propriétés mécaniques.

Le module d'élasticité est un paramètre clé qui permet d'apprécier la rigidité d'un matériau en général [154]. En effet, les atomes au sein d'un solide sont reliés entre eux par des liaisons. Ainsi, en considérant deux atomes occupant un espace cubique séparés par une liaison dont la longueur équivaut à une distance interatomique ℓ et étirés sous l'effet d'une force F , il y a une déformation ε de la liaison telle que $\varepsilon = \Delta\ell/\ell$ dû à leur déplacement $\Delta\ell$ enregistrée. Dans le cas idéal, le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à des contraintes est comparable à un ressort dont la rigidité S est telle que la force mise en jeu est $F = -S \cdot \Delta\ell$. Le comportement de tel matériau est dit Hookien en sorte qu'il obéissent à la loi d'élasticité de Hooke [155]. Cette propriété n'est valable que pour certains matériaux dans leur domaine élasticité, c'est-à-dire là où la déformation est réversible. En particulier, les polymères quant à eux ont un comportement non-hookien, car à un certain seuil de contraintes appliquées, la réponse à la déformation n'évolue plus linéairement à la contrainte. Cela marque le début de la zone de déformation plastique. C'est pourquoi l'estimation du module de tension (module de Young) des polymères est faite dans la région linéaire.

Dans le cadre de cette étude, on se limitera uniquement à la considération des revêtements sous forme de films dont l'épaisseur considérée comme constante n'aura pas d'influence sur le comportement en tension des revêtements dont l'analyse du potentiel glaciophile est faite. Théoriquement, la contrainte de déplacement σ peut être exprimée par la relation : $\sigma = S\epsilon$. Le module de Young E d'un matériau est relié à sa rigidité S et sa déformation (m). Pour information, la rigidité des liaisons atomiques au sein du diamant est de l'ordre de 200 N/m, celle des liaisons covalentes est généralement entre 20 N/m et 200 N/m contre 8-60 N/m pour les liaisons métalliques et 0,5-5 N/m pour celle d'hydrogène et de van der Waals. Le tableau 2-1 donne quelques exemples de valeur de la rigidité avec leur module d'élasticité correspondant pour certains matériaux. Cette partie a proposé une brève explication de la théorie derrière les aptitudes élastiques d'un matériau. Toutefois, le lecteur pourrait se référer à des ouvrages comme [151] pour une documentation plus approfondie.

Tableau 2-1 : Rigidité et module d'élasticité des liaisons au sein des matériaux

Type de liaisons	Exemples	Rigidité de la liaison S(N/m)	Module de Young E (Gpa)
Covalente/Métallique	Liaison Carbone-Carbone	20-200	100-1000
	Métaux d'ingénierie	8-60	20-210
Ionique	Chlorure de Sodium	4-100	30-400
Hydrogène /Van der Waals	Polyéthylène	0,5-5	0,5-5

Les liaisons de types carbone-carbone qui constituent généralement les squelettes des molécules sont reconnus pour être très rigides. Les modules de Young pour des matériaux de types polymères, de nature thermoplastique, sont donc inférieurs à 5 GPa. Par conséquent, les thermodurcissables formés de liaisons réticulées plus fortes seraient proches des liaisons covalentes. Ainsi, lors des essais de traction, ce sont ces énergies qui sont mises à contribution. Cela étant dit, les matériaux à base d'époxy qui comprennent des liaisons

réticulées devraient présenter un module d'élasticité relativement élevé. Mais ce qui est éventuellement peu investigué, c'est le rôle de chacune de ces propriétés dans la réduction de l'adhérence de la glace.

Dans le siècle présent, la majorité des travaux de développement de revêtements portent sur l'utilisation des élastomères ou d'autres résines de polymères [156] et de surcroît, de nombreuses études ont établi l'existence d'une relation entre l'énergie de surface, le module d'élasticité et la géométrie de surface [157].

Il y a plusieurs années, Kendall [158] a développé une théorie pour expliquer le retrait de la glace estimée comme la contrainte nécessaire pour détacher un bloc de solide cylindrique et rigide comme la glace d'un film d'élastomère. Selon ses recherches et celles de Raraty L.E. et David Tabor [159], la force de détachement de la glace peut être exprimée à partir du critère de l'énergie de Griffith [160] selon l'équation 1 tel que :

$$\tau_c = [(E*G)/(\pi a \Lambda)]^{1/2} \quad (\text{Equation 1})$$

Où E désigne le module d'élasticité, G l'énergie de surface tel que $G = \gamma_{IA}(1 + \cos \theta_{rec})$ comme une fonction de la tension de surface γ_{IA} entre la glace et l'air et le terme $(a \Lambda)$ pour les caractéristiques de surface. Bien que ce terme ne soit pas défini ici, le lecteur devra retenir que son importance sera soulignée en lien avec une autre stratégie de revêtements glaciophobes. Sachant que le module de déformation (shear modulus) et le module d'élasticité E (tensile modulus) sont proportionnels, la contrainte de cisaillement de retrait de la glace peut être prédite aisément à partir du module d'élasticité.

D'autres chercheurs [161-166] ont mené des travaux dans cette dynamique pour élucider ce qu'ils ont dénommé la «théorie du substrat flexible» ; une appellation proposée par Sewell, J.H. en 1971 [167].

Ainsi, pour des surfaces lisses données, il est possible de réduire la force d'adhérence de la glace en réduisant leur module d'élasticité. Depuis lors, cette théorie rapporte que le détachement d'un solide sur une surface où il a adhéré est possible à certaines conditions. En effet, si les deux éléments en contact sont idéalement rigides et que l'interface est exempte de défauts, les deux solides ne peuvent être séparés par application d'une force finie. Par contre, en présence d'une surface élastique parmi les deux, une force infime pourrait induire la déformation de la surface élastique et provoquer le détachement de l'autre surface rigide [162]. À titre indicatif, le module d'élasticité de la glace est de 8,5 GPa [104]. La glace peut être donc assimilée à un matériau rigide comparée aux surfaces de polymères ayant des modules d'élasticité généralement avoisinant 1 GPa avec cette stratégie de surfaces lisses élastiques qui présente dès lors de bonnes appréhensions. Ainsi, le module d'élasticité a une influence sur la force d'adhérence de la glace. He, Z. et al. [113] ont mené une étude de corrélation entre plusieurs caractéristiques de surface avec la force d'adhérence de la glace sur plusieurs revêtements. Toutes les surfaces sur lesquelles une faible force d'adhérence de la glace avait été enregistrée avaient également montré un faible module d'élasticité comme présenté sur la figure 2-5.

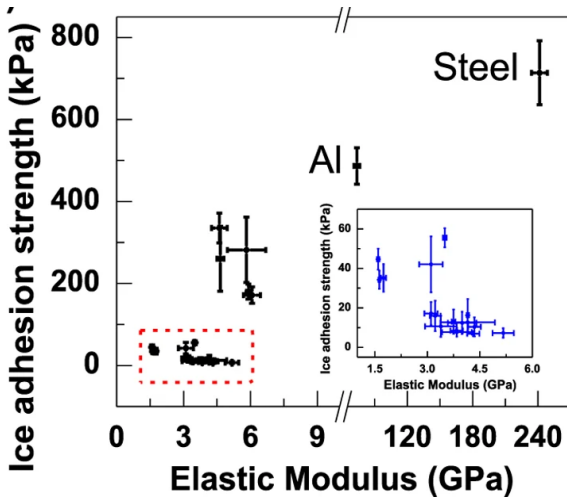


Figure 2-5 : Contrainte d'adhérence de la glace en fonction du module d'élasticité [113]

Le silicone en raison de sa faible énergie de surface et son faible module d'élasticité est un bon candidat pour des applications glaciophobes [168]. Chenyu Wang et al. [169] ont étudié l'importance de la formation des réseaux de liaisons sur la force d'adhérence de la glace pour des résines d'élastomères notamment le PDMS. En effet, leur étude a révélé que lorsque la température de cure augmente, la force d'adhérence diminue. Récemment, la plus faible force d'adhérence de la glace d'environ 0,2 kPa a été mesurée sur des revêtements élastomériques fabriqués par Golovin et al. [95] dont la cure a été faite dans des proportions non-stœchiométriques afin de réduire leur degré de réticulation. Comme expliqué précédemment, les forces des liaisons présentes dans un réseau de solide influencent son module d'élasticité. Ce qui entraîne le détachement de la glace par une cavitation de l'interface.

Quant à la part de l'épaisseur, plus spécifiquement pour des revêtements élastomériques, elle évolue inversement avec la force d'adhérence. Plusieurs études ont tenté d'élucider l'effet de l'épaisseur du revêtement sur la force d'adhérence de la glace ;

notamment celles de Yorkgitis et al. [170]. En effet, en mesurant la force d'adhérence de la glace sur des revêtements polymériques à base de polysiloxanes notamment le PDMS appliqué sur divers substrats (le PET ou l'aluminium), ils ont observé une réduction de la contrainte d'adhérence pour des couches plus épaisses. Grâce à une analyse par éléments finis, ils ont pu expliquer cette assertion qui est due à l'énergie de déformation du revêtement qui augmente avec son épaisseur. En la variant de 18 μm à 533 μm , une réduction au quart de la force d'adhérence a été notée. Aussi, par variation des substrats en PET et en l'aluminium sur lesquels étaient appliqués des revêtements à base de PDMS, ils ont montré que la nature du substrat n'exerce aucune influence significative sur la force d'adhérence de la glace. Ce qui dissipe toute crainte quant à des biais provenant de la nature de substrat lié à cette étude. En effet, des substrats métalliques, quoiqu'il s'agisse de l'acier ou de l'aluminium, seront employés pour l'application des revêtements et certains tests. Alors, vu que cette stratégie tient d'un fondement physique, la conception de revêtement glaciophobe peut être bien structurée à travers elle.

En somme, il est possible de dimensionner un revêtement lisse qui possède une force d'adhérence de la glace inférieure à 100 kPa. D'un côté, pour une démarche univariable, il est judicieux de considérer une épaisseur optimale fixe, et de déterminer la valeur du module d'élasticité pour laquelle la surface est glaciophobe. Après quoi, une optimisation de l'épaisseur peut être envisagée sachant que la force d'adhérence varie inversement avec elle. D'un autre côté, l'énergie de surface est tributaire de la chimie et la composition du revêtement [171].

De nos jours, cette dynamique est exploitée pour développer des surfaces antifouling [172-175]. Pour les environnements portuaires très humides, cette stratégie ne faisant pas

appel à la rugosité s'avère adaptée. Cependant, aujourd'hui, il existe très peu de revêtements glaciophobes qui s'en inspirent [176]. Également, eu égard à toutes ces considérations susmentionnées, la flexibilité des revêtements est très importante pour la mise en œuvre de cette stratégie. De plus, la plupart des revêtements glaciophobes présents dans la littérature sont développés à partir de résines d'élastomères faiblement réticulés en raison de leur grande flexibilité [177]. Or, la flexibilité est quasiment en opposition avec la durabilité mécanique [167]; ce qui limite leur utilisation pour des applications extérieures encore moins en milieu portuaire sur lequel porte la présente réflexion. De surcroît, ceux-ci correspondent à des fins académiques. Pour des applications requérant une meilleure résistance mécanique, les problèmes de durabilité peuvent être adressés en utilisant des époxy. Or les époxy, comme un réseau réticulé de résine, ne sont pas flexibles [178]. Et le défi avec ces résines est qu'elles accumulent très vite la glace en raison de la présence de groupements polaires qui induisent une augmentation de l'énergie de surface [84]. L'on se réserve d'aborder ici les travaux portant sur l'utilisation des résines époxy modifiées à partir de silicone, car plus tard, tout un paragraphe y est consacré.

2-3.2. Énergie de rupture et ductilité mécanique

En ingénierie des matériaux, le but est de concevoir des matériaux dont les capacités mécaniques répondent aux besoins des applications. Le module d'élasticité comme vu précédemment permet de rendre compte de la nature élastique d'un matériau. Ainsi, sous l'effet d'une charge, le matériau subit des déformations qu'il essaie de contrer afin d'éviter l'apparition ou la propagation de fracture. La force mise à contribution durant ce processus permet de définir la résilience du matériau. Et la quantité maximale d'énergie que le matériau peut absorber avant que survienne la rupture est ce qui permet de quantifier sa ténacité

mécanique. L'aire sous la courbe (contrainte-déformation) obtenue lors d'essais de traction permet de l'estimer [179] comme illustré par la figure 2-6 obtenue grâce aux descriptions présentées dans [180].

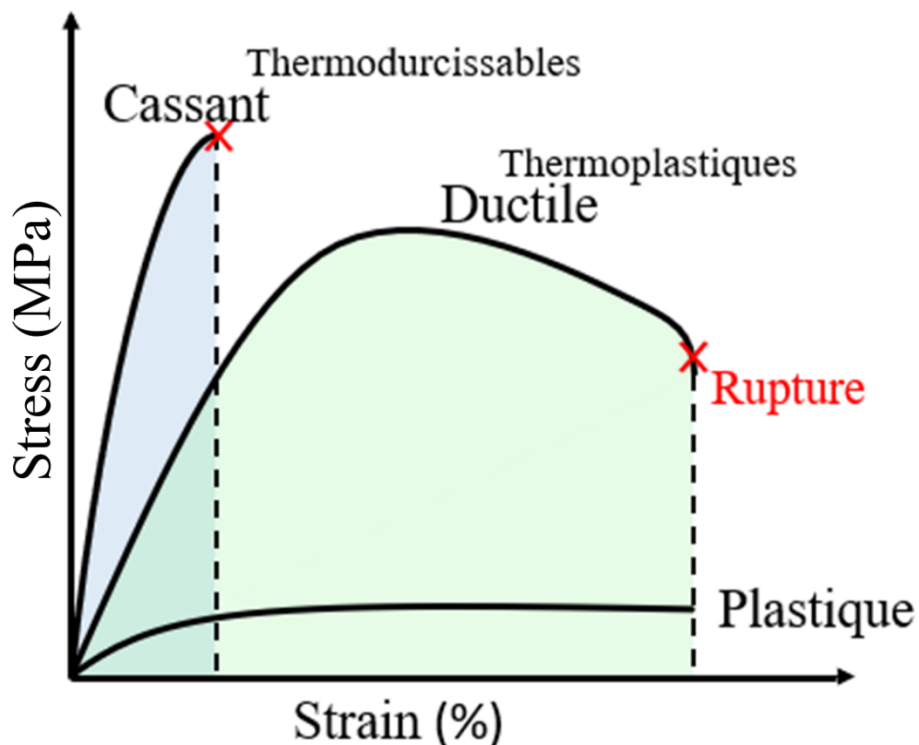


Figure 2-6 : Courbe typique contrainte-déformation des matériaux cassants, ductiles et plastiques (*produit avec les informations recueillies dans [104]*).

Ainsi, un matériau est dit ductile, lorsqu'il peut supporter une importante déformation plastique sans se rompre, il possède une grande aire. Ce qui n'est pas le cas pour les matériaux cassants comme les époxy. Par exemple, certains métaux comme l'acier sont modifiés pour avoir une meilleure ductilité qui se traduit par une malléabilité. Comme explicité plus haut, pour provoquer le détachement d'un agent contaminant ou d'encrassement sur une surface, il faut que le substrat soit conçu dans un matériau souple [181]. Et le processus de

détachement s'accompagne d'une déformation de la surface [182]. Or pour qu'une surface se déforme, il faut aussi que sa ténacité soit suffisamment la plus faible pour induire la déformation plastique ou élastique [183]. Des années auparavant, l'obtention de forces d'adhérence ultra-faibles de l'ordre de 10-20 kPa pouvant faciliter le retrait par des forces naturelles du vent et la gravité de la glace [184] impliquait nécessairement l'utilisation d'élastomères très souples d'organogel ou de surfaces lubrifiantes [95, 104, 185, 186]. Mais la faible durabilité desdites stratégies a suscité encore une nouvelle vague de revêtements basés sur le mécanisme de la propagation des points de rupture à l'interface entre la glace et la surface et l'augmentation de leur taille [184]. En effet, par la reprise de l'expression de la contrainte d'adhérence de la glace d'après la théorie sur les substrats flexibles proposée par Kendall, Sayward et bien d'autres, le terme (aA) est relié aux caractéristiques géométriques. Plus particulièrement a , qui désigne la longueur de la fracture ou fissure de l'interface qui servira à minimiser la force d'adhérence de la glace. Ainsi, plus grande est la fracture, et plus faible est la force d'adhérence [156]. Cette dynamique fut exploitée par He, Z. et al [200] et Golovin, K. et al. [104] pour obtenir la force d'adhérence ultra faible en utilisant des techniques de création de macro-fissures à l'interface entre la glace et le revêtement de sorte à fragiliser voire affaiblir la liaison entre la glace et la surface. Il est question ici de fissures sous-jacentes. Le but ici étant de proposer une stratégie qui puisse conserver le potentiel glaciophobe à grande échelle pour des dimensions de surface supérieure à quelques centimètres voir 1 mètre. Bien qu'une contrainte d'adhérence de la glace d'environ 0,09 kPa y ait été répertoriée pour une surface combinant cette stratégie avec un matériau à base de PDMS, la mise en application de cette stratégie reste limitée. Elle ne peut s'appliquer que

pour la protection de surfaces de faible dimension exceptée les palplanches, les navires, les poutres qui sont déjà construites et qui nécessitent une protection après conception.

En somme, le processus de détachement de la glace peut également être appréhendé sous une autre facette lorsqu'on parle de minimiser l'énergie de rupture. Maintenant, considérons que l'adhérence de la glace sur un substrat en polymère donne lieu à une interface qui devra subir une rupture pour favoriser le détachement de la glace. Dès lors, l'une des conditions pour qu'un bloc de glace rigide comme la glace se détache est que cette interface possède une faible énergie interfaciale; une faible ténacité interfaciale.

2-4. État de l'art sur l'utilisation des élastomères et thermodurcissables dans la protection des infrastructures métalliques

Au fil des années, diverses méthodes de traitements sur des substrats hydrophobes avec une faible énergie de surface [187] ont contribué à développer des surfaces superhydrophobes [127]. Parmi ces méthodes figurent l'anodisation [188-191] souvent couplée avec le bombardement moléculaire [192], la gravure chimique [193], la lithographie ou la réplique directe [194, 195] et le plasma [196-198]. Les surfaces superhydrophobes qui en résultent, grâce à leur potentiel non mouillant (et comme l'ont démontré plusieurs travaux), sont jugées efficaces pour faciliter le dégivrage et le retard de formation de givre [199, 200]. En effet, la présence d'air dans les aspérités de surface donne lieu à un ralentissement du transfert de chaleur entre la surface et la goutte [201]. Par conséquent, le temps nécessaire pour la formation du gel sur une surface hydrophile normale est augmenté lorsque celle-ci tend vers la superhydrophobicité tel que le présente la figure 2-7. Ayant conscience que la superhydrophobicité ne sera pas dans les objectifs du présent travail, l'accent sera mis sur le

rôle des caractéristiques physicochimiques qui concourent à la réduction de l'adhérence de la glace pour les surfaces hydrophobes.

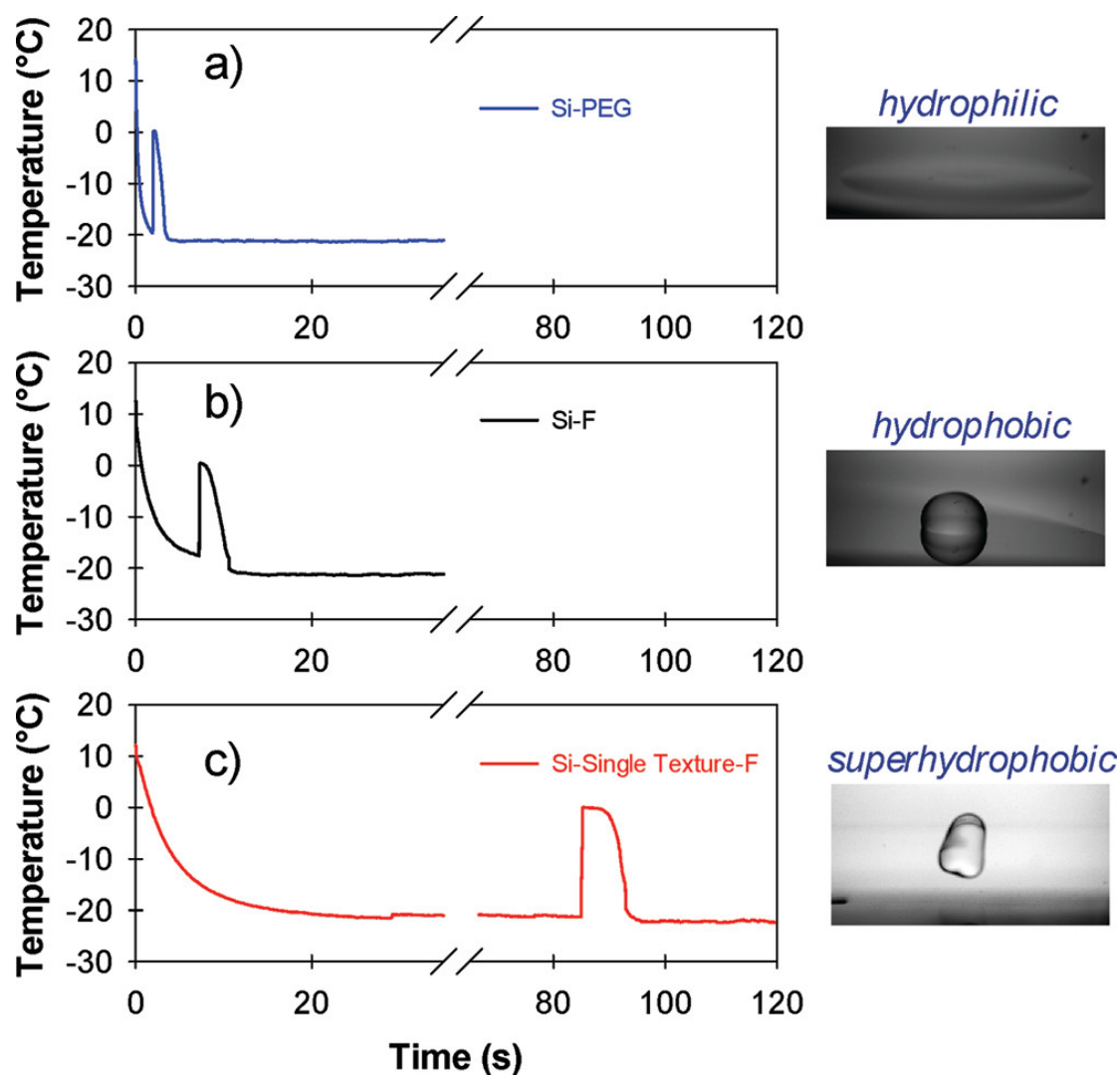


Figure 2-7 : Évolution avec le temps des températures de gel d'une gouttelette d'eau de 4 μ L déposée à 2.2m/s sur différentes surfaces refroidies à -20°C: a) hydrophile de silicone Si-PEG, b) hydrophobes de Si-F, c) Superhydrophobes (SI-F micro-texturée) [199]

Copyright © 2023 American Chemical Society

Cette étude comparative menée par Alizadeh et al. [199] a montré que les surfaces hydrophobes pourraient être utiles pour lutter contre l'accumulation du givre. Mais à l'exception des surfaces superhydrophobes, les surfaces hydrophobes n'ont pas un effet dynamique appréciable en raison du faible angle de roulement répertorié. Bien que les forces d'adhérence de la glace n'aient pas été mesurées, la faible mobilité des gouttes sur les surfaces hydrophobes suggère que la force d'adhérence de la glace serait supérieure à celles des surfaces superhydrophobes. Ce qui apporte un défi dans la conception des surfaces hydrophobes et glaciophobes à la fois.

En d'autres termes, la rugosité de surface et l'énergie de surface gouvernent le caractère hydrophobe d'une surface. La plupart des composés fluorés et en particulier les groupements $-CF_3$ ont une énergie de surface qualifiée comme la plus basse estimée autour de $6,7 \text{ mJ/m}^2$ (ou mN/m) [107]. Et au fur et à mesure de la substitution de l'atome de fluor par un atome d'hydrogène, l'énergie de surface augmente dépendamment de la nature des liaisons intermoléculaires [202].

Ceci s'explique théoriquement par le fait que l'énergie de surface se définit comme étant la quantité de travail nécessaire pour qu'une interface se crée. Plus elle est faible, moins il y a une création d'interfaces. Or étant donné qu'elle dépend de la nature des interactions intermoléculaires, alors l'énergie de surface sera plus grande pour des composés à bases de molécules polaires ou métalliques et relativement faibles pour des molécules reliées par des forces électrostatiques ou hydrogène. C'est pourquoi l'énergie de surface des métaux et des verres est généralement élevée de l'ordre de 1000 mN/m et ces surfaces sont de nature hydrophile.

2-4.1. Utilisation du PDMS dans la fabrication des revêtements

Considéré comme matériau à faible énergie de surface, le PDMS est un polymère de silicone qui possède une faible tension de surface d'environ 20 mN/m [203, 204]. En raison de la présence de groupements alkyl (-CH₃) qui lui confèrent une faible énergie de surface (10-20 mN/m), le PDMS et d'autres composés alkylés sont utilisés comme agent d'hydrophobisation. Ce type de surfaces en contact avec l'eau (composé polaire) qui a une énergie de surface de 72 mN/m [205], auront un caractère hydrophobe. A titre illustratif, voici un extrait des données d'énergies de surface pour différents composés répertoriés dans le tableau 2-2 [202, 206]. Toutes ces données ont été mesurées à 20°C.

Tableau 2-2 : Énergies de surface pour divers composés

Composés présents à la surface	Énergie de surface [mN/m]
-CF ₃	6-7
-CF ₂ H	15
CF ₂ -CF ₂	18
-CF ₂ -CH ₂	25
-CH ₃	20-24
-CH ₂ -CH ₂	31
-CH-Aromatique	35
Verre	~ 1240

D'autres matériaux à base de polyuréthane (PU) font également partie des candidats pour la conception des revêtements hydrophobes en raison de leur faible énergie de surface de l'ordre de 40 mN/m [207]. Malgré cela, l'avantage des matériaux à base de polyuréthane est qu'ils possèdent des groupements polaires à la surface qui facilitent le greffage de groupements fonctionnels comme les silanes à faible énergie de surface [208]. Pour les résines époxy en revanche, leur énergie de surface est liée à l'agent de cure et varie entre 30-

45 mN/m [209]. Cette petite analyse pourrait servir à effectuer un classement entre les différents matériaux à choisir par ordre de préférence. Ainsi, le PDMS et les époxy sont encore des candidats bien positionnés comme polymères pour concevoir des surfaces hydrophobes.

Afin d'apporter un fondement scientifique à la proposition, il convient de passer en revue quelques travaux mettant en vedette chacun des trois principaux groupes de matériaux : le PDMS, le PU et les époxy sans avoir égard à leur utilisation pour des applications glaciophobes. Cette revue aide à dénoncer les aspects positifs et négatifs de chaque type de résine et l'accent est mis sur les époxy par la suite.

Pour la formulation de revêtements de protection des infrastructures, le PDMS en tant que polymère de transition entre les matériaux organiques et inorganiques [210] est un bon candidat. En plus, avec une élasticité semblable aux tissus humains d'environ 2 MPa [211, 212], il offre une bonne résistance aux UVs. En fait, les liaisons silicone-oxygène Si-O, qu'il contient, procurent une bonne résistance thermique. Mais, il souffre d'une faible résistance mécanique qui est souvent compensée par l'ajout de nanoparticules dans les formulations pour des applications dans les environnements extérieurs [213]. Cet élastomère a été employé dans la fabrication de revêtements hydrophobes ou superhydrophobes multifonctionnels (anticorrosif, anti-givres, anti-reflets, anti-fouling) [214].

Wang et al.[215] ont mené une étude comparative entre les propriétés de résistance aux UVs et anticorrosives de revêtements à base des résines hybrides époxy-silicones et de polyuréthane. Ils ont observé une meilleure durabilité chez les résines époxy silicone en raison de la présence de liaisons Si-O-Si.

Au meilleur de nos connaissances, il n'existe pas de matériaux intrinsèques de conception, capable de mitiger complètement l'accumulation et l'adhérence de la glace sur les structures. La glace s'accumule donc inéluctablement sur les surfaces et l'utilisation de revêtements glaciophobes est un moyen efficace au fil du temps.

Quelques années auparavant, au sein du groupe de recherche, Momen et al. [189] ont développé un revêtement superhydrophobe par dispersion via sol-gel d'une solution de silicone RTV sur des substrats d'aluminium. En prélude à l'application de la silicone sur ces surfaces, un traitement électrochimique à haut potentiel en amont a été fait afin d'obtenir la texture adéquate qui contribuerait à l'amélioration de la mouillabilité. Ils ont aussi remarqué une détérioration de la mouillabilité accompagnant une chute de la température à -10°C , traduite par une augmentation de l'hystérésis de l'angle de contact, expérimentant ainsi la transition Wenzel-Cassie-Baxter. En comparant les surfaces superhydrophobes et les surfaces hydrophobes, d'autres chercheurs, He, M. et al. [216] ont montré que les surfaces superhydrophobes contribuent à retarder la formation du givre. Sur ces surfaces, il était possible d'observer une faible fluctuation de l'angle de contact avec la chute de température. L'utilisation du isopolypropylène comme matériau a dû influencer le comportement des surfaces superhydrophobes au niveau moléculaire lorsque le givrage par condensation a lieu. Mais la majorité des études a montré que les surfaces superhydrophobes ont un potentiel antigivre microscopiquement limité [40, 100, 217, 218].

L'un des volets de la présente recherche vise également à réduire non seulement l'adhérence mais également l'accumulation de la glace sur les structures. Il s'agit d'une tâche quelquefois délicate car la majeure partie des surfaces dites glaciophobes, quoiqu'elles présentent une réduction de ladite force d'adhérence de la glace, n'ont pas nécessairement la

faculté de retrait de la glace sous l'effet de la pesanteur ou du vent [219]. Laforge et al. [220] ont étudié le potentiel antigivre de plusieurs surfaces à travers divers tests, dont la simulation de l'accumulation de la glace. Aucune des surfaces étudiées n'a présenté une diminution significative de l'adhérence de la glace.

Récemment, la plus faible force d'adhérence de la glace d'environ 0,2 kPa a été mesurée sur des revêtements élastomériques dont la réticulation a été faite en présence d'huiles lubrifiantes afin de réduire leur degré de réticulation [95]. Golovin et al. [95] ont également introduit une série de revêtements glaciophobes basés sur le phénomène de cavitation de l'interface entre la glace et le revêtement afin de permettre la mobilité de la glace et faciliter son retrait. Récemment, ils ont proposé une solution hybride couplant le dégivrage passif et actif grâce à un revêtement glaciophobe dont le potentiel antigivre est amélioré grâce à des unités chauffantes régulées par des microsenseurs à la surface [221].

2-4.2. Utilisation des résines époxy dans la fabrication des revêtements

Les époxy font partie de l'importante classe des polymères thermodurcissables qui forment de manière irréversible et structurée un réseau tridimensionnel de molécules sous l'effet de la chaleur ou de polyaddition. À hauteur de 67% présentes aujourd'hui comme matériaux de construction, ces résines ont été introduites il y a plus d'un siècle et sont toujours prisées comme matériau de renforcement [222].

2-4.2.1. Notions fondamentales : Synthèse et types

L'invention des résines époxy également connues sous le nom de polyépoxydes, époxy, α -époxy ou encore 1,2-époxy [223] a été attribuée au chimiste russe Prileschajew en 1909 grâce à la réaction des oléfines avec l'acide de peroxybenzoïque [224]. Cependant, les

premiers essais pour synthétiser des résines qui peuvent être aujourd'hui appelées des résines époxy renvoient en 1891 [225-227]. Leur vulgarisation commerciale s'est faite qu'à partir des années 1947 [57]. Toutefois, plusieurs brevets et inventions se sont succédés au fil des années dont les plus connues sont celles de Pierre Castan et Sylvan Greenlee [225]. Pour résumer l'histoire, les premières résines époxy commercialisées sont issues de la réaction entre le Bisphénol A et l'épichlorhydrine. L'époxyde de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) qui en résulte est constitué en majorité du Bisphénol A (BPA) [61, 228]. Elle détient une part de 90% des résines époxydes présentes sur le marché [62].

Étymologiquement, le terme époxy vient des mots grecs «*epi*» et «*oxy*» qui signifient respectivement «*sur*» et «*pointu/acide*» [227]. Un époxy dit époxyde est caractérisé par un groupement cyclique de trois atomes dans la chaîne moléculaire tel que présenté sur la figure 2-8 suivante appelée groupement oxirane ou éthoxyline [229].



Figure 2-8: Vue 3D d'un groupement oxirane

Ce réarrangement moléculaire confère aux atomes de carbone du groupement oxirane un caractère électrophile. En effet, l'oxygène étant très électronégatif, les atomes de carbones sont déficitaires en électrons donc plus susceptibles de réagir avec un atome électronégatif présent dans le milieu [230]. Ainsi, la présence d'un atome électronégatif apporté par un autre

monomère occasionnera l'ouverture du noyau oxirane conduisant à la polymérisation peu importe si le milieu réactionnel est neutre, basique ou acide. Toutefois, la réaction est davantage catalysée en présence d'un acide [231].

L'atome initiateur de l'ouverture peut provenir du même monomère conduisant à une homopolymérisation. Des monomères de types différents polyfonctionnels peuvent être également employés; c'est une polyaddition. Dans ce dernier cas, il s'agit d'un agent durcisseur (de réticulation ou de cure) qui est employé et généralement, on parle de copolymérisation. Avant la polymérisation, les résines époxy sont sous forme liquide. Cette réaction ainsi initiée donne naissance à un réseau tridimensionnel, par la réticulation, de polymères enchevêtrés appelés thermodurcissables. Ainsi, au même titre que les résines d'urée, de mélamine, de polyesters, des phénoliques et de polyuréthane [229, 232], les époxys ne sont plus modelables sous l'effet de la température [233].

En plus, les époxys disposent une dureté mécanique, une résistance chimique élevée, favorisant ainsi son utilisation pour diverses applications externes. Ce qui leur confère une versatilité qui les hissant dès lors en haut plan pour les applications dans diverses industries incluant la conception de revêtements, des adhésifs, les composites voire les électroniques [234, 235]. Pour des revêtements époxydiques qui sont destinés à des applications marines, d'une manière générale, la réticulation est privilégiée à température ambiante [86].

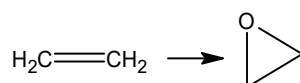
La cure ou réaction de réticulation joue un rôle crucial dans la définition des propriétés finales des époxys dépendamment de plusieurs facteurs.

- Le type de résine ;
- Le type d'agents de réticulation ;

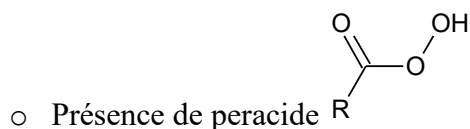
- Le ratio stœchiométrique ;
- La température de cuisson.

Avant d'énumérer les différents types d'époxy, il convient de connaître les différentes voies ou méthodes qui concourent à l'obtention des époxy. Ces voies consistent en des réactions chimiques diverses dont quelques-unes sont présentées ci-après.:

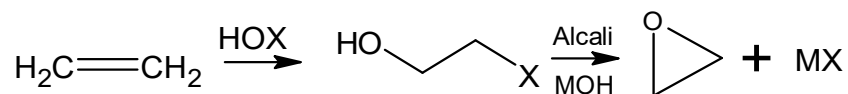
- **Oxydation des alcènes :**



- o Oxydation directe : $\text{O}_2/\text{Catalyseur (Ag/100-500}^\circ\text{C)}$

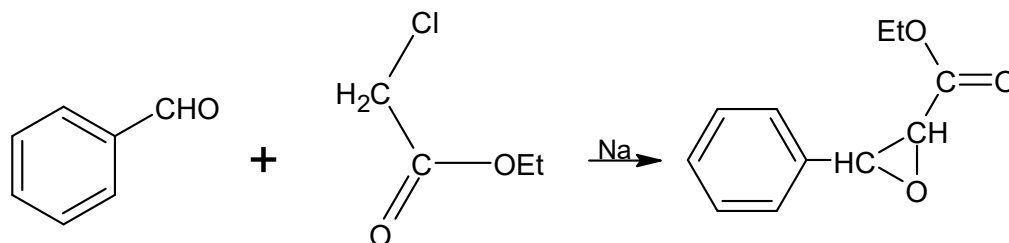


- **Hypohalogenation d'un alcène** puis cyclodéshydrogénation en présence d'halogène



- **Condensation ou réduction d'un carbonyle alpha-halogéné**

- o Par condensation de Darzen en présence d'un acide carboxylique alpha-halogéné



- o En présence du réactif de Grignard R-Mg-X

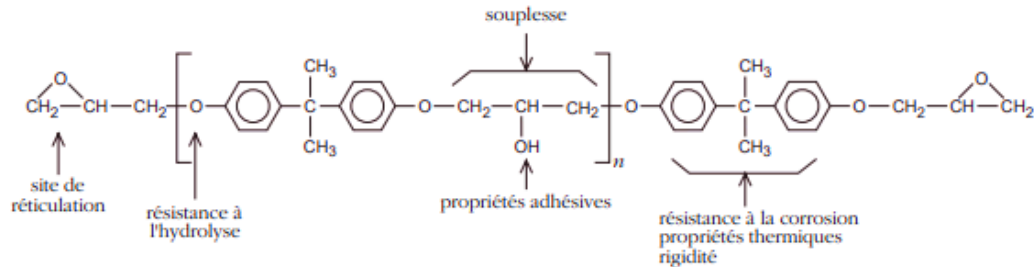
Avant la réaction de réticulation, les résines époxy sont dites prépolymères [237] et le matériau final réticulé est appelé aussi résine époxy. Pour éviter toute confusion, ici la résine époxy de base avant cure est appelée prépolymère. Il existe plusieurs types de résines époxy, mais elles sont classifiées en deux catégories principales notamment les résines glycidyliques reliées au BPA et les résines non glycidyliques reliées aux aliphatiques ou cyclo-aliphatiques [235, 238]. Les résines glycidyliques en raison de composés aromatiques dans les structures ont une faible résistance aux UVs ce qui limite leur utilisation pour des applications extérieures.

- Les résines à base de bisphénol

Dans cette catégorie, le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) a été le premier type de prépolymère synthétisé. Il occupe plus de 90% du tonnage des époxy sur le marché mondial [239]. Chaque groupement fonctionnel constituant le prépolymère joue un rôle spécifique qui procure les propriétés recherchées. Le noyau bis-phénolique procure assurément une rigidité de la molécule comparativement à un noyau aliphatique qui apporte plus de mobilité dans la molécule. La formule de base de DGEBA tel que représentée par la formule développée (où n désigne le degré de polymérisation de la résine) a une masse moléculaire de 380 g/mol pour $n=0,2$ [240]. Des essais de purification pour isoler le monomère de base ont abouti à une masse moléculaire réduite de 344g/mol ($n=0$). Il dépend du rapport molaire entre le 2-chloropropène et le 4,4'-isopropylidènediphénol [241]. Le degré de polymérisation permet également de définir la nature physique du prépolymère à température ambiante de sorte que [239]:

- Pour n compris entre 0 et 1; il se trouve à l'état liquide peu visqueux;

- Pour n compris entre 1 et 1,5; il se trouve à l'état liquide, mais très visqueux;
- Pour n plus grand que 1,5; il se trouve à l'état solide.



Selon le procédé (de synthèse de DEGBA en présence de bisphénol A, d'épichlorhydrine et de soude) Taffy [53, 242], il est possible d'ajuster le poids moléculaire des époxy et aussi d'augmenter le nombre de groupements fonctionnels oxirane dans le prépolymère et les propriétés recherchées. Il en résulte des multi-époxy. Ce procédé fait intervenir des quantités variées d'épichlorhydrine dans un milieu réactionnel alcalin [243].

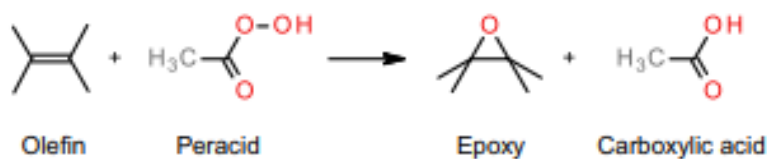
Il existe également des résines de diglycidyl éther bisphénol F (DGEBF; BPF) qui possèdent une plus faible viscosité comparée à celle du bisphénol A. La structure de ces prépolymères est similaire à celle du BPA dont le monomère époxyde est le BPF. Ces résines présentent plusieurs avantages comparés aux dérivés de BPA, car elles sont plus réactives à température ambiante. Elles sont synthétisées à partir de composés polyhydriques et d'épichlorhydrine. Ensuite, ces différents dérivés de bisphénol obtenus réagissent à nouveau en présence d'épichlorhydrine pour donner les différents types de résines présentes sur le marché.

- **Les résines à base de phénol**

Les résines Novolacs sont les plus connues et commercialement disponibles. Elles sont produites à partir de la réaction de composés phénoliques de l'épichlorhydrine. Ces résines conviennent comme matériaux pour des applications en électronique où leur propriété photorésistante est requise [240]. De plus amples informations sur la production des résines phénoliques en général et Novolac sont accessibles dans la documentation [244]. Rappelons que les résines finales obtenues sont typiquement des éthers ou des polyéthers qui par définition sont des composés chimiques ayant dans leur structure deux atomes de carbone reliés à un atome d'oxygène (R-O-R). Pour cette raison, on retrouve très souvent le radical éther dans la nomenclature des époxy.

- Les résines aliphatiques

Elles sont de deux types. Notamment celles qui proviennent de l'époxydation directe des alcènes et celles qui proviennent de la réaction en présence d'épichlorhydrine. L'époxydation directe suit la réaction de Diels-Alder qui conduit à la transformation d'un alcène en présence de peracides.

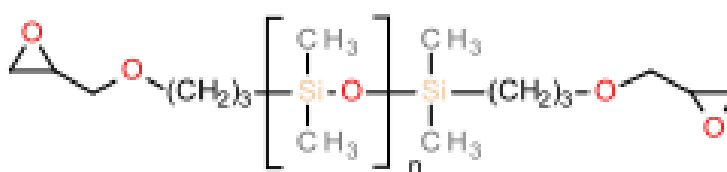


Plusieurs types de peracides peuvent être utilisés, ce qui donne naissance à des structures variées de résines aliphatiques ou peracides. Dans ce cas, il y a réduction du risque associé à la présence de chlore qui induirait à un potentiel corrosif de ces résines. Elles sont composées de chaînes aliphatiques linéaires ou cycliques qui leur confèrent une bonne

résistance aux rayons ultraviolets comparativement aux époxys phénoliques qui possèdent des chaînes aromatiques.

- Les résines époxy silicones

Ces dernières ont été développées pour remédier à la faible résistance à la rupture des époxy. Un exemple de structure est présenté à travers la formule développée qui suit :



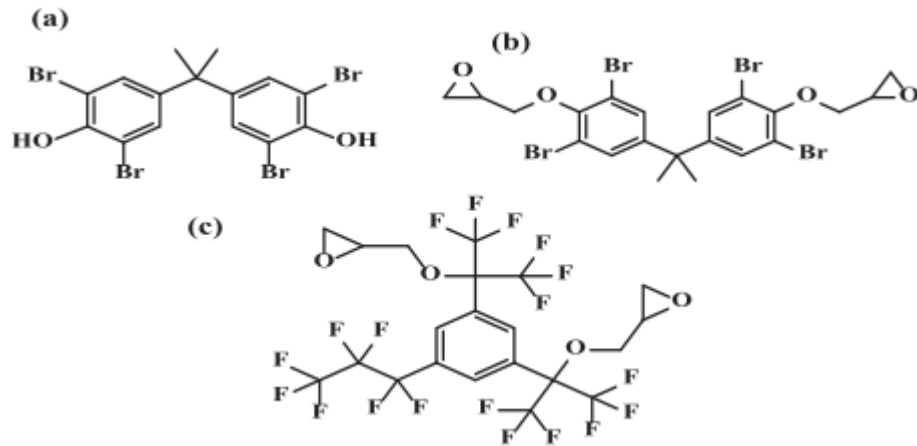
[228]

L'incompatibilité entre le silicone et les époxys, celle due à leur différence de polarité et la disparité de leur paramètre de solubilité, contraint à procéder par synthèse ou modification chimique par hydrosilylation mettant en jeu un époxy et un organosilane [245]. L'ajout d'élastomères dont le silicone dans la composition des résines d'époxy permet d'améliorer leur résistance à la rupture et leur dureté.

- Les résines époxy halogénées

Ce sont des résines époxy dans lesquelles il y a la présence d'atomes halogènes tels que le brome, le fluor reflété sur l'illustration des structures développées suivantes. À titre

indicatif, le tétrabromo-Bisphénol A (a) et son époxy dérivé (b). De même, il existe également des résines époxy fluorées c) [246].



L'avantage de ces types de résines est qu'elles peuvent contribuer à prévenir ou retarder l'ignition des matériaux. Elles conviennent particulièrement à des applications où il s'agit par exemple de protéger des appareils électroniques et électroménagers [247, 248].

- Les types de durcisseurs

L'évolution des besoins spécifiques dans l'industrie des époxyes avec la synthèse de résines multifonctionnelles a conduit parallèlement à l'introduction de nouveaux types d'agents de réticulation dont la réactivité leur est adaptée.

Ce sont des nucléophiles dont les hydroxydes, les alkoxydes, les amines primaires et secondaires sont quelques exemples [231]. Ils sont classés en trois principaux groupes: i) les amines, ii) les anhydres, iii) les acides de Lewis. Comparativement aux résines époxy, ces composés ont des chaînes de molécules courtes donc une faible viscosité qui contribue à améliorer la malléabilité des époxyes pour diverses applications.

Plusieurs études réalisées ont permis de montrer l'impact des agents de cure voire la composition des mélanges de résines sur les propriétés finales des résines réticulées [249]. Certaines investigations ont montré que ceux-ci bonifient leur résistance et leur température de transition vitreuse [250].

Les propriétés des résines finales obtenues varient en fonction de la nature et des proportions des agents de cure utilisés [233]. De même, les agents de réticulation sont choisis en s'appuyant sur l'application finale recherchée pour les époxy et les conditions de réactions notamment la température. En effet, certains agents de réticulations en particulier les amines sur lesquels l'accent est mis dans les lignes suivantes sont recommandés pour une polymérisation à température ambiante.

2-4.2.2. Agent de cure à base d'amine : les systèmes époxy-amines

Il est plus courant de rencontrer dans les applications industrielles notamment dans la formulation des composites, des adhésifs, des revêtements et peintures, l'utilisation de systèmes époxy-amines. En effet, la forte résistivité thermique et la très bonne résistance mécanique qui résultent de la cure des époxy avec des agents de cure à base d'amines portent généralement le choix vers eux dans les formulations [251]. Comme évoqué dans les lignes précédentes, la cure des époxy se fait par l'ouverture du noyau oxirane donnant place à des groupements hydroxydes susceptibles de former des liaisons hydrogène. Le composé formé est très réactif et initie la polymérisation avec les autres molécules d'époxy présentes dans le milieu. Cependant, il importe d'assurer une répartition stœchiométrique des différents réactants notamment les hydrogènes réactifs des amines afin d'assurer la cure complète. En effet, chaque groupement époxy présent dans la résine, réagit avec un groupement NH-disponible dans la molécule de l'agent de réticulation, d'où la notion d'hydrogène-amine

réactif. La présence d'un ou de deux hydrogènes dans les amines, parlant respectivement d'amines secondaires et d'amine primaires est primordiale pour assurer l'ouverture des noyaux oxiranes. En présence d'une amine primaire, deux groupements oxiranes s'ouvrent. En revanche, lorsque l'amine est de type secondaire, un seul groupement oxirane est mis à contribution. Il se forme ainsi lors de l'ouverture des noyaux époxy qui peuvent réagir avec les noyaux d'époxy conduisant à une éthérification. Cette réaction parasite qui entre en compétition avec la réticulation des époxy a souvent lieu lorsque les amines utilisées ne sont pas très réactives.

Généralement, leur réactivité qui leur est propre est conférée par le potentiel nucléophile ou la structure moléculaire comprenant la présence ou non de gêne stérique. S'appuyant sur le type de la chaîne de carbone, elles peuvent dès lors être classées en fonction de la chaîne carbonée de la moins réactive à la plus réactive : aliphatique < cycloaliphatique < aromatique [252]. Mezzenga et al. [253] ont étudié dans le passé l'influence des chaînes de carbone des époxy mises en jeu dans la réticulation sur les mécanismes et la cinétique de la réaction de réticulation. Ils ont montré que la réactivité et donc la stabilité énergétique des époxy liée à son enthalpie de réaction dépendent de la nature des chaînes de carbone. En comparant les réactivités de différentes chaînes d'époxy présentant ou non des groupements éthers polaires, ils ont observé que l'ajout des ramifications aux époxy provoque une réduction de la réactivité.

De plus, Garcia et al.[254, 255] ont également confirmé l'impact de la structure chimique des agents de cure sur les propriétés mécaniques des résines époxy. Ils ont évalué les températures de transition vitreuse T_g de différents systèmes d'époxy réticulés à partir de trois sortes de durcisseurs aminés dont une amine linéaire et deux amines cycloaliphatiques.

L'un des composés cycliques possédait également une chaîne linéaire. Comme résultat, les résines obtenues présentaient un Tg diminuant avec la présence de chaînes linéaires. Ainsi, la résine réticulée avec l'agent de chaîne linéaire présente le plus faible Tg tandis que celle qui contient l'agent cycloaliphatique présente le Tg le plus élevé avec les propriétés mécaniques les plus élevées. En somme, c'est la rigidité ou la flexibilité du squelette carboné de la molécule qui impacte ses propriétés mécaniques [255].

Dans les lignes précédentes, les différentes stratégies utilisées en matière de protection des infrastructures ont été vaguement énumérées ainsi que leurs limites, ce qui favorise l'orientation vers la méthodologie proposée dans les lignes suivantes. Mais toute information étant utile, ici seront présentés certains travaux qui permettent de mieux élucider le bien-fondé de la solution proposée. Par une approche en entonnoir dite « dish ou funnel approach », certaines recherches sur les revêtements de protection en générale ont été énumérées d'emblée, passant en revue plusieurs types de polymères, dont le polyuréthane, les silicones et les époxy pour ne citer que ceux-ci. Cela permettra de justifier le choix des résines époxy comme matériaux de base dans le développement de la solution adaptée à ce projet.

Ensuite, un éventail de choix explicites (en ce qui concerne les revêtements de protections à base d'époxy), est donné dans l'optique de connaître les potentiels additifs qui peuvent être utilisés pour apporter une quelconque fonctionnalité aux revêtements époxy. Ceux-ci font office d'indicatifs comme une généralité, mais ne seront pas forcément employés dans la formulation de nos revêtements qui se veut être une application spécifique.

Enfin, les travaux réalisés dans la conception de revêtements à base d'époxy avec des propriétés glaciophobes sont présentés ultimement pour justifier l'originalité de la démarche abordée.

2-4.3. Évolution de la science dans le développement des revêtements glaciophobes à base d'époxy et époxy-silicone

De nos jours, la demande mondiale en matière des résines époxy a vu considérablement ses chiffres augmenter. Pour ne citer que ces utilisations; elles se sont retrouvées dans la composition des revêtements de protection pour les rails de trains, les pâles des éoliennes, les palplanches métalliques des navires [84, 256]. Or, comme mentionnés dans les lignes précédentes afin de renvoyer au faible potentiel d'hydrophobicité de l'époxy, les revêtements qui en résultent sont susceptibles d'accumuler beaucoup de glace ou givre. Ainsi plusieurs travaux ont été réalisés dans le but d'améliorer le potentiel hydrophobe et glaciophobe des époxy.

La contrainte d'adhérence de glace sur une surface est tributaire des interactions qui ont lieu à l'interface entre la glace et la surface [91]. C'est pourquoi les matériaux à faible énergie de surface sont prisés. La présente synthèse des travaux de littérature est scindée en plusieurs parties. Elle traite des approches détaillées des différentes démarches qui pourraient être exploitées de manière à obtenir les caractéristiques de surfaces adéquates pour notre revêtement. Les différentes voies de modification surfacique ou volumique seront abordées. De même, toute approche de traitement de surface visant à réduire l'adhésion et l'accumulation de la glace sera présentée.

2-4.3.1. Modification surfacique des époxy

L'hydrophobicité est très souvent considérée comme des prérequis pour la glaciophobicité d'un revêtement [84]. Ainsi, certains traitements de surface sont réalisés pour rendre les époxy hydrophobes à partir de matériaux à faible énergie de surface. Il s'agit entre autres de certaines modifications chimiques à partir de substances hydrophobes comme l'acide stéarique, les fluoroalkylsilanes [257], l'acide laurique et certains matériaux polymérique dont le polydimethylsiloxane et le PTFE (Teflon)[84, 258].

Y. et al. ont proposé une méthode facile pour améliorer l'hydrophobicité des époxy par application de micro-nanopaillettes d'oxyde de magnésium traitées à l'acide stéarique [259]. Testées sur différents substrats en métal ou en verre, les surfaces superhydrophobes obtenues offrent un retard du gel des gouttelettes d'eau surfondues. Étant donné la faible conductivité thermique du verre, un temps de gel plus long fut observé pouvant atteindre jusqu'à 3 fois le temps de gel sur une surface non revêtue. Malgré cela, la faible résistance à l'abrasion conduisant à une perte simultanée de la superhydrophobicité et de leur habilité anti-givre, réduit leur utilisation pour des applications extérieures mettant en jeu des contraintes mécaniques sévères. Marczak, J. et al. ont étudié l'effet des propriétés de surfaces et de l'utilisation des organosilanes comme agent de réduction de l'énergie de surface et de la contrainte d'adhérence de la glace. Cette étude expérimentale sur l'impact des propriétés tribologiques des fluoralkylsilanes en général fit ressortir l'importance de la longueur de la chaîne de carbones sur la qualité du revêtement représentée par les figures 2-9 et 2-10[88]. Mais leur modification était uniquement surfacique.

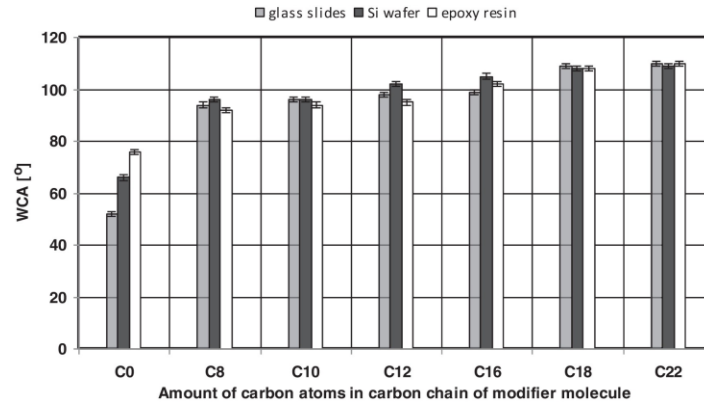


Figure 2-9 : Angle de contact statique montrant l'effet de la longueur de chaîne de carbone des alkylsilane pour des surfaces traitées de verre, de silicone et de résine époxy [88] (©

avec permission de Elsevier)

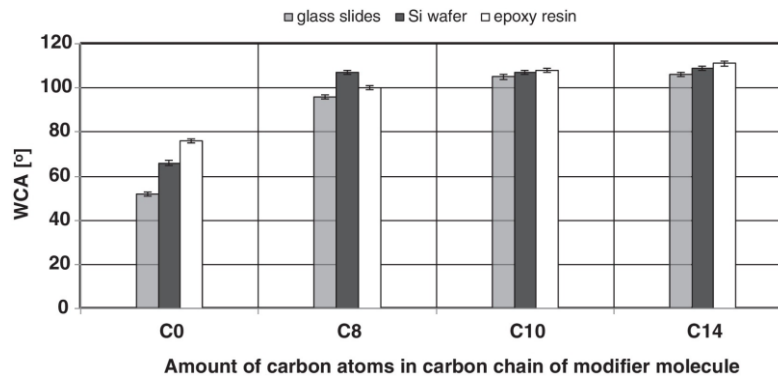


Figure 2-10: Angle de contact statique montrant l'effet de la longueur de chaîne de carbone des Fluoroalkylsilane pour des surfaces traitées de verre, de silicone et de résine

époxy [88] © (avec la permission de Elsevier)

Des travaux complémentaires à cette étude ont permis d'estimer le potentiel glaciophobe des alkylsilanes comme agent de modification de la couche superficielle des substrats et particulièrement les époxy. Ils concluent que plus la chaîne de carbone est longue, plus faible devient la contrainte d'adhérence de la glace telle qu'illustré sur la figure 2-11. Ainsi, se rapportant à la précédente étude, l'on pourrait penser que des

fluoroalkylsilanes à longue chaîne favoriseraient également une diminution de la contrainte d'adhérence de la glace et la mouillabilité. La contrainte d'adhérence ainsi mesurée sur ces substrats par la méthode de traction d'un bloc de glace accumulée à la surface donne des contraintes relativement faibles comparées à celle obtenues par méthode de cisaillement.

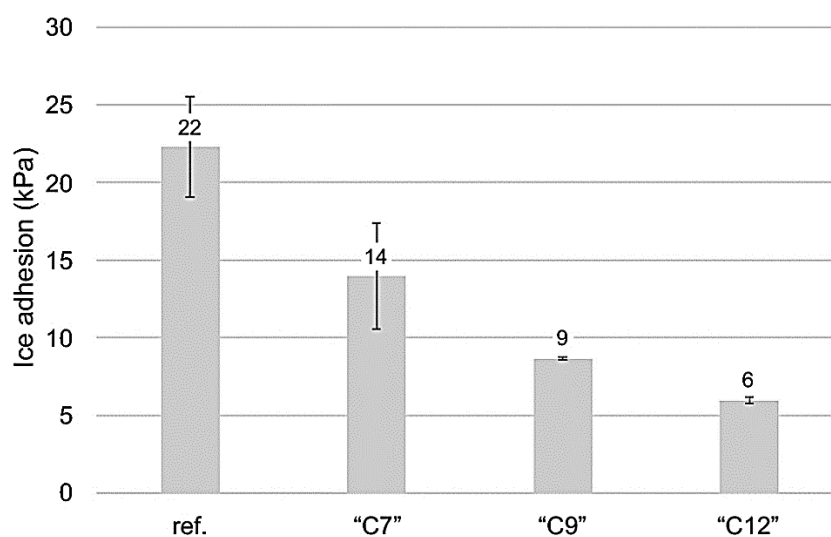


Figure 2-11: Effet de la chaîne de carbone dans les alkylsilanes sur la contrainte d'adhérence de la glace [260].

De même, Idriss, H. et al. [261] ont proposé une approche facile et générique de fabrication de revêtements glaciophobes. À l'instar du polyméthylméthacrylate (PMMA) utilisé, leur méthode peut servir à l'hydrophobisation de divers types de polymères peu hydrophobes notamment les résines époxy. Grâce à l'action synergique des particules de graphites hydrophobes dans la matrice de polymère et des sels de diazonium auxquels ont été greffés des groupements fluoro-fonctionnels, une amélioration de l'énergie de surface et des habilités glaciophobes a été observée. Le traitement a résulté en des surfaces texturées sur lesquelles l'interface de contact avec les gouttelettes était minimale ce qui entraîne une augmentation du délai de transport de la chaleur nécessaire pour produire leur gel à la surface.

De plus, la présence de groupements fluorés uniformément répartis à la surface et le sel d'ammonium a favorisé une bonne glissance caractérisée par un angle de roulement inférieur à 5°.

En ce qui concerne les applications marines portuaires généralement les travaux effectués dans le cadre de la modification de surface portent pour la plupart sur l'amélioration des propriétés antifouling et anticorrosives. En effet, le milieu marin en lui-même est très corrosif. D'une part, car l'eau de mer est un électrolyte, et, en eau douce, l'eau de pluie acide est aussi une cause de la corrosion [262]. D'autre part, la présence d'une flore et faune aquatique, pour toute zone portuaire quelconque très humide en général, est reliée à diverses activités métaboliques des microorganismes qui sont responsables du processus de fouling observé sur les infrastructures. Ces deux facteurs sont principalement responsables de la dégradation des matériaux [263]. Étant donné que le processus de fouling dans son essence est assimilable à un processus d'adhérence d'un corps sur une matière, le processus d'accumulation de la glace peut être traité de cette manière. C'est pourquoi, en plus d'utiliser des matières à faible énergie de surface, la stratégie visant l'introduction de matériaux flexible a gagné en popularité.

2-4.3.2. Modification volumique des époxy

Il existe plusieurs approches pour la modification volumique des époxy. Chacune des méthodes utilisées possède une particularité qui justifie son utilisation. Dans le souci de demeurer dans le contexte lié à la présence thèse, certaines techniques seront mentionnées. Avant toute chose et eu égard à la portée environnementale de l'étude, il incombe de justifier le choix de la méthode à travers un agencement d'arguments scientifiques sur les observations faites par d'autres chercheurs. Ces modifications sont en pratique des

interventions ciblées qui impactent les propriétés volumiques des résines époxy notamment les propriétés mécaniques mais aussi les propriétés de surfaces. Plusieurs méthodes ont fait leurs preuves dont l'utilisation des nanoparticules pour améliorer les propriétés des époxy.

Une nouvelle classe d'époxy dit bio en substitution aux époxy conventionnels ont été introduits [49, 264]. Cette nouvelle classe de résines comprend des époxy biodégradables provenant de sources biologiques, sont utilisés comme substituants aux époxy bis-phénoliques de source pétrolière [168, 265, 266]. Dans le souci d'éviter toute redondance au sujet de la limitation concernant les époxy de sources pétrolières à base de BPA, le lecteur est référé au paragraphe introductif et à quelques références [61, 267-270]. En clair, ces limitations ont encouragé le besoin des époxy de nature biologique.

L'épichlorhydrine qui est le monomère de base pour la fabrication des époxy peut-être produite à partir de molécules de glycérol d'origine biologique [61, 271]. Le lecteur pourrait se référer aux lignes précédentes portant sur la synthèse des époxy afin de comprendre le rôle de l'épichlorhydrine. Ces bio-époxy pour la plupart sont produites à partir de dérivés de sucre [267], de sèves de plantes principalement la lignine et la résine [272] et d'huiles végétales [273-275]. Bien qu'elles soient une alternative écologique, les résines qui en résultent souffrent de problèmes de résistances mécaniques et thermiques. À titre indicatif, Stemmelen et al. ont utilisé de l'huile de graines de lin et de l'huile de pépins de raisins comme résine et agent de cure respectivement pour la formulation d'une résine cuite d'époxy [273]. Dans leur étude, les matériaux finaux obtenus présentaient une température de transition vitreuse très faible inférieure à 0°C, ce qui limite leur utilisation pour des applications d'ingénierie. En effet, ces époxy sont constituées de molécules de composés

aliphatiques à longues chaînes contenus dans le glycérol également appelé glycérine. Ainsi, lors de la cure, la longueur des chaînes constitue un facteur limitant ce qui ralentit la vitesse de réaction de réticulation. C'est pourquoi, certains catalyseurs sont nécessaires afin de l'accélérer. Les propriétés finales des époxy sont généralement tributaires des matières premières mises en jeu.

Pour cette raison, les quasi-médiocres propriétés observées font que les résines époxy ne sont pas souvent formulées à partir de système à 100% biologique. Ding et al.[276] ont concrètement étudié l'effet de la longueur de chaîne des molécules de ce type de résines sur les propriétés thermiques et mécaniques. En utilisant divers acides carboxyliques comme agents de réticulation pour les résines époxy avec des chaînes de longueurs variées, ils ont montré que les propriétés mécaniques se détérioraient tandis que la résistance mécanique augmentait avec la longueur de chaîne. Leurs résultats ont confirmé aussi que la température de transition vitreuse augmente lorsque la longueur de la chaîne de l'agent de réticulation est réduite. De plus, grâce aux essais de traction sur les différents systèmes variant avec la longueur de la chaîne de l'acide dicarboxylique utilisé comme agent de cure, on observe que la résistance mécanique des résines suit une tendance similaire. Cela s'explique par la présence de chaînes trop longues ne parvenant pas aisément à réorienter leurs structures lors de la phase cristalline dans la réticulation, ainsi, le réseau est moins dense.

Les époxy biologiques sont généralement hydrophiles mais il est possible de les rendre hydrophobes grâce à l'utilisation judicieuse d'agent d'hydrophobisation. Bellido-Aguilar et al. [277] ont fabriqué un revêtement hydrophobe à base d'époxy biologique obtenu par réaction entre l'isosorbide et l'épichlorhydrine en milieu basique (présence de NaOH). L'état hydrophobe des résines époxy d'isosorbide résultantes a été confirmé par l'augmentation de

l'angle de contact statique de $52,6^\circ$ à environ $110,6^\circ$ avec des concentrations croissantes de fluoroalkylsilane connu sous le nom commercial de Dynasylan F8815. Cet oligosiloxane modifie la surface des revêtements en se greffant aux groupements hydroxy présents à leur surface. Cette étude a aussi montré que les alkylsilanes peuvent jouer le rôle d'agent de plastification des résines lorsqu'elles sont utilisées en excès comme agent de cure. En effet, les silanols peuvent réagir entre eux par réaction de polycondensation. Les tests de mesure d'absorptivité menés sur les résines ont montré qu'il existe encore des efforts à faire pour obtenir une barrière totalement imperméable. A ce propos, Feng et al. [278] ont également constaté que les résines époxy qui sont durcies peuvent accumuler plus de 4% d'eau dans un environnement à 60% d'humidité puis 35% d'eau lorsqu'elles sont immergées. Mais le degré de réticulation élevé peut permettre de réduire la capacité de rétention en eau des époxy et la contrainte d'adhérence de la glace. En effet, celle-ci pourrait être affectée par deux principaux facteurs : i) les vides interstitiels moléculaires causés lors de la cure des époxy et ii) la présence de groupements polaires à la surface des époxy.

Pour le premier facteur, des années antérieures, d'autres chercheurs tel que Shimbo et al. [279] ainsi que Yang et al.[280] ont travaillé respectivement sur la nature de la chaîne carbonée aromatique et l'effet de la structure des amines sur les propriétés finales des époxy. Il ont démontré que la présence de chaînes rigides aromatiques généralement retrouvées dans les époxy de type bisphénolique comme DGEBA sont reconnus pour donner des résines rigides après cuisson [281]. Dans les polymères, la présence de longues chaînes améliore leur mobilité et leur confère un faible module de Young à côté des métaux et des céramiques constituées de courtes molécules, d'où leur caractère rigide. Ces époxy, une fois réticulés, présentent une bonne flexibilité en raison de possible réadaptabilité de certaines liaisons

covalentes sous des conditions opératoires spécifiques. Leur emploi pour des applications glaciophobes ou superhydrophobes n'a pas encore été exploité.

Capricho, Jaworski, C et al. [231] ont publié un article de revue sur les époxy multifonctionnels et les méthodes possibles pour modifier leurs propriétés mécaniques. Le concept de vitrimères d'époxy, qui sont des polymères recyclables, mais qui présentent des propriétés plastiques, fut également abordée. Leur potentiel glaciophobe n'a pas encore été évalué. Mais ils pourraient en posséder sans l'intervention de textures hiérarchiques qui ne sont pas très préférables pour les raisons évoquées précédemment. Dans l'optique de demeurer dans le cadre du présent projet, très peu de détails sont fournis sur ces types de polymères. Cependant le lecteur pourrait consulter de la documentation suggérée [102, 282-284].

En somme, il est donc possible de déduire, en se basant sur la structure moléculaire des agents de cure ou époxy, l'ordre d'évolution des propriétés mécaniques des époxys. Par exemple, en augmentant le poids moléculaire de l'époxy, la résine finale est plus flexible [285] ce qui se matérialise par un faible module d'élasticité et une faible résistance à la traction dans la plupart des cas. Cet état n'est atteignable que par la combinaison du pouvoir d'un agent plastifiant et hydrophobe. Il est alors question de l'amélioration de la ductilité des époxys. Elle pourrait définir le potentiel plastique du matériau. Alors, un polymère capable d'absorber une quantité d'énergie et de résister à la rupture tout en demeurant intact sous des conditions de chocs extrêmes est préférable à un revêtement cassant [286]. Ceci crée une ouverture vers les solutions existantes pour améliorer l'énergie de rupture ou de résilience de l'époxy.

Ainsi succinctement évoqué précédemment, les oligosilanes ou de façon générale, les organosilanes sont de bons agents de modification qui peuvent être intégrés dans les recettes. Et d'après l'analyse de synthèse présentée, il ressort que les travaux qui exhibent les effets des modifications volumiques par les oligosilanes ou organosiloxanes sur la réduction de l'adhérence sont presque inexistants.

Grâce à l'introduction de composés appelés agents hydrophobisants dans les matrices des résines époxy, il est possible d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Le terme anglosaxon désignant ce procédé est « Toughening ». Il existe plusieurs agents de renforcement des époxy dont les thermoplastiques [287], les caoutchoucs ou fibres naturels/les époxydées, les polysiloxanes, les polysulfones, le polyétherimide, le polyéthersulfone et le poly(éthersulfone), poly(étherkétone) [214, 280, 285, 288]. Parmi ces matériaux, les polysiloxanes ont attiré plus l'attention dans les recherches au cours de ces années en raison de leur potentiel hydrophobe et leur caractère viscoélastique [63]. Les polysiloxanes plus spécifiquement les siloxanes carbofonctionnels et les polysiloxanes carbofonctionnels sont très souvent employés dans la modification des époxy et la synthèse de copolymères hybrides à base de silicone [289, 290]. Ces composés sont obtenus par polycondensation hydrolytiques ou hydrosilylation des molécules d'alkylsilanes et des alkoxysilanes notamment les chlorosilanes [291].

L'obtention des résines hybrides à base de silicone permet de combiner les propriétés des silicones à celles des époxy. Le silicone sous forme d'huile a été également utilisé dans une autre stratégie de développement de revêtement glaciophobe grâce à des surfaces poreuses à liquides infusés connues sous l'acronyme SLIPS[292]. Cependant, le type de revêtement souffre de lessivage des huiles infusées avec les cycles de dégivrage, qui les

emporte augmentant ainsi la force d'adhérence de la glace avec le temps. Toutefois, cela ne fait pas l'objet du présent travail. Au vu des connaissances de la littérature, il a été prouvé que la flexibilité des revêtements hydrophobes contribue à réduire la contrainte d'adhérence de la glace. Plusieurs travaux ont enregistré par exemple des contraintes d'adhérence de la glace inférieures à la limite de 100 kPa [293] soit des valeurs pouvant atteindre 0,4 kPa sur des surfaces modifiées au PDMS [294].

Rakshit, P. B. et al. [295] ont développé un copolymère d'époxy-silicone en incorporant du PDMS-azoté à 9 % afin d'améliorer la ductilité de la résine époxy et ses propriétés diélectriques. En utilisant du PDMS fonctionnel, ils améliorèrent la compatibilité des époxyes dont l'agent de cure est un polyamide. En effet, comme mentionné dans les travaux de Sobhani, S. et al. [296], l'incorporation du PDMS dans les résines époxy à température ambiante résulte en deux phases immiscibles. Toutefois, la présence de groupements fonctionnels sur le PDMS peut améliorer leur compatibilité.

D'autres techniques permettant d'améliorer la ductilité des époxyes consistent à utiliser des nanoparticules. L'ajout d'additifs tels que les nanotubes de carbone, le graphène et les nanoparticules d'argile et de silice ont démontré un effet bénéfique sur les revêtements composites.

Plusieurs études portant sur l'amélioration de la qualité des revêtements pas uniquement époxydiques ont également révélé que de bonnes propriétés pourraient être obtenues en utilisant le bon type de particules, la bonne géométrie dans des proportions adéquates. Le type de résine époxy, la fonctionnalisation et les techniques de dispersion des particules utilisées sont également des facteurs qui influencent les propriétés finales du

revêtement. Ci-dessous sur les figures 2-12 et figure 2-13 sont présentées des cartes des propriétés mécaniques des revêtements à base d'époxy en fonction des types de particules utilisées dans leur formulation [297]. Il est possible de concevoir une formulation de revêtement avec des propriétés mécaniques convoitées. Mais l'utilisation de nanoparticules ne fait pas l'objet de cette étude plus spécifiquement à cause des raisons évoquées plus haut, dont le givrage par condensation qui entraînerait une forte augmentation de la contrainte d'adhérence de la glace.

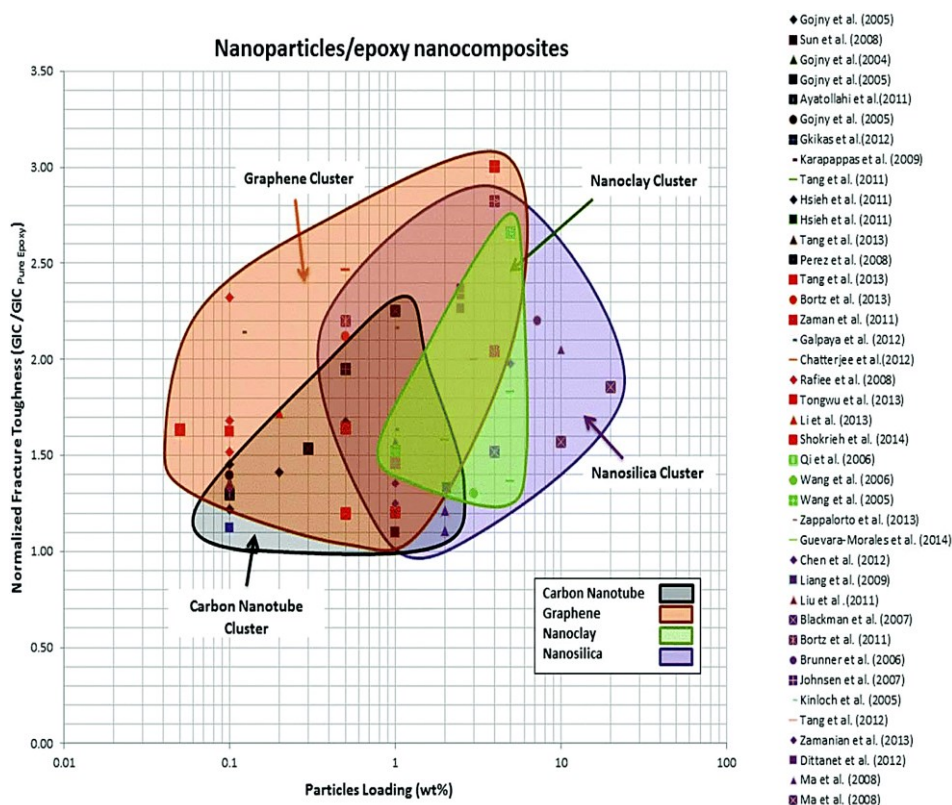


Figure 2-12: Carte de la résistance à la rupture des revêtements nano composites d'époxy en fonction de la quantité et du type de particules ajoutées [297]

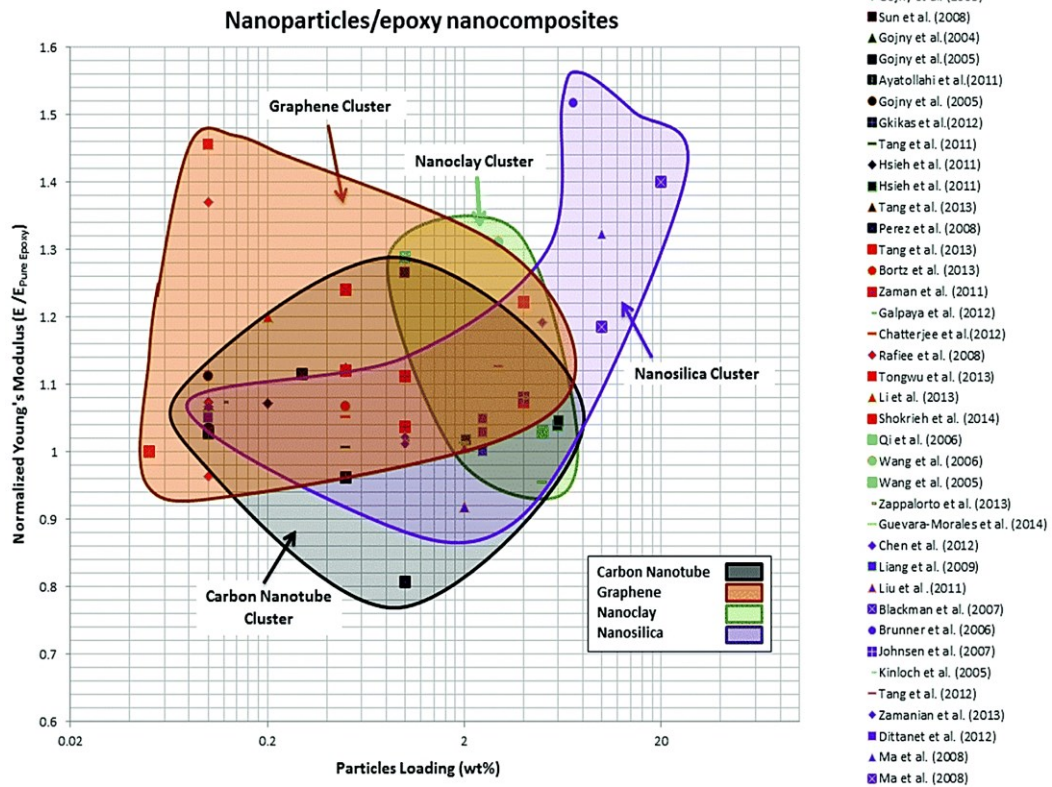


Figure 2-13 : Carte de la rigidité des revêtements nanocomposites d'époxy en fonction de la quantité et du type de particules ajoutées [297]

D'après la figure 2-13, pour obtenir des revêtements nanocomposites avec un module de Young relativement bas, l'utilisation des nanotubes de carbone (zone grise), des nanoparticules de silices (zone bleue) dans des proportions relativement basses entre 0,2 et 6%.

2-5. Conclusion partielle

La glaciophobicité [70, 93] a été définie selon trois autres caractéristiques: i) la capacité à causer le rebondissement des gouttelettes tombant sur la surface du revêtement avant sa solidification [67, 96]; ii) l'habilité à provoquer un retard du gel [22, 97] et iii) le

potentiel de la surface à réduire la contrainte d'adhérence de la glace qui s'y dépose [24, 98]. Mais la caractéristique d'adhérence au substrat est celle qui sera le plus exploitée ici.

Avec la recherche du type de matériaux à proposer, les élastomères comme le PDMS ou les silicones, en générale, connus pour leur faible énergie de surface et leur flexibilité mécanique matérialisée par un faible module d'élasticité, ont été présentés. Des études correspondantes réalisées ont montré que leur faible module d'élasticité était en majorité responsable dans la définition de leur potentiel glaciophobe. Mais leur faible résistance mécanique a limité leur utilisation pour la présente application. Dans un second temps, les résines époxy aussi ont été présenté comme des alternatives pour cette application où la durabilité mécanique est recherchée. Toutefois, bien que les résines époxy aient une bonne résistance mécanique, elles ont un potentiel glaciophobe et hydrophobe très limité. En plus, leur module d'élasticité est élevé. C'est pourquoi, les résines époxy-silicone hybrides ont été introduites dans cette thèse afin de combiner les avantages de ces deux types de polymères en un matériau. Ces résines n'ont pas été véritablement exploitée pour des applications glaciophobes, par contre le silicone a été prouvé comme un excellent agent pour l'hydrophobisation des résines époxy.

Or, quelques lignes avant, la compréhension des propriétés mécaniques des revêtements notamment le module d'élasticité et la ductilité mécanique a permis de saisir l'impact des agencements au niveau moléculaires sur le processus d'adhérence de la glace. Ainsi, l'utilisation des résines hybrides époxy couplant la bonne résistance mécanique des époxy avec le silicone en une seule résine dite époxy-silicone s'avère une bonne option pour la formulation du revêtement glaciophobe. De plus, les polymères fluorés et les fluoro-alkyles sont considérés comme de bons agents de modification pour réduire l'adhérence de

la glace [86]. En rappelant que la chimie de surface est responsable des interactions intermoléculaires à la surface et, par ricochet, a une part de responsabilité non négligeable dans la contrainte d'adhérence de la glace.

Chapitre 3

MATÉRIELS ET MÉTHODE

3-1. Introduction

L'analyse précédente des travaux effectués dans la littérature a permis d'établir une méthodologie fractionnée en trois phases principales : la phase 1 consiste en la détermination de la matrice. La phase 2 comprend essentiellement l'amélioration des propriétés (hydrophobe et glaciophobe) de la matrice. Et finalement, la phase 3 qui consiste à une évaluation de la durabilité du revêtement final obtenu. Les deux premières phases comprennent une étape de caractérisation des propriétés glaciophobes dont la finalité est de sélectionner la matrice et l'additif adéquats.

3-2. Phase 1 : Détermination de la matrice de base

Le but de cette étape est de sélectionner une matrice qui sera utilisée pour la phase d'amélioration parmi des possibilités de matrices en se basant sur trois critères principaux :

- hydrophobicité élevée.
- bonne flexibilité mécanique,
- adhérence de la glace réduite par rapport à celle du substrat de référence.

D'après les travaux rapportés dans la littérature, le module de Young de la matrice de base est un paramètre très important dans la conception de revêtement glaciophobe. C'est pourquoi l'hybridation époxy avec le silicone a gouverné la démarche mise en œuvre dans cette étape. Deux voies ont été proposées pour l'obtention des systèmes hybrides: i) utilisation de résines hybrides déjà modifiées époxy-silicone commercialement disponible

avec des agents de réticulation de types amines primaires ou secondaires pour obtenir un système hybride époxy-silicone; ii) utilisation d'une résine époxy générique réticulée à partir d'un agent amino-fonctionnel contenant de la silicone pour donner un système époxy-silicone.

3-2.1. Matériels

Le matériel consigné dans **le tableau 3-1** permet d'étudier les effets des propriétés des différents systèmes formulés sur la glaciophobicité des revêtements hybrides époxy-silicone retenus. Dans ce travail, le matériel mis à disposition comporte en principe trois résines et 4 agents de cure. En principe, selon la conception des DoE, un plan factoriel complet suivant ces paramètres aurait donné un nombre d'expériences tel que :

$$\text{Nombre d'expériences} = (\text{nombre de niveaux})^{\text{Nombre de facteurs}}$$

Or, dans la présente étude, il y a deux facteurs possédant des niveaux différents en sorte que le facteur 1 (type de résine) a trois niveaux et le facteur 2 (agent de cure) en possède quatre. Ainsi, le nombre d'expérience serait de 12 ($3^1 \times 4^1$). Mais, eu égard aux objectifs de l'étude et quelques tests de compatibilités préliminaires effectués, certaines combinaisons ont été exclues. Ainsi, tel que montré dans le tableau 3-1, le DoE comprend huit (08) matrices hybrides différentes soit : EFAM, EF24, EFAM24, EDAM, ED24, EDAM24, EP2000, et EP2020. Les deux résines époxy-silicone Silikopon (EF/ED) déjà hybrides et leurs agents de cure compatibles Dynasytan AMEO et Dynasytan 1124 ont été gracieusement fournis par Evonik Industry. La réponse dans ce cas de DoE concerne les propriétés des matrices obtenues.

Ces deux résines diffèrent par le pourcentage de silicone dans chaque résine. De même, les agents de cure SILRES HP 2000 et SILRES HP 2020 qui sont des résines à base de silicone amino fonctionnelles ont été fournis par Wacker Chemie. Ces dernières résines ont été formulées spécifiquement pour être employées à la réticulation des résines époxy cycloaliphatiques telles que la résine Eponex 1510 provenant de Hexion. Il est important de mentionner que dans le cas des systèmes EFAM24 et EDAM24, le ratio 3:1 du mélange des agents de cure a été suggéré par le fournisseur. Toutefois, les quantités d'agent de cure et de résine correspondante à mélanger pour la cure ont été obtenus selon des calculs stœchiométriques pour la réaction complète des quantités d'époxy.

Tableau 3-1 : Formulation des matrices

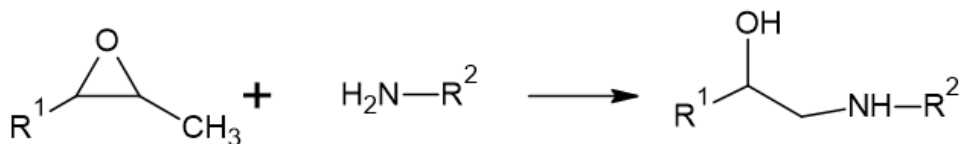
Résine époxy	Agent de cure	Échantillons
Silikopon EF	Dynasytan AMEO	EFAM
	Dynasytan 1124	EF24
	Dynasytan AMEO : Dynasytan 1124 (3:1)	EFAM24
Silikopon ED	Dynasytan AMEO	EDAM
	Dynasytan 1124	ED24
	Dynasytan AMEO : Dynasytan 1124 (3:1)	EDAM24
Eponex 1510	SILRES HP 2000	EP2000
	SILRES HP 2020	EP2020

Tous les calculs sont faits en fonction des masses équivalentes d'époxy (EEW) et leur masse d'amine- hydrogène équivalent (AHEW) consignées dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Propriétés des résines et agents de cure mis en jeu

Résines	EEW	Agent de cure	AHEW
Silikopon EF	450	Dynasylan AMEO	110
Silikopon EF	450	Dynasylan 1124	341
Silikopon EF	450	Dynasylan AMEO+1124) 3 :1	132
Silikopon ED	450	Dynasylan AMEO	110
Silikopon ED	450	Dynasylan 1124	341
Silikopon ED	450	Dynasylan AMEO+1124) 3 :1	132
EPONEX 1516	210	SILRES HP2000	247
EPONEX 1516	210	SILRES HP2020	247

Noter que pour une résine époxy, le EEW représente la masse qui contient 1 équivalent ou site réactif d'époxy. De même, le AHEW représente la masse d'amine ou d'agent de cure à ajouter au mélange qui contient 1 hydrogène réactif. Lorsque la stœchiométrie est respectée 1 EEW réagit avec 1 AHEW pour la réticulation suivant la réaction ci-bas [298].



Comme substrat, l'acier de l'alliage AISI 4130 a été utilisé ici car il possède les mêmes modules d'élasticité et en vrac avec l'acier de grade 60 (ASTM 572), respectivement de 60

GPa et 180 GPa utilisé dans la fabrication des infrastructures en acier. Selon la AISI (American Iron and Steel Institute), c'est un alliage d'acier de type molybdène (Mo) qui contient environ 1% de molybdène et 30% de carbone. L'élément Mo est un additif utilisé dans l'industrie de l'acier pour améliorer sa résistance à la flexion et à la corrosion.

Ces substrats ont été préalablement polis à l'aide d'un papier de carbure de silice 320, puis lavés dans de l'acétone par bain ultrasonique. Ceci permet d'éliminer tout contaminant et trace de rouille sur les surfaces en vue d'améliorer l'adhérence des revêtements. Ensuite, les surfaces sont nettoyées avec un tissu afin d'assurer le retrait de résidus de rouille déposés après le lavage.

3-2.2. Méthode

La figure 3-1 présente la procédure expérimentale schématisée qui a été utilisée pour la préparation des matrices du système de revêtements selon les combinaisons présentées dans le tableau 3-1.

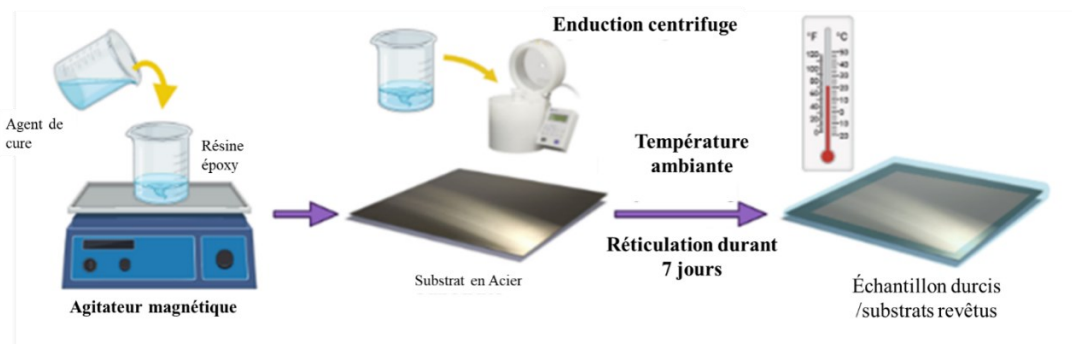


Figure 3-1 : Procédure partielle de préparation des matrices

La première étape consiste au mélange des deux composantes du système sous agitation magnétique. La solution finale obtenue est ensuite dégazée au moyen d'une unité d'aspiration sous vide afin de retirer les bulles d'air. Les bulles d'air peuvent compromettre l'adhérence

au substrat et la qualité des revêtements si elles ne sont pas retirées. Les différentes formulations ont été appliquées au moyen d'une unité d'enduction par centrifuge (Spin coater) sur des substrats en acier de l'alliage 4130. Afin d'assurer une homogénéité des épaisseurs pour toutes les formulations et d'évaluer l'impact du module d'élasticité sur la contrainte d'adhérence de la glace, un programme ajusté fut mis en place.

La phase de cure a duré sept (7) jours à température ambiante dans une enceinte dépourvue de polluants afin de garantir la cure complète des résines finales.

La méthode d'application par enduction centrifuge et la durée de cuisson furent les mêmes pour les deux phases.

D'autres essais avec l'utilisation d'un applicateur de film ont confirmé les résultats obtenus pour des épaisseurs semblables. La durée de cuisson fut fixée à 7 jours à température ambiante afin de s'assurer que la réticulation complète a eu lieu. Les essais réalisés par différentielle calorimétrique ont montré que le temps était suffisamment long pour garantir la cure complète à une température minimale de 20°C [299].

3-3. Phase 2 : Amélioration des propriétés glaciophobes par utilisation d'additifs

À l'issue de la phase 1, la matrice de base est sélectionnée. La phase 2 consiste donc essentiellement à réaliser une étude des propriétés de différents additifs. Cela permettra de retenir celui qui a la meilleure performance en termes de glaciophobicité puis durabilité. Ainsi, se basant sur la littérature, deux catégories d'additifs sont sélectionnées: les agents de couplages non-fluorés et les fluorés. Ils sont utilisés par proportions variables afin de modifier la matrice de base choisie (comme mentionné dans le tableau 3-3).

Tableau 3-3 : Additifs utilisés pour la phase 2

Additifs	Caractéristiques
<p>XIAMETER® OFS-6040</p> <p>Glycidoxytriméthoxysilane</p>	<p>Alkylsilane ne contenant pas de Fluor et de type liant</p>
<p>DYNASYLAN F8261</p> <p>1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyltriéthoxysilane</p>	<p>Fluoroalkylsilane qui contient une chaîne Fluoroalkyl agissant comme agent de modification de surface en réagissant avec les groupes OH présents.</p>
<p>FLUROSIL H418</p> <p>Perfluorononyléthyl Stearyl Diméthicone</p>	<p>Liquide de silicone fluoré et alkylé qui donne un effet émoullient généralement utilisé dans les cosmétiques et procure un effet lubrifiant.</p>
<p>FLUROSIL C7F-OH</p> <p>Me 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl</p>	<p>Liquide de silicone fonctionnalisée à partir de fluoroalkyles et alkylcarbinol ne contenant pas d'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS). Les groupements hydroxyles procurent une bonne réactivité avec les époxy; ce qui augmente leur durabilité. Mais il y a une possible auto-polymérisation.</p>

Cette phase permet d'améliorer diverses propriétés des époxy dont :

- La glaciophobicité;
- L'hydrophobicité et l'absorption de l'eau;
- La durabilité.

La figure 3-2 résume la procédure exploitée pour sa préparation.

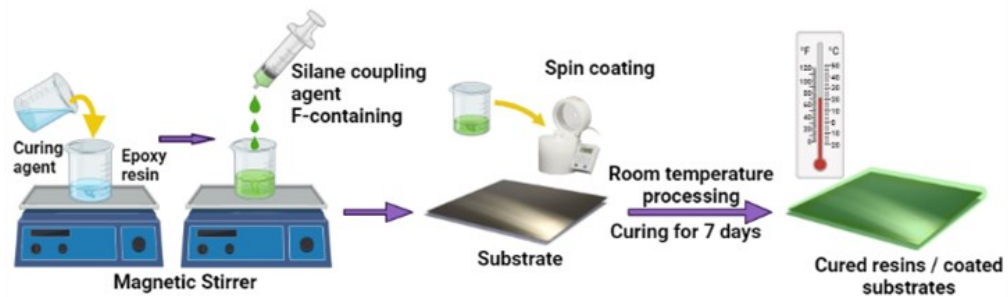


Figure 3-2 : Illustration de la méthode de préparation des échantillons pour la phase 2.

Pour la formulation, des proportions variables des différents additifs ont été ajoutés de 1 à 5% m/m dans le mélange afin d'évaluer l'effet de la solubilité des additifs sur les propriétés finales des époxy-silicones modifiés. Par la suite, la quantité optimale à adopter pour la formulation est choisie en fonction des performances des revêtements.

3-4. Outils de Caractérisation

Les tests de caractérisation effectués sont classés en trois catégories : les propriétés physicochimiques, les propriétés mécaniques, l'adhérence de la glace et les autres tests de durabilités ou d'application notamment les HHET, WSET. La majorité de ses tests s'appuient sur les normes en vigueur.

3-4.1. Caractérisation physico-chimique

- *Mesure de l'épaisseur du revêtement (ISO 2808:2019(EN))*

Pour des fins d'uniformisation de l'étude afin d'éviter l'influence du changement d'épaisseur sur la variation de la contrainte d'adhérence de la glace, l'épaisseur a été considérée à environ 100µm des tests préliminaires de mesure de l'épaisseur ont été réalisés au moyen d'une jauge d'épaisseur portable « Minitest 70FN, 70F » fabriquée par ElektroPhysik (GmbH & Co. KG). Ces mesures ont été faites sur la base de la norme en vigueur [300].

- *Mesure de l'angle de contact (ASTM D7334 - 08(2022))*

En se basant sur la norme en vigueur et révisée en 2022 [301], la mouillabilité de la surface des échantillons a été déterminée par mesure de l'angle de contact statique au moyen de la machine DSA-100 de Krüss Scientific (voir annexe 1). L'angle de contact statique d'une gouttelette de 4 µl d'eau déminéralisée versée sur chaque échantillon a été mesuré à température ambiante par la méthode de goutte sessile.

- *Mesure de l'angle de roulement (ISO 19403-7-2017).*

Dans ces tests, la norme suivie est en vigueur depuis 2017 et est en révision au moment où la thèse est écrite [302]. Il s'agit de déterminer l'angle à partir duquel l'inclinaison de la surface du corps solide sur laquelle une goutte de liquide est déposée provoque le roulement de celle-ci. Pour cette étude, une goutte de 10 µL d'eau déminéralisée est posée au moyen d'une micropipette. L'expérience est répétée 5 fois et la moyenne calculée pour chaque échantillon.

- *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie (FTIR).*

La spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier est utilisée ici pour déterminer les fonctions chimiques présentes à la surface des revêtements afin d'expliquer leur mouillabilité. Les spectres infrarouges dans la gamme 4000 cm^{-1} obtenus ont été évalués à l'aide du spectromètre Agilent Cary 630 avec le mode de réflectance atténuée (ATR) (voir annexe 2).

- *Spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X*

La composition chimique de la surface des revêtements est déterminée par l'analyse des spectres à l'aide d'un instrument personnalisé FLPS 2100-XPS de *Staub Instrumente GmbH* et *Plasmonic Inc.* (Québec, Canada) (voir annexe 3). Les spectres ont été acquis à l'aide d'une source de rayons X Aluminium $K\alpha$ monochromatique avec une énergie de départ de 0 à 1300 eV. Les spectres généraux à basse résolution ont été acquis sous 150 W et 10 mA tandis que les pics de haute résolution pour chaque région ont été évalués à 300 W et 20 mA.

3-4.2. Propriétés mécaniques : mesures des propriétés mécaniques des revêtements par essais de traction (ASTM D2370)

Particulièrement pour la phase 1, ces tests sont réalisés sur des éprouvettes confectionnées à partir de moule en polypropylène basé sur la norme ASTM D2370 [303]. Les éprouvettes obtenues après une période de cure de 7 jours sont de dimensions 90 mm x 2 mm x 13,5 mm selon cette norme. Elles ont été produites par moulage dans des moules dimensionnés en utilisant l'outil de design SolidWorks et confectionnés à partir de polypropylène (voir annexe 4). Le test a été réalisé à température ambiante avec une vitesse de test de 2 mm/min sur une cellule de charge de 5 kN. Pour chaque formulation de matrice,

environ 10 échantillons sont testés et la moyenne permet de déterminer les propriétés mécaniques du revêtement (module de Young, énergie de rupture, la force de traction).

3-4.3. Propriété glaciophobe : mesure de la contrainte d'adhérence de la glace (Test de poussée (*Push-off test*) et CAT)

La contrainte de cisaillement consistant en l'adhérence de la glace est évaluée en mesurant la force de détachement de la glace obtenue par unité de surface au moyen d'un appareil de mesure de l'adhérence de la glace nommé *push-off*. Le principe est illustré sur la figure 3-3. Cet appareil est équipé d'une sonde reliée à un système d'acquisition de données qui permet d'enregistrer l'évolution temporelle de la force de détachement de la glace. La force maximale F qui provoque le déplacement de la glace est utilisée pour calculer la contrainte d'adhérence de la glace en fonction de l'aire interfaciale A occupée par le bloc de glace. En général, le revêtement est considéré homogène dans l'épaisseur L où l'aire initiale est la même, donc on assimile la contrainte de détachement comme celle de cisaillement. La glace sur la surface de l'échantillon a été obtenue dans un moule cylindrique, à partir d'eau distillée dans une chambre froide à une température de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à une humidité relative (HR) variant de 50 à 90 %.

Il existe également la méthode de mesure de la force de détachement de la glace accumulée sur des surfaces par la méthode centrifuge dénommée CAT. Cette méthode fait appel à l'utilisation de la force centrifuge pour provoquer le détachement de la glace de type givre (très humide) accumulée sur une surface dans une chambre froide au sein du LIMA (Laboratoire International des Matériaux Antigivre). La température de l'air pour l'opération de précipitation du givre est de -8°C et la température de l'air pour le test de centrifuge est de -10°C . [77, 304].

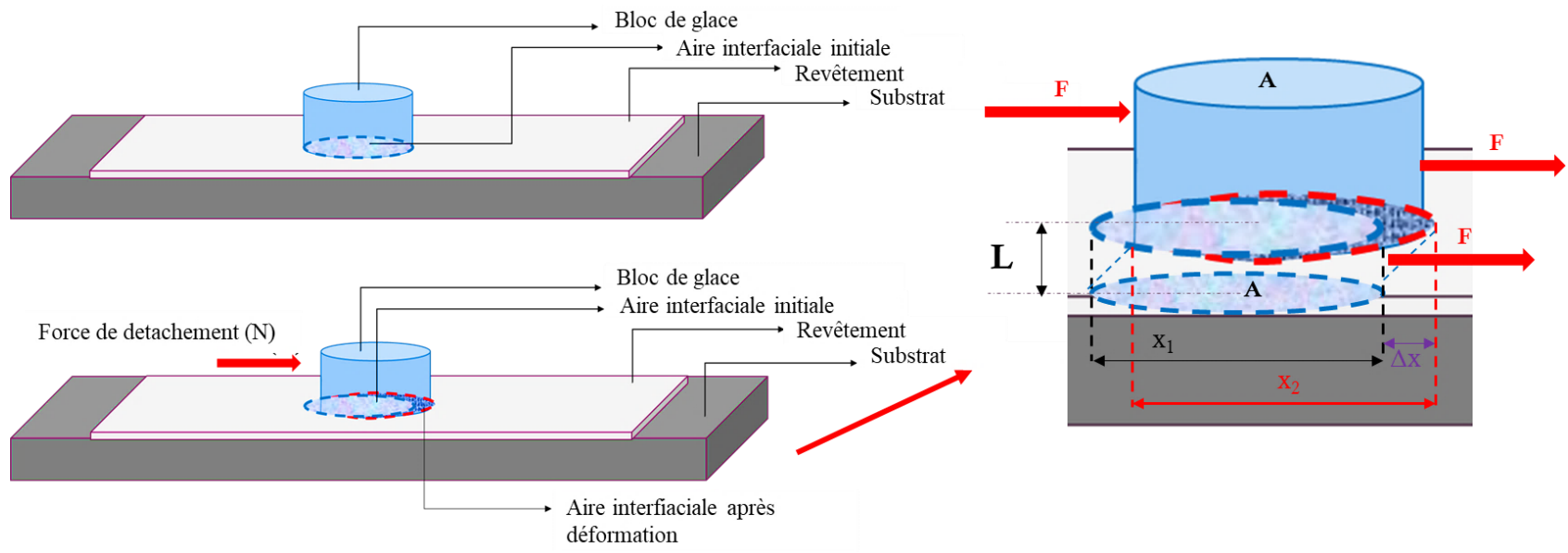


Figure 3-3 : Illustration schématique du processus de détachement de la glace selon la méthode Push-off

3-4.4. Essai de vieillissement accéléré par QUV (ASTM G154)

La machine QUV de vieillissement accéléré permet d'évaluer la durabilité des différents revêtements lorsqu'ils sont soumis à une exposition prolongée aux UVs dans un environnement contrôlé. Les tests sont réalisés selon la norme ASTM G154 méthode A [305], dans une chambre qui fonctionne avec des lampes fluorescentes UVA-340. Les échantillons sont placés dans la chambre de la machine QUV et soumis à des cycles d'irradiation à 60 °C et une irradiance de 0,89 W.m⁻² durant 8h suivi d'un cycle de condensation de 8h.

3-4.5. Indice de dégradation : mesure de la brillance (ASTM D523)

Après l'exposition aux UVs, la surface des échantillons a subi une dégradation qui se traduit par une réduction de la brillance à la surface. De plus, une décoloration peut témoigner de changements. Ainsi, une mesure de la brillance permet de quantifier la durabilité des échantillons dans des conditions d'expositions qui ressembleraient à une variation saisonnière estivale. Les tests sont réalisés en se basant sur la norme ASTM D523 [306], à une température ambiante de 23°C±/ 3°C et 50% d'humidité relative. Les lectures sont effectuées suivant l'angle de 20° qui correspond aux surfaces fortement brillantes comme les matrices transparentes d'époxy obtenues. Pour les surfaces peu transparentes avec un aspect matifiant, les données correspondant à un angle d'incidence de 80° sont utilisées.

3-4-6. Mesure de l'absorptivité de l'eau

Divers types de revêtements ont été développés pour répondre à la demande en termes de barrière de protection pour l'acier [307-310]. L'époxy est le polymère le plus prisé pour la protection de l'acier [311, 312].

L'une des principales raisons des essais de mesures de l'absorptivité de l'eau est d'évaluer la barrière anticorrosive que peut représenter le revêtement. La diffusion de l'eau dans les polymères est un phénomène délicat à étudier [313]. Cette complexité réside en la composition des revêtements polymériques et la méconnaissance des changements engendrés par l'infiltration d'eau [313, 314]. Deux méthodes sont utilisées pour étudier la diffusion de l'eau dans les polymères par l'estimation de la rétention d'eau. Il s'agit de la méthode gravimétrique qui supporte la méthode par capacitance proposée par Brasher et Kingsbury en 1954. La méthode de Kingsbury survole les notions relatives à la perméabilité du revêtement, son potentiel électrochimique tout en tenant compte de l'épaisseur du revêtement comme facteur d'influence de la diffusion [314]. Celle-ci pourrait servir à l'optimisation de la qualité du revêtement via son potentiel anticorrosif. Par contre, la méthode gravimétrique n'est tributaire que de la température et la solubilité. Et elle est aujourd'hui, la plus utilisée. Elle s'appuie sur la norme ASTM D570 [315].

3-4.7. Essais de simulation en humidité très élevée (HHET et SAT)

Le test HHET ou *High Humidity Endurance Test* est un test réalisé en environnement contrôlé dans le but de stimuler les conditions de formation du givre. Très souvent employé en aviation notamment par la NASA, il permet d'évaluer la quantité de givre formé dans un temps donné dans un environnement saturé en humidité. Dans le cadre de notre étude, les infrastructures portuaires soumises à des conditions d'humidité très élevées, à l'instar des infrastructures aérospatiales, ce test standardisé a été choisi pour nos simulations.

Ce test est réalisé selon la norme aérospatiale AS5901D et le lecteur pourrait la consulter afin de s'enquérir des procédures et spécifications dans les sections 4.2.1 et 4.2.2. pour les conditions sur le test HHET, la section 5.4.1. pour le tableau récapitulatif des conditions

d'opération. En optant pour une intensité de givrage de $0.3 \text{ g/dm}^2\cdot\text{h}$, il est recommandé d'effectuer des tests dont la durée est inférieure à 10h. Pour la présente étude, la durée d'accumulation a été prise de 6 heures, laquelle pourrait être ajustée en fonction des besoins de l'étude. Ici dans notre cas, nous avons opté préalablement. La température de la pièce est à 0°C sous une humidité supérieure à 80%. Alors que les plaques sont à -5°C et l'eau barbote dans un bain de sorte à favoriser le dépôt du givre par condensation. De même, les tests d'accumulation statique (SAT) des précipitations de gouttelettes d'eau surfondues dans une chambre froide à -5°C où sont disposées des surfaces de revêtements à analyser à des inclinaisons variables soit 0° , 45° et 80° a été réalisée. Un schéma du dispositif est présenté à l'annexe 5. Grâce à ce test, il est possible de calculer le facteur de réduction de l'accrétion de la glace (AccRF). Pour mener une étude comparative de l'amélioration de la performance du revêtement formulé, 6 plaques du revêtement final ont été comparées à 6 plaques de la matrice du revêtement et 6 autres plaques d'aluminium prises comme témoins. Le revêtement et la matrice ont été appliqués sur des substrats en aluminium de même caractéristiques géométriques et physiques que les plaques témoin. Parlant de caractéristiques physiques, un polissage standard est appliqué aux plaques selon la norme AS5901D en vigueur.

3-4.8. Mesure du point de nucléation de la glace par DSC

La température de nucléation de la glace sur le revêtement a été évaluée et comparée à sa matrice de base afin d'estimer si la formule proposée est capable d'entraîner un retard de la formation du givre sur la surface. Pour ce faire, la méthode proposée par Shamshiri et al.[146] a été mise à profit en utilisant la différentielle Calorimétrique au moyen de l'appareil DSC Discovery 25 munie d'une caméra intégrée pour suivre et capturer le processus de nucléation de la glace. Dans cette méthode, des microgouttelettes du revêtement sont

introduites dans des coupoles en aluminium destinées à l'usage dans les DSC afin de tapisser les parois de la coupole. Puis après les 7 jours de la cure du revêtement, une gouttelette d'eau distillée d'environ 3 mg est ajoutée dans la coupole avant d'être introduite dans l'appareil DSC. Les échantillons sont refroidis à -40°C dans le cycle de refroidissement.

3-4.9. Mesure de l'adhérence au substrat : Test « Pull-Off »

La méthode d'arrachement (Pull-off) par traction d'un pion est une façon de mesurer l'adhérence au substrat d'un revêtement. Ce test s'appuie sur la norme ASTM D 4541 qui utilise une colle spécifique pour attacher des pions à la surface de l'échantillon à analyser préalablement traité suivant la procédure de la norme susmentionnée. La cure de la colle de nature époxy bi-composante a été effectuée à température ambiante. L'appareil de mesure utilisé est le Positest AT-A Automatic de Defelsko. Les données présentées ici représentent la moyenne de 5 mesures prélevées sur un même échantillon placés à intervalle régulier d'au moins 1 centimètre.

Chapitre 4

ÉTUDE PARAMÉTRIQUE SUR L'EFFET DES PROPRIÉTÉS DES RÉSINES ÉPOXY ET LEUR AGENT DE CURE SUR LA RÉDUCTION DE L'ADHÉRENCE DE LA GLACE

4-1. Introduction

Ce chapitre vise la sélection de la matrice du revêtement époxy dans un premier temps, suivi de l'amélioration de ses propriétés de surfaces en vue de l'obtention de la formule glaciophobe. Cependant, plusieurs paramètres entrent en jeu dans la mise en place des propriétés des revêtements. Ainsi, ce chapitre sera subdivisé en plusieurs parties afin d'aider le lecteur à comprendre les raisons qui ont guidé le choix de la composition finale du revêtement glaciophobe.

La première phase a consisté en la détermination de la matrice de base. Elle a aussi contribué à étudier les effets des propriétés des résines époxy sur la réduction de l'adhérence de la glace. Dans cette partie, tout en aboutissant vers la matrice finale, une analyse des propriétés mécaniques et chimique et leur rôle dans la réduction de la contrainte de l'adhérence de la glace est proposée.

4-2. Étude de l'effet des propriétés mécaniques des résines thermodurcissables époxy-silicone dans la réduction de l'adhérence de la glace

Dans ce chapitre expérimental, l'objectif est de sélectionner une matrice qui permet une bonne réduction de l'adhérence de la glace, une bonne hydrophobicité et de bonnes propriétés mécaniques (une bonne flexibilité traduite par un faible module de Young). Dans

le chapitre 2, en ce qui concerne les matériaux élastomères, la contrainte d'adhérence de la glace a été approchée comme étroitement liée au module d'élasticité. Cependant, les résines époxy sont des classes de matériaux thermodurcissables présentant généralement une faible élasticité. Cette carence des époxy a été compensée par la modification de la résine par des additifs à base de silicone formant des résines hybrides époxy-silicones. Ici, deux différentes résines d'époxy-silicones ont été employées pour cette étude qui permet d'explorer des pistes de compréhension du mécanisme de réduction de l'adhérence de la glace sur les thermodurcissables :

- Le rôle de la chimie de surface sur les propriétés des revêtements thermodurcissables.
- Évaluation du rôle des propriétés mécaniques dans la réduction de l'adhérence de la glace.
- Confirmer ou infirmer l'hypothèse validée pour les revêtements élastomères selon laquelle : « le module d'élasticité est une fonction croissante de l'adhérence de la glace ».

La présente étude ainsi que les résultats obtenus peuvent être applicables à toute infrastructure, navire ou autre équipement et structure portuaire construite en acier.

Avant de débiter l'analyse, il incombe de se rappeler la notation utilisée pour l'identification des échantillons afin de faciliter la compréhension consignée dans le tableau 3.1 pour se rafraîchir la mémoire.

Pour rappel, comme mentionné dans le matériel, les 8 matrices formulées et étudiées dans cette phase forment 8 échantillons principaux dont les noms ont été attribués suivant la schématisation suivante :

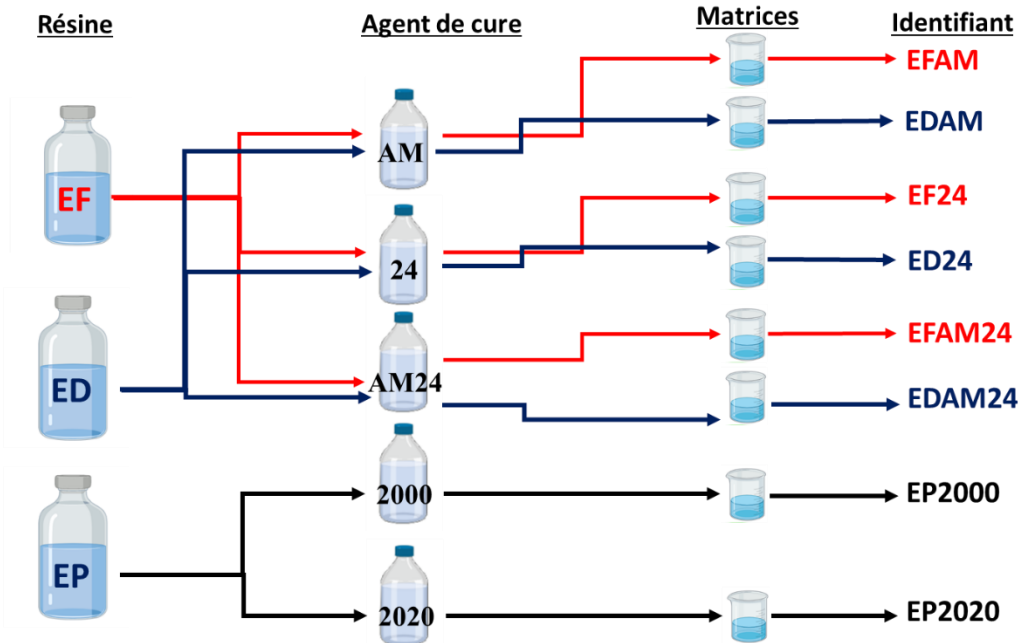


Figure 4-1 : Schéma explicatif de formulation 8 matrices des échantillons

4-2.1. Évaluation des propriétés de surfaces

4-2.1.1. Analyse chimique de la surface : FTIR

Le principal objectif qui conduit à la réalisation de l'analyse FTIR est l'identification des informations ou des changements structuraux qui ont lieu lors de la cuisson des époxy. De plus, grâce à ces résultats, il est possible de percevoir la composition de la surface en termes de groupements fonctionnels. Ainsi, une explication du comportement surfacique de chacune des matrices et également des propriétés mécaniques peut en découler [316].

Comme mentionné plus haut, la croissance des chaînes ou cure des monomères et prépolymères époxy peut se faire par homopolymérisation ou par la polyaddition au moyen de composés nucléophiles polyfonctionnels appelés agents durcisseurs [266]. En effet, durant l'étape complexe qu'est la cure des résines époxy-silicone également appelée époxysiloxane à partir d'amine, deux principaux mécanismes ont lieu: l'hydrolyse et la condensation [317]. Comme évoqué précédemment, les propriétés finales sont tributaires du type de durcisseur (amine primaire ou amine secondaire) mis en jeu. Ces amines se transforment en un rang supérieur, soit une amine secondaire ou tertiaire par réaction avec un groupement époxy disponible. La littérature indique que la présence d'un atome d'hydrogène dans la molécule de l'amine est équivalente à un groupement réactif époxy. L'amine primaire par réaction avec l'époxy a tendance à donner une amine secondaire qui réagira ensuite avec l'époxy pour donner une amine tertiaire par ouverture successive du cycle de l'époxy. L'amine tertiaire résultante joue un rôle de catalyseur pour provoquer l'auto-polymérisation des groupements époxy. De plus, le type de chaîne alkyle, attachée à l'amine pourrait jouer un rôle important en accélérant la réaction et dans le degré final de réticulation.

Dans cette section, les analyses et la discussion seront axées sur les propriétés de surfaces des résines utilisées grâce à des méthodes d'analyse de surface dont la transformée de Fourier FTIR.

L'analyse de surface est effectuée par FTIR dans un premier temps. La figure 4-1 présente les spectres FTIR des différentes résines Silikopon EF et Silikopon ED respectivement à gauche et à droite. Une interprétation plus détaillée des différents pics de transmission observés pour ces quatre résines a été réalisée grâce aux données de la littérature

[119, 318] et consignées dans le tableau 4-1. Avec la région en rose caractéristique des liaisons Si-O-Si mise en exergue en rose.

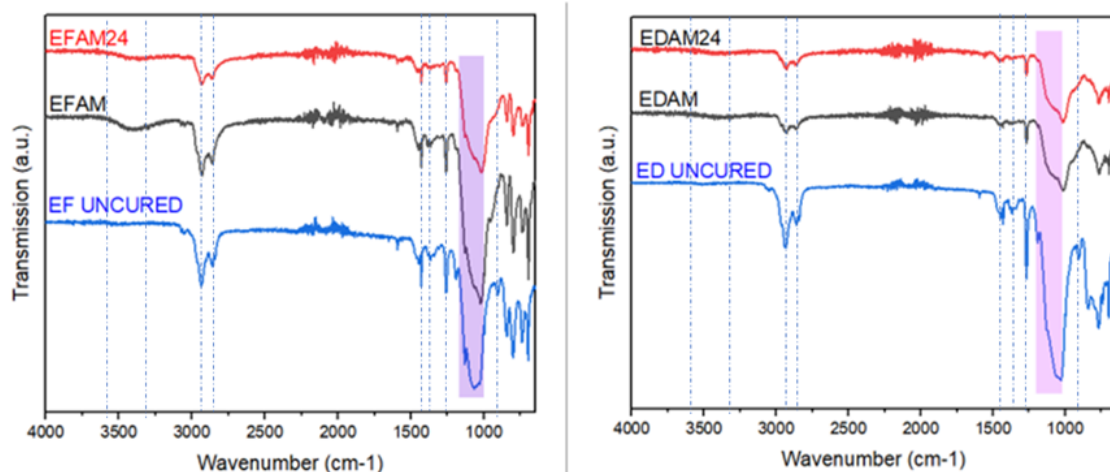


Figure 4-2: Spectres FTIR des différentes matrices formulées à partir des résines hybrides époxy-silicones EFs et EDs

Tableau 4-1: Attribution des pics FTIR pour les résines pré-polymériques d'époxy-silicones et des échantillons obtenus à partir de ces résines et leurs agents de cure aminés

Emplacement du pic (cm ⁻¹)	Attribution
3300-3500	-O-H : étirement de liaison OH
2938	-CH ₂ : Étirement des CH ₂ dans les chaines aliphatiques
2860	$\nu_{\text{sym.}}$ CH : Étirement de C-H dans les groupements aliphatiques CH ₃
1440	Déformation de CH ₂ et CH ₃
1260	Étirement des liaisons Si-(CH ₃) ₂
1030	$\nu_{\text{sym.}}$ Étirement symétrique des liaisons Si-O-Si
912	Étirement (Oscillation) du noyau oxirane

La présence de ces groupements caractéristiques et les degrés d'intensité des différents pics pour chacune des formulations permet d'en déceler des comportements distincts pour chaque matrice. La disparition du pic de transmission à 912 cm^{-1} caractéristique des groupements oxirane dans les quatre matrices EFAM, EFAM24 et EDAM, EDAM24, montre bien qu'il y a effectivement la cure de la résine. La présence du pic de vibration lors de l'étirement des liaisons Si-O-Si à 1030 cm^{-1} dans tous les échantillons montre effectivement qu'il y a des siloxanes à la surface des revêtements. De plus, la présence plus intensifiée des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ matérialisée par les pics situés entre 2860 cm^{-1} et 2938 cm^{-1} dans les échantillons formulés à partir de la résines Silikopon EF suggérait une structure plus flexible comparativement à ceux composés de Silikopon ED.

La présence de groupement -OH n'est évidente que dans la formulation EFAM entre $3300\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à des liaisons OH engagés dans des interactions soit intermoléculaires et intramoléculaires (OH---NH, OH---OH) [251]. Ces liaisons dites hydrogènes sont généralement plus flexibles dans les composés. Ainsi, lorsque la même résine est cuite à partir d'un additif supplémentaire, ces groupements -OH sont réduits voire presque inexistant, car ils sont engagés dans des interactions et conduisent à la polyaddition des époxy. Dans le cas de la seconde résine, EDAM a une présence insignifiante de groupements OH ceux-ci seraient sûrement déjà engagés dans des réactions de polyaddition. De plus, sa composition moléculaire favoriserait une bonne réactivité liée à peu de gêne stérique comparativement à la résine Silikopon EF.

Silikopon EF (Extrêmement Flexible) est une résine hybride généralement formulée à partir de 50% de silicone comparée à Silikopon ED (Extrêmement Durable) [319]. Durant la réticulation des résines EF par l'utilisation de Dynasytan AMEO (un amino-alkoxysilane), le

groupement amine réagit avec les groupes oxiranes de la résine époxy pour provoquer l'ouverture des chaînes époxy libérant ainsi des groupements OH. Les trois groupements alkoxy de l'agent de réticulation de l'époxy réagissent avec les groupes alkyles présents dans la résine en présence d'humidité atmosphérique et les alcools formés subissent une polycondensation [320].

En passant des spectres de EFAM à EFAM24, la réduction des groupements OH est due à l'addition des composés nucléophiles supplémentaires capables de former des liaisons inter moléculaires pour former un réseau tridimensionnel lors de la réticulation. La réactivité chimique des agents de cure peut également influencer les propriétés finales. En effet, Dynasytan AMEO, intervenant dans la formulation des matrices EFAM, composé de groupement éthoxyle a une réactivité plus faible que Dynasytan 1124 qui contient des groupes méthoxyles qui sont plus réactifs, comme présenté à la figure 4-3.

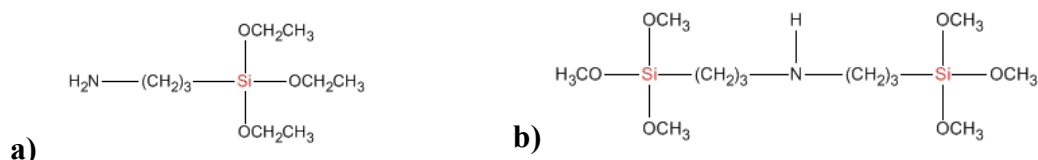


Figure 4-3 : Structure chimique des agents de cure a) Dynasytan AMEO; b) Dynasytan

1124

Dès lors, l'ajout de ce dernier agent qui présente une fonction amine très nucléophile accélère la réaction de polymérisation des époxy par réduction des groupements OH présents dans le milieu.

4-2.1.2. Evaluation de l'adhérence du revêtement à la surface

Les époxyes sont reconnus pour leur bonne adhérence à une variété de substrats. Vraisemblablement, un bon revêtement doit posséder une bonne adhérence au substrat qu'il est présumé protéger.

La figure 4-3 présente l'aspect final des six matrices après leur application et leur cure sur les substrats en acier. Bien que les substrats aient subi le même traitement préliminaire de nettoyage, les formulations EF24 et ED24 présentent des défauts dans leur adhérence au substrat, donc une faible adhérence et sont sujets au craquage voire détachement. Seules EFAM et EFAM24 ainsi que EDAM et EDAM24 présentent une adhérence au substrat acceptable.

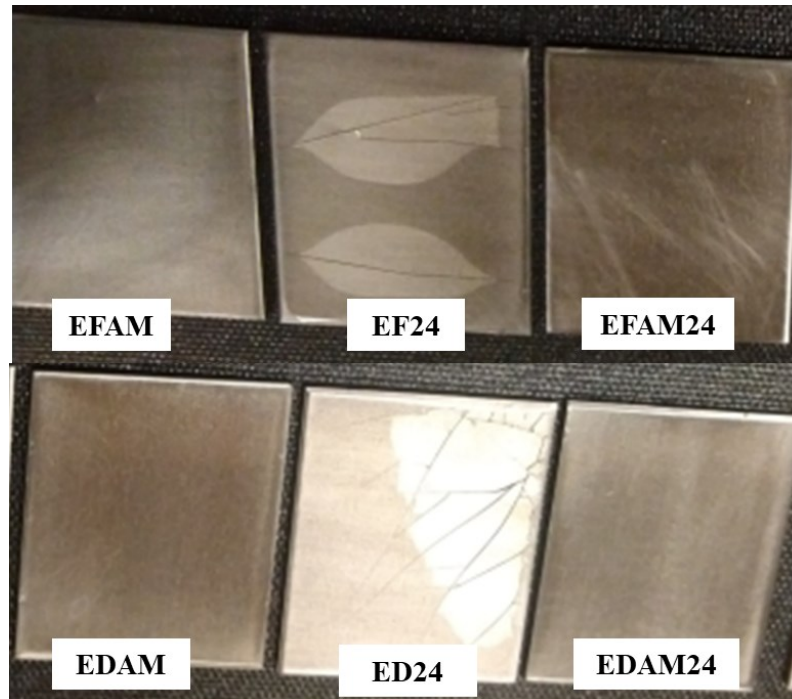


Figure 4-4 : Aspect finale des revêtements après application sur les matrices d'époxy silicone hybrides

En effet, l'agent de cure utilisé dans la formulation à savoir Dynasytan 1124 est également présent dans la formulation de EFAM24 et EDAM24. D'après le changement apporté lors de son ajout dans la formulation, il contribue à la réduction des groupements hydroxydes dans la matrice. Or, l'un des avantages de ces groupements dans les époxyes est qu'ils contribuent à la bonne adhérence aux substrats. Ainsi, les formulations EF24 et ED24 peuvent aider à comprendre d'autres observations, mais elles ne feront pas l'objet d'une analyse plus poussée.

4-2.1.3. Evaluation de la mouillabilité

L'énergie de surface est une grandeur physico-chimique qui permet d'expliquer ses interactions avec les fluides et d'autres corps particulièrement l'eau ou la glace. Elle permet d'accéder à la mouillabilité d'une surface qui est quantifiée par la mesure de l'angle de

contact. Les angles de contact pour chacune des matrices étudiées dans cette partie sont représentés sur la figure 4-4. L'observation de ces figures montre que toutes les matrices sont de natures hydrophobes avec un angle de contact supérieur à 90°. De manière plus singulière, EFAM et EFAM24 présentent une hydrophobicité relativement plus basse contrairement à EDAM et EDAM24. D'un côté, cela est compréhensible eu égard aux spectres FTIR représentés à figure 4-1 montrant la présence de groupement OH polaire à la surface. Ces groupements influencent grandement les interactions avec l'eau augmentant ainsi l'énergie de surface.

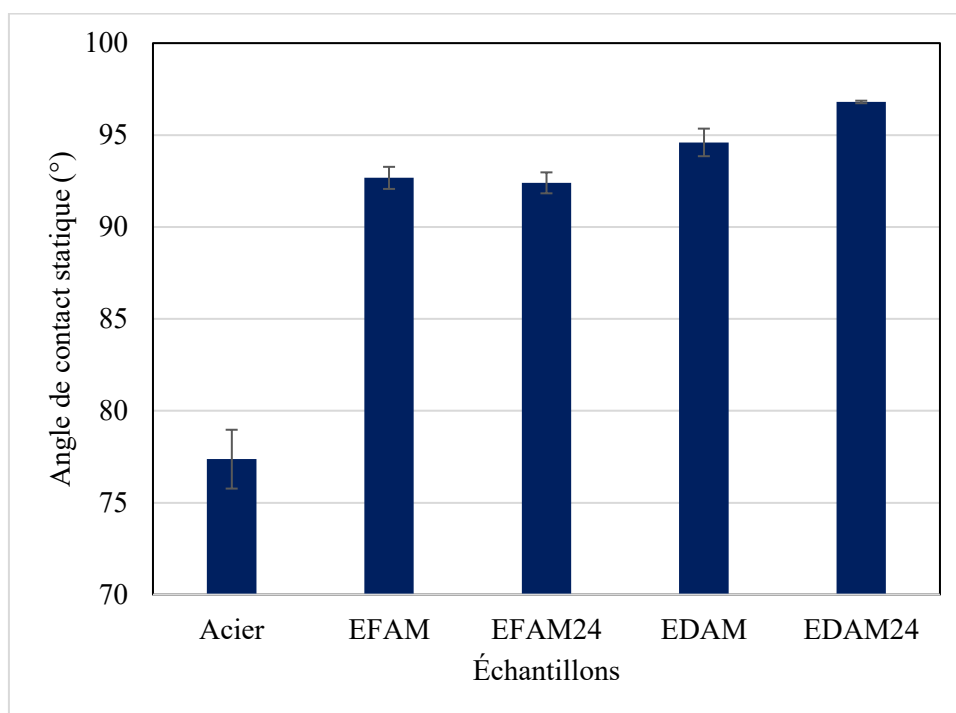


Figure 4-5 : Mesure de l'angle de contact des matrices époxy-silicones

Comme évoqué plus haut, la contrainte d'adhérence de la glace dépend de l'hystérésis de l'angle de contact qui rend compte du comportement dynamique de l'eau/la glace lors de

son adhérence au substrat. Ainsi, en représentant les résultats de mesures de l'hystérésis de l'angle de contact pour les quatre matrices sur la figure 4-5, EFAM24 possède une faible hystérésis parmi elles.

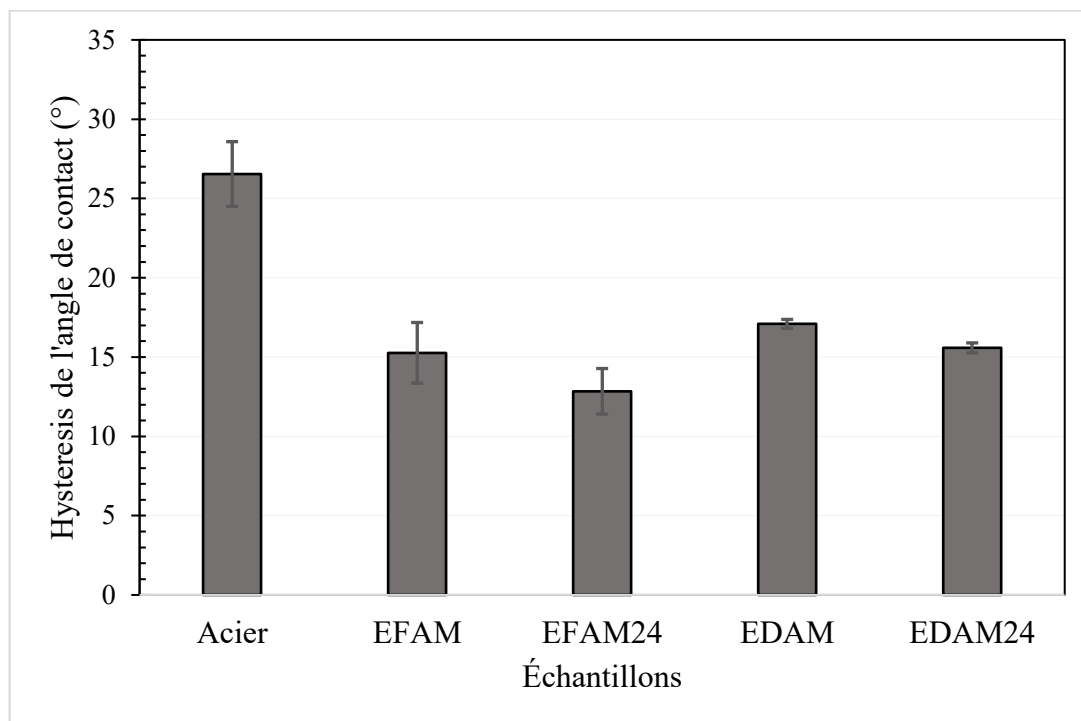


Figure 4-6 : Hystérésis de l'angle de contact pour les quatre matrices EFAM, EFAM24, EDAM, EDAM24.

L'observation faite sur l'acier est cependant normale et attendue. Par contre, l'espérance d'après les résultats de l'angle de contact statique et les spectres FTIR ferait pencher pour les matrices EDAM et EDAM24 qui offriraient les plus faibles CAH. Cela dépend de la chimie de surface de ces types de matrices.

4-2.2. Mesure de la contrainte d'adhérence de la glace

La contrainte d'adhérence ou de détachement de la glace est l'une des propriétés qui sert à prendre une décision objective sur la formule à privilégier pour le développement du

revêtement glaciophobe. Les données sur les contraintes d'adhérence de la glace pour les différentes formulations mesurées par la méthode de push-off sont représentées sur la figure 4-6.

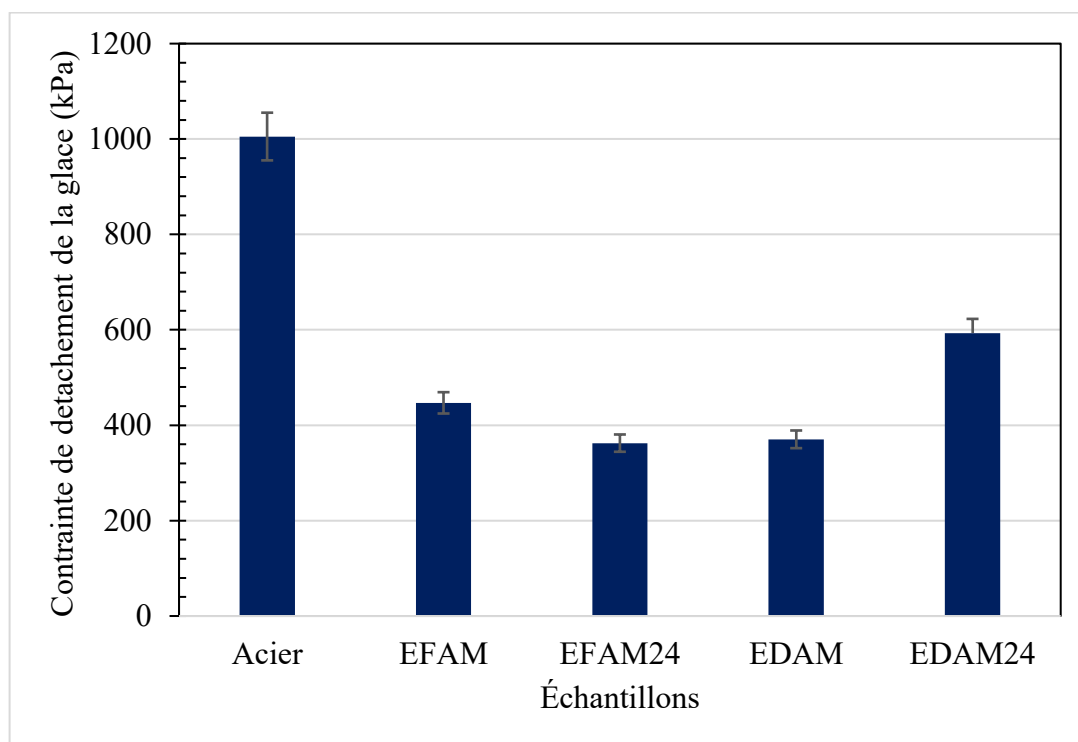


Figure 4-7 : Contrainte de l'adhérence de la glace pour les différentes matrices d'époxy-silicone

À première vue, toutes les matrices offrent une réduction de la force d'adhérence de la glace d'environ 50% en moyenne comparativement à l'acier. EFAM, EFAM24 et EDAM sont celles qui présentent les plus faibles contraintes d'adhérence de la glace. En comparant ces observations avec les résultats d'analyses FTIR dans un premier temps, il est possible de faire les remarques suivantes:

- Parmi les matrices de résine EF, celle qui présente des groupements polaires (OH) à sa surface (EFAM) possède aussi la contrainte d'adhérence de la glace la plus élevée.

Toutefois, elle n'est pas la plus élevée dans l'ensemble des résines époxy-silicone. Dans les lignes suivantes, une étude comparative entre chacune des propriétés aidera à mieux comprendre les différentes variations.

- Les tendances observées ne sont pas toutes dépendantes des résultats obtenus pour l'analyse de surface (FTIR, angle de contact statique, hystérésis de l'angle de contact). Certaines déviations quant aux tendances de la littérature suscite la curiosité, et chose qui sera assouvie dans les lignes suivantes.

La matrice EDAM24 présente une contrainte d'adhérence de la glace relativement plus élevée quoique les résultats de l'analyse FTIR auraient pu prédire une plus faible adhérence de la glace car il n'y a pas de présence apparente de groupement hydroxyle polaire. Ainsi, eu égard à ces observations, d'autres conditions ou facteurs exercent une influence significative dans la définition du potentiel glaciophobe des revêtements.

Une étude plus profonde via les propriétés mécaniques permettra une meilleure compréhension des tendances observées.

4-2.3. Propriétés mécaniques (essais de traction)

D'après certaines études notamment celles de Golovin [321], les résultats observés au niveau de l'adhérence de la glace sur des élastomères sont fonction de leurs propriétés mécaniques notamment leur module d'élasticité. En effet, comme stipulé dans la littérature, les surfaces élastiques contenant généralement de la silicone présentent un faible module d'élasticité. Sa présence dans un matériau serait associée à la réduction de la force d'adhérence de la glace par la flexibilité de la surface [176].

Dans ce travail, les résultats d'adhérence de la glace obtenus ne peuvent pas être facilement explicités. Ici, les tests de tractions ont été effectués selon la norme ASTM D2370. Les éprouvettes ont été confectionnées dans des moules dont les dimensions ont été considérées sous la base de la norme en vigueur ASTM D2370.

Le tableau 4-2 présente les résultats des tests de traction des éprouvettes sous une cellule de charge de 5 kN. Chacune des données répertoriées provient des courbes contrainte-déformation obtenues en faisant la moyenne de cinq échantillons pour toutes les matrices.

Tableau 4-2 : Propriétés de traction des matrices formulées

Échantillons	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture %	Énergie de rupture MJ/m³	Module de Young (GPa)
EFAM	3.173	3.491	6.478	1.249
EFAM24	6.163	3.478	10.747	1.325
EDAM	2.464	3.570	4.969	1.000
EDAM24	5.938	3.349	10.976	1.946

D'après les résultats des tests de traction, il est possible de classer les différentes matrices en fonction de leur module de Young qui traduit leur flexibilité selon l'ordre suivant : EDAM < EFAM < EFAM24 < EDAM24.

Toutes les formulations présentent une bonne résistance mécanique surtout les échantillons EDAM24 et EFAM24 formulés à partir de deux agents de réticulation (Dynasytan AMEO : Dynasytan 1124 ratio 3 :1). La résistance à la rupture et l'énergie de rupture semblent augmenter considérablement lorsqu'on ajoute Dynasytan 1124. Cette observation est compréhensible vu le comportement des éprouvettes à base de Dynasytan 1124 qui ont craqué dans les moules. Plusieurs travaux ont montré que l'utilisation des époxy dans les résines de silicone tel que le PDMS entraîne une augmentation de l'énergie de rupture et la résistance à la traction [322]. Ainsi, en rajoutant davantage d' amino-silane comme dans les revêtements EFAM24 et EDAM24, l'augmentation de l'énergie de rupture est compréhensible.

L'énergie de rupture étant définie comme la quantité d'énergie à dissiper par un matériau avant de se déformer et l'élongation de rupture définit son potentiel d'étirement [323]. Ainsi, une énergie de rupture et une élongation de rupture élevée renvoient à un matériau idéalement résistant mécaniquement et ductile. De même, un matériau ayant une énergie de rupture très élevée avec un allongement de rupture relativement faible présente une tendance peu ductile. C'est la ténacité d'un matériau. Cette particularité des matériaux a été exploitée récemment par Golovin et al.[95]. Dès lors, plus elle est élevée, plus difficile est l'action de retrait de la glace comme il a été montré par Sayward et d'autres chercheurs [166, 167].

En examinant attentivement les matrices EDAM, EFAM et EFAM24, celles-ci présentent les contraintes d'adhérence de la glace les plus faibles. En effet, en présence d'un agent de cure amine secondaire soit Dynasytan 1124, EDAM24 et EFAM24 donne un réseau réticulé plus dense matérialisé par une augmentation de son énergie de rupture et une

amélioration des propriétés mécaniques en général. Sous un autre angle de vue, force est de constater une similitude entre les trois échantillons présentant une faible mesure de l'adhérence de la glace. Les matrices EDAM, EFAM et EFAM24 ont un allongement de rupture moyen similaire de l'ordre de $3,51 \pm 0,05$ % contre 3,35 pour EDAM24. Ce qui pourrait justifier également sa faible flexibilité en lien avec un module d'élasticité relativement élevé. Or les élastomères sont généralement caractérisés par une faible énergie de rupture, mais une bonne élongation. En utilisant des résines époxy-silicones, le déficit des élastomères est amélioré par les résistances mécaniques des époxys qui sont des thermodurcissables.

La figure 4-7 est une représentation comparative du module d'élasticité avec la contrainte d'adhérence dite de détachement de la glace pour les matrices étudiées mesurée par la méthode de push-off. Selon une approche englobante, les matrices qui ont un faible module d'élasticité ont aussi une faible adhérence de la glace; ce qui est en concordance avec les travaux rapportés dans la littérature [95].

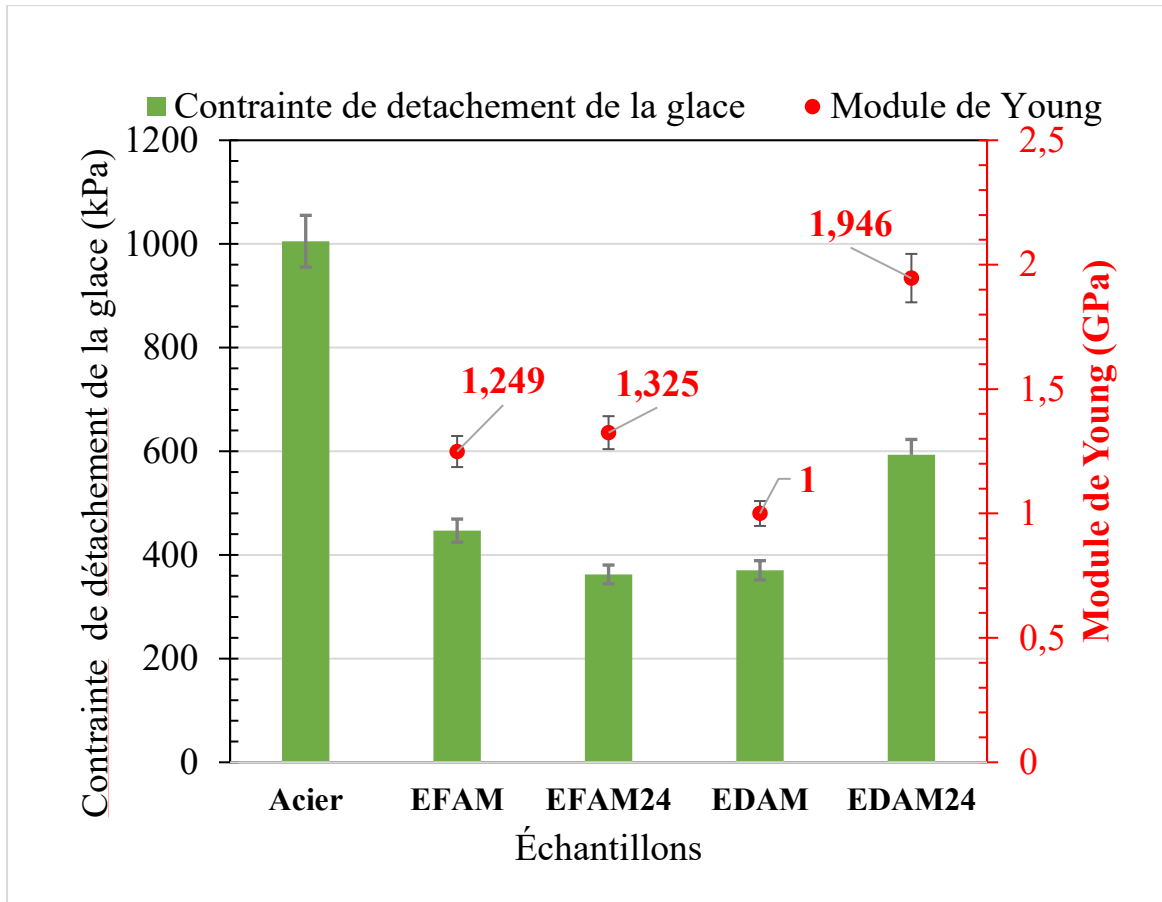


Figure 4-8 : Contrainte de détachement de la glace (Histogramme) et le module de Young (Marqueurs)

De même, en regardant les formulations en fonction des types de résines, toutes les matrices avec un module d'élasticité faible, n'ont pas forcément une basse contrainte d'adhérence de la glace. Et, en considérant chaque agent de réticulation, EFAM et EDAM, la résine ED qui présente une matrice plus flexible avec un module de Young faible a une contrainte d'adhérence faible. En revanche, en utilisant deux agents de réticulation, la résine EF est celle qui présente la matrice la plus flexible (EFAM24) avec la contrainte de détachement de la glace inférieure à celle de EDAM24.

En comparant leur énergie de rupture tel que représenté par la figure 4-8, pour un agent de réticulation identique, l'énergie de rupture élevée donne la contrainte d'adhérence de la glace élevée ce qui est en accord avec la littérature [221].

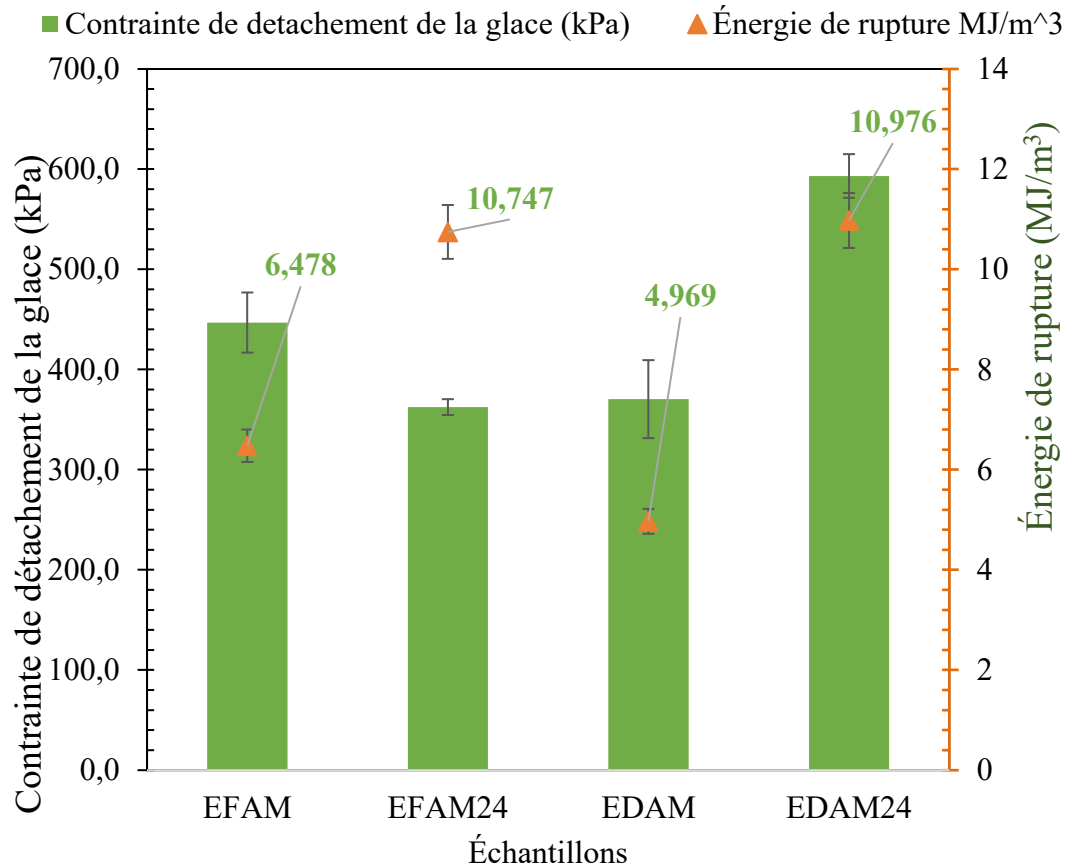


Figure 4-9 : Contrainte de détachement de la glace (Histogramme) et l'énergie de rupture (Marqueurs) des matrices étudiées.

Tel que remarqué précédemment, une inversion de tendance a été constaté lorsque les résines ont été durcies à partir d'un mélange de deux agents de réticulation. L'énergie de rupture et le module de Young de EFAM24 sont devenus les plus bas. En d'autres termes, EDAM a une énergie de rupture plus faible que EFAM alors que EDAM24 a une énergie

plus élevée que EFAM24. Cela pourrait sous-entendre qu'il y a une caractéristique ou un constituant dans la résine EF uniquement comme la présence d'un groupement alkoxy ou un élément qui engendre une gêne stérique ou une réaction préférentielle qui modifie l'attente dû à la présence de Dynasytan 1124 dans la formulation.

Cette observation pourrait également expliquer pourquoi le module d'élasticité d'EDAM est plus faible que celui d'EFAM et que celui de EDAM24 soit plus élevé que celui de EFAM24. Ainsi, la raison pour laquelle EFAM24 a une contrainte d'adhérence de la glace plus faible sera connue.

En somme, d'aucuns pourraient simplement conclure que ces matrices qui présentent un comportement élastomériques ont une contrainte d'adhérence de la glace qui évolue avec une combinaison judicieuse de ses propriétés mécaniques.

Le constat est fait, mais il n'y a pas d'explications plausibles hormis la possible existence d'une particularité d'un point de vue chimique qui engendre ces observations.

Aussi, la composition chimique semble avoir une importance non négligeable dans les propriétés finales des revêtements. De plus, l'énergie de rupture semble mieux expliquer la contrainte d'adhérence de la glace comparée au module de Young, quelle que soit la nature de la résine époxy [324].

Une étude d'optimisation pourrait être menée sur l'effet du pourcentage de Dynasytan 1124 ajouté dans la formulation sur les propriétés mécaniques et l'adhérence de la glace, car il semble y avoir une sensibilité avec l'énergie de rupture.

L'avantage d'avoir ces matrices avec une très bonne ductilité (voire flexible avec une bonne résistance mécanique) est la possibilité de les inclure dans un marché en croissante évolution vers le développement de matériaux extensibles et mécaniquement résistants. Ils sont souvent rencontrés dans des applications telles que la confection d'équipements portatifs, de cellules organiques solaires pour ne citer que ceux-ci [325-327].

Étant donné que celle-ci dépend de la composition chimique de la surface, une analyse XPS peut ainsi s'avérer utile dans ce cas.

Ici des tests supplémentaires d'analyse de la chimie de surface ont été réalisés par spectroscopie à rayon X. Les figures 4-9 et 4-10 montrent les spectres d'analyse de surface des revêtements pour les matrices EFAM24 et EDAM24 respectivement pour un large domaine de visibilité à faible résolution.

L'analyse montre que EFAM24 possède un excédent de silicone comparé à EDAM24. Ainsi, il en ressort que la résine EF possède plus de silicone; ce qui a certainement affecté sa chimie de surface en réduisant davantage les interactions entre la glace et la surface, conduisant ainsi à des contraintes d'adhérence de la glace plus faible.

En outre, les résultats de la déconvolution des pics de haute résolution pour les états d'hybridation Si 2p et C 1s sont présentés sur les figures 4-11 à 4-14 respectivement pour les matrices EFAM24 et EDAM24. Contrairement aux spectres conventionnels, des décalages par rapport aux énergies de liaisons sont observés pour ce qui est des orbitales C1s particulièrement. L'énergie de relation en est la cause en raison de la présence d'un atome voisin qui possède une plus forte électronégativité, soit l'oxygène ou l'azote [328].

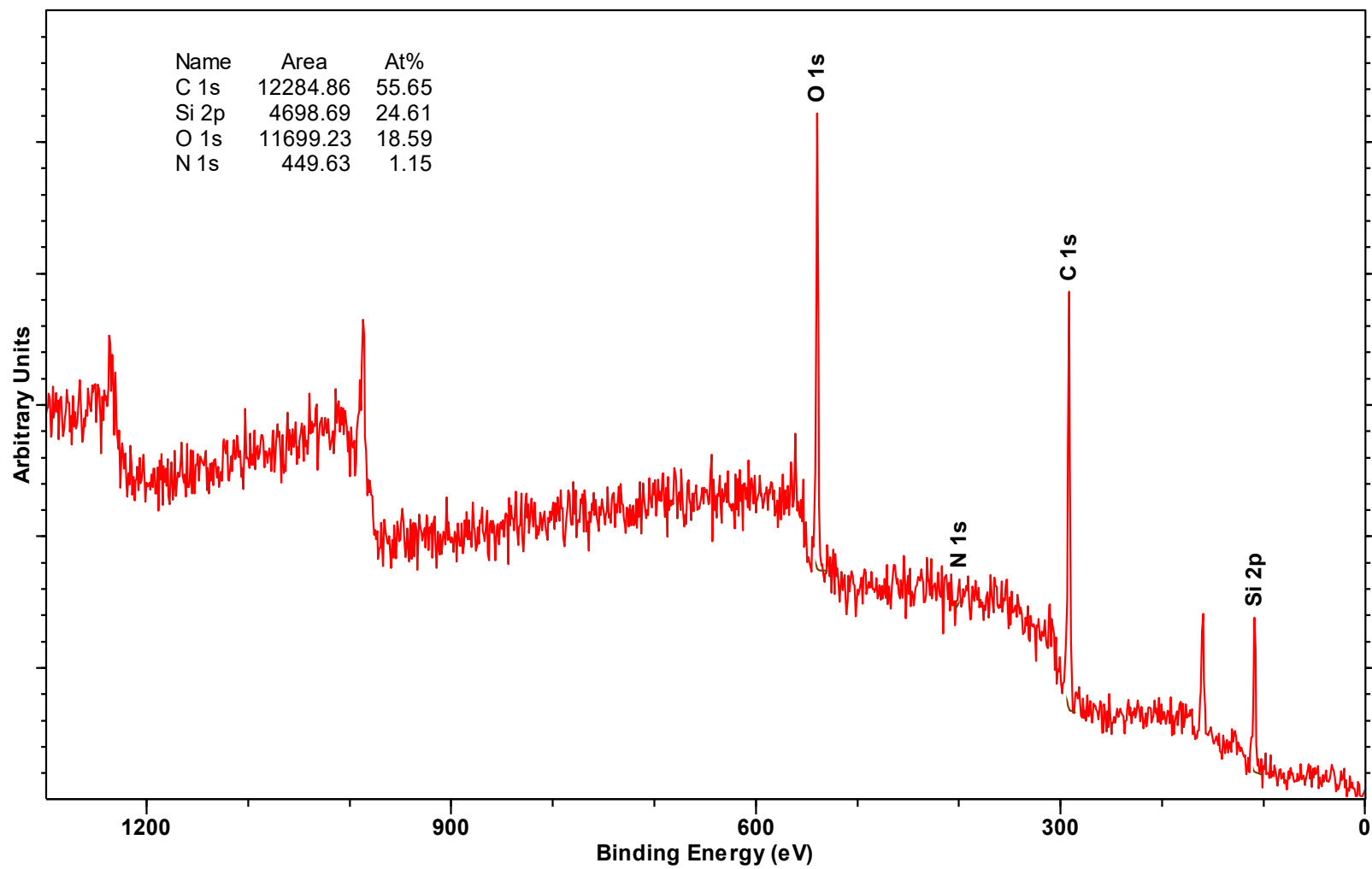


Figure 4-10 : Spectre de l'investigation par rayon X de la surface de la matrice EFAM24

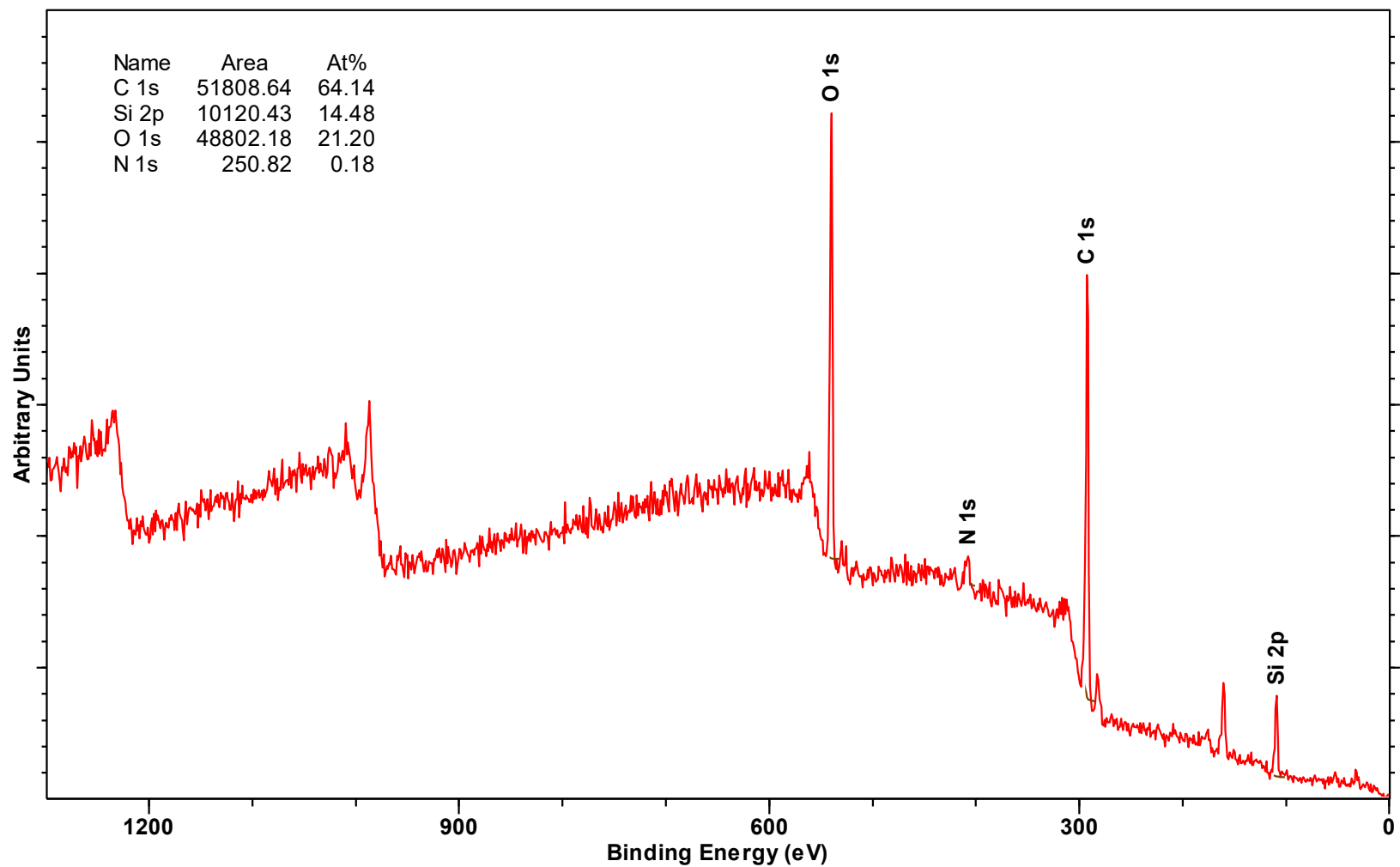


Figure 4-11 : Spectre de l'investigation par rayon X de la surface de la matrice EDAM24

:

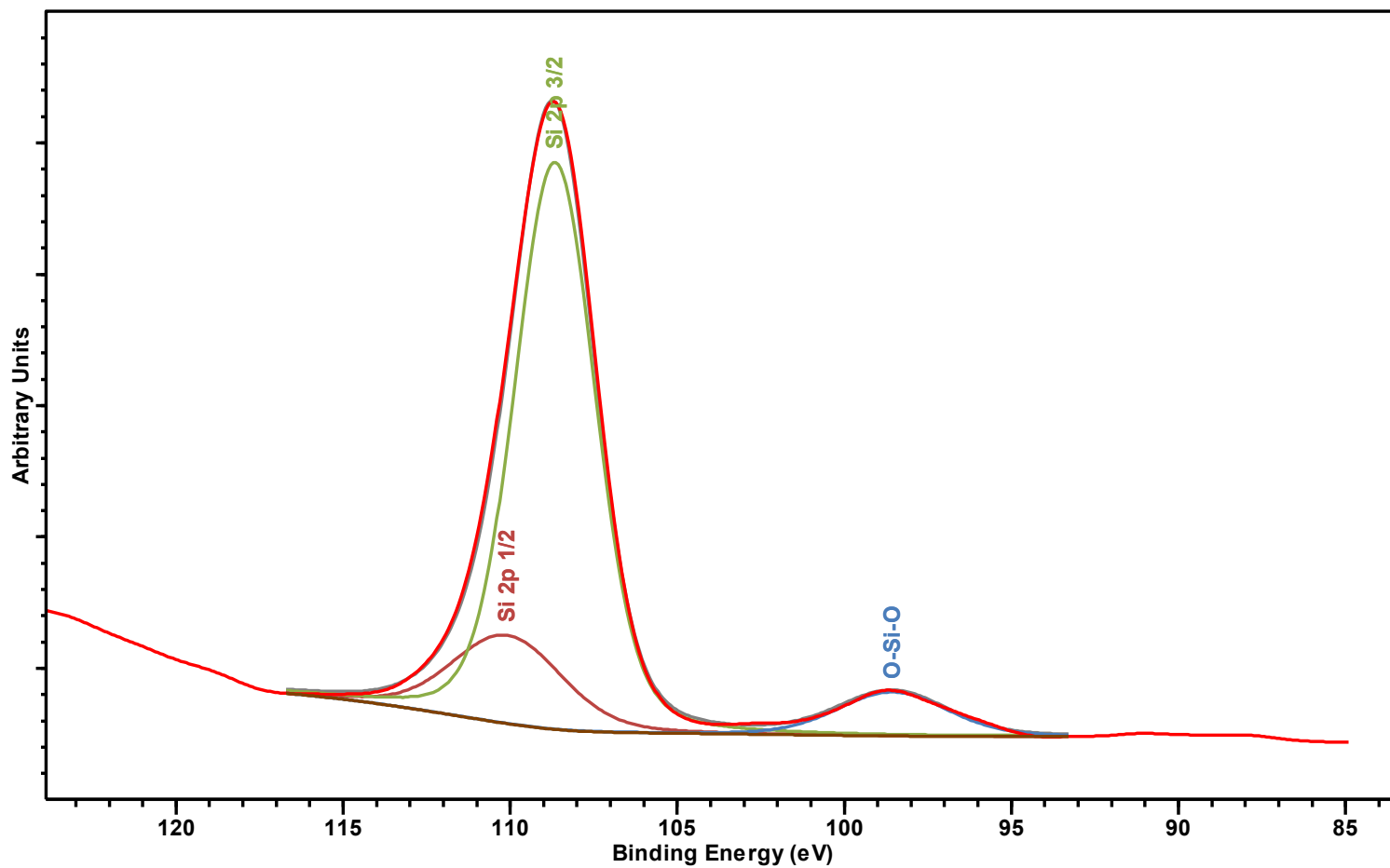


Figure 4-12 : Énergies de liaisons de Si2p pour EFAM24

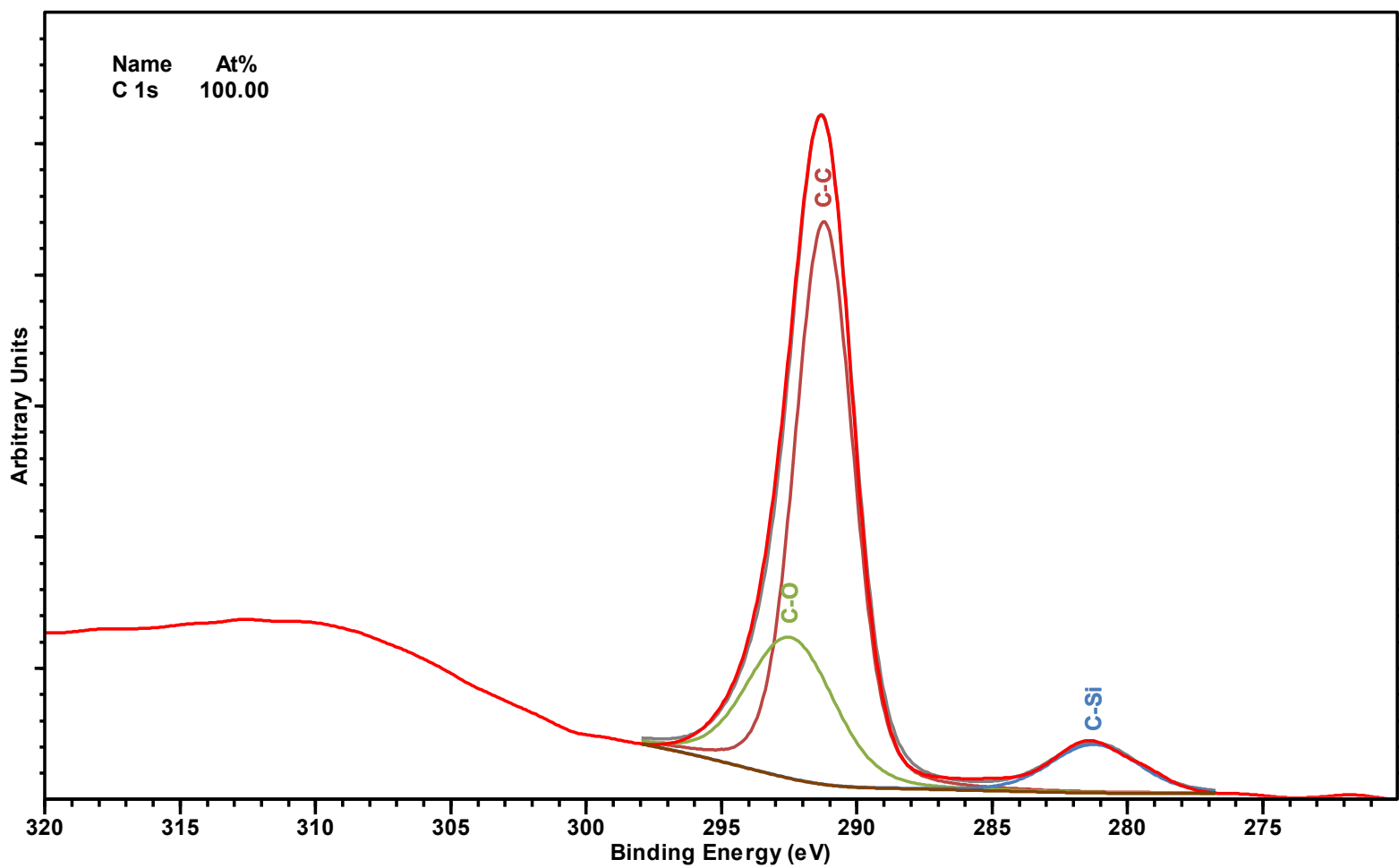


Figure 4-13 : Énergies de liaisons de C1s pour EFAM24

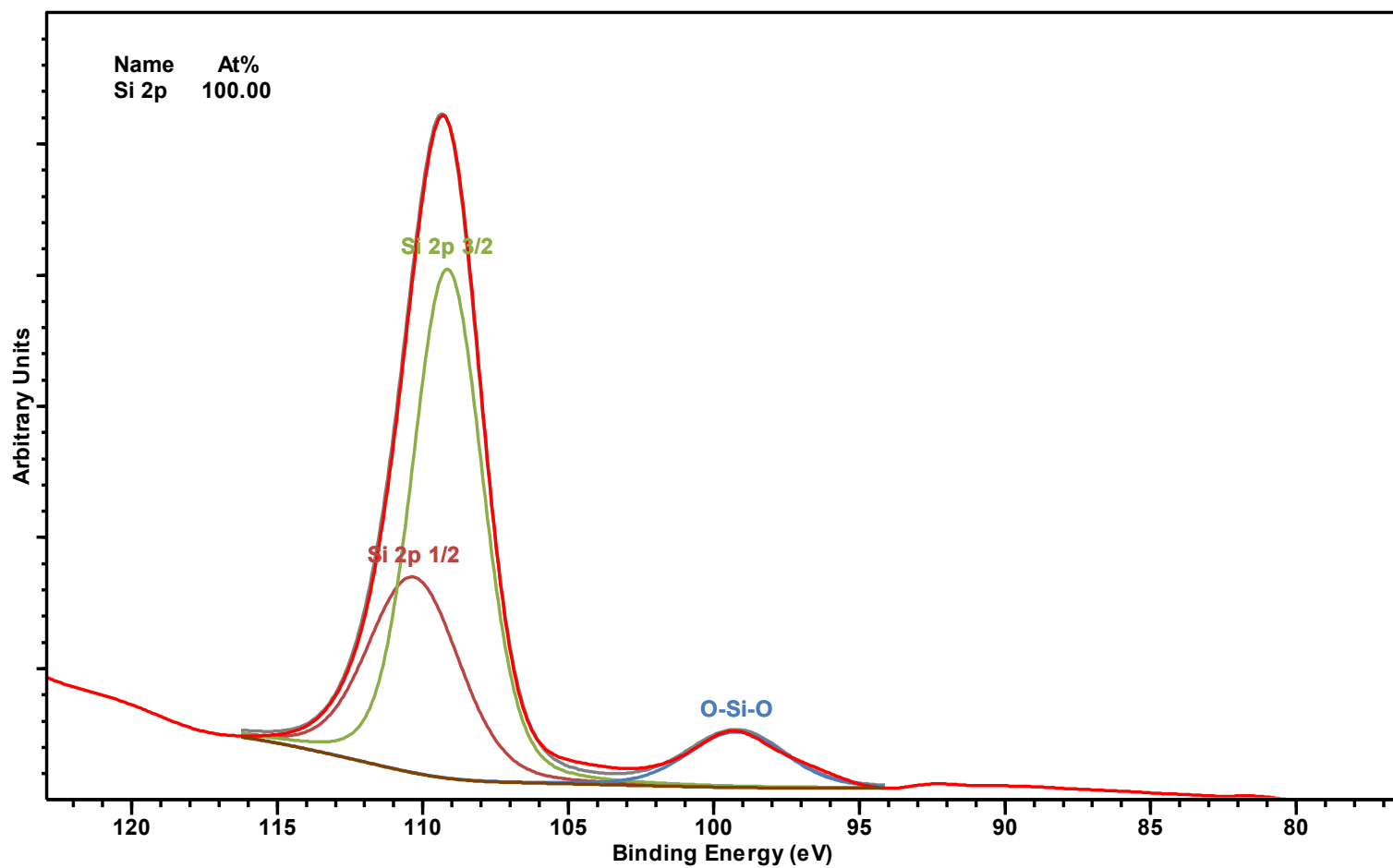


Figure 4-14 : Énergies de liaisons de Si 2p pour EDAM24

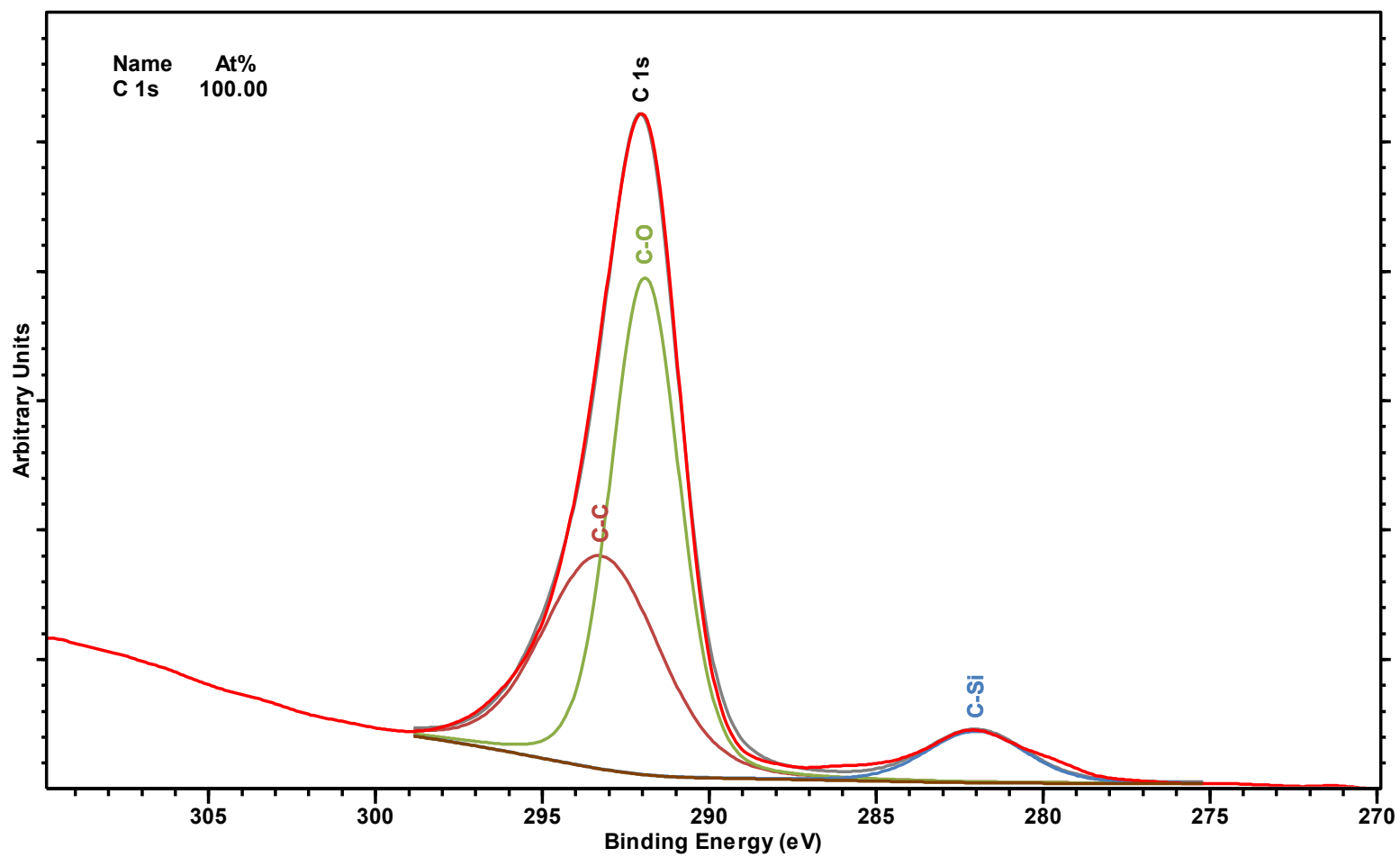


Figure 4-15 : Énergies de liaisons de C1s pour EDAM24

Une répartition des différentes énergies de liaisons associées aux orbitales C1s a été déterminée par analyse des composantes via xpscasa. Le tableau 4-3 résume les résultats obtenus.

Tableau 4-3 : Répartition de l'aire relative des énergies de liaisons associées aux orbitales C1s dans les revêtements EFAM24 et EDAM24

	Aire relative C-Si	Aire relative C-C	Aire relative C-O/C-N
EDAM24	8,0	38,7	53,3
EFAM24	8,7	66,4	24,9

Il est facile de voir que EFAM24 possède la part la plus importante de liaisons avec l'atome de silicium de même qu'une part relativement importante de liaison C-C; ce qui lui confère une stabilité relativement bonne face à la dégradation UV. Enfin, EDAM contient plus de liaisons de type polaires comme le présente le tableau 4-3.

Dans cette portion de l'étude, plusieurs facteurs ont été évalués et mis à contribution afin d'explicitier la contrainte d'adhérence de la glace des revêtements mesurée dans la suite. Elle a permis d'aboutir à un accord partiel avec les énoncés de la littérature selon lesquels les contraintes d'adhérence de la glace des revêtements sont fortement tributaires du module d'élasticité. Il a été montré que la contrainte d'adhérence de la glace dépend également de la chimie de surface des matériaux comme les époxy qui sont des thermodurcissables et dont les propriétés mécaniques sont beaucoup affectées par les interactions chimiques qui s'opèrent. En somme, la contrainte d'adhérence de la glace est un compromis entre plusieurs facteurs incluant d'autres propriétés mécaniques, notamment l'énergie de rupture.

4-3. Rôle des types de résines ou la structure chimique de la chaîne carbonée sur la contrainte d'adhérence de la glace : Analyse critique

Dans l'étude précédente qui a porté sur le rôle des propriétés mécaniques des revêtements sur leur potentiel glaciophobe, il a été évoqué qu'il existe une influence presque certaine imposée par la longueur de la chaîne carbonée sur l'adhérence de la glace. De même, avec les différences entre le comportement des deux résines, il y a le besoin d'aller plus en profondeur. Il s'agit d'étudier plus spécifiquement le comportement des résines et le type de chaînes de carbone mises en jeu sur les différentes propriétés des revêtements notamment leur glaciophobicité.

Ici, deux principaux groupes de résines époxy sont mis à contribution afin de construire des systèmes hybrides époxy-silicones qui diffèrent selon que l'une des résines époxy est cycloaliphatique (EP) et l'autre aliphatique (EF).

Pour rappel, les formulations évoquées dans la méthodologie sont reprises ici dans le tableau 4-4 pour des fins de compréhension de cette partie qui fait appel aux résines époxy dénommées EPs :

Tableau 4-4 : Tableau récapitulatif des systèmes époxy-silicone EFs et cycloaliphatiques

EPs

Résine Époxy	Agent de cure	Échantillons
Silikopon EF	Dynasytan AMEO	EFAM
	Dynasytan (AMEO+11240	EFAM24
EPONEX 1510	SILRES HP 2000	EP2000
	SILRES HP 2020	EP2020

Avant de poursuivre dans cette section, il est important de mentionner que seule la résine cycloaliphatique EP utilisée pour cette étude comparative n'est pas hybride. C'est-à-dire que la résine non réticulée ici contient uniquement des prépolymères époxy dont la chaîne carbonée dans la résine est de nature cycloaliphatique. Pour cette dernière, l'utilisation d'un agent de cure à base de siloxane est une voie d'obtention d'un système hybride époxy-silicone réticulé.

La spectroscopie à infrarouge a été utilisée afin de caractériser les fonctions chimiques présentes à la surface de chacun des systèmes. La figure 4-15 suivante présente les spectres FTIR des résines EF et EP ainsi que leurs matrices dépendamment de l'agent de réticulation utilisé.

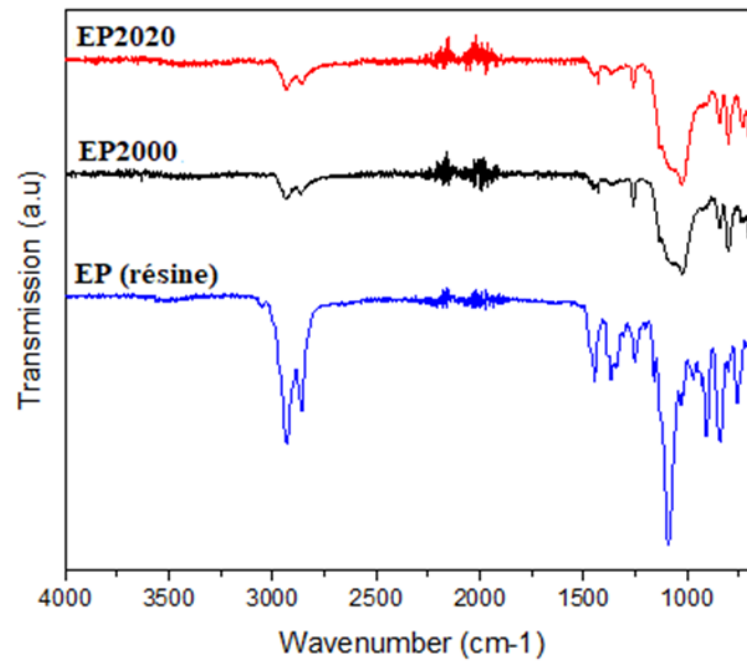
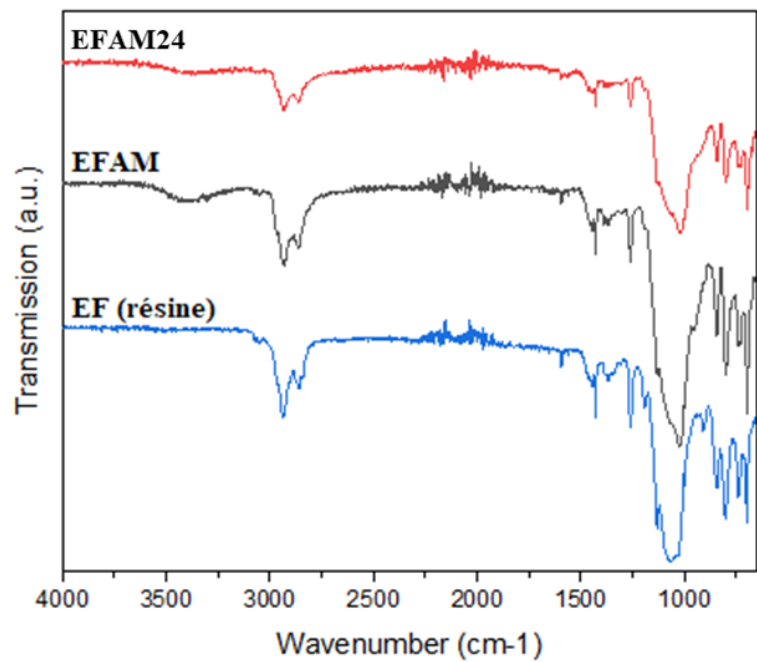


Figure 4-16 : Spectre FTIR des différents systèmes faits à partir des résines a) EF et b) EP

En comparant les pics de transmission caractéristiques pour les groupes de siloxane entre 1248 et 1036 cm^{-1} sur les figures 4-15.a) et 4-15.b), force est de constater qu'à l'exception de la hauteur des pics, les matrices EP2000 et EP2020 et les EFs ont des matrices époxy-silicones. Cela témoigne de l'incorporation des liaisons siloxanes dans la résine époxycycloaliphatique. On peut donc dire que les matrices EP2000 et EP2020 sont des systèmes hybrides d'époxy silicone.

Le niveau de cure ici est évalué en comparant les différents spectres d'absorption entre 916 cm^{-1} et 828 cm^{-1} pour les ensembles communs de matrices EFAM et EFAM24, EP2000 et EP2020. Ces spectres correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons C-O et C-O-C caractéristiques des groupements oxiranes présents dans l'époxy (voir la figure 4-16).

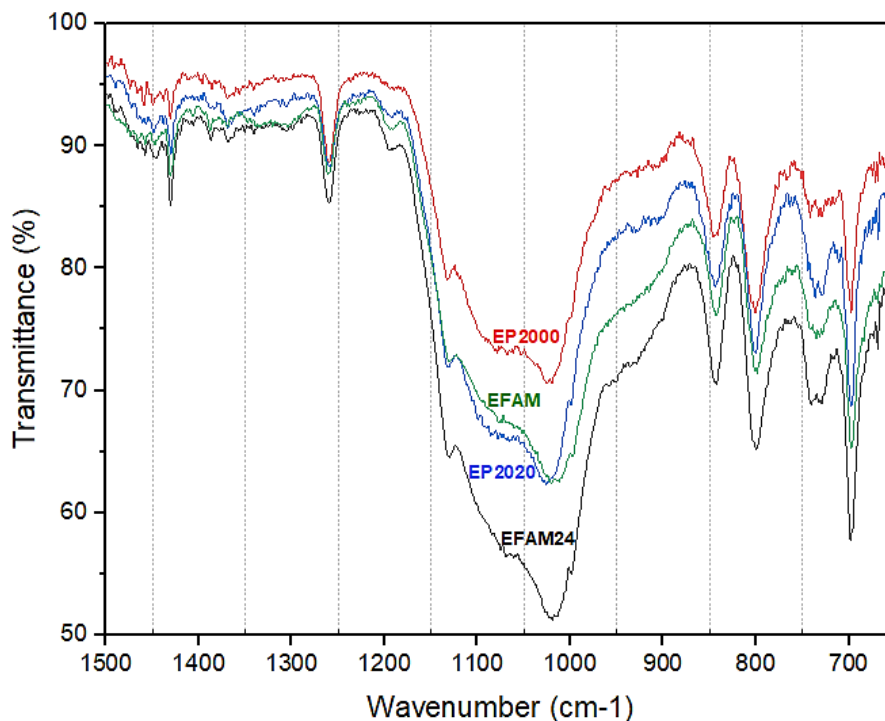


Figure 4-17 : Spectre FTIR des matrices de résine EP et EF entre 1500 et 650 cm^{-1} .

Les systèmes hybrides ainsi formés ont été étudiés afin de comprendre l'influence des résines et les propriétés mécaniques qui en résultent sur les propriétés glaciophobes des revêtements thermodurcissables. Le but sous-jacent d'une telle démarche est de rendre tout concepteur de formule de revêtement conscient de l'orientation qu'il pourrait donner à ses propriétés finales en fonction du choix de la résine. Pour rappel, plusieurs chercheurs ont consacré du temps dans l'étude des élastomères à base de silicones notamment le PDMS et leur utilisation dans la réduction de l'adhérence de la glace. Ces derniers sont des matériaux flexibles connus pour leur faible module d'élasticité. Ici, l'accent est mis sur les thermodurcissables comme l'époxy qui sont de nature rigide. Leur modification par le silicone (en vue de les rendre plus flexibles), leur permet de prétendre à des modules d'élasticité faibles dans certaines mesures. Dans cette même dynamique, il serait possible

d'apporter une aide concernant le choix du type de résine à utiliser dans la formulation des revêtements glaciophobes fait à base de thermodurcissables comme les époxy. En étudiant l'effet des propriétés mécaniques des époxy-hybrides plus hauts sur la contrainte d'adhérence de la glace, il a été montré qu'il n'existait pas une corrélation évidente entre les propriétés mécaniques et la contrainte d'adhérence de la glace. De plus, l'analyse des données a montré que la résine a un rôle à jouer dans la réduction de l'adhérence de la glace.

L'angle de contact mesuré sur une surface est un indicateur de sa mouillabilité. Ici, les données prélevées sur les échantillons de matrices et sur le substrat en acier sont représentées sur la figure 4-17.

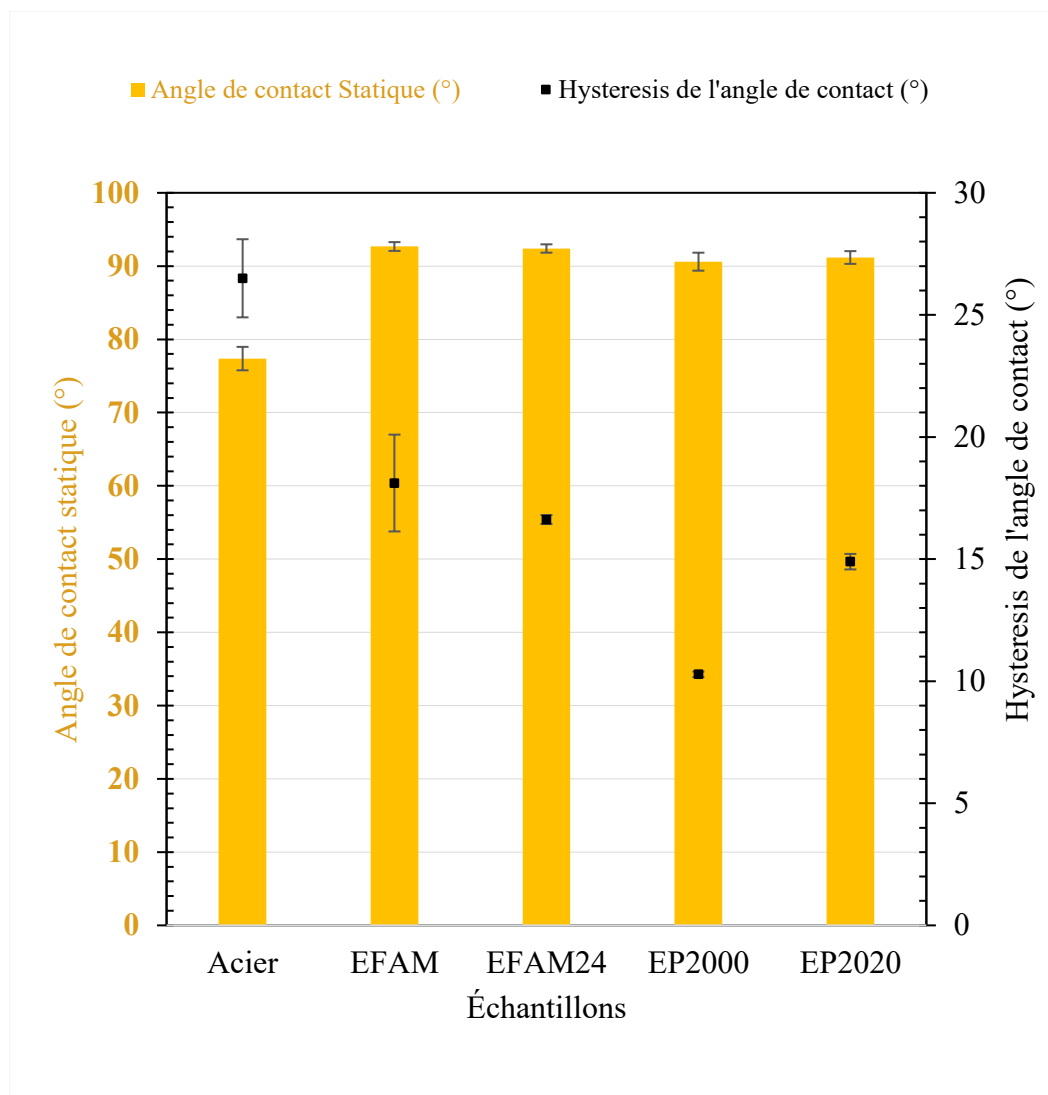


Figure 4-18 : Angle de contact statique (Histogramme) et hystérésis de l'angle de contact (marqueurs) pour les matrices formulées à partir de résines aliphatique EF et cycloaliphatique EP étudiées

Les données présentées montrent que les matrices ont un niveau d'hydrophobicité similaire. Parmi les matrices cycloaliphatiques, celle qui présente le niveau d'hystérésis le plus faible se distingue dans sa formule par la présence de solvant (xylène) dans la composition de l'agent de cure. En revanche, la matrice EP2020 ne contient que des copolymères de résines de silicone méthylphénylsilicone qui sont des composés très réactifs.

L'hystérésis étant liée à la chimie de surface et à l'agencement des molécules, la présence d'un solvant va contribuer à baisser son hystérésis. Généralement, le xylène est introduit dans les formulations de revêtement à base d'époxy comme solvant organique compatible afin de réduire sa viscosité et améliorer la qualité [329]. Toutefois, Zhang et al. [329] ont montré que l'ajout de solvant pourrait modifier les propriétés mécaniques. En effet, lors de la cure, l'évaporation de solvant crée des interstices moléculaires qui entraînent une réduction d'allongement maximale, notamment la température de transition vitreuse.

L'analyse des propriétés mécaniques pour ces résines est représentée sur les figures 4-18 à la figure 4-21.

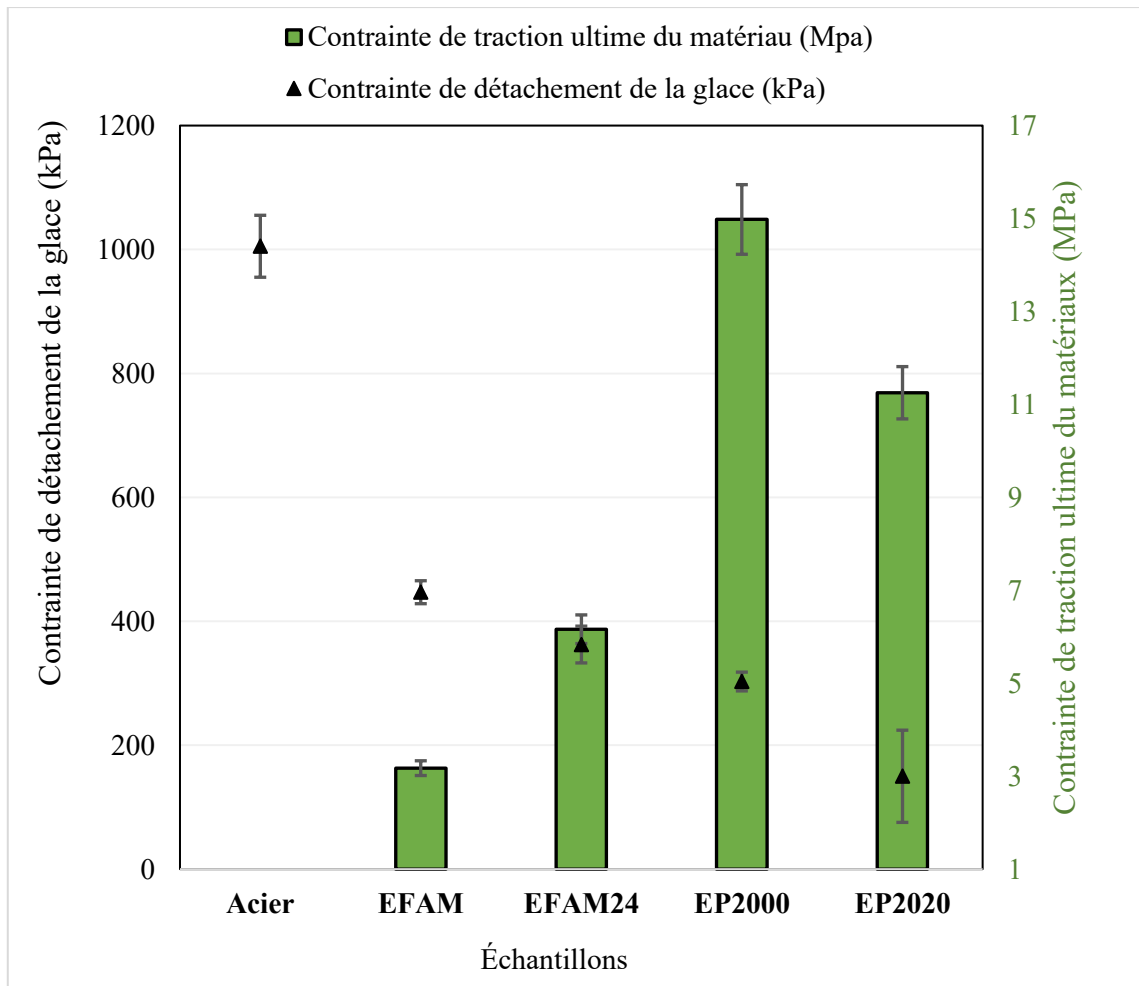


Figure 4-19 : Contrainte de détachement de la glace des résines EP et EF (marqueurs) et la contrainte de traction ultime du matériau (en histogramme).

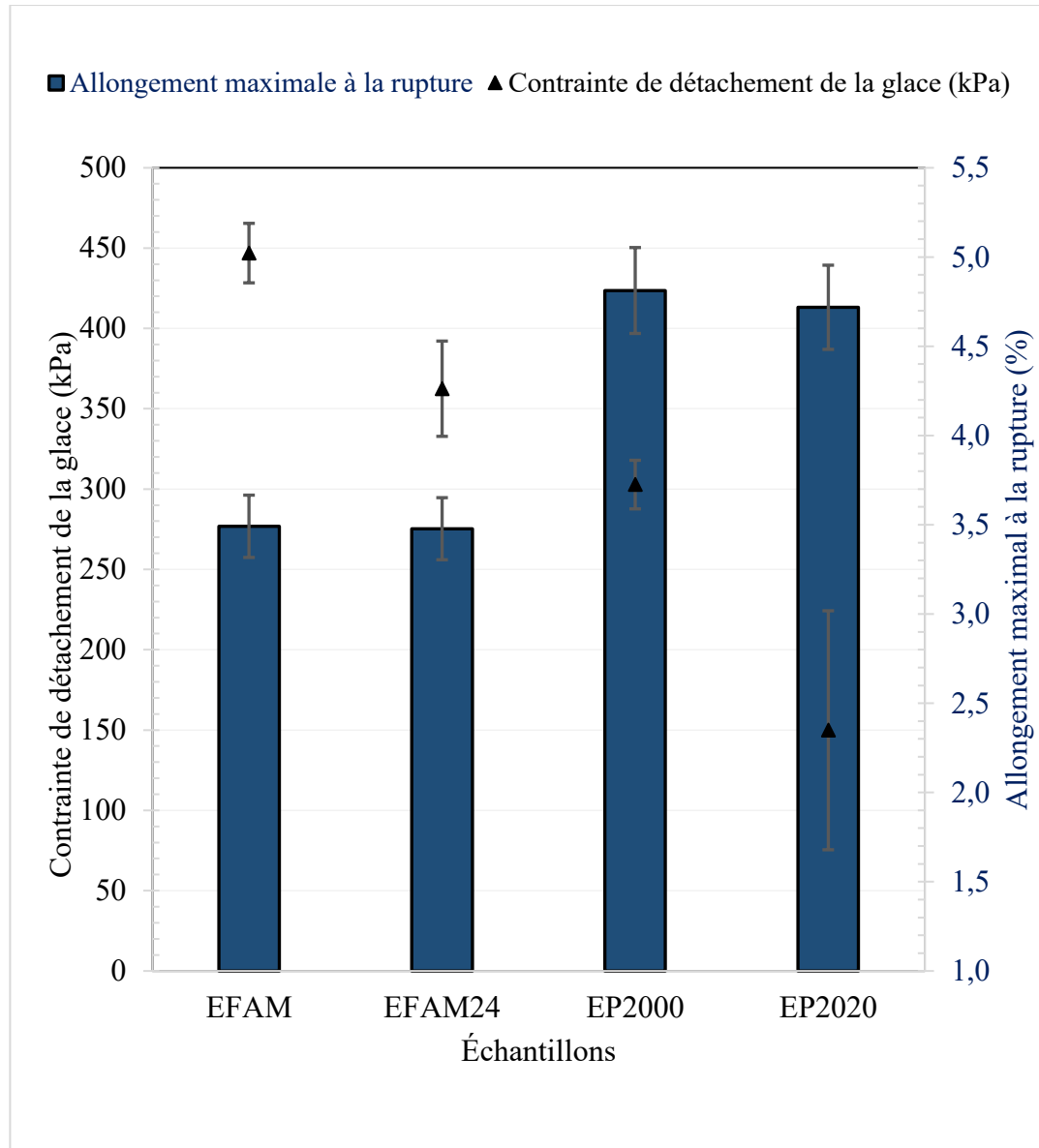


Figure 4-20 : Contrainte de détachement de la glace des séries EF et EP (Marqueurs) et l'étirement maximal obtenu durant les essais de tractions des échantillons de matrices EFs et EPs étudiés (histogramme)

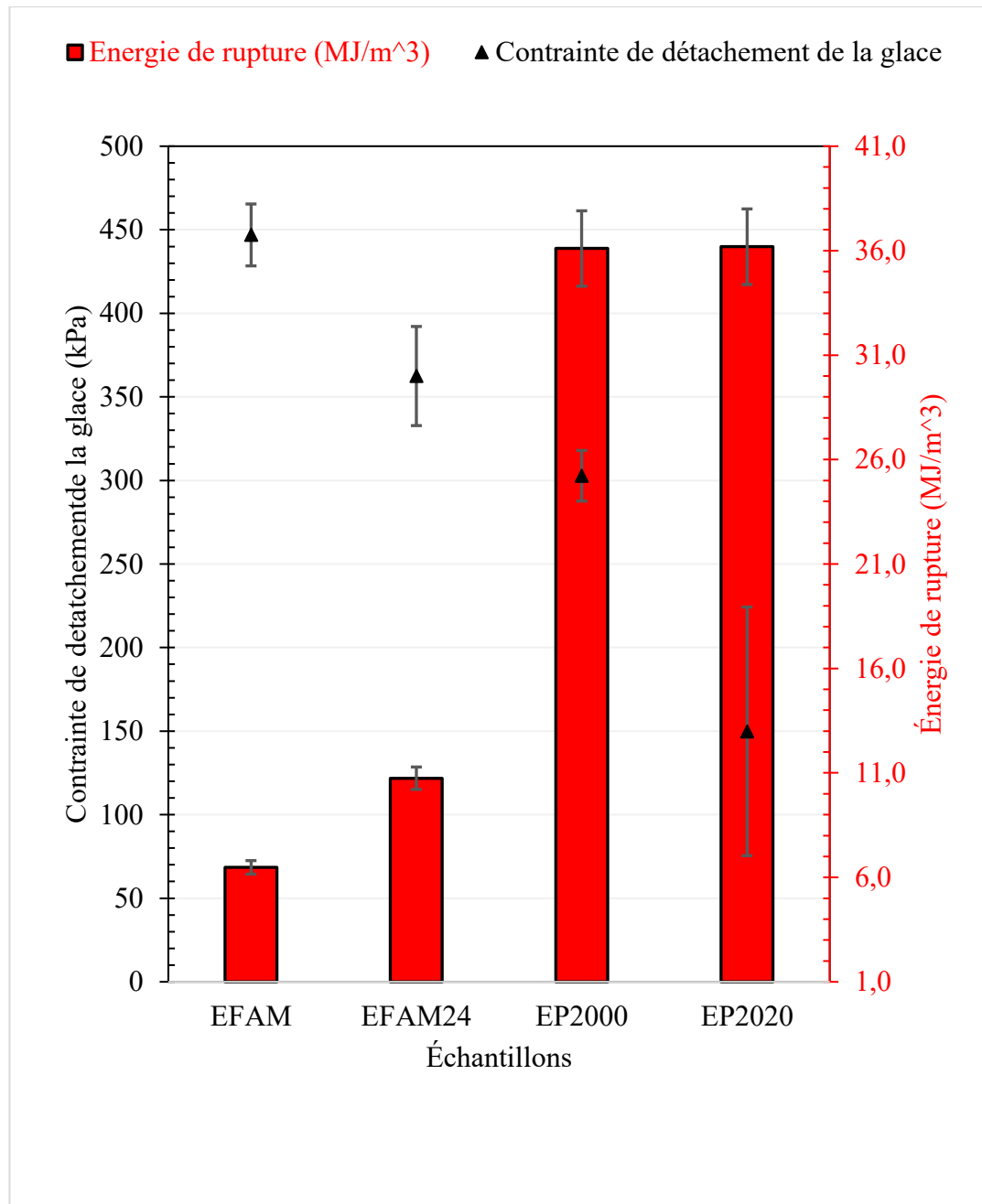


Figure 4-21 : Contrainte de détachement de la glace des résines EP et EF (Marqueurs) et leur énergie de rupture obtenue durant les essais de tractions des échantillons de matrices EFs et EPs (Histogramme)

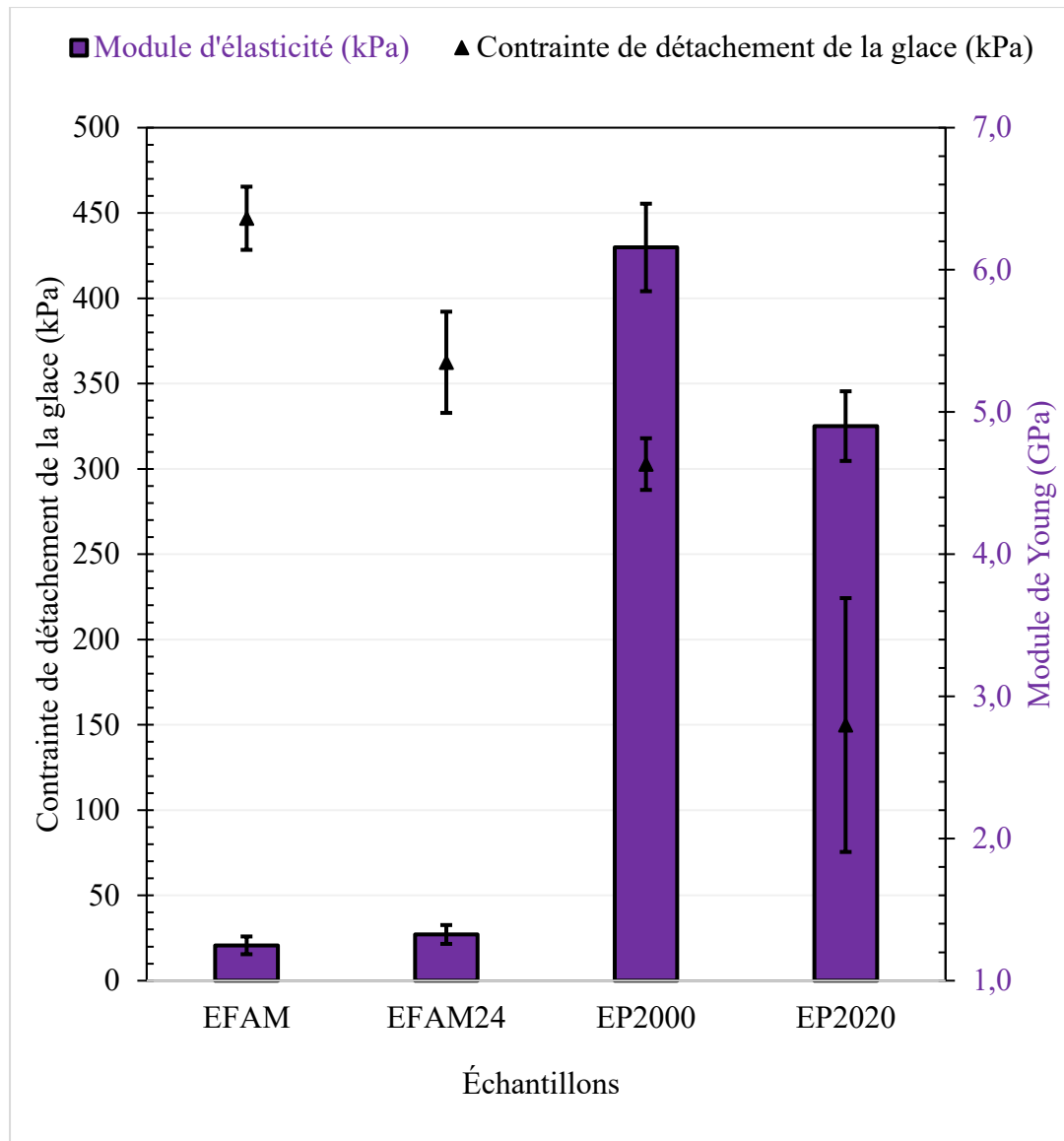


Figure 4-22 : Contrainte de détachement de la glace des résines EP et EF (Marqueurs) et leur module de Young obtenue durant les essais de tractions des échantillons de matrices EFs et EPs (Histogramme)

D'après l'analyse de ces quatre graphes, les matrices obtenues avec l'époxy cycloaliphatique présentent une bonne résistance mécanique. Cependant, elles sont peu

flexibles. Leur énergie de rupture est également très élevée ce qui conduit à une bonne ductilité mécanique et traduite donc par des matériaux tenaces.

En effet, selon l'architecture moléculaire de la résine cycloaliphatique, la présence de chaînes carbonées cycliques dans le monomère lui confère une certaine rigidité au sein du réseau. Or, lors de la réticulation, un autre monomère de méthyl phényl silicone utilisé comme agent de cure, s'intercale entre ces monomères. Étant donné qu'il s'agit d'un monomère de silicone qui possède une certaine flexibilité, il va améliorer la ductilité mécanique de la résine. Dans le cas des matrices EFs, les chaînes mises en jeu dans la résine sont de nature aliphatique. Ainsi leur combinaison avec des agents de réticulation contenant de la silicone va engendrer davantage de flexibilité dans le réseau final réticulé.

Par contre, l'observation des graphes combinant des propriétés mécaniques avec les contraintes d'adhérence de la glace correspondantes montre que l'énergie de rupture semble varier avec la contrainte d'adhérence de la glace. Les données sont également consignées dans le tableau 4-5. Lorsqu'elle augmente, la contrainte d'adhérence de la glace diminue

Tableau 4-5 : Données des essais de traction et de mesure de l'adhérence de la glace sur les séries EFs et EPs

Échantillon	Contrainte de détachement (kPa)	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte de traction Maximale (MPa)	Allongement maximale de rupture (%)	Énergie de rupture (MJ/m ³)
EFAM	447 ± 19	1,249 ± 0,062	3,173 ± 0,159	3,491 ± 0,175	6,478 ± 0,324
EFAM24	362 ± 30	1,325 ± 0,066	6,163 ± 0,308	3,478 ± 0,174	10,747 ± 0,537
EP2000	303 ± 15	6,157 ± 0,308	14,979 ± 0,749	4,813 ± 0,241	36,102 ± 1,805
EP2020	150 ± 74	4,901 ± 0,245	11,251 ± 0,563	4,718 ± 0,236	36,189 ± 1,809

Dans cette section, il a été question d'évaluer le potentiel glaciophobe pour différents types de résines présentant des chaînes carbonées différentes. Il en ressort que les résines de

nature cycloaliphatique offrent une bonne combinaison de propriétés mécaniques, comparées aux résines aliphatiques. En comparant l'évolution des propriétés avec la contrainte d'adhérence de la glace, cette dernière semble mieux corrélée avec l'énergie de rupture pour les thermodurcissables, mais aucune corrélation n'a été établie. Toutefois, cela pourrait faire l'objet d'une analyse plus approfondie. À titre d'exemple, il serait intéressant d'étudier la contrainte d'adhérence de la glace pour différentes valeurs d'énergie de rupture pour une résine donnée avec des proportions différentes d'agents de cure. En effet, les quantités d'agents de cures introduites dans une formulation concourent à définir ses propriétés mécaniques, dont la densité de réticulation.

Pour chacune des résines étudiées, en changeant l'agent de cure, les propriétés mécaniques sont modifiées principalement. L'angle de contact varie très peu. Cela signifie que les agents de modifications utilisés ici sont des blocs de copolymères qui s'intercalent dans la chaîne et non qui demeurent à la surface pour ne modifier que les propriétés de surfaces. Ainsi, les propriétés mécaniques sont principalement modifiées.

Dans une autre mesure, cette partie de l'étude permet de mettre l'accent sur quelques possibilités permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des époxy sans pour autant modifier les propriétés de surface comme l'hydrophobicité. Cela peut se faire soit par l'utilisation de résines de silicones compatibles ou oligomères ou encore, par l'utilisation des alkoxy silanes qui prennent la place d'agent de réticulation. Il est aussi important de souligner que les alkoxy silanes ont longtemps été utilisés comme agent de couplage dans la formulation des revêtements nécessitant l'ajout de nanoparticules [330-332]. Des essais de formulations entre les résines EFs et les agents de cure utilisés pour les résines EPs ont également été étudiés au laboratoire. Mais les mesures d'angles de contact atteignant difficilement le seuil

de l'hydrophobicité ont contraint à les exclure des échantillons à tester. De plus, selon le plan expérimentation avec deux facteurs (la résine et l'agent de cure), l'analyse de 4 échantillons est acceptable [333].

Certes, les différents facteurs qui influent sur les propriétés des revêtements ont été étudiés. D'après les différents résultats obtenus précédemment, toutes les matrices possèdent de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, il faut rester toujours dans le cadre du but principal de cette étude qui consiste à développer un revêtement glaciophobe capable d'offrir une bonne résistance aux intempéries.

4-4. Types de matrices et leur impact sur la résistance aux intempéries

La résistance aux intempéries d'un matériau permet d'évaluer sa longévité et par ricochet son potentiel pour une application donnée. En effet, dans la recherche de solutions pour des applications externes et plus particulièrement en génie des matériaux, il est d'une importance capitale d'évaluer la résistance aux intempéries des matériaux par vieillissement accéléré en laboratoire.

Une étude enrichissante sur les processus fondamentaux de la dégradation des polymères par UVs a été menée par Guillet [334]. Il s'agit d'une revue de processus incluant les réactions chimiques et processus physiques qui ont lieu à l'échelle macromoléculaire lorsque les polymères en général sont exposés aux agressions environnementales externes. Ces processus sont pour la plupart initiés par la présence de groupements carbonyles dans la chaîne des molécules de revêtements. Ces essais aident à jauger leur employabilité sous les contraintes environnementales. L'évaluation de la résistance aux UVs a été effectuée au moyen de la machine QUV selon la norme ASTM G154 en utilisant des lampes UVA-340.

Ces lampes UVA offrent possiblement la meilleure simulation des agressions solaires dans la région critique de courte longueur d'onde de 385 nm à 295 nm, utiles pour une dégradation lente. Elle conduit à une détérioration des caractéristiques de surface matérialisée généralement par un changement d'éclat. Ces lampes fluorescentes sont particulièrement utiles pour les tests de comparaison de différentes formulations développées dans cette étude.

Le temps d'exposition réel approximatif a été déduit sur la base de l'insolation globale quotidienne moyenne en MJ/m² pour une période annuelle et pour deux endroits au Canada. Notamment le Saguenay et Sept-îles qui nous intéressent ici dans cette thèse. Les données d'insolation globale annuelle pour différentes orientations de cellules photovoltaïques dans ces endroits ont été collectées dans le tableau 4-6 [335-337].

EFAM24 offre un indice relativement constant après 300 heures d'exposition.

Tableau 4-6 : Énergie d'insolation globale annuelle dans les zones de Sept-îles et du Saguenay

Position des panneaux	Insolation naturelle globale annuelle (MJ/m ²)	
	Sept-îles	Saguenay
Irradiation globale horizontale réel	5252,4	4498,92
Irradiation verticale (Direction normale)	5624,28	4881,96

Or, seulement 3 à 5 % de la lumière du soleil se trouve dans la région des UVs. Ainsi, environ 262,62 MJ/m² et 224,95 MJ/m² respectivement pour Sept-îles et Saguenay dues au rayonnement solaire appelée énergie d'impact pourraient influencer la durabilité du

revêtement. Cette énergie consignée, dans le tableau 4-7, correspond à une gamme de longueur d'onde comprise entre 295-385 nm. Cependant, pour les tests UVs, la longueur d'onde de 340 nm est utilisée. Il faudrait donc trouver l'énergie correspondante à une plage d'onde plus étroite (340 nm) qui est équivalente à la plus large plage (295-385 nm) pour les UVs utiles provenant du soleil. Puisque 1% de l'énergie correspond à 340 nm, on obtient un rapport tel que $Energie\ (à\ 340\ nm) \approx 1\% \ Energie\ (à\ 295-385\ nm)$ [338]. Le temps de vieillissement accéléré t (heures) nécessaire pour simuler l'exposition solaire naturelle est donc tel que : $Energie\ (à\ 340\ nm) = 0,89\ W/m^2 * 3,6 * t\ (heure)$. Les temps d'exposition équivalents dans la machine QUV pour une année sont dans le tableau 4-7 et avoisinent environ 800 heures.

Dans le cadre de ce travail, le temps d'exposition UV a été pris à environ 300 heures équivalent à 4 mois qui pourraient représenter la période d'ensoleillement estivale.

Tableau 4-7 : Évaluation du temps réel équivalent à la durée d'exposition au soleil à Sept-Îles et au Saguenay d'après l'énergie d'insolation globale équivalente à 300 heures de test QUV.

Position des panneaux	Insolation naturelle globale annuelle (MJ/m ²)		Temps QUV accélérés respectifs (Heures)	
	Sept-îles	Saguenay	Sept-îles	Saguenay
Irradiation globale horizontale Réel	262,62	224,95	820	702
Irradiation verticale (Direction normale)	281,21	244,10	878	761

Le potentiel de durabilité ou l'état de vieillissement des différents échantillons a été estimé par glossométrie en mesurant l'état de brillance des échantillons avant et après exposition.

Plus la valeur de l'indice de réflexion est élevée, plus la surface est brillante et sa capacité à absorber les rayons UV est faible, mieux elle résiste aux intempéries. De plus, si après l'exposition aux rayons UVs, son indice varie très peu, cette surface est dite stable.

Les résultats de mesure de l'indice de brillance sont consignés dans le tableau 4-8.

Tableau 4-8 : Récapitulatif des indices de brillance mesurés avant et après exposition UVs

Matrices	Indice de brillance (GU)	
	Avant exposition UV	Après exposition UV
EFAM	117,2	113,8
EFAM24	115,6	113,9
EDAM	107,4	85
EDAM24	106,8	104,6
EP2000	88,2	81,4
EP2020	116,9	84,9

Parmi tous les échantillons, en observant les résultats, les matrices formulées à partir de résines EFs présentent la meilleure stabilité avant et après exposition UVs parmi tous les échantillons. Mais d'une manière générale, les résines hybrides présentent un bon niveau de résistance à la dégradation par UVs. Entre ces deux dernières, la bonne performance offerte par la résine EFs peut provenir de sa composition chimique. En effet, d'après les résultats de l'analyse XPS réalisée et répertoriée plus haut précisément dans le tableau 4-3, il en ressort que les produits de la résine EF à l'instar des matrices EFAM24 renferment moins de liaisons carbonyles C=O dans leur structure. Étant donné que ceux-ci sont des initiateurs de dégradation photochimique, les matrices composées de la résine ED sont plus sensibles aux rayons UVs. Dans les résines cycloaliphatiques cependant seule la matrice EP2000, en plus de posséder la plus faible hystérésis de l'angle de contact offre une bonne résistance au

vieillessement. En effet, Silres HP 2000 de EP1 est une formule diluée de Silres HP2020 de EP2 par des solvants organiques notamment le xylène. En plus, il contient de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) qui est une dérivée de silicone. Ainsi, la quantité de silicone est distincte d'une matrice à l'autre ce qui lui confère davantage de résistance à la dégradation UV. C'est sûrement la présence de ce siloxane octaédrique de méthyle dans la structure moléculaire des matrices EP2000 qui leur a induit une certaine dureté mécanique comparé à EP2020. Il joue le rôle d'additif pour renforcement. Malheureusement, selon des études réalisées à INRS (Institut National de la Recherche Scientifique) sur la toxicologie, il est classé comme nocif pour la vie aquatique et la fertilité humaine [339].

En raison du faible potentiel de résistance aux intempéries des autres matrices, la résine EF et précisément la matrice de revêtement EFAM24 est celle qui présente le meilleur compromis entre toutes les propriétés en plus d'avoir une bonne résistance aux intempéries. Heureusement, EFAM24 offre un indice relativement constant après 300 heures d'exposition.

4-5. Conclusion

En somme, en partant de deux groupes fonctionnels comprenant trois résines dont deux silicone-époxy hybrides et une résine cycloaliphatiques, des études d'impact des propriétés mécaniques sur la glaciophobicité ont été réalisées. Ces études ont permis de lever un point d'ombre sur certains aspects de la recherche en ce qui a trait à l'importance du module de Young dans la définition du potentiel glaciophobe des revêtements de type thermodurcissables époxy. De plus, dans nos tentatives d'explications, il a été reporté que le choix de la résine et surtout celui de l'agent de cure influence énormément les propriétés mécaniques.

Encore, il a été montré que l'énergie de rupture semble mieux corrélée avec la contrainte d'adhérence de la glace. Toutefois, des études plus approfondies peuvent être menées afin d'établir éventuellement une corrélation. Cela peut faire l'objet d'un plan expérimental statistique. Des détails concernant cette proposition seront énumérés dans la section réservée aux suggestions.

Dans la foulée vers l'agencement de notre formule finale de revêtement, la détermination de la matrice de base s'est également opérée durant cette analyse. Celle-ci se veut offrir un meilleur compromis entre les propriétés mécaniques, hydrophobes et glaciophobes sans omettre une bonne résistance aux intempéries. Ainsi, la matrice constituée de la résine silicone-époxy hybride EF réticulée à partir d'un mélange d'agents de cure alkoxy-aminosilanes (Dynasytan AMEO+Dynasytan 1124) soit EFAM24, est proposée pour la suite. En effet, parmi les trois sortes de résines, la résine cycloaliphatique n'offre pas une résistance aux UVs satisfaisante comparée à EFAM24.

Chapitre 5

ÉLABORATION DU REVÊTEMENT GLACIOPHOBE PAR UTILISATION DES ORGANOSILANES

5-1. Introduction

Dans cette section, il est question de poursuivre la formulation du revêtement glaciophobe. Bien que la matrice proposée offre une réduction de l'adhérence de la glace (362 kPa contre plus de 900 kPa) et de bonnes propriétés, le seuil de glaciophobicité n'a pas été atteint. C'est pourquoi dans cette section, des additifs seront mis en jeu afin d'améliorer les propriétés de surface dans l'optique de réduire l'adhérence de la glace. Il existe plusieurs types d'additifs qui auraient pu être incorporés dans la formulation. Aucune application avec nanoparticule n'est envisagée afin d'éviter le givrage par condensation sachant que l'opération est destinée à des environnements très humides. Le choix est préférentiellement porté vers les organosilanes longuement employés comme agents de couplage ou encore pour l'hydrophobisation des surfaces. Mais leur exploitation pour des applications glaciophobes n'a pas souvent été évoquée. Ici, grâce à l'étude de leur effet sur la réduction de l'adhérence de la glace, la formulation proposant une meilleure réduction de l'adhérence de la glace sera retenue.

5-2. Effet de la nature et la concentration des additifs sur la réduction de l'adhérence de la glace

Le développement de la formule finale permettra dès lors de déterminer l'effet de ces additifs et leurs concentrations sur certaines propriétés dont la glaciophobicité pour les applications en milieu hivernal. Les additifs utilisés sont des agents de couplages présentant

ou non un effet émoullient. C'est-à-dire qu'ils peuvent se comporter comme des surfaces glissantes généralement caractérisées par la présence d'huile à la surface. Deux groupes d'agents de couplage sont mis à contribution dans cette deuxième phase: ceux qui contiennent du fluor et ceux qui n'en contiennent pas. Pour rappel, quatre additifs sont employés à cette fin et les différents systèmes formulés sont consignés dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Récapitulatif des additifs et les identifiants des revêtements modifiées correspondantes

Additif	Identification du revêtement
Dynasytan F8261 Fluoralkylsilane	EFAM24F
Xiameter™ OSF 6040 Alkylsilane non fluoré de type liant	EFAM24NF
Fluorosil H418 Fluoroalkylsilane avec un effet émoullient de type 1	EFAM24H
FluoroSil C7-OH avec un effet émoullient de type 2	EFAM24C

5-2.1. Caractérisation de la surface

La mouillabilité de la surface est évaluée en fonction de la quantité d'additif introduite dans la matrice pour chacun d'eux. Ainsi, la figure 5-1 montre l'évolution de l'angle de contact pour chaque formule en fonction de la concentration d'additifs comprise entre 1 et 5 pourcent massique.

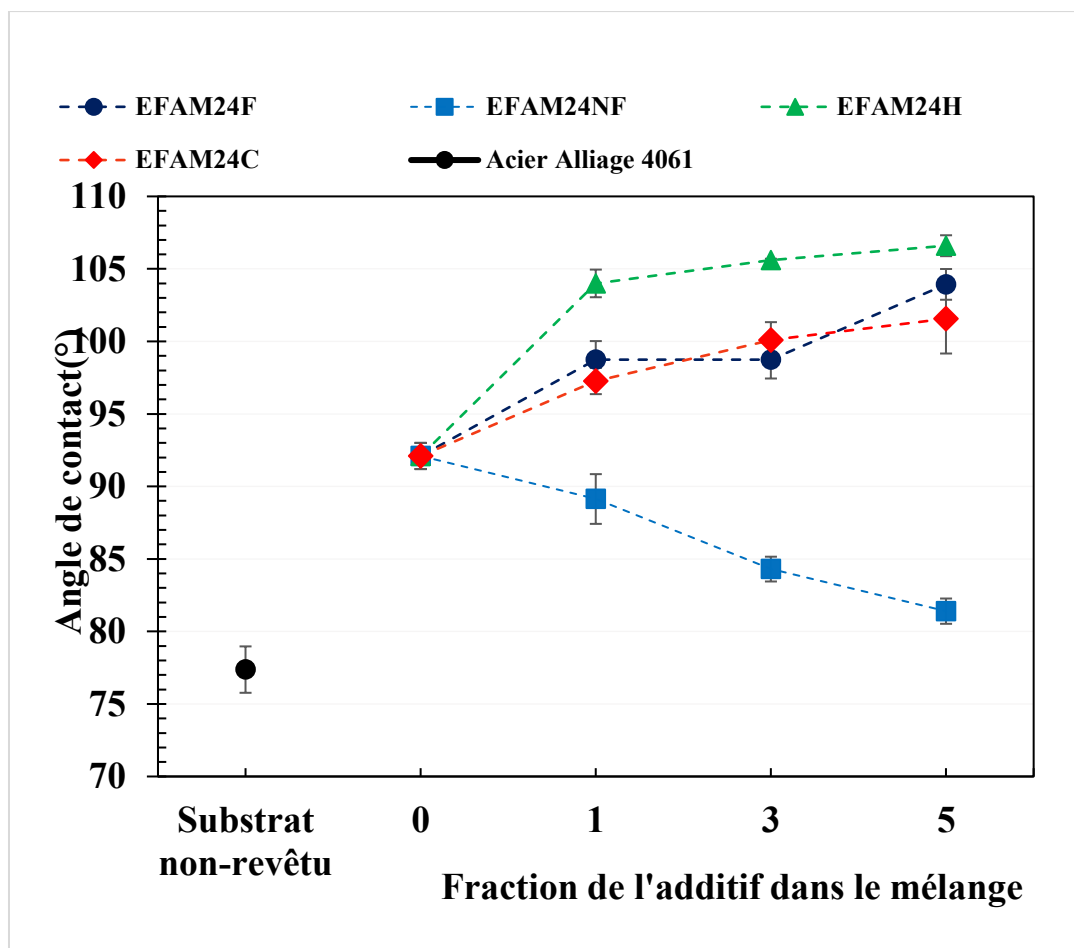


Figure 5-1 : Angle de contact statique des formules modifiées en fonction du pourcentage d'additif ajouté

De façon générale, l'analyse du graphe présente une augmentation du niveau d'hydrophobicité des différents revêtements avec les concentrations d'additifs. Ce constat est valable pour la majorité des formules à l'exception de la formule EFAM24NF utilisant l'additif de nature non fluoré. L'angle de contact de ce système semble décroître au détriment de l'ajout des additifs. En effet, l'additif mis en jeu dans la formulation de l'échantillon EFAM24NF est un époxy. Ainsi, une fois dans le mélange, l'ouverture du noyau oxirane de l'époxy a dû entraîner davantage de groupements -OH dans la formulation. Ce qui cause une baisse de l'angle de contact avec les concentrations croissantes. C'est pourquoi il est

préférentiellement employé comme un promoteur de l'adhérence sur les substrats. Alors, choisir une fonction alkyl appropriée à la place pourrait améliorer l'hydrophobicité.

Ensuite, les systèmes modifiés à partir d'agents contenant du fluor offrent une augmentation en moyenne de l'angle de contact avec la concentration ajoutée. Le système EFAM24H présente la meilleure hydrophobicité, certainement due à la fois au groupement alkyl et aux longues chaînes fluorées présentes à la surface du revêtement. Ceux-ci induisent une réduction de l'énergie de surface. Dans les lignes suivantes, une analyse plus approfondie par Spectroscopie à rayon X (XPS) permettra de mieux accéder aux caractéristiques chimiques de la surface. La concentration optimale a été déduite d'une étude de la solubilisation de ces additifs réalisée en amont dans les matrices avec des concentrations variables de 1% jusqu'à 7%. En considérant le graphe des mesures d'angle de contact, il semble avoir une légère inflexion au point de concentration de 3%/m. Donc, 3% pourrait être une valeur déterminante pour la solubilisation des différentes espèces. Néanmoins, à 5%/m l'augmentation de l'angle de contact pour les systèmes EFAM24F, EFAM24H et EFAM24C n'est pas négligeable. Par contre, au-delà de ce seuil de 5 %/m, il y a formation d'une émulsion blanchâtre inévitable puis c'est la séparation de phase dans le mélange. Le seuil de compatibilité des silicones dans les époxy est atteint, car à la base, il s'agit d'organosiloxane, donc des composés qui possèdent de la silicone dans leur structure une partie organique et une partie inorganique. Cette incompatibilité est très réactive pour l'additif C7F-OH inclus dans le système EFAM24C, car il y a eu la formation de l'agrégats comme des dépôts à l'image d'une autocondensation au sein du mélange pour des fractions de 3 %/m. D'autres tests supplémentaires permettant d'évaluer les caractéristiques de

surfaces ont été réalisés. Elles apportent leur lot d'explications aux différentes observations faite, en mesurant l'adhérence de la glace sur chacune d'elles.

5-2.3. Mesure de la contrainte d'adhérence de la glace

Dans la suite, le système EFAM24NF qui s'est avéré hydrophile au fur et à mesure de l'ajout d'additif dans le mélange a été retiré de l'analyse. Ainsi, les mesures d'adhérence de la glace représentée ici sur la figure 5-2 sont celles des systèmes EFAM24F, EFAM24H et EFAM24C en fonction de la concentration d'additifs introduite dans chaque mélange.

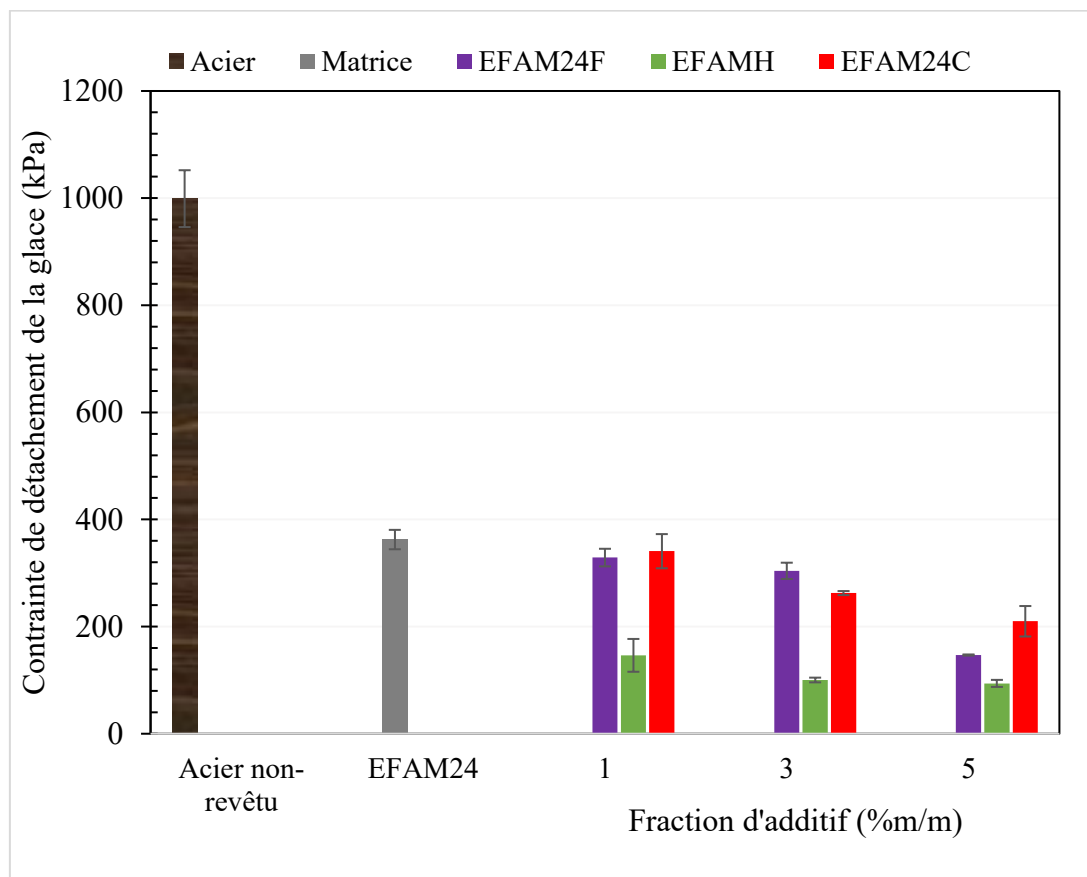


Figure 5-2 : Contrainte d'adhérence de la glace sur les différents systèmes en fonction de la fraction d'additif dans le mélange

La figure 5-2 montre bel et bien que les additifs ont contribué à réduire la force d'adhérence de la glace si le changement est estimé en comparaison avec l'acier lui-même et la matrice de silicone-époxy hybride choisie. Tel que remarqué sur l'illustration, le système EFAM24H offre une meilleure réduction de l'adhérence de la glace. Avec une fraction d'additif de 3 %, le seuil de glaciophobicité est atteint avec une contrainte d'adhérence d'environ 100 kPa. À 5 %m/m, la contrainte d'adhérence de la glace est à environ 93 kPa, ce qui marque l'atteinte de l'objectif qui consistait à développer le revêtement glaciophobe. Cette observation rajoute un critère pour ce système en plus d'avoir une bonne hydrophobicité d'environ 107 °.

Certes les données recueillies sont intéressantes et l'étude pourrait être close à ce niveau. Mais, il importe de réaliser une analyse critique afin d'accéder à une explication plutôt scientifique de ces observations.

5-3. Analyse critique et explicative de l'état des surfaces étudiées

Cette analyse critique se base sur des essais comparatifs appariant la revêtement retenu (EFAM24H) et un autre système parmi ceux étudiés plus haut.

Dans un souci d'objectivité, elle couvre les aspects suivants :

- La compréhension de l'impact de l'hystérésis de l'angle de contact sur l'adhérence de la glace : la paire de systèmes EFAM24H et EFAM24F sera employée.

- La compréhension de l'impact de la chimie détaillée de la surface sur la contrainte d'adhérence de la glace : le système EFAM24H sera comparé à la matrice de base EFAM24 par analyse à rayon X (XPS).

Concernant l'hystérésis de l'angle de contact, elle est perceptible lorsqu'une goutte est mise en mouvement sur une surface. La friction ou l'énergie qu'elle emploie pour demeurer à sa position est perceptible dans le roulement ou glissement de la goutte [340]. C'est pourquoi, le potentiel d'hystérésis de l'adhérence qui en est responsable a été évalué ici.

La figure 5-3 présente l'hystérésis de l'angle de contact déterminé par la différence entre l'angle d'avancée et de recul de la goutte comme le présente l'image de la goutte d'eau capturée en mouvement sur ladite figure.

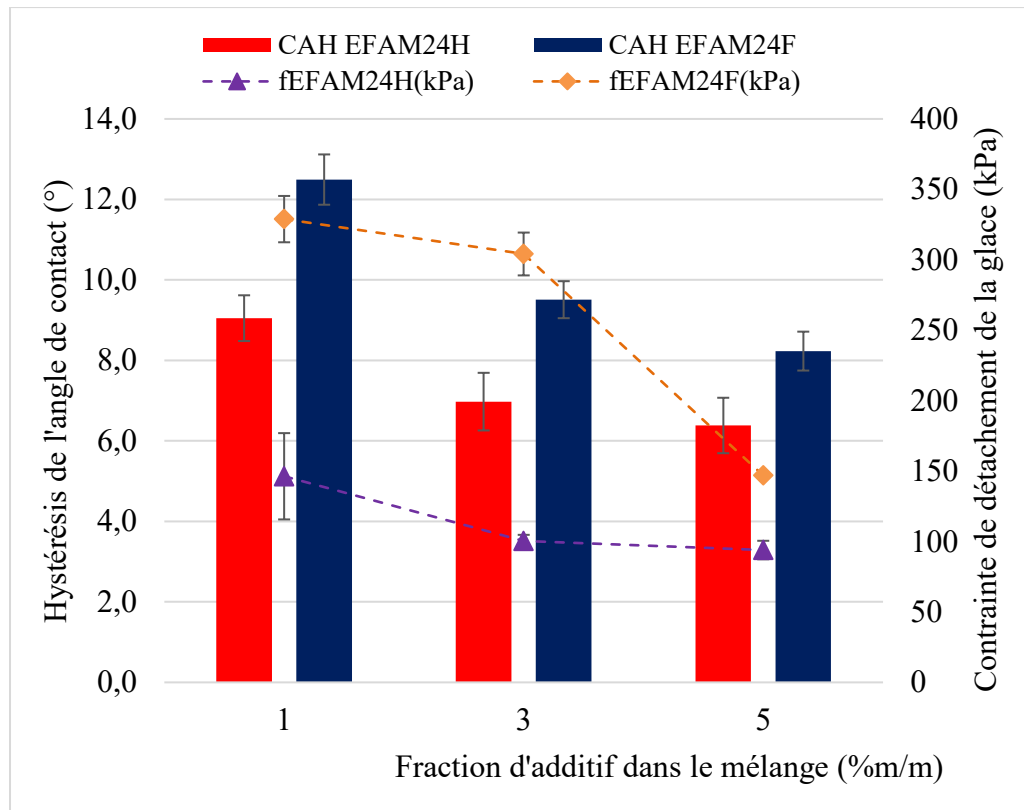


Figure 5-3 : Évolution de la contrainte de détachement de la glace et l'hystérésis de l'angle de contact avec l'additif les systèmes EFAM24H et EFAM24F

L'analyse du graphe montre que l'hystérésis de l'angle de contact évolue en concordance avec la contrainte d'adhérence de la glace. Vu que le système EFAM24H est un revêtement modifié par un additif contenant des chaînes alkylo-fluorées à la surface, il donne un effet émoullissant en plus de réduire l'énergie de surface. Pour confirmer la présence effective des groupements fluorés responsables de cette réduction de l'adhérence de la glace, une analyse XPS a été effectuée pour la composition optimale à 5 % d'additifs.

Les données ont été représentées au moyen de Xpscasa pour le spectre général des espèces (figure 5-4) ainsi que celui qui montre en haute résolution les états des liaisons impliquant le fluor dans les orbitales C1s (figure 5-5).

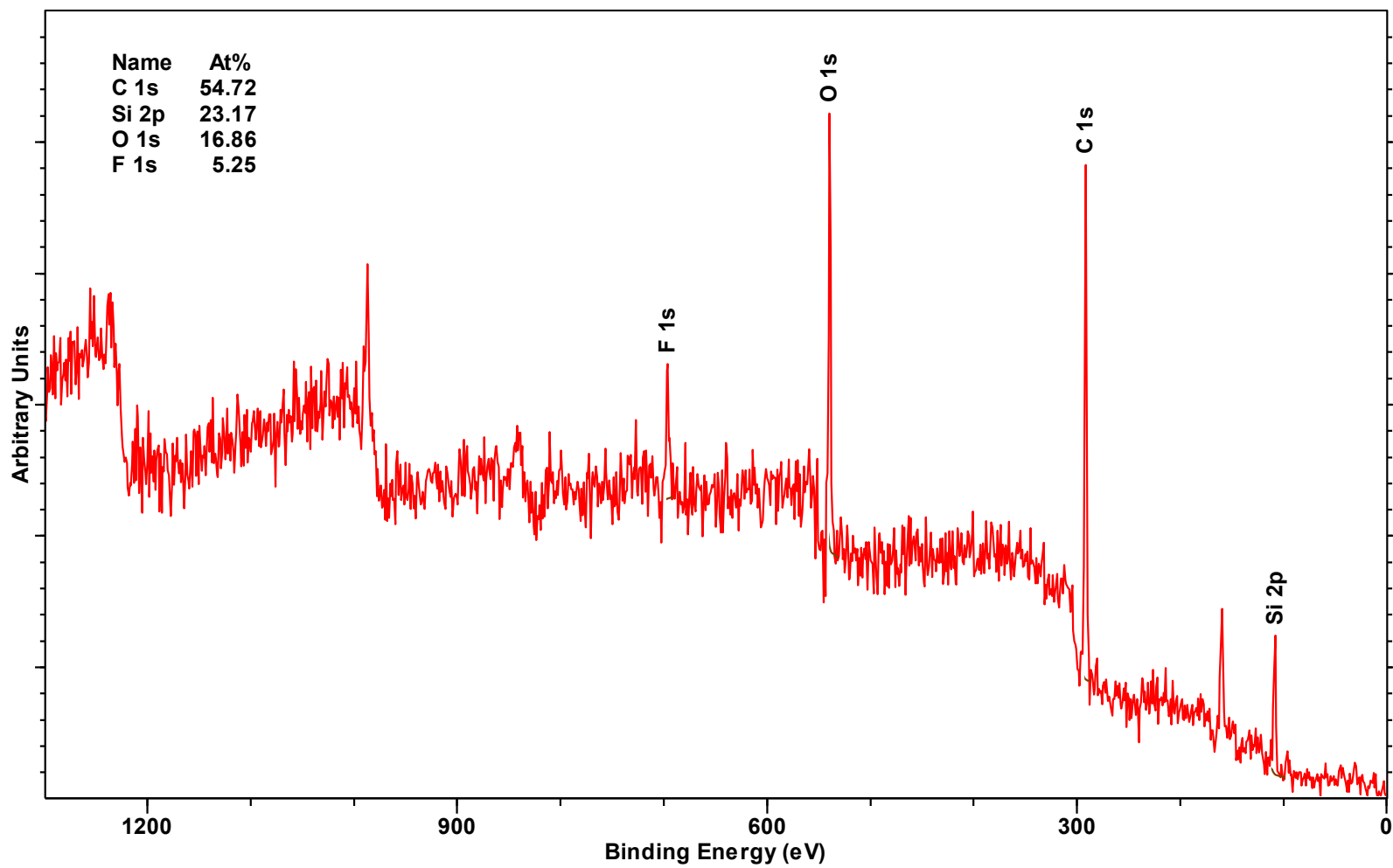


Figure 5-4 : Spectre XPS général des espèces présentes à la surface du revêtement EFAM24H à 5%

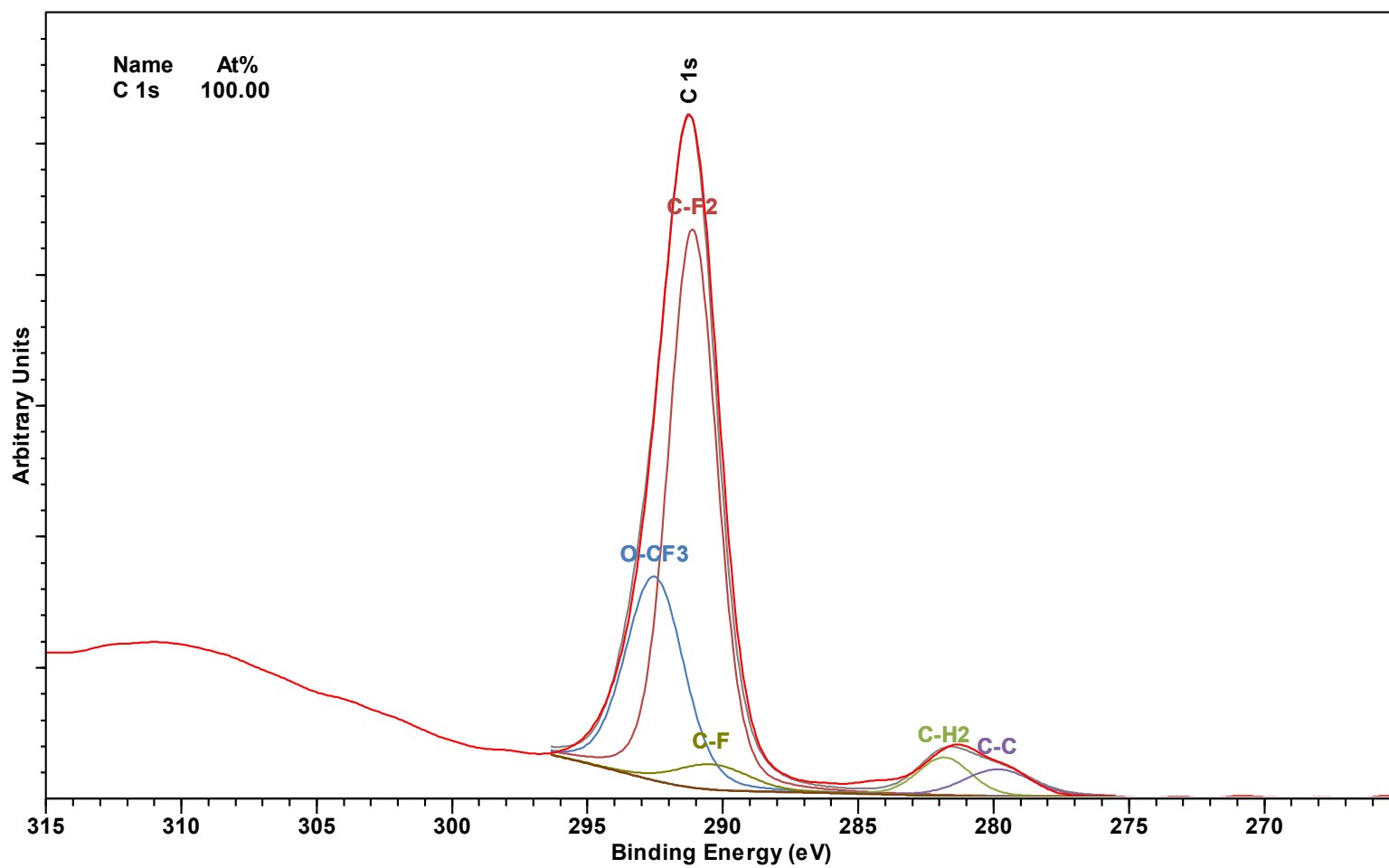


Figure 5-5 : Spectre XPS à haute résolution de la région du carbone C1s dans la formule EFAM24H.

L'apparition du pic caractéristique de l'élément fluor à la surface confirme effectivement que la chimie de la surface a bel et bien été modifiée. De plus, la force de concentration d'environ 5% mesurée montre qu'il y a eu migration de l'additif vers la surface. Toutefois, une étude XPS en plan incliné pourrait permettre de voir le gradient de concentration de fluor dans l'épaisseur du revêtement. La déconvolution du pic de la région de carbone C1s, obtenue en haute résolution permet d'évaluer le type de liaisons fluor qui se trouve à la surface en utilisant l'outil de réglage des courbes dans le logiciel Xpscasa. La **figure 5-5** présente la déconvolution du pic. Elle permet de comprendre qu'il y a une bonne distribution de groupements C-Fx à la surface. Ceux-ci sont responsables de la réduction de l'énergie de surface. De même, il y a aussi présence de liaisons C-Hx et C-C qui sont caractéristiques des chaînes alkyles à la surface. Une étude de la répartition des composés fluorés à la surface du revêtement récapitulée dans le **tableau 5-2**, permet de quantifier la présence majoritaire des composés sur C-Fx à la surface. Ce qui contribue à réduire l'énergie de surface.

Tableau 5-2 : Répartition des groupements fonctionnels à la surface du revêtement

Formule	Proportion à la surface (%)				
	C-F2	C-F	C-CF3	C-H2	C-C
EFAM24H	60,3	4,2	26,5	4,6	4,4

Au vu des résultats précédents obtenus depuis le début de cette étude qui a consisté au développement de la matrice de base puis en sa modification volumique au moyen d'additifs, il en ressort que la contrainte d'adhérence de la glace est tributaire de plusieurs paramètres. D'abord, elle dépend des propriétés mécaniques. Et en ce qui concerne les thermodurcissables, elle semble liée à l'énergie de rupture combinée à un faible module de

Young. Ensuite, la chimie de la surface est un facteur très important à considérer particulièrement dans l'optique de préparer une formule optimale de revêtement.

Parlant d'optimisation, les grandeurs telles que le seuil de solubilité ou compatibilité entre résine et additifs ainsi que les réactions d'auto-polymérisation sont des facteurs sensibles qui peuvent influencer la qualité du revêtement. En effet, durant le développement du revêtement, le constat d'une autopolymérisation au sein des systèmes EFAM24C (lorsque les concentrations d'additifs excédaient 5%/m/m) a conduit à limiter le choix de notre système final.

La formulation a été faite à température ambiante, donc on ne peut pas conclure d'effet de la température de réaction sur la contrainte d'adhérence de la glace de même que sur les propriétés mécaniques ou la chimie de surface. La question qu'on pourrait se poser serait de savoir l'impact de ce dernier d'autant plus que les réactions chimiques sont généralement influencées par la température.

En somme, la formule retenue pour être testée en vue d'évaluer son applicabilité à l'échelle industrielle est EFAM24H dont les composantes sont listées ci-après :

- Résine hybride époxy-silicone EF
- Agent de cure : Mélange de Dynasytan Ameo et Dynasytan 1124 dans les proportions 3 :1.
- Additifs : FluoroSil H418 à 5%/m/m.

Le revêtement développé doit être évalué par plusieurs tests de nature industrielle normalisés afin de mesurer son potentiel à répondre à son usage dans l'environnement. La

prochaine section consacre ses lignes à présenter les résultats obtenus par simulations des conditions environnementales externes. Il y a également les tests de mesure de l'adhérence de surface qui permettent de penser à d'éventuelles mesures d'amélioration. En d'autres termes, une bonne adhérence concourt à une longue durée de vie d'utilisation.

La contrainte de détachement de la glace a également été observée par la méthode de centrifugeuse (CAT) pour le revêtement EFAM24H et la matrice EFAM24 d'époxy-silicone. Les données sont représentées sur la figure 5-6. Eu égard aux observations habituelles, comme il a été le cas pour la matrice EFAM24, la contrainte de détachement de la glace est plus élevée dans le cas des essais CAT. Cependant, dans ce travail, il a été constaté une tendance inverse qui a été confirmée par répétition et reproductibilité. Cela montre effectivement que dans le cas des époxy-silicone, il s'agit bien d'une combinaison des propriétés (physico-chimiques et mécaniques) qui définit la contrainte d'adhérence de la glace. En effet, les précipitations mises en jeu dans les essais de CAT, sont de natures dynamiques et de type givrant, contrairement au dépôt statique de colonne de glace qui est utilisé dans les essais push off. De plus, la force exercée dans le cas des essais push-off est linéaire, en revanche dans le cas des essais CAT, elle est centrifuge. Dans ce cas, la présence d'additif a contribué à produire un effet glissant et de faible d'adhérence. Ainsi, à l'instar d'un objet dans un virage sur une piste glissante, il possède une faible adhérence à la route et se retrouve facilement hors de sa trajectoire.

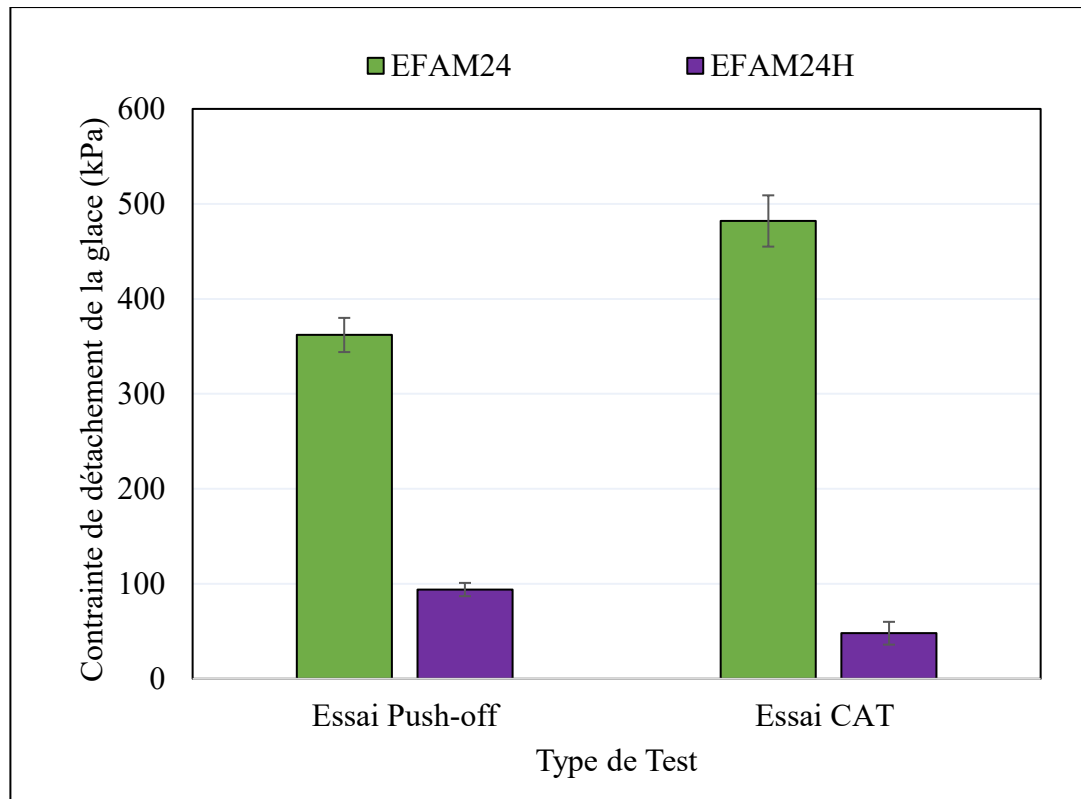


Figure 5-6 : Contraite de détachement ou d'adhérence de la glace pour la matrice EFAM24 et le Revêtement final EFAM24H pour les essais CAT et push-off

L'un des nombreux avantages à utiliser des époxy dans la conception des revêtements de protection des infrastructures est qu'elle offre une très bonne adhérence au substrat. La préoccupation importante à ce stade est de connaître la limite d'adhérence permise qui qualifie celui-ci pour une bonne adhérence au substrat. Toutefois, d'après les données de mesure de l'adhésion du revêtement au substrat consignées dans le tableau 5-3, le revêtement observé a une force de 6,11 MPa.

Tableau 5-3 : Mesure de l'adhésion du revêtement au substrat

Échantillons	Force d'adhésion (MPa)
EFAM24 (Matrice)	5,59±0,01
EFAM24H	6,11±0,24

Il importe de mentionner que le revêtement a une force d'adhésion plus grande. De cette observation, une étude plus exhaustive sur le rôle de la nature de la résine mise en jeu sur l'adhérence du revêtement au substrat pourrait être menée. Elle permettrait de surenchérir l'importance de bien choisir les composants d'une formulation donnée. Compte tenu des contraintes d'orientation du projet circonscrit par une démarche plus orientée sur la formulation, cela pourrait faire l'objet d'une recommandation de poursuite du travail.

Certes, l'utilisation d'additifs a contribué à améliorer l'adhésion de notre revêtement au substrat, mais d'autres tests à haute humidité sont envisagés notamment ceux d'endurance à forte humidité dans un environnement saturé qui mesure la résistance au givrage des surfaces. Dans ce qui suit, les résultats des tests du revêtement formulé ainsi que la matrice sans modification sont présentés. Le revêtement formulé ainsi que la matrice sans modification ont été testés.

Le point de nucléation de la glace a également été observé grâce à une méthode proposée par Shamshiri et al. [146] utilisant l'analyse par différentielle calorimétrique. Le comportement d'une microgoutte d'eau d'environ 3 grammes d'eau a été observé durant le cycle de refroidissement jusqu'à -40°C. Les résultats représentés par le graphique de la figure 5-7.

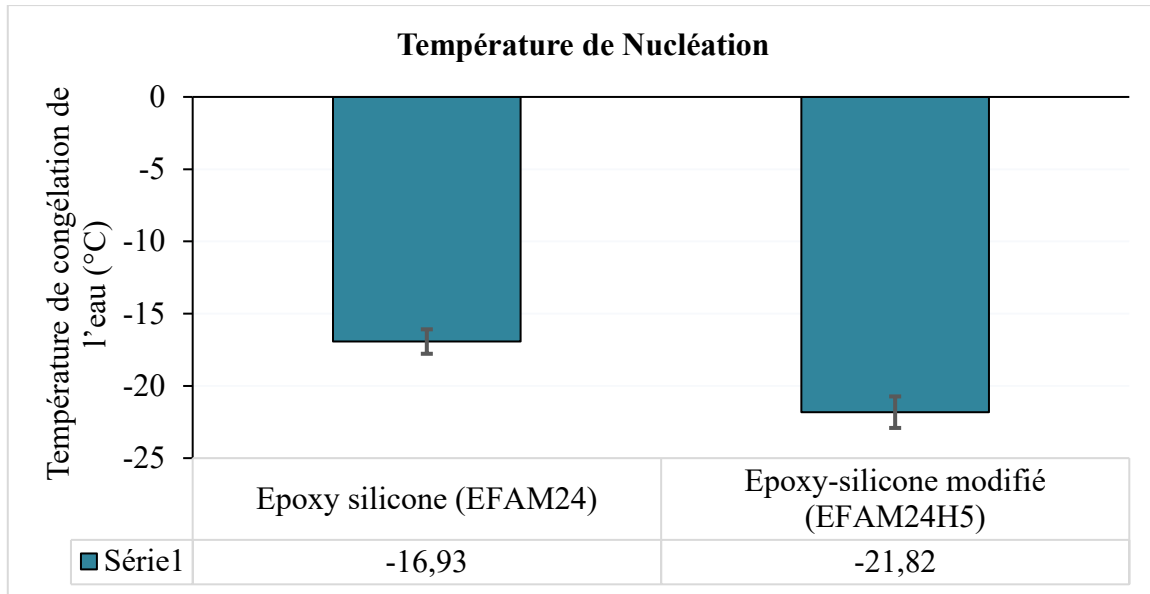


Figure 5-7: Température de congélation des échantillons (°C)

Dans la saison hivernale, la température sur les zones portuaires atteint fréquemment - 20 °C, heureusement la position du point de nucléation à -21,8 °C va donner la possibilité à la glace de ne pas s'accumuler à ces températures menant à une contrainte d'adhérence plus faible.

5-4. Simulation du potentiel d'opération en environnement portuaire saturé

5-4.1. Test d'endurance à haute humidité : HHET/WSET

Ces tests, généralement utilisés en aérodynamique pour évaluer l'endurance des fluides utilisés sur les aéronefs, permettent de mesurer le potentiel antigivre des surfaces lorsqu'elles sont soumises à des environnements à forte humidité et de givrage sous un brouillard givrant. Ces deux tests présentent une mesure intéressante pour cette étude, car ils permettent de voir le potentiel de nos surfaces à retarder le givrage par condensation spécialement le HHET. Le WSET permet quant à lui de voir le comportement du revêtement développé destiné à être employé dans des environnements portuaires où il y a une forte probabilité de jet d'eau, contre les surfaces. Étant donné que les surfaces sont disposées sur un plan incliné de 10° , il y aura une accumulation de givre. Cependant, la nature des cristaux formés ou encore le temps et le comportement des surfaces, lors du dégivrage, est d'un grand support pour apprécier la performance du revêtement développé en milieu saturé.

Sur la figure 5-8, il est possible d'apercevoir le givre accumulé sur les surfaces de revêtements disposées par alternance suivant l'ordre en partant de la gauche vers la droite sur l'image avec les plaques témoins d'aluminium aux deux extrémités- Revêtement EFAM24H- Matrice EFAM24- Revêtement EFAM24H- Matrice EFAM24. Il est évident de constater sur l'image une accumulation de givre.



Figure 5-8 : Surfaces des revêtements au bout de 45 min d'accumulation sous HHET

Mais, la nature des cristaux qui constituent le givre est différente pour les plaques recouvertes du revêtement comme il est perceptible sur la figure 5-9.

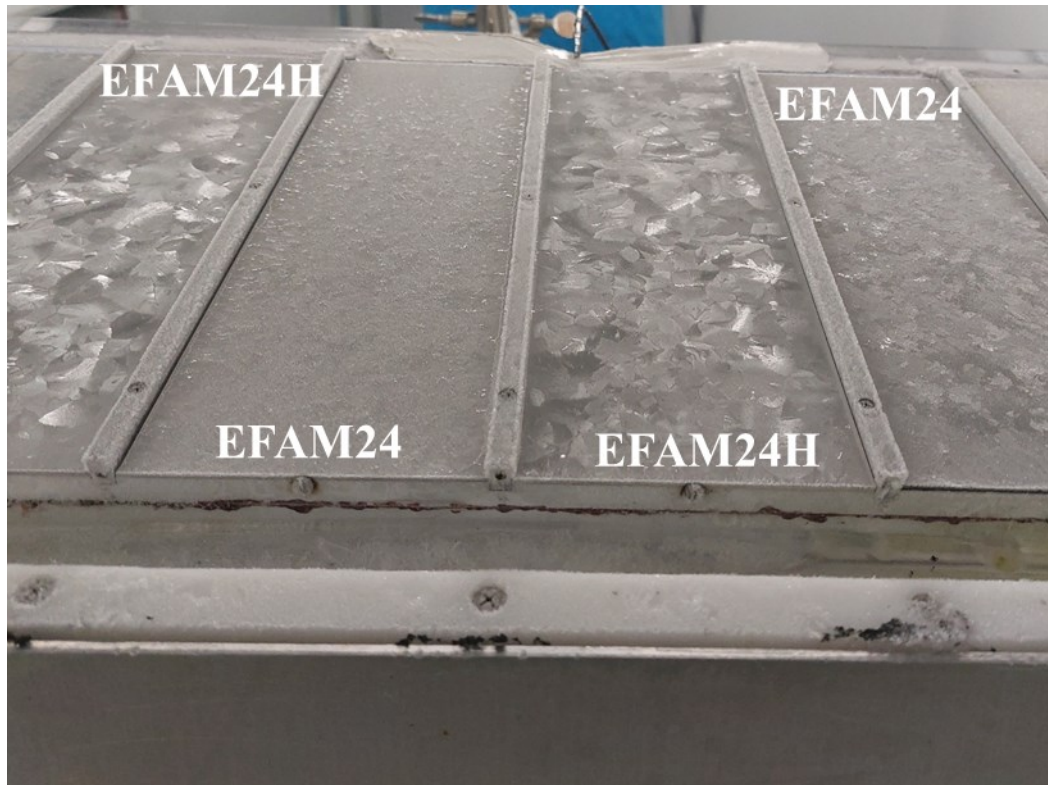


Figure 5-9 : Vue des cristaux formés sur chaque plaque lors des essais HHET

De plus, la rapidité avec laquelle le dégivrage des surfaces du revêtement développé s'effectue permet d'apprécier son potentiel antigivre. La figure 5-10 montre une photo des plaques prise à 2 min après qu'elles aient été retirées de la chambre froide et placées dans des conditions normales de températures et de pression (20 °C et 1 atm).

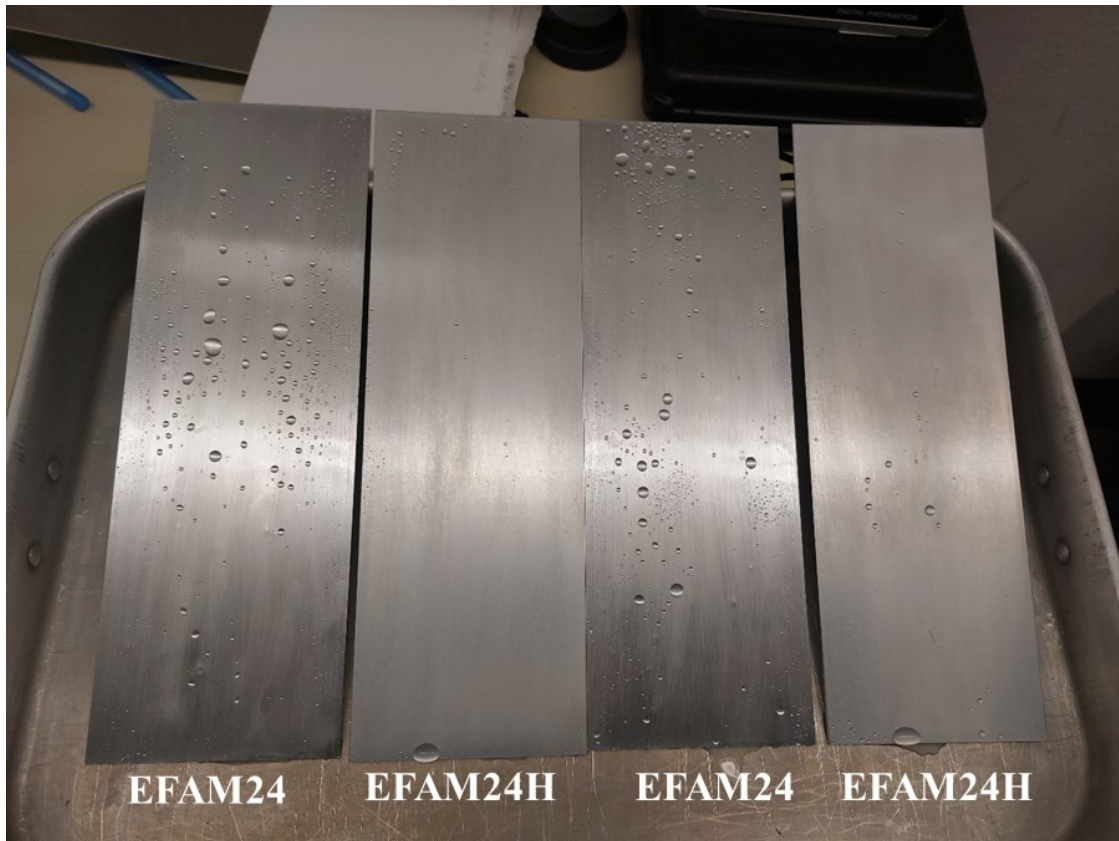


Figure 5-10 : Plaques dégivrées juste après les essais HHET en dehors de la chambre froide

L'effet émoullent ici est plutôt rendu un effet glissant et a entraîné l'évacuation des gouttelettes avec un angle d'inclinaison de 15° par rapport au plan horizontal. Les plaques revêtues par la formulation finale présentent une accumulation beaucoup plus faible de gouttelettes. Cela pourrait s'apparenter à un potentiel autonettoyant.

Encore, la figure 5-11 montre les images prélevées après 5 secondes d'intervalles durant le processus de dégivrage.

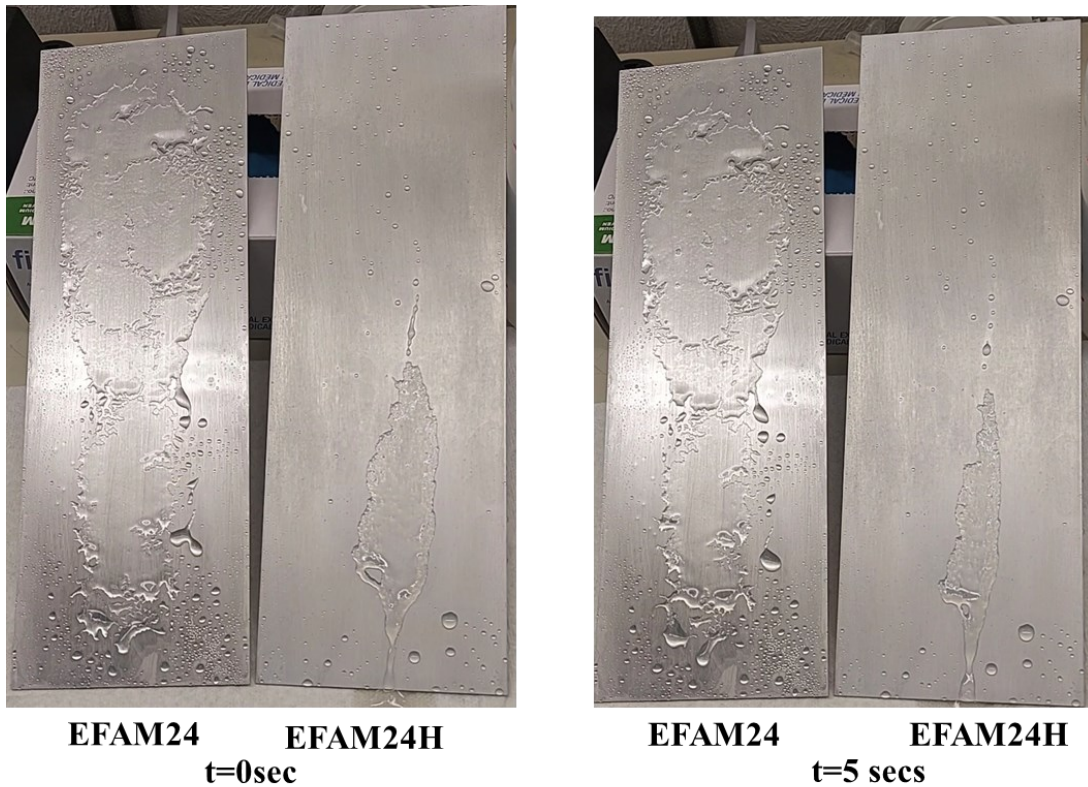


Figure 5-11 : Image montrant l'état de dégivrage de la matrice EFAM24 et le revêtement EFAM24H à deux intervalles de temps différents

Cela témoigne aussi que la glace qui s'est déposée sur la surface du revêtement EFAM24H a une faible adhérence.

5-4.2. Test d'accumulation statique : Facteur de réduction de l'accrétion (AccRF)

Ces tests sont réalisés au sein du LIMA qui est le laboratoire certifié pour des tests de cette envergure sur le plan international. Les plaques d'aluminium sont prises à témoin dans ce test. Toutefois, la matrice EFAM24 ici est considérée comme la référence en fonction de laquelle sera estimé le facteur de réduction de l'accrétion. Les données récoltées sont résumées dans le tableau 5-4. Ces données sont comparées à l'aluminium dans un premier temps. Le facteur de réduction de l'accrétion n'est relativement pas significatif. En effet,

l'aluminium utilisé est un alliage hydrophobe. Ainsi, notre matrice hydrophobe pourrait présenter des niveaux d'accumulation similaires. Toutefois, en regardant l'accrétion singulièrement pour les plans inclinés de 80°, on constate que l'additif permet de réduire l'accumulation avec un facteur de 1,5. Considérant l'effet glissant apporté par l'additif dans la formulation EFAM24H, il serait possible d'obtenir une réduction notable de l'accumulation pour un plan incliné de 90 ° avec un facteur d'au moins 2. Soit une réduction avoisinant les 50 %.

Tableau 5-4 : Résultats des tests de l'accumulation statique (SAT)

	Angle	Alu 6061	EFAM24	EFAM24H	AccRF (EFAM24)	AccRF (EFAM24H)
Masse de glace accumulée (g)	0°	14,09	14,49	13,43	0,972	1,0
	45°	6,80	6,17	6,25	1,103	1,1
	80°	4,74	3,52	3,18	1,347	1,5

5-4.3. Test d'accumulation dynamique : Test de mesure de l'adhérence par centrifuge (CAT)

Il pourrait s'avérer opportun d'examiner le facteur de réduction de l'adhérence de la glace avec ces données de AccRF pour la matrice de revêtement et le revêtement développé intrinsèquement. Les facteurs de réduction de l'adhérence de la glace permettent de comparer la performance du revêtement à son substrat non revêtu afin de s'enquérir de l'état de réduction de l'adhérence. Il est calculé comme suit :

$$ARF = \frac{\text{Contrainte d'adhérence sur le substrat non revêtu (kPa)}}{\text{Contrainte d'adhérence sur le substrat revêtu (kPa)}}$$

Les facteurs de réduction de l'adhérence (ARF) de la glace pour les différents revêtements sont récapitulés dans le tableau 5-5 vis-à-vis de l'acier qui est le matériau qu'il faut protéger.

Tableau 5-5 Facteurs de réduction de l'adhérence de la glace

	Contrainte d'adhérence de la glace/push-off (kPa)	ARF
Acier	1005±50	1
EFAM24	362±30	2,6
EFAM24H	94±7	10,6

Il présente les facteurs de réduction de l'adhérence de la glace pour la matrice EFAM24 et le revêtement final EFAM24H. C'est une grandeur très explicite du potentiel de réduction de l'adhérence de la glace. Un facteur supérieur à 5 est généralement acceptable d'après les études précédentes [9]. Un facteur de 10,6 est rentable pour un revêtement qui ne possède pas de nanoparticule dans sa formulation. Ici, principalement, la tension de surface a été modifiée chimiquement.

5-4.4. Mesure de l'absorptivité de l'eau

Une fois que des revêtements sont appliqués sur les surfaces métalliques, les agents corrosifs ne peuvent les attaquer que soit par leur diffusion à travers l'épaisseur du revêtement, soit par contact direct avec la surface protégée, par une brèche ou fissure (fluage de corrosion) [341]. De plus, dans un polymère, l'affinité pour l'eau est généralement associée à la présence d'éventuels sites de liaison hydrogène (générés à l'ouverture du cycle de l'époxy avec une amine primaire ou secondaire [342]) dans la structure chimique ou sa matrice [343-345]. Depuis plusieurs décennies, de nombreuses recherches ont été entreprises pour comprendre l'effet de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques de l'époxy

[314, 342, 346]. La diffusion de l'eau dans les matrices de résine époxy a été communément assimilée à un comportement Fickien représenté par la deuxième loi de Fick [314, 347]. Habituellement, ce phénomène s'accompagne d'un effet de gonflement et l'eau pénétrée agit comme un plastifiant [348]. Cependant, le gonflement peut ne pas être observé même si le revêtement a encore absorbé de l'eau. Dans ce cas, aucun changement d'épaisseur n'est observé et l'eau absorbée est piégée dans l'espace de volume libre de la matrice.

La masse d'eau absorbée M_t (%) a été calculée après chaque période d'immersion de plus de 15 jours selon la norme ASTM D570-98 [315]. Les données finales représentées sur le graphe ont été établies en considérant une erreur relative de 2σ par rapport à la moyenne M_t reportée pour chaque ensemble de mesures. Ces données sont reportées sur le graphe en fonction de la racine carrée du temps $t^{1/2}$ (heure^{1/2}).

La figure 5-12 illustre l'évolution de la masse d'eau absorbée par les matrices de revêtement en fonction du temps.

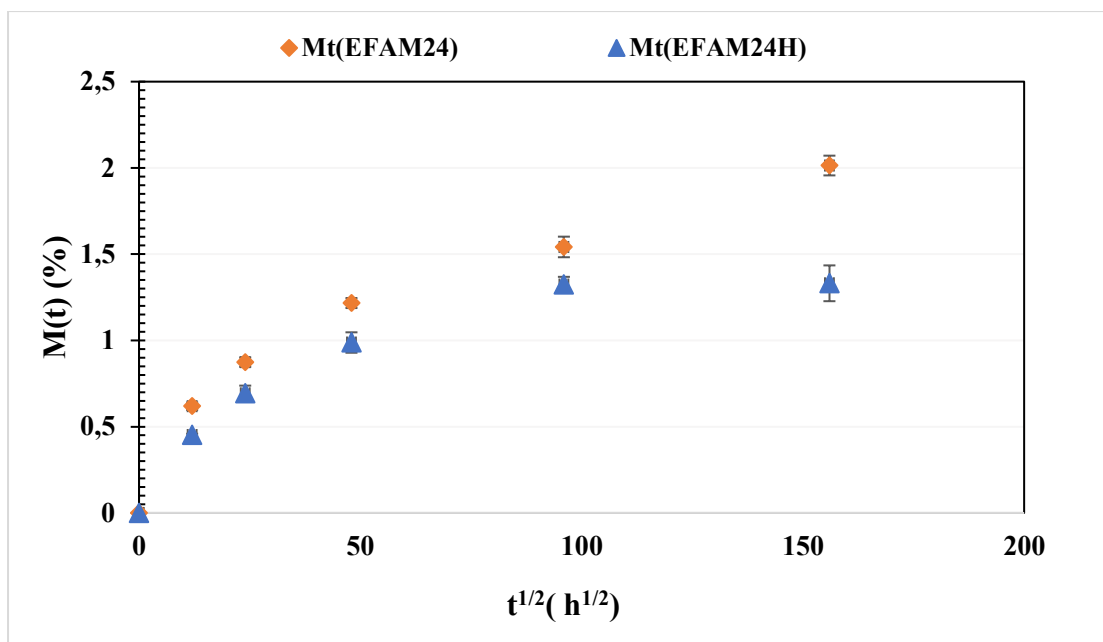


Figure 5-12 : Graphe d'évolution de l'absorptivité de l'eau des revêtements en fonction du temps

Une augmentation croissante de l'absorptivité de l'eau est observée dans le cas de la matrice de revêtement au fur et à mesure que le temps évolue. Pourtant avec l'utilisation de l'additif Fluorosil H418 dans la formule EFAM24H, l'absorptivité évolue pour ensuite se stabiliser après deux semaines d'évaluation. Cette observation est réconfortante dans la mesure où elle traduit une atteinte du seuil de saturation des revêtements. Les mesures des épaisseurs des différentes rondelles d'échantillons ont été mesurées et aucun changement n'a été noté jusqu'à la durée des tests. En d'autres termes, la matrice se comporte comme une éponge qui absorbe l'eau avec le temps. Or, lorsqu'elle est modifiée avec un additif, il y a un changement de tendance, cela implique que cet additif limite l'absorption de l'eau.

De plus, des images de quelques rondelles d'échantillons ont été prises afin de rendre compte de l'aspect des changements physiques qui ont eu lieu dans la matrice. La figure 5-13 suivante montre des béchers contenant les différentes rondelles analysées.

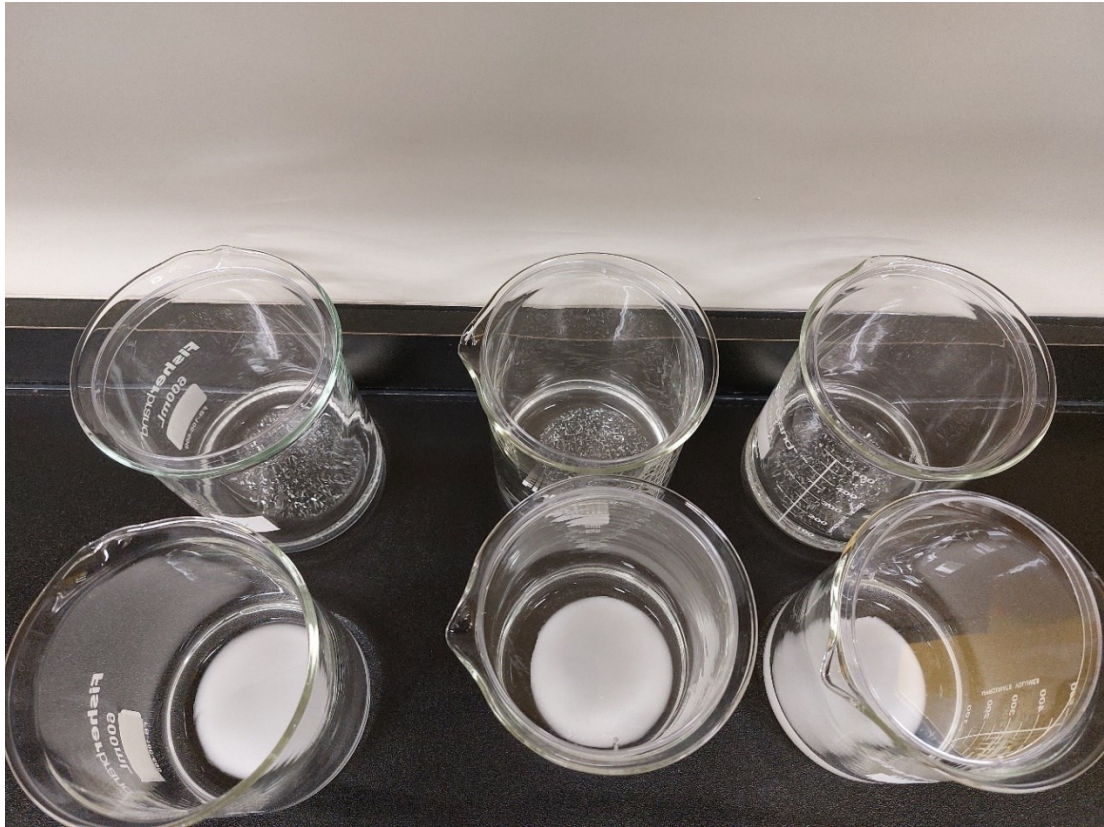


Figure 5-13 : Images montrant l'aspect des rondelles d'échantillons analysées durant l'essai d'absorptivité

Celles blanchâtres correspondent au revêtement final tandis que celles transparentes et craquelées sont les échantillons de la matrice.

Ces résultats ainsi obtenus apportent une valeur ajoutée à la formule de revêtement proposée qui reste intègre malgré l'absorption de l'eau qui s'est stabilisée avec le temps.

Le coefficient de diffusion pour chaque formulation a été déterminé en utilisant la pente de la région linéaire avant la partie concave de la courbe d'absorption [349]. La pente est déterminée en faisant la régression linéaire de la région évoquée précédemment et le

coefficient de diffusion est déduit d'après la relation : $D = \pi \left(\frac{hm}{4M_{Sat}} \right)^2$. D étant une fonction de la pente m, de l'épaisseur h de l'échantillon et M_{Sat} la quantité d'eau maximale absorbée par chaque système.

Les coefficients de diffusion de $1,5 \times 10^{-10}$ m²/s et $3,5 \times 10^{-11}$ m²/s respectivement pour la matrice et le revêtement final ont été obtenus. Un facteur de réduction de l'absorption de 4,3 est obtenu par l'addition de l'organosilane. En d'autres termes, on a 4 fois moins de pénétration de la membrane par l'eau, ainsi, plus de longévité des revêtements car l'eau mettra plus de temps pour diffuser dans la couche de revêtement avant d'atteindre le substrat en acier. Une étude de dimensionnement de l'épaisseur optimale en fonction du temps de diffusion peut aussi être incorporée pour une conception plus réaliste des revêtements pour les applications externes. Ces tests de mesures du potentiel d'absorptivité de l'eau par la formule de revêtement ici présentée permettent indirectement d'estimer de manière qualitative la barrière anti-corrosion.

5-4.5. Essais de durabilité : Vieillessement accéléré

À titre de rappel, ces essais portent sur l'impact de la photo-dégradation simulée dans une machine à vieillissement accélérée QUV pour la période de 300 heures dans les conditions indiquées précédemment pour le cas des matrices. Par mesure de l'indice de brillance (GU) avant et après l'exposition UV, il est possible d'évaluer la stabilité du revêtement face aux intempéries lors de son opération dans la région nord-américaine. Dans le cas de la matrice, le revêtement présenté offrait un aspect lustré tandis que dans le cas du présent revêtement, la surface a un aspect plus mat, donc les données à considérer sont celles données par la réflexion à 85°. D'après les données de calibration, sur une base où l'étalon

donne 100,0 GU à 85 °, on mesure $99,9 \pm 0,2$ GU. Ainsi, les résultats prélevés sur le glossomètre sont récapitulés comme suit:

Matrices	Avant exposition UV (GU)	Après exposition UV (GU)	Changement d'éclat (%)
EFAM24H	80,3	75,8	5,6

Ces résultats représentent une variation de 5,6 % dans l'indice de brillance du revêtement glaciophobe. Ce qui montre une stabilité du revêtement après la dégradation aux rayons ultraviolets. Cela donne de bons espoirs lorsqu'il s'agit de la résistance aux intempéries d'autant plus que le revêtement est destiné à une application pour les infrastructures extérieures.

5-5. Conclusion

Pour résumer, l'utilisation des organosilanes comme additifs s'est avérée une solution intéressante pour améliorer les propriétés glaciophobes des époxy-silicone. Cependant, les organosilanes ne sont pas tous avantageux pour la réduction de l'adhérence de la glace. De plus, le seuil de solubilisation des chaînes de molécules de silane dans les résines hybrides époxy-silicone est un facteur déterminant quand il influe sur la réticulation dans le cadre d'une modification volumique comme cela est valable pour la présente étude.

Toutefois, il faut retenir que grâce à l'utilisation de cet agent fluoroalkylsilane possédant des chaînes alkyl pendantes et des groupements $-CF_3$, $-CF_2$ comme additif, ces groupements ont favorisé une réduction de l'énergie de surface ont conduit à une réduction supplémentaire de la contrainte d'adhérence de la glace de 94 kPa. Cela est justifié par l'angle

de roulement (ici glissement) et l'hystérésis de l'angle de contact respectivement de 5° et 6,4°. De plus, les essais de durabilité ont montré que le revêtement présente une très bonne stabilité aux intempéries avec un changement de 5 %. Cela se justifie par la stabilité des liaisons moléculaires C-F3 qui sont peu excités par les rayons UVs. En effet, d'après l'association Américaine des revêtements, les fluoropolymères sont des matériaux de construction en forte demande en raison de leur stabilité thermique [350].

Chapitre 6

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6-1. Conclusions

Il importe de retenir que la formule de revêtement développée présente des avantages tant, mécaniques que chimiques pour des applications externes. Le but principal de cette étude a été de développer un revêtement qui puisse aider à réduire l'adhérence et l'accumulation de la glace sur les structures en acier pour les installations portuaires.

Dans cette dynamique, une méthodologie axée sur deux phases principales a été mise en place et exploitée. Dans la première phase, il a été question de procéder au choix de la matrice de revêtement qui s'est fait concomitamment à travers une étude de l'effet des différents paramètres sur les propriétés finales des matrices. En particulier, l'impact de la nature de la résine, de l'agent de cure sur la glaciophobicité, l'hydrophobicité et surtout les propriétés mécaniques a été réalisée. Cette démarche se voulait aussi comme un outil pour confirmer ou infirmer l'existence d'une relation entre les propriétés mécaniques notamment le module d'élasticité et la contrainte de l'adhérence de la glace dans le cas des thermodurcissables modifiés à partir de la silicone. Heureusement l'étude a révélé qu'il pourrait avoir une relation. Cependant, il ne s'agit pas de l'unique facteur qui peut définir les propriétés glaciophobes des revêtements thermodurcissables. En d'autres termes, la glaciophobicité de ces revêtements thermodurcissables hybrides dépendant d'une combinaison des propriétés mécaniques et de surface. Ces dernières sont toutefois influencées par le choix des composantes d'une formulation donnée. Il a été également montré que les résines hybrides offraient une meilleure résistance aux vieillissements par les

rayons ultraviolets que les résines cycloaliphatiques bien que celles-ci soient reconnues pour donner des résines réticulées stables. La matrice finale EFAM24 qui a été retenue est le produit d'une résine époxy-silicone réticulée présentant une bonne réduction de l'adhérence de la glace avec un facteur de 2,6. Cependant le potentiel glaciophobe n'ayant pas encore été atteint, l'utilisation d'additifs s'était imposée.

Ce qui a donné lieu à la deuxième phase qui consistait en l'utilisation des additifs de nature organosilanes qui ont longuement été utilisés comme agent de couplage dans les formulations de revêtements composites. Reconnus pour leur potentiel anticorrosif en général, leur potentiel glaciophobe n'avait toujours pas été étudié en modification volumique. Ici, plusieurs types d'organosilanes ont été employés et l'impact de leurs concentrations sur les propriétés des différents systèmes de revêtements a été exploité. Cela a permis de déceler la formule EFAM24H avec 5 % d'additif qui s'est démarquée par l'effet émoullissant et glissant induit à la surface du revêtement. Un facteur de réduction de l'adhérence de la glace de 10,6 a porté le choix vers cette formule. Elle offre également une barrière de protection contre la corrosion grâce à la réduction de l'absorptivité des surfaces.

6-2. Recommandations

Au terme de cette étude qui a permis avec succès de développer une formule de revêtement glaciophobe à base d'époxy et qui présente un grand potentiel d'application pour les infrastructures portuaires, certaines idées ont germé. De plus, comme tout travail de synthèse et d'analyse pour répondre à une problématique donnée, des recommandations en découlent.

Quelques pistes d'ouvertures pourraient être proposées notamment l'approfondissement du rôle des propriétés mécaniques sur la réduction de l'adhérence de la glace pour des revêtements à base de thermodurcissables en générale et non modifiés. Ce point pourrait regrouper deux idées principales :

Évaluer l'influence de la variation de la densité de réticulation sur les propriétés glaciophobes des revêtements. Dans cette logique, un système époxy pourrait faire l'objet d'une étude. Et à partir de ce dernier, les variations de la quantité des composantes mises en jeu peuvent aboutir à diverses propriétés dont l'étude pourrait contribuer à réaliser une étude d'impact. En effet, des essais dans cette logique qui ont été faits en parallèle ont permis d'arriver à la conclusion qu'un plan d'expérimentation élaboré pour réaliser une analyse de facteur serait intéressante.

Évaluer l'influence de la fonction du cycle de carbone dans les résines époxy sur les propriétés mécaniques notamment les résines époxy cycloaliphatiques et les résines aliphatiques non modifiées. Dans le présent travail, il a été remarqué que la nature de la chaîne de carbone joue un impact très important dans l'assise des propriétés mécaniques. De surcroît, étant donné que la propriété mécanique influence le processus de détachement de la glace sur la surface, il y a un rapport de cause à effet. Cependant, la résine époxy aliphatique exploitée dans le présent travail est hybride (c'est-à-dire qu'elle contient du silicone).

Des études plus approfondies sur les composantes mécaniques des surfaces dont le module de Poisson et le module de Young, pourraient être menées avec l'utilisation de l'AFM couplée avec des essais de traction. C'est une approche qui n'a vraiment pas été exploitée sachant que le processus de détachement de la glace n'est pas uniaxial, c'est-à-dire qu'il

pourrait être étudié dans d'autres directions (Y à travers l'épaisseur). D'autant plus que l'épaisseur des revêtements est un paramètre important dans la réduction de l'adhérence de la glace, il serait possible de prétendre obtenir des revêtements en couche plus épaisse.

Encore, faut-il mentionné qu'avec les résultats obtenus dans ce travail, l'un des aspects qui devrait faire une bonne investigation, est de mesurer l'énergie de liaison de la glace sur un revêtement quelconque. Ensuite, mesurer la contrainte de détachement de la glace par une méthode de tension (normale à la surface du revêtement) et réaliser une étude de corrélation entre ces deux entités.

Enfin, comme mentionné précédemment, une étude de corrélation entre les épaisseurs des revêtements, leur module d'élasticité et la contrainte d'adhérence de la glace en vue d'optimisation de la qualité des revêtements pour les thermodurcissables pourraient être réalisées.

Sachant que l'étude à une application pour le milieu environnemental, une étude de l'écotoxicité pourrait être recommandée pour s'assurer de la préservation de l'écosystème aquatique ou marin. Dans ce cadre, des tests au laboratoire de lixiviation peuvent être effectués en amont afin mesurer les concentrations d'additifs ou de composés spécifiques qui pourraient être diffusés dans l'eau et évaluer leur temps de diffusion. Dans la même veine, une évaluation du potentiel antifouling vis-à-vis des microorganismes aquatiques pourrait être effectuée.

Dans un contexte d'amélioration de la durabilité et la longévité du revêtement, une application multicouche pourrait augmenter la durée de vie du revêtement. Dans cette mesure

une étude de corrélation entre la contrainte d'adhérence de la glace et l'épaisseur finale du revêtement.

Pour étendre les résultats des travaux aux environnements marins, une étude multi-facteurs (forte humidité, salinité élevée et exposition aux rayons UVs) peut être effectuée à travers des tests, cela permettrait de simuler un mini environnement réel.

Toutes ces idées, étant fort intéressantes, offrent des perspectives d'ouvertures sur d'autres projets qui peuvent concourir à améliorer la qualité des revêtements et leur durabilité afin que leur utilisation serve pleinement à résoudre le problème de givrage des infrastructures.

Chapitre 7

PUBLICATION

Step by step progress to achieve an icephobic silicone-epoxy hybrid coating: tailoring matrix composition and additives[351].

*Anne Simone Adja*¹, Sarah Sobhani¹, Gelareh Momen¹, Issouf Fofana¹, Julie Carrière²*

¹International Research Center on Atmospheric Icing and Power Network Engineering (CenGivre), 555, boul. of University, Chicoutimi, Quebec, G7H 2B1, Canada.

²Northern Institute for Research in Environment and Occupational Health and Safety (INREST), 350, Jolliet Street, Sept-Iles, Quebec, G4R 2B2, Canada.

*Corresponding author's email address: akre-simone-anne.adja1@uqac.ca

Keywords: Silicone-epoxy hybrid, Icephobicity, Hydrophobicity, Elastic modulus, fluorinated additives

Abstract

This study details the fabrication of an icephobic coating for steel produced using a silicone-epoxy hybrid resin; the coating has good mechanical properties and weathering resistance for outdoor applications. Silicone-epoxy hybrid resins and amino-functional silane-curing agents were selected for investigation and applied to steel samples. Wettability, ice adhesion

strength, and the mechanical and weathering resistance properties of the developed coatings were assessed using a drop-shape analyzer, FTIR, XPS, as well as push-off, tensile and QUV tests. The possible correlation between ice adhesion strength and Young modulus was also investigated. The best-performing matrix in terms of mechanical properties and weathering resistance had its surface energy characteristics altered—via two fluorinated silicone additives at various concentrations—to lower ice adhesion strength. For the steel substrates, the optimized additive-altered surface showed a lower ice adhesion strength (decreasing from 362 kPa to 94 kPa) with an adhesion reduction factor (ARF) of 10.6. The fabricated coatings can serve as a protective layer for marine harbor infrastructures.

1. Introduction

Ice accretion and accumulation can lead to degradation and destruction on outdoors infrastructures.^[1] Two main strategies have been developed to reduce ice accumulation and prevent the loss of these exposed structures.^[2] First, active methods involve removing accreted ice from a surface by applying thermal or mechanical energy.^[3] Second, passive methods rely on anti-icing fluids or icephobic coatings applied to substrates. Both strategies have been applied to surfaces used in various applications, including in the solar, automotive and aerospace industries, and as protection for marine superstructures.^[4-7]

Achieving icephobic surfaces through passive strategies involves adjusting three properties: ensuring water droplets can roll easily off surfaces,^[8, 9] delaying ice nucleation and frost formation^[7, 10] and decreasing ice adhesion strength.^[7, 11-13] Icephobic surfaces are expected to have an ice adhesion strength of less than 100 kPa.^[14]

Numerous strategies have been used to create icephobic surfaces.^[15-17] Superhydrophobic surfaces as textured coatings showed extreme water repellency. Superhydrophobic surfaces as textured coatings demonstrate extreme water repellency; but, they have efficacy and durability issues when used in condensing environments because of the condensation frosting on the surface asperities.^[18-20] Slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS) attempt to avoid this condensation by having lubricated liquid infused into the surface.^[21-25] However, SLIPS can suffer from depletion of liquid on the surface, thereby limiting their durability.^[26] In addition to superhydrophobic surfaces and SLIPS, other strategies, such as using low elastic modulus materials, have been developed and applied.^[27]

Ice adhesion depends highly on the Young modulus,^[28] and elastomeric materials have attracted great attention given their ability to lower stresses at the coating-ice interface because of their softness.^[29] Polydimethylsiloxane (PDMS)-based materials use this phenomenon to express low ice adhesion strength.^[30] Despite having icephobic properties, PDMS-based materials are not commonly used in most industrial and marine applications because of their poor mechanical resistance to abrasion.^[31] More robust materials such as epoxy resins, characterized by excellent thermal properties and good resistance to abrasion, are required for use in outdoor applications such as harbor structures.^[32]

However, although epoxy-based coatings present a high Young modulus of around 3.8 GPa,^[33] they are brittle and show poor hydrophobicity and icephobicity.^[34, 35] Hence, efforts have been made to tailor the surface properties of these coatings to improve their hydrophobicity. Silicone-based compounds could improve the surficial and mechanical characteristics of epoxy resins,^[36, 37] and silicone-epoxy hybrid coatings have shown some promise in addressing these issues. In these hybrid coatings, the relatively rigid nature of

epoxy resin improves the poor mechanical properties and low durability of silicone resin, and the UV resistance of the epoxy resin is enhanced because of the strong siloxane linkage.^[38]
39] Given Kendall's theory Kendall's theory^[40] and the relationship between Young's modulus and the force required to remove ice from a surface, ^[41] it could be assumed that a low-modulus silicone compound could favor greater icephobicity. However, the icephobicity of epoxy–silicone hybrid coatings have not been well addressed, and robust icephobic epoxy–silicone hybrid coatings have yet to be introduced in industrial applications. Moreover, the potential correlation between the mechanical properties of silicone–epoxy hybrid coatings and icephobicity is missing from the literature.

Here, an icephobic coating having good mechanical properties and durability, suitable for use on marine infrastructures, is developed. Although many studies have proposed methods to develop icephobic coatings, no practical solutions have been offered for reducing icing on marine structures. This paper offers a novel epoxy–silicone icephobic coating having the desired mechanical properties. The surface behavior and durability are also investigated, as is the effect of the Young modulus on the ice adhesion strength of epoxy–silicone hybrid coatings.

2. Material and methods

2.1. Materials

Silicone–epoxy hybrid resins of SILIKOPON® EF and Silikopon® ED with epoxide equivalent weight (EEW) of 450 g/mol Dynasylan AMEO (3-aminopropyltriethoxysilane), Dynasylan 1124 (Bis(trimethoxysilylpropyl)amine) and 1H,1H,2H,2H-

perfluoroalkyltriethoxysilane (Dynasylan F8261) were obtained from Evonik. FluoroSil H418 (Perfluorononylethyl Stearyl Dimethicone) was obtained from Siltech. All materials were used as received.

Because this research is part of an industrial project, all materials were selected from industrially available resources, and the steel alloy AISI 4130, a commonly used steel in marine structures, served as the substrate. An industrial icephobic epoxy resin-based coating (Wearlon Super F1-ice) was received from Wearlon and used as the industrial reference. The icephobicity of this coating has been investigated previously.^[42]

2.2. Methods

The silicone epoxy hybrid resin and a curing agent were mixed at a stoichiometric ratio (**Table 1**) and stirred for 5 min at 500 rpm. 3-parts Dynasylan AMEO and 1-part Dynasylan 1124 were selected for the curing agent mixture, following the manufacturer recommendations in the products' datasheets. The hardener to epoxy resin ratio was calculated using the amine hydrogen equivalent weight (AHEW) of the hardeners to the epoxy equivalent weight (EEW) of the resins, following the products' technical datasheets.

The mixtures were placed in a vacuum oven set at 23 °C to remove the air bubbles formed during mixing. Samples were then spin-coated on 4130 annealed rectangular steel plates using a spin coater (Laurell WS 650 Spin Coater) operating at 750 rpm. A consistent protocol during spin coating ensured a uniform coating thickness of approximately 200 µm for all samples. Spinning time was adjusted according to mixture viscosity and varied from 5 to 10

s. Samples were placed in a clean environment at room temperature (20 °C) and 50% relative humidity for one week to achieve full curing. Dry coating thickness of the samples was 200 $\mu\text{m} \pm 5.5 \mu\text{m}$, determined using a portable thickness gauge (MiniTest 70 FN, Elektrophysik) and following ASTM D6132-13 (2022).

Table 1. Composition of silicone-epoxy hybrid coatings

Sample	Silicone-epoxy resin	Hardener (s) / [Ratio of hardener Mixture]
EFAM	Silikopon EF	Dynasylan AMEO
EFAM24	Silikopon EF	Dynasylan AMEO: Dynasylan 1124 / [3:1]
EDAM	Silikopon ED	Dynasylan AMEO
EDAM24	Silikopon ED	Dynasylan AMEO: Dynasylan 1124 / [3:1]

Note that both samples made with Dynasylan 1124, as a single hardener, were produced; however, as the samples were brittle, they could not be tested, and both were removed from the investigation.

Those produced silicone-epoxy hybrid samples (Table 1) having the best mechanical and durability properties were then modified by adding one of two fluorinated additives (Dynasylan F8261 and FluoroSil H418; **Table 2**). Similar coating and spinning procedures were followed for these modified silicone-epoxy hybrid coatings as for the initial silicone-epoxy coatings. All samples were placed at room temperature (23 °C) and 50% humidity for seven days to ensure the complete curing of the coatings.

Table 2. Composition of silicone-epoxy hybrid coatings

Sample	Additive	Weight percent of additive [%w/w]
Pristine	Dynasylan F8261	0
F1	Dynasylan F8261	1
F3	Dynasylan F8261	3

F5	Dynasylan F8261	5
H1	FluoroSil H418	1
H3	FluoroSil H418	3
H5	FluoroSil H418	5

2.3 Instrumentation

Dry coating thickness was measured by means of portable thickness gauge instrument MiniTest 70 from Elektrophysik according to ASTM D6132-13 (2022). Water contact angle (WCA) and contact angle hysteresis (CAH) were measured using DSA-100 drop shape analyzer from Krüss Scientific. A 4 μL deionized water droplet was placed on each sample surface at room temperature (23 $^{\circ}\text{C}$), and the water contact angle was then determined using the sessile drop method following ASTM D7334. CAH was determined by moving the water droplet with a needle tip and recording the difference between the advancing and receding angles. Six measurements of WCA and CAH were recorded for each sample, and the average value is presented. A standard deviation of less than 5% was observed for each set of samples. Coating roughness was assessed through an optical profilometer (Profilom3D Filmetrics®, USA), using light interferometry (WLI) equipped with PSI (measurements at 0.001 μm). All measurements were acquired over a 400 μm \times 300 μm area. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the different coatings were determined using an Agilent Cary 630 spectrometer operating in an attenuated total reflectance (ATR) mode. The spectra ranged between 4000 and 650 cm^{-1} at each 2 cm^{-1} with an average 64 scans for each sample. Ice adhesion strength was measured using a push-off test. This test involved placing a cylindrical plastic mold (12 mm diameter) onto the coating surface. The mold was then filled with deionized water, and the samples/mold were placed in a cold chamber (-10.0 ± 0.2 $^{\circ}\text{C}$) for 24 h. Samples were fixed by vacuum and gradually moved toward the force gauge at a speed

of $0.05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (**Figure 1**). The recorded nondimensional ice adhesion reduction factor (ARF) values relate the ice adhesion strength of the coating relative to that of bare steel.

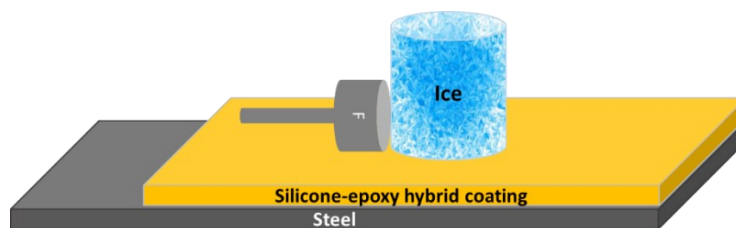


Figure 1. Schematic of push-off testing

Tensile testing was conducted according to ASTM D2370 using an ultimate tensile machine at a constant crosshead speed of $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. The tested free films were in a dogbone shape ($90 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 13.5 \text{ mm}$) prepared by casting. The mold in polypropylene was designed and produced using SolidWorks and AutoCad, following the measurements in ASTM D2370. The testing was carried out at ambient temperature ($23 \text{ }^\circ\text{C}$), and the properties were calculated using the average of five measurements.

Weathering resistance of the epoxy–silicone hybrid coatings was assessed under UV exposure using the QUV accelerated aging machine for 300 h, which corresponds to 1 year of insolation exposure in northern Canadian regions. Testing was performed according to ASTM G154, and samples were subjected to irradiation cycles at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ with an irradiance of $0.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ for 8 h, followed by 8 h under the condensation cycle. Testing was performed following ASTM G154 Method A in a UVA-340 fluorescent lamp chamber.

Weathering resistance of the epoxy-silicone hybrid coatings was assessed under UV exposure using the QUV accelerated aging machine for 300 hours which correspond to 1 year of insolation in northern Canadian regions. Testing was performed according to ASTM G154 and samples were subjected to irradiation cycles at 60°C with irradiance of $0.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ for 8

hours followed by 8 hours under the condensation cycle Testing was performed according to ASTM G154 Method A in a UVA-340 fluorescent lamps chamber.

The surface gloss of the prepared coatings was measured before and after UV exposure using an ETB-0833 from RaeSung Technology (Shenzhen) and following ASTM D523 standards. High-gloss and matte surfaces were evaluated at inclinations of 20° and 85°, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), using a customized FLPS 2100-XPS (Staib Instrumente GmbH), determined the elemental composition of the prepared surfaces. The core-level spectra were measured using a monochromatic Al K α X-ray source with starting energy from 0 to 1300 eV. Survey spectra were acquired at 150 W and 10 mA, and the high-resolution peak for each region was assessed at 300 W and 20 mA.

3. Results and discussion

3.1. FTIR analysis and curing process

FTIR analysis was used to acquire the structural information of silicone-epoxy matrixes before and after curing (**Figure 2**).

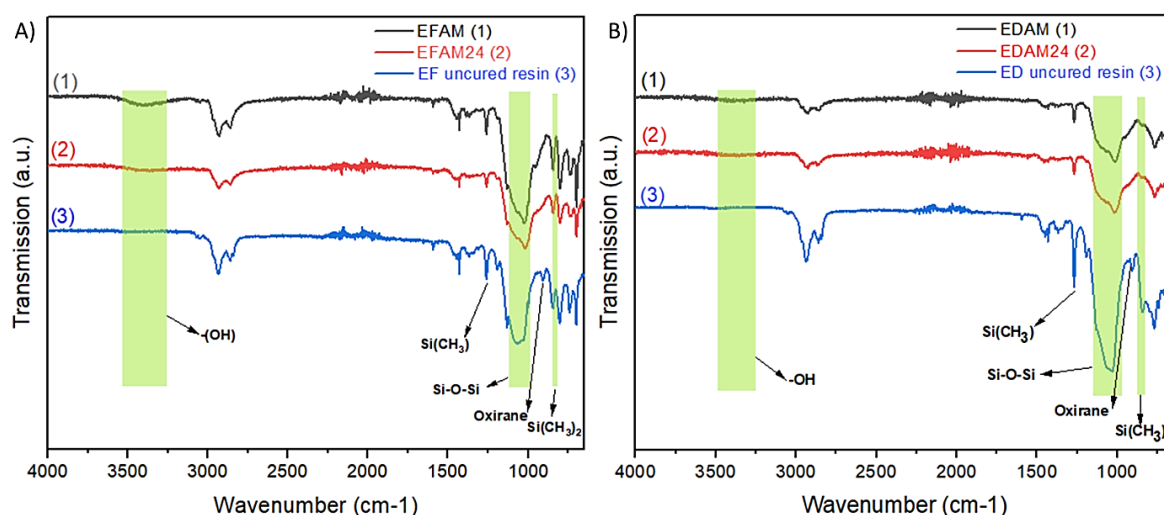


Figure 2. FTIR spectra of A) Silicone-epoxy EF resins samples (EF uncured resin, EFAM and EFAM24) and B) ED resins samples (ED uncured resin, EDAM and EDAM24).

Unlike for Silikopon EF and ED, FTIR spectra of chemical structure of EFAM, EFAM24, EDAM and EDAM24 showed no absorption band for an oxirane ring at 915 cm^{-1} . The disappearance of this oxirane ring-related absorption indicated that the silicone-epoxy hybrid matrices were fully cured.^[43]

The bands of the -OH groups located around 3400 cm^{-1} for ED and EF showed no significant contribution. However, by oxirane ring opening reaction, -OH groups were released, as observed in the EDAM and EFAM spectra.^[44] And the presence of Dynasylan 1124, which is a reactive secondary amine hardener type containing methoxy alkyl, chains might have induced the reduction in OH groups.^[45]

Uncured Silikopon EF and ED exhibited identical absorption bands for Si-(CH₃), Si-O-Si and Si-(CH₃)₂ at $1245\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$, $1000\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ and $805\text{--}855\text{ cm}^{-1}$, respectively; these bands are attributed to siloxane characteristics linkages.^[46-48]

3.2. Matrix tailoring composition

The first step toward fabricating an ideal icephobic coating is to tailor the matrix composition to lower ice adhesion strength. For elastomeric coatings, shear ice adhesion strength is directly related to a coating's Young modulus and surface energy.^[49] Therefore, we used the fabricated icephobic coatings to find a correlation between Young modulus and ice adhesion strength for a silicone-epoxy matrix used as a coating.

3.2.1. Surface characterization

The WCA reflected the wettability of silicone-epoxy matrices (**Figure 3**).

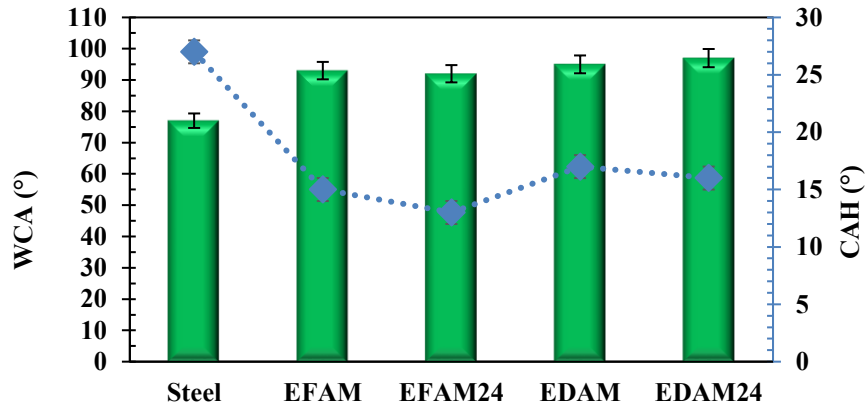


Figure 3. Water contact angle (WCA) and contact angle hysteresis (CAH) of the silicone–epoxy samples. Error bars represent the standard deviation based on five measurements.

All prepared matrixes demonstrated hydrophobic properties with a WCA $>90^\circ$ (**Figure 3**). Unmodified steel had hydrophilic properties (WCA $<90^\circ$). All matrixes exhibited similar WCA, and only a slight difference was observed between the ED (EDAM / EDAM24) and EF samples (EFAM / EFAM24), with ED showing a slight greater wettability. The CAH for all prepared coatings was lower than that of bare steel (**Figure 3**), which could be attributed to the lower surface roughness of the coating relative to that of the unprepared steel substrates.^[50] EF samples showed a relatively lower CAH than those of the ED series, particularly for EFAM24, which produced the lowest CAH.

Surface roughness was similar for all samples (**Figure 4, Table 3**), the exception being EDAM24 having a much greater roughness. This roughness of EDAM24 could be associated with a nano-phase separation of the two hardeners and the resin. Alternatively, some very minor surface wrinkling may have occurred during curing. No signs of shrinkage or incompatibility were observed for this sample.

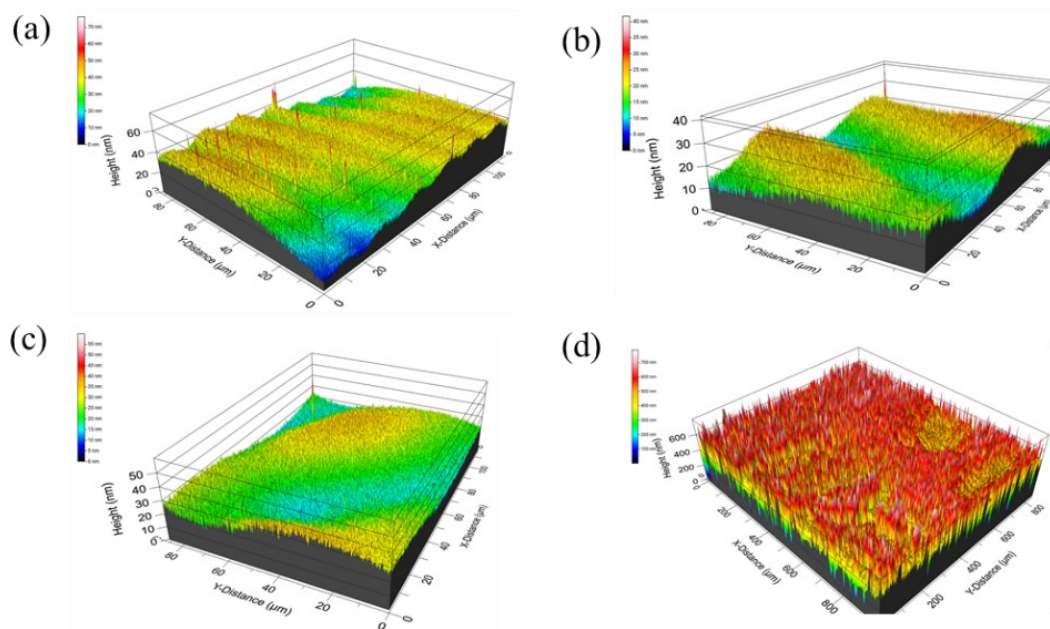


Figure 4. 3D surface profiles of epoxy-silicone matrix: a) EFAM, b) EFAM24, c) EDAM, d) EDAM24

Table 3. Geometric surface characteristics of the silicone–epoxy matrices using profilometry at 20 °C

Sample	Root mean Square Sq. [nm]
EFAM	6.1
EFAM24	6.9
EDAM	7.9
EDAM24	80.5

The difference between the ED and EF surface wettability was assessed using XPS analysis on the surface of EFAM24 and EDAM24 (**Figure 5**).

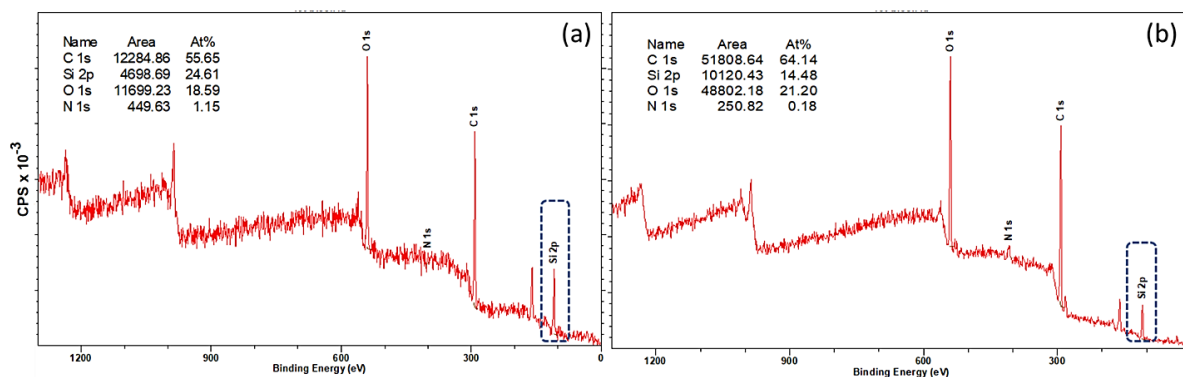


Figure 5. XPS survey spectra for a) EFAM24 and b) EDAM24

Spectral peaks associated with oxygen (1s), carbon (1s), silicon (2s) and silicon (2p) were observed at around 531, 285, 168 and 102 eV, respectively. The Si/C and Si/O ratios on the surface of EFAM24 were higher than those for EDAM24.^[51, 52] Given that both samples contain the same curing agents, Silikopon EF may present more silicon atoms at the surface. Because silicone has a lower surface energy (approx. $21 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) than the epoxy,^[53] in the silicone modified epoxy samples, a surface loaded with more silicon-containing chains could lower the CAH in EFAM24.

The chemical structures of the studied silicone–epoxy hybrids are complicated and involve combinations of carbon, silicon and nitrogen atoms. The peak splitting was performed using Casa XPS and relied on known peak locations^[51, 52] to observe the high-resolution peaks for the coatings C1s, Si 2p (**Figure 6**) and relative area (**Table 4**).

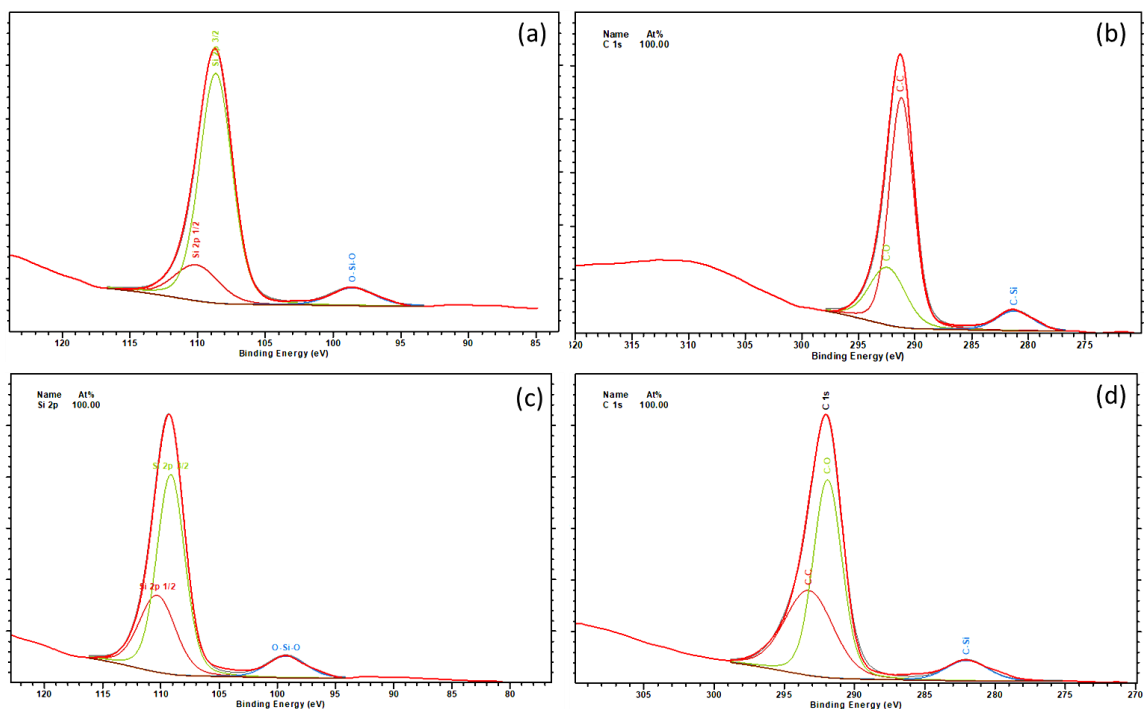


Figure 6. a,b) Si 2p, C1s binding energies of EFAM24 and c,d) Si 2p, C1s binding energies of EDAM24 in CPS

Table 4. Relative area contribution of various functional groups evaluated by Casa XPS

Sample	Relative area C-Si [%]	Relative area C-C [%]	Relative area C-O/C-N [%]
EFAM24	8.7 ± 0.4	66.4 ± 3.3	24.9 ± 1.2
EDAM24	8.0 ± 0.4	38.7 ± 2.0	53.3 ± 2.7

The C-O/C-N contribution attributed to carbonyl and polar groups was lower on the EFAM24 surface (Figure 6, Table 4). Moreover, the higher C-Si content confirms the greater silicon concentration on the outer surface relative to the bulk EFAM24. Rath et al. used a relative area calculation to estimate silicon repartition across a coating. They found that low proportions of any group lead to a lower presence of the investigated functional groups.^[54] This phenomenon could also explain the observed good WCA and CAH discussed above.

However, this result indicates that these polar groups are mainly buried in the bulk of the EFAM24 coating rather than at the surface. Thus, the chemical composition of the two matrices differs markedly at the surface.

3.2.2. Mechanical Characterization

Tensile testing was performed to evaluate the mechanical properties of the epoxy–silicone coatings and determine the tensile strength and toughness of various matrices to establish whether Young modulus values of the epoxy–silicone matrix affect the coatings' ice adhesion strength. The shear stress necessary for detaching ice from the surface depends highly on the mismatch between the elastic modulus of the ice and the coatings.^[55] Noting that the Young's modulus of ice lies in the range of approximately 0.3-3.6 GPa,^[56] lower Young modulus coatings will experience a greater deformation incompatibility under stress when a shear force is applied to remove ice.^[57] Elastomeric soft coatings have been thoroughly investigated in regard to the correlation between Young modulus and icephobicity, and the stress required to remove a rigid solid from a soft coating relates directly to shear modulus.^[29] Similarly, our study investigated the correlation between Young modulus and ice adhesion for thermosetting-modified epoxy–silicone matrixes. In this regards, mechanical properties of the matrixes were measured by tensile testing and are illustrated in **Figure 7**.

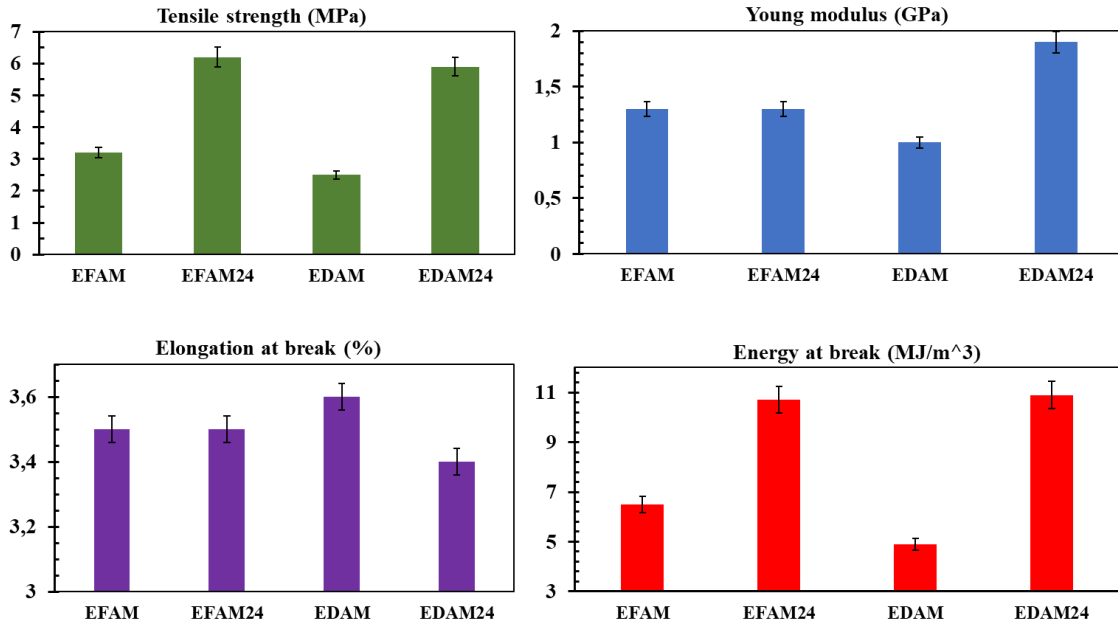


Figure 7. Mechanical properties of the epoxy-silicone matrixes. Error bars represent the standard deviation of the data based on five measurements.

The four samples exhibited similar elongations at break (Figure 7), showing a slight difference in EDAM with its low Young's modulus. Samples containing the mix of hardeners showed higher tensile strength. Therefore, the required energy to break these samples, i.e., toughness, as calculated from the area under the stress-strain curves, was higher than that required for the matrices cured with Dynasytan AMEO. EDAM24 presented the highest Young modulus and EDAM the lowest. If we apply the same Young modulus-icephobicity correlation for silicone-epoxy matrixes as for silicone elastomers, a lower Young modulus should improve icephobicity, and higher values should be associated with increased ice adhesion strength.

Both resins, i.e., ED and EF, cured with a mixture of hardeners presented improved mechanical properties in terms of the energy required to break and tensile strength. As

mentioned previously, Dynasylan1124 could not be used as the matrix curing agent, as it was too brittle. This behavior could relate to the high crosslinking density of the matrix provided by this curing agent. Mixing the two hardeners could reduce crosslink density and produce a higher toughness.

3.2.3. Icephobicity

Numerous studies have shown that ice adhesion is governed by i) Van der Waals, ii) hydrogen bonding and iii) electrostatic forces, which all depend strongly on the surface chemistry of the coatings; [58-62] in turn, this is closely related to coating hydrophobicity and therefore ice adhesion strength.[3]

The ice adhesion of the epoxy-silicone hybrid coatings is represented in **Figure 8**.

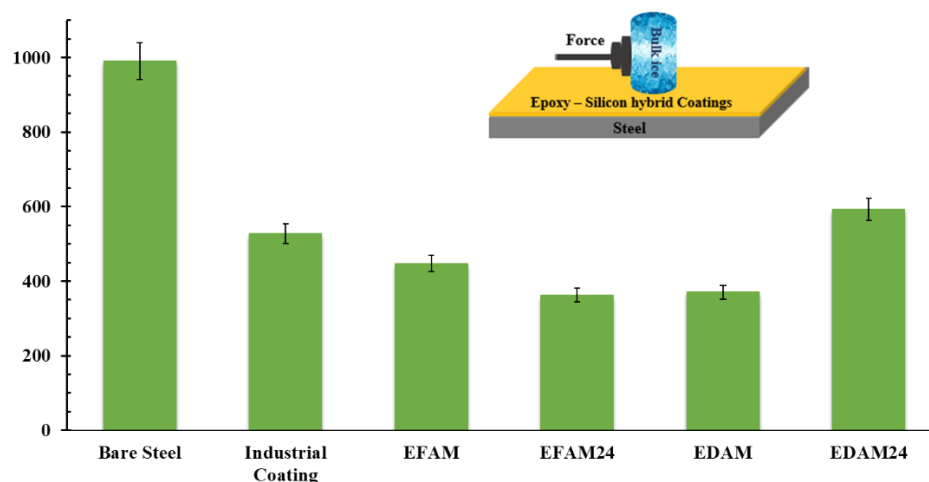


Figure 8. Ice adhesion strength of epoxy-silicone hybrid coatings. Error bars represent the standard deviation of the data based on five measurements

Relative to bare steel and commercially available epoxy resin-based icephobic coatings, all silicone-epoxy hybrid coatings resulted in lower ice adhesion strength. However, samples

containing different resins and hardeners varied in their ice adhesion strength—the lowest being 362 kPa for EFAM24 and the highest being 447 kPa for EDAM24. As both samples contain similar hardeners, the resin structure may therefore be the main factor affecting the icephobicity of these coatings. The resin type also greatly affects the behavior of coatings subjected to icing, although we did not observe any clear pattern in our results. In the EF series, the hardener mixture lowered ice adhesion (447 to 362 kPa), whereas the ED series experienced an increase (537 to 593 kPa).

To further explore the reason for this observation, mechanical and surface properties were investigated as discussed in the following sections.

To explore these observations further, we investigated the mechanical and surface properties. For samples cured with the same hardener Dynasylan AMEO (i.e., EFAM and EDAM), we found that EDAM produced a lower Young modulus and ice adhesion strength (1.000 GPa, 370 kPa, respectively) than EFAM (1.249 GPa, 447 kPa, respectively). We observed a similar behavior for samples cured with the hardener mixture of Dynasylan (AMEO +1124), with EFAM24 exhibiting a lower Young modulus and ice adhesion strength than those of EDAM24.

Young modulus and surface properties both affect the ice adhesion of coatings. Qiang et al.^[40] investigated the mechanical mechanism and factors influencing ice adhesion strength via numerical methods such as 3D Finite element methods coupled with experimental tests and found that the critical ice detachment force increased with the elastic modulus of elastic film.

Multiple comparison tests (MCTs)^[63] served to evaluate differences in the group medians at a 95% confidence level **Table 5**.

Table 5. Summary of Mann-Whitney test results (Using Minitab statistics software; n=5)

Pair-groups	<i>p</i> -value
EFAM-EDAM	0.095
EFAM-EFAM24	0.293
EFAM-EDAM24	0.465
EDAM-EDAM24	0.06
EFAM24-EDAM24	0.754

As summarized in Table 5, all *p*-values are above significant threshold ($\alpha > 0.05$) and hence the decision is to fail to reject the null hypothesis H_0 . Given that all pairings showed no significant differences statistically, we excluded surface properties from the investigation.

Correlation analysis among the properties, run using the Knime statistical platform, aimed to determine whether there were any correlations with ice adhesion strength (**Figure 9**).

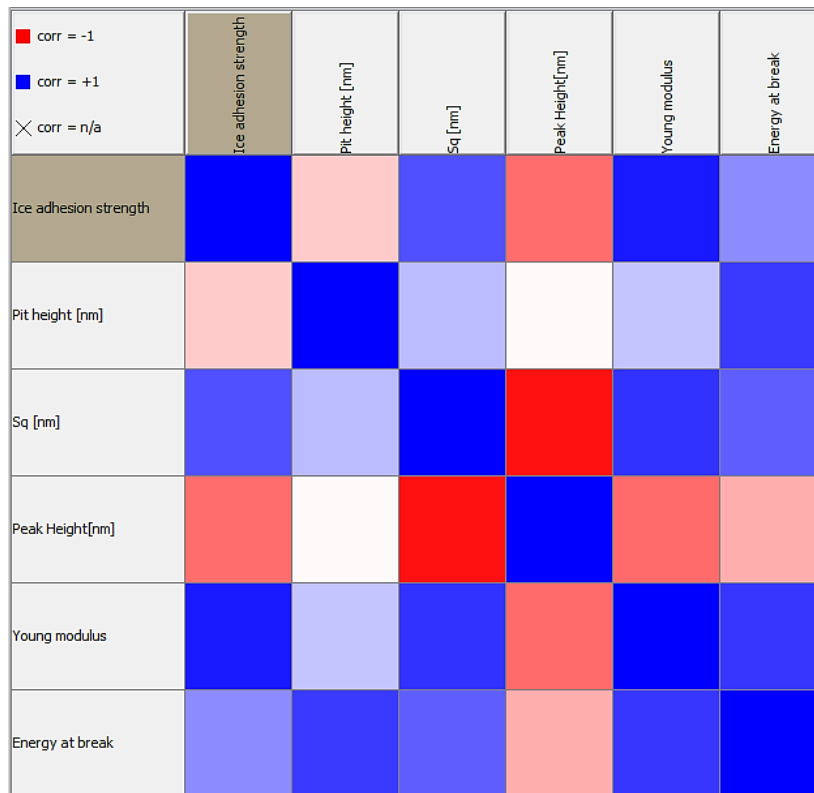


Figure 9. Correlation matrix for studied epoxy-silicone samples [Darkest shade of color (blue or red) indicates a strong correlation between factors while lightest color indicates to poor correlation]

Pit height, root mean square (Sq) and peak height were obtained using 3D profilometry. We found that the ice adhesion behavior of silicone–epoxy matrices could be predicted via the Young modulus values obtained from tensile testing. Such a correlation could tailor the surface’s mechanical properties for achieving icephobicity.

3.2.4. Weathering Resistance

Epoxy-based coatings have tremendous potential for industrial applications.^[38] However, the poor weathering resistance of this matrix limits their application as coatings and obliges the use of other coatings, e.g., polyurethane, to counter this drawback.^[64] To assess the weathering resistance of silicone–epoxy matrices, we tested the gloss of the samples before and after 300 hours of exposure to an accelerated weathering test under UV.

To assess the weathering resistance of epoxy-silicone matrixes, gloss of the samples was tested before and after 300 hours of exposure to accelerated weathering test under UV. The results are summarized in **Table 6**.

Table 6. Gloss index before and after UV test for the samples

Samples	Gloss Index [GU (20°) ± Std]		Gloss loss [GU±Std]
	Initial	After UV exposure	
EFAM	117.2±0.1	113.8±0.4	3.4±0.5
EFAM24	115.6±0.3	113.9±0.2	1.7±0.5
EDAM	107.4±0.4	85±0.5	22.4±0.9
EDAM24	106.8±0.4	104.6±0.5	2.2±0.9

All matrixes showed relatively good weathering resistance except for EDAM, which presented a marked drop in resistance after 300 hours UV exposure (**Table 6**).^[65] Both matrices cured with a hardener mixture, i.e., EFAM24 and EDAM24, displayed excellent weathering resistance. Disregarding the Silikopon silicone–epoxy resins, mixtures of Dynasytan AMEO and 1124 hardeners produced an excellent gloss retention.

Here, because of the strength of Si-O bonds, the silicone in these hybrid resins confers a strong UV resistance to these hybrid coatings. Less carbonated silicone–epoxy compounds are more UV-resistant because less energy is required to break the C-C bonds.^[37]

Push-off test was also used to assess ice adhesion after UV exposure (**Figure 10**).

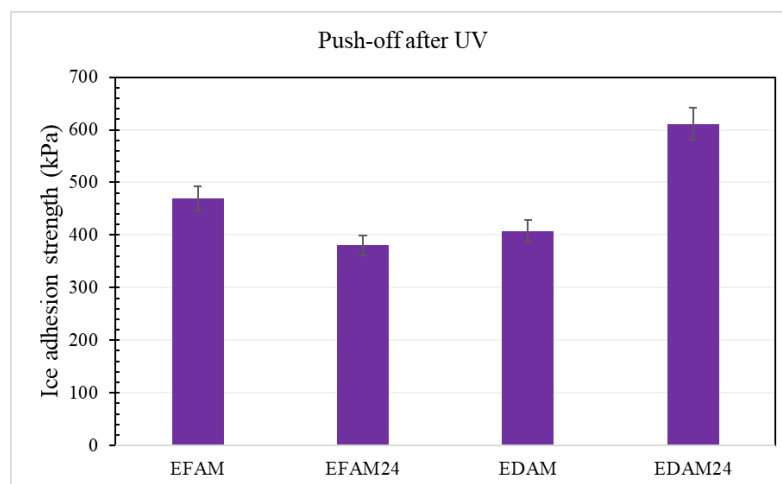


Figure 10. Ice adhesion strength of matrices after 300 hours UV exposition. Error bars represent the standard deviation of the data based on 5 measurements.

Ice adhesion strength was found to be altered after 300 hours of UV exposure. This test revealed a slight increase for EFAM24, whereas other samples presented even greater changes in ice adhesion strength.

Interestingly, the EFAM24 matrix had the lowest ice adhesion strength, improved resistance against UV exposure and maintained icephobicity. This matrix showed the fewest signs of deterioration on a surface exposed to UV.

3.3. Fabrication and assessment of icephobic coating

Among all studied matrices, EFAM24 presented a balanced set of properties in terms of hydrophobicity, icephobicity, mechanical properties and weathering resistance. Therefore, this matrix offers an excellent choice for designing an icephobic coating. However, it does not fulfill the icephobic role and needs further modification. As with the other parameters affecting ice adhesion strength,^[55] For this purpose, we added two additives, Dynasylan F8261 and FluoroSil H418, to the matrix at three different ratios to investigate the most effective ratio for reducing ice adhesion.

3.3.1. Surface characterization

The improvement of surface wettability related to additives was quantified by measuring the static contact angle and sliding angle for various additive concentrations (**Figure 11**).

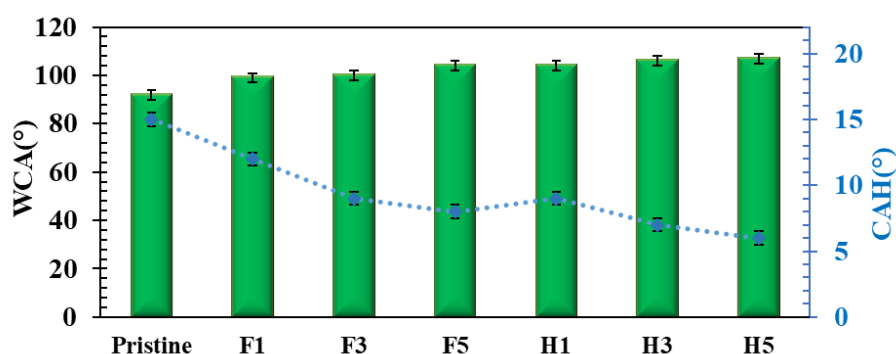


Figure 11. Wettability properties of the modified specimens. Error bars represent the standard deviation of the data based on 5 measurements.

The presence of both additives improved the hydrophobicity of coatings; more importantly, the contact angle hysteresis (CAH) of both sample series decreased. In particular, FluoroSil H418 lowered the contact angle hysteresis (CAH) most significantly and allowed an easy rolling of the droplet across the surface. This fluorinated/alkylated silicone additive reduced surface friction at a very low content.

To investigate the surface chemical characterization of the epoxy-silicone modified coating containing fluorinated additives, we used XPS (and casaXPS) to obtain the quantitative evaluation of the elemental composition at the surface.^[66, 67]

The F5 and H5 spectra (**Figure 12(a)** and **Figure 12(b)**, respectively) illustrate the elemental ratios of fluorine (F1s) and carbon (C1s) of the modified silicone–epoxy coating.

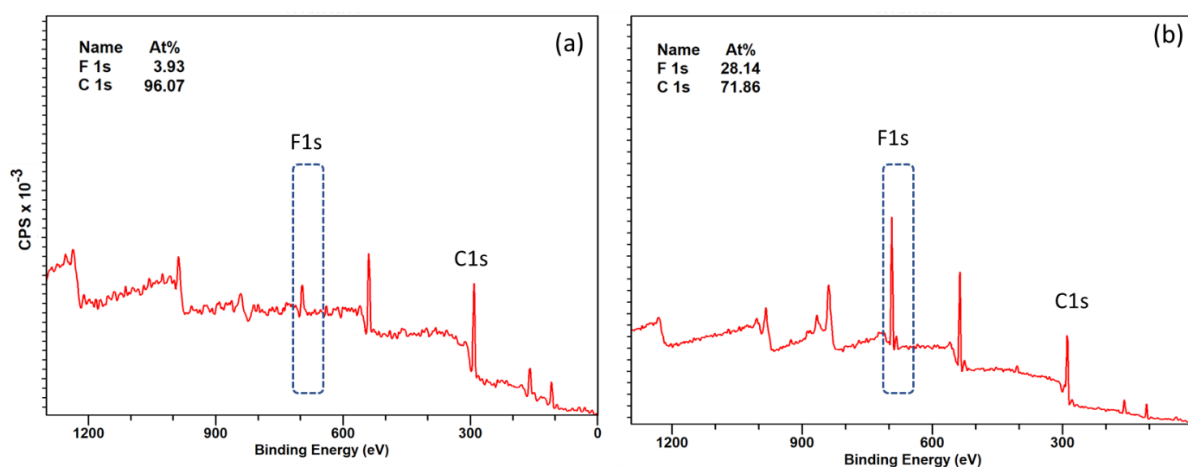


Figure 12. XPS survey of the modified specimen a) F5 and b) H5

When we compared the elemental ratio of fluorine (F1s) and carbon (C1s) of the epoxy resins modified with 5 wt% of each additive, we found that the FluoroSil H418 additive provided more fluorine atoms to the surface. The fluorine atom on the surface would lower the surface energy, favoring greater icephobicity.

Assessments of the distribution of chemical groups on the surface of sample H5 demonstrated that a large amount of CF_x groups were present at the surface (**Table 7**). This observation

confirmed the incorporation and migration of the functional group toward the surface, even when volumetric addition had already been done.

Table 7. Relative area contribution of various functional groups evaluated by Casa XPS for H5

	Relative surface Area [%±Std]				
	C-F2	C-F	O-CF3	C-H2	C-C
H5	60.3±3.0	4.2±0.2	26.5±1.3	4.6±0.2	4.4±0.2

3.3.2. Icephobic characterization

Multiple push-off tests were performed to evaluate the de-icing properties of the modified silicone–epoxy matrix. **Figure 13** presents the adhesion reduction factor (ARF) and the ice adhesion strength of EFAM24 samples containing various weight percent of the two additives.

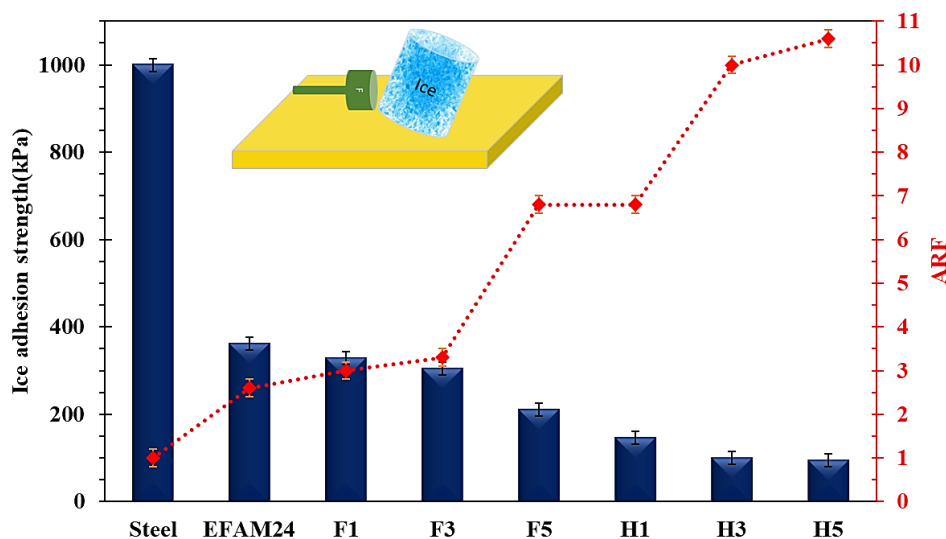


Figure 13. Ice adhesion strength and the adhesion reduction factor (ARF) of the silicone–epoxy matrix containing various amounts (wt%) of additive. Error bars represent the standard deviation of the data based on five measurements.

As shown in **Figure 13**, ice adhesion strength decreased in all samples containing additives. However, Fluorosil H418 lowered icephobicity relative to Dynasylan F8261. ARF results illustrated that no marked difference existed between surfaces containing 3 wt% and 5 wt% Fluorosil H418 in H3 and H5, respectively; thus, 5wt% of Fluorosil H418 is an optimum amount for these additives. These results agreed with results achieved from the surface characterization because H3 and H5 presented a very low CAH, favoring greater icephobicity.

Therefore, the variation of fluorine to carbon ratios agree with the results for WCA, CAH and push-off tests.

3.3.3. Weathering resistance

To consider H5 as a possible icephobic coating for marine applications, we also investigated the weathering resistance of this coating through the same procedure applied to the matrices. H5 was evaluated in terms of gloss change and icephobicity before and after 300 hours of UV conditioning to obtain the weathering resistance of the final coating. **Table 8** shows the different measurements obtained from gloss index measurements.

Table 8. Gloss index for weathering resistant before and after QUV.

	Gloss Index		Gloss Change [%]
	Before UV exposure [GU±Std]	After UV exposure [GU±Std]	
H5	80.3 ±4.0	75.8±3.8	5.6

We observed no significant changes to the gloss index of the coating before and after the UV exposure. Moreover, the ice adhesion strength measured 98.6 kPa for the coating remained

below 100 kPa, and it showed the same icephobic behavior after the weathering test. This is justified by the stability of the C-Fx molecular bonds which are less excited by sunlight. Indeed, according to the American Coating Association, fluoropolymers are building materials in high demand due to their thermal stability.^[68]

4. Conclusion

An icephobic coating having the desired mechanical properties for outdoor application was successfully fabricated. Two silicone-hybrid resins and two amino-functional silane curing agents were applied, and the outcomes were studied for coating development. Hydrophobicity, icephobicity and durability of the fabricated coatings were characterized, and the matrix having the best mechanical properties and weather resistance was selected for icephobicity tests. Two fluorinated silicone additives were incorporated into the selected matrices to modify the surface characteristics of these selected coatings. The fabricated coating possessed excellent mechanical properties, good weathering resistance and low ice adhesion strength; therefore, these surfaces could serve as a topcoat layer on exposed industrial surfaces. The coated steel surface had an ice adhesion strength of 94 kPa lower than the 100 kPa threshold for an icephobic surface, allowing it to be proposed to the maritime industry as an icephobic coating with good mechanical properties and UV resistance. Alongside the icephobic coating fabrication, the study tries to shed light on the correlation between ice adhesion strength and Young modulus. It was concluded that ice adhesion is somehow correlated to Young modulus.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the Canadian institutions namely the Mitacs and the Northern Institute for Research in Environment and Occupational Health and Safety (INREST) and «Réseau Québec Maritime».

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Revised: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

References

- [1] R. Jafari, G. Momen, M. Farzaneh, *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *13*, 405-412.
- [2] Z. He, H. Xie, M.I. Jamil, T. Li, Q. Zhang, *Adv. Mater. Interfaces.* **2022**, *9*, 2200275.
- [3] X. Huang, N. Tepylo, V. Pommier-Budinger, M. Budinger, E. Bonaccorso, P. Villedieu, L. Bennani, *Prog. Aeronaut. Sci.* **2019**, 105.
- [4] L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J.A. Taylor, T. Krupenkin, J. Aizenberg, *ACS nano.* **2010**, *4*, 7699-7707.
- [5] B. Liu, K. Zhang, C. Tao, Y. Zhao, X. Li, K. Zhu, X. Yuan, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 70251-70260.
- [6] Y. Zhuo, S. Xiao, A. Amirfazli, J. He, Z. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 127088.
- [7] S. Farhadi, M. Farzaneh, S. Kulinich, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 6264-6269.

- [8] A. A. Yancheshme, G. Momen, R.J. Aminabadi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, 279 102155.
- [9] K. K. Varanasi, T. Deng, J.D. Smith, M. Hsu, N. Bhate, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 234102.
- [10] H.Y. Erbil, *Langmuir* **2020**, 36, 2493-2509.
- [11] S. Pan, N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Shi, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 389, 547-553.
- [12] H. Sojoudi, M. Wang, N. Boscher, G.H. McKinley, K.K. Gleason, *Soft matter*, **2016**, 12, 1938-1963.
- [13] M. Shamshiri, R. Jafari, G. Momen, *Colloids Surf., A.* **2022**, 655, 130157.
- [14] I. Malavasi, I. Bernagozzi, C. Antonini, M. Marengo, *Surf. Innovations.* **2015**, 3, 49-60.
- [15] M. Psarski, D. Pawlak, J. Grobelny, G. Celichowski, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 479, 489-498.
- [16] J. Xiao, S. Chaudhuri, *Langmuir.* **2012**, 28, 4434-4446.
- [17] X. Wu, X. Zhao, J.W.C. Ho, Z. Chen, *Chem. Eng. J.* **2019**, 355, 901-909.
- [18] S. Bengaluru Subramanyam, V. Kondrashov, J. R uhe, K.K. Varanasi, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, 8, 12583-12587.

- [19] S. Nath, S.F. Ahmadi, J.B. Boreyko, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **2017**, *21*, 81-101.
- [20] J. Chen, J. Liu, M. He, K. Li, D. Cui, Q. Zhang, X. Zeng, Y. Zhang, J. Wang, Y. Song, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 111603.
- [21] M. J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1-15.
- [22] T. -S. Wong, S.H. Kang, S.K. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg,, *Nature.* **2011**, *477*, 443-447
- [23] P. Kim, T.-S. Wong, J. Alvarenga, M.J. Kreder, W.E. Adorno-Martinez, J. Aizenberg, *ACS nano.* **2012**, *6*, 6569-6577.
- [24] P.W. Wilson, W. Lu, H. Xu, P. Kim, M.J. Kreder, J. Alvarenga, J. Aizenberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 581-585.
- [25] Y. Long, X. Yin, P. Mu, Q. Wang, J. Hu, J. Li, *Chem. Eng. J.* **2020**, *401*, 126137.
- [26] K. Golovin, A. Tuteja, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701617-e1701617.
- [27] M. I. Jamil, A. Ali, F. Haq, Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, *Langmuir.* **2018**, *34*, 15425-15444.
- [28] J.M. Sayward, *Seeking low ice adhesion*, The Laboratory. **1979**.
- [29] A.M. Emelyanenko, L.B. Boinovich, A.A. Bezdomnikov, E.V. Chulkova, K.A. Emelyanenko, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9*, 24210-24219.

- [30] K. Golovin, S.P.R. Kobaku, D.H. Lee, E.T. DiLoreto, J.M. Mabry, A. Tuteja, *Sci. Adv.* **2016**, 2, e1501496.
- [31] S. Sobhani, E. Bakhshandeh, R. Jafari, G. Momen, *Sol-Gel Sci. Technol.* **2023**, 1-12.
- [32] A. Kausar, *RAM. J. Polym. Sci. Eng.* **2017**, 5, 1-12.
- [33] D. Tzetzis, K. Tsongas, G. Mansour, *Mater. Res.* **2017**, 20.
- [34] D.A. Bellido-Aguilar, S. Zheng, Y. Huang, X. Zeng, Q. Zhang, Z. Chen, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 19131-19141.
- [35] J. Marczak, M. Kargol, M. Psarski, G. Celichowski, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 380, 91-100.
- [36] S. Verma, S. Das, S. Mohanty, S.K. Nayak, *J. Mater. Res.* **2019**, 34, 2881-2894.
- [37] S. Sobhani, A. Jannesari, S. Bastani, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 162-178.
- [38] P. Bajpai, M. Bajpai, *Pigm. Resin Technol.* **2010**, 39, 96-100.
- [39] M. Sangermano, F. Sordo, M. Messori, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 257-262.
- [40] Q. Xie, T. Hao, C. Wang, Z. Kang, Z. Shi, J. Zhang, *J. Mar. Sci. Eng.* **2021**, 9, 315.
- [41] M. K. Chaudhury, K.H. Kim, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2007**, 23, 175-183.

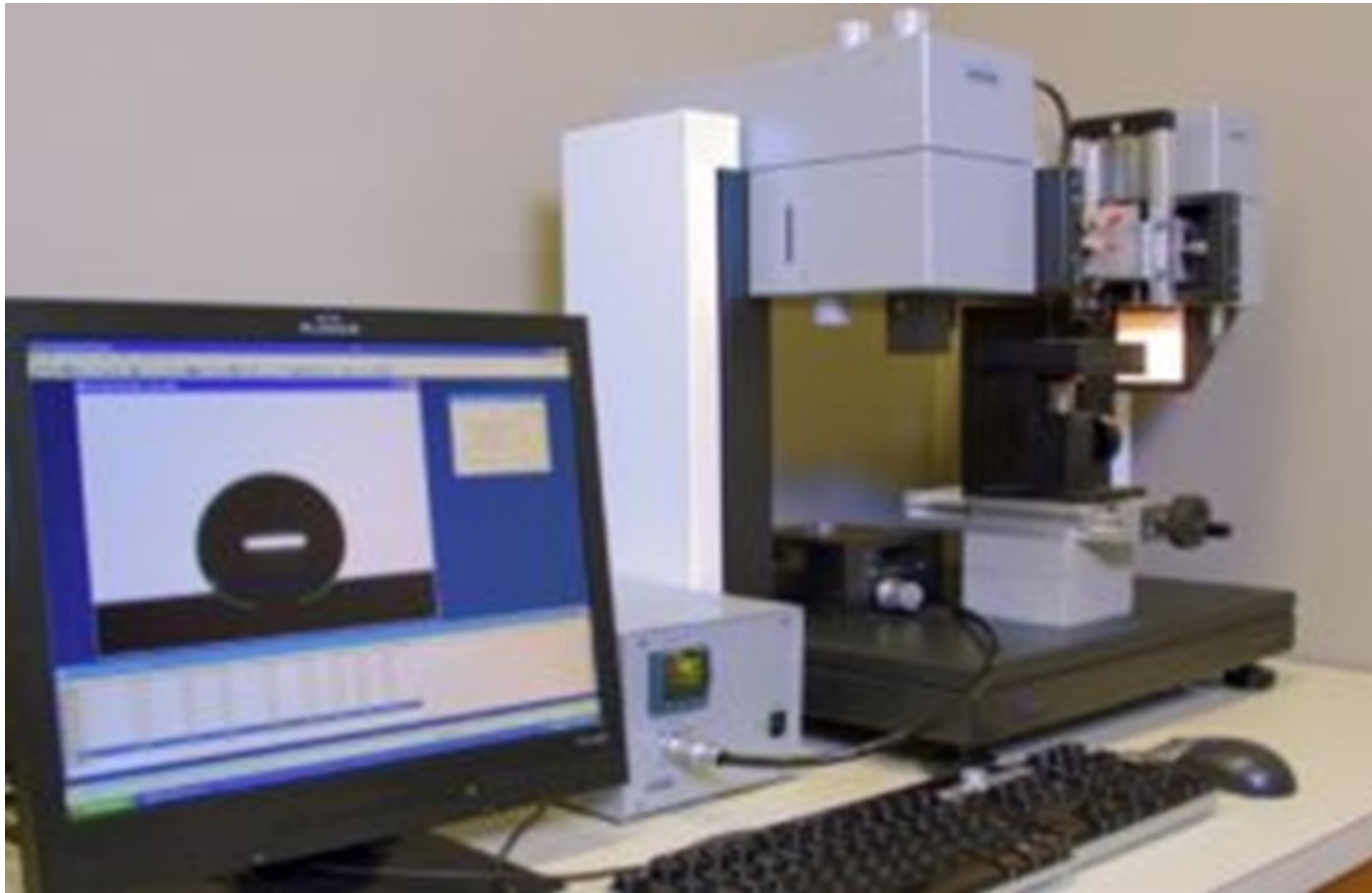
- [42] J. -D. Brassard, D. Posteraro, S. Sobhani, M. Ruggi, G. Momen, *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 11847.
- [43] P. Karamanolevski, A. Bužarovska, G. Bogoeva-Gaceva, *Silicon.* **2018**,*10*, 2915-2925.
- [44] S. G. Prolongo, G. del Rosario, A. Ureña, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2006**, *26*, 125-132.
- [45] A. -S. Mora, R. Tayouo, B. Boutevin, G. David, S. Caillol, *Eur. Polym. J.* **2020**, *123*, 109460.
- [46] A. L. Smith, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 87-105.
- [47] S. -J. Park, F.-L. Jin, J.-H. Park, K.-S. Kim, *J. Mater. Sci. Eng. A.* **2005**, *399*, 377-381.
- [48] W.J. Liang, C.L. Kuo, C.L. Lin, P.L. Kuo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1226-1235.
- [49] H.G. H. Yao, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2010**, *7*, 1299–1305.
- [50] M.S. Islam, L. Tong, and P. J. Falzon, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2014**, *51*, 32-41.
- [51] Z.Y. Wang, F.C. Liu, E.H. Han, W. Ke, *Mater. Corros.* **2013**, *64*, 446-453.
- [52] Y. Wang, Y. Cai, H. Zhang, J. Zhou, S. Zhou, Y. Chen, M. Liang, H. Zou, *Polym. Bull.* **2021**, *236*, 124299.

- [53] Q. S. Bhatia, J.-K. Chen, J.T. Koberstein, J.E. Sohn, J.A. Emerson, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *106*, 353-359.
- [54] S. K. Rath, J.G. Chavan, S. Sasane, Jagannath, M. Patri, A.B. Samui, B.C. Chakraborty, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 2440-2446.
- [55] J. D. S. A.J. Meuler, K.K. Varanasi, J.M. Mabry, G.H. McKinley, R.E. Cohen, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2010**, *2*, 3100–3110.
- [56] M.P. Langleben, *Can. J. Phys.* **1962**, *40*, 1–8.
- [57] Y.W. Y. Shen, J. Tao, C. Zhu, H. Chen, Z. Wu, Y. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11*, 3590–3598.
- [58] W. Bascom, R. Cottington, C. Singleterry, *J. Adhes.* **1969**, *1*, 246-263.
- [59] R. Menini, M. Farzaneh, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2011**, *25*, 971-992
- [60] L. Makkonen, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2012**, *26*, 413-445.
- [61] P.J. Rivero, R.J. Rodriguez, S. Larumbe, M. Monteserín, F. Martín, A. García, C. Acosta, M.J. Clemente, P. García, J. Mora, A. Agüero, *Coatings.* **2020**, *10*, 636.
- [62] I. A. Ryzhkin, V.F. Petrenko, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 6267-6270.
- [63] C. R. Rao, T. S. Rao, *Handbook of statistics*, North-Holland **1988**.
- [64] P. Yang, M. Ren, K. Chen, Y. Liang, Q.-F. Lü, T. Zhang, *Mater. Today Commun.* **2019**, *19* 186-195.

- [65] S. Heydarian, K. Maghsoudi, R. Jafari, H. Gauthier, G. Momen, *Mater. Today Commun.* **2022**, 32, 103935.
- [66] H. Hantsche, *High resolution XPS of organic polymers, the scienta ESCA300 database*, Willey, Chichester, **1993**.
- [67] A. Ferraria, J. Silva, A.M. Rego, *Polymer* **2003**, 44, 7241-7249.
- [68] American Coating Association, Fluoropolymer , coatings for architectural applications. <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/fluoropolymer-coatings-for-architectural-applications/>, accessed: November, **2022**.

Chapitre 8
ANNEXES

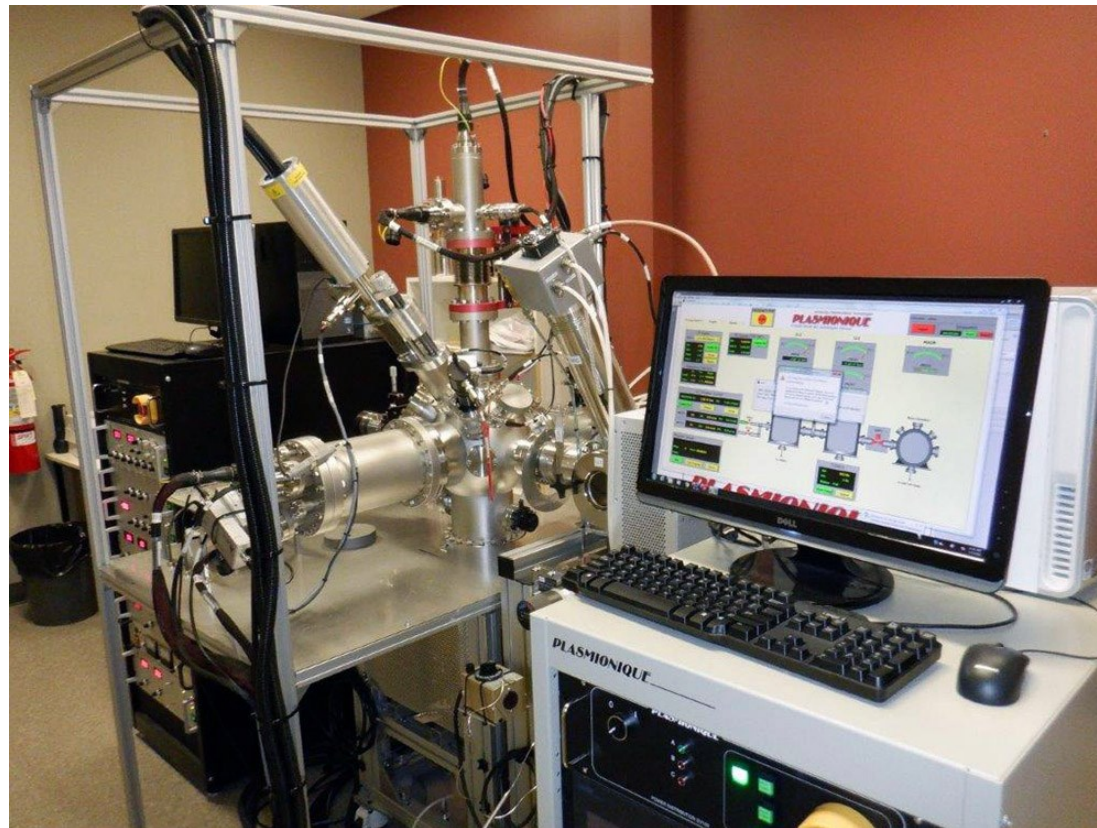
Annexe 1 : Goniomètre à angle de contact DSA-100 de Kruss Scientific



Annexe 2 : Annexe 2- Spectromètre Agilent Cary 630



Annexe 3- Spectromètre photoélectronique à rayon X [352]



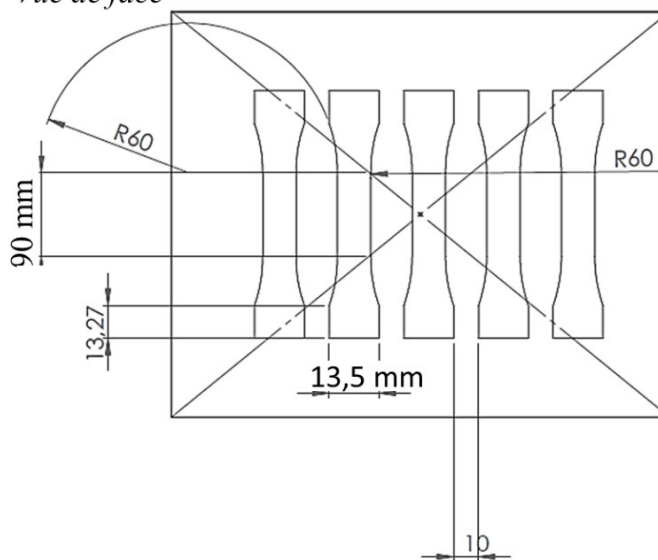
Annexe 4: Matériel de réalisation de tests de traction : a) Machine de traction ultime; b) dessin technique de moule réalisé avec SolidWorks

a)

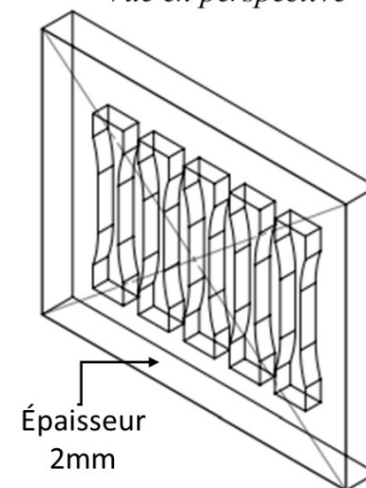


b)

Vue de face



Vue en perspective



Annexe 5- Dispositif pour les Test de SAT [353]



REFERENCES

1. Dalili, N., A. Edrisy, and R. Carriveau, *A review of surface engineering issues critical to wind turbine performance*. Renewable and Sustainable energy reviews, 2009. **13**(2): p. 428-438.
2. Irajizad, P., S. Nazifi, and H. Ghasemi, *Icephobic surfaces: Definition and figures of merit*. Advances in Colloid and Interface Science, 2019. **269**: p. 203-218.
3. Jia, Z., et al., *Structural basis for the binding of a globular antifreeze protein to ice*. Nature, 1996. **384**(6606): p. 285-288.
4. Liou, Y.-C., et al., *Mimicry of ice structure by surface hydroxyls and water of a β -helix antifreeze protein*. Nature, 2000. **406**(6793): p. 322-324.
5. Zheng, Y., et al., *Energy saving strategy for the development of icephobic coatings and surfaces*. Thin Solid Films, 2019. **687**: p. 137458.
6. Andersson, A.K. and L. Chapman, *The impact of climate change on winter road maintenance and traffic accidents in West Midlands, UK*. Accident Analysis & Prevention, 2011. **43**(1): p. 284-289.
7. Antonini, C., et al., *Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems*. Cold Regions Science and Technology, 2011. **67**(1-2): p. 58-67.
8. Diab, H., R. Younes, and P. Lafon, *Survey of research on the optimal design of sea harbours*. International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 2017. **9**(4): p. 460-472.
9. Brassard, J.-D., *Revêtements nanostructurés pour la protection des métaux dans les environnements marins*. 2016.
10. Dehghani-Saniij, A.R., et al., *Marine icing phenomena on vessels and offshore structures: Prediction and analysis*. Ocean Engineering, 2017. **143**: p. 1-23.
11. Upadhyay, V., et al., *Amphiphilic icephobic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2017. **112**: p. 191-199.
12. Changnon, S.A., *Characteristics of ice storms in the United States*. Journal of Applied Meteorology, 2003. **42**(5): p. 630-639.
13. McCray, C.D., E.H. Atallah, and J.R. Gyakum, *Long-Duration Freezing Rain Events over North America: Regional Climatology and Thermodynamic Evolution*. Weather and Forecasting, 2019. **34**(3): p. 665-681.
14. Naterer, G.F., A.R. Dehghani-Saniij, and Y. Muzychka, *Heat Transfer of Impinging Seawater Spray and Ice Accumulation*. Heat Transfer Research, 2017. **48**(17): p. 1599-1624.
15. Cammaert, G., *Impact of marine icing on Arctic offshore operations*. Arctic Marine Operations Challenges & Recommendations, 2013. **5**.
16. Zhang, P. and F.Y. Lv, *A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications*. Energy, 2015. **82**: p. 1068-1087.
17. Bahadur, V. and S.V. Garimella, *Preventing the Cassie–Wenzel Transition Using Surfaces with Noncommunicating Roughness Elements*. Langmuir, 2009. **25**(8): p. 4815-4820.

18. Gangadoo, S., et al., *Biomimetics for early stage biofouling prevention: Templates from Insect Cuticles*. J. Mater. Chem. B, 2016. **4**.
19. Zhu, K., et al., *Improvement of anti-icing properties of low surface energy coatings by introducing phase-change microcapsules*. Polymer Engineering & Science, 2018. **58**(6): p. 973-979.
20. Wang, N., et al., *Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**.
21. Vijayan, P.P. and D. Puglia, *Biomimetic multifunctional materials: a review*. Emergent Materials, 2019.
22. Varanasi, K.K., et al., *Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(23): p. 234102.
23. Sethi, S. and G. Manik, *Recent Progress in Super Hydrophobic/Hydrophilic Self-Cleaning Surfaces for Various Industrial Applications: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018. **57**: p. 1-21.
24. Pan, S., et al., *Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion*. Applied Surface Science, 2016. **389**: p. 547-553.
25. Momen, G. and M. Farzaneh, *Facile approach in the development of icephobic hierarchically textured coatings as corrosion barrier*. Applied Surface Science, 2014. **299**: p. 41-46.
26. Ma, M. and R.M. Hill, *Superhydrophobic surfaces*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2006. **11**(4): p. 193-202.
27. Lai, Y.-K., Z. Chen, and C.-J. Lin, *Recent progress on the superhydrophobic surfaces with special adhesion: from natural to biomimetic to functional*. Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing, 2011. **1**(1): p. 18-34.
28. Kreder, M.J., et al., *Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery?* Nature Reviews Materials, 2016. **1**(1): p. 15003.
29. Foroughi Mobarakeh, L., *Development of nano-structured icephobic surfaces based on plasma polymerization*. 2014: Université du Québec à Chicoutimi.
30. Busà, C., et al., *Tunable Superapolar Lotus-to-Rose Hierarchical Nanosurfaces via Vertical Carbon Nanotubes Driven Electrohydrodynamic Lithography*. Nanoscale, 2017. **9**.
31. Bhushan, B., *Biomimetics inspired surfaces for drag reduction and oleophobicity/philicity*. Beilstein journal of nanotechnology, 2011. **2**: p. 66-84.
32. Arianpour, F., *Elaboration of composite and chemically heterogeneous icephobic coatings*. 2015, Université du Québec à Chicoutimi.
33. Lv, J., et al., *Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing*. ACS Nano, 2014. **8**(4): p. 3152-3169.
34. Farzaneh, M. and C. Ryerson, *Anti-icing and deicing techniques*. Cold Regions Science and Technology, 2011. **65**: p. 1-4.
35. Frankenstein, S. and A.M. Tuthill, *Ice adhesion to locks and dams: past work; future directions?* Journal of Cold Regions Engineering, 2002. **16**(2): p. 83-96.
36. Cao, L., et al., *Anti-Icing Superhydrophobic Coatings*. Langmuir, 2009. **25**(21): p. 12444-12448.

37. Xiao, J. and S. Chaudhuri, *Design of Anti-Icing Coatings Using Supercooled Droplets As Nano-to-Microscale Probes*. Langmuir, 2012. **28**(9): p. 4434-4446.
38. Croutch, V., *Adhesion of ice to coatings and the performance of ice release coatings*. journal of Coatings Technology, 1992. **64**: p. 41-53.
39. Farhadi, S., M. Farzaneh, and S.A. Kulinich, *Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces*. Applied Surface Science, 2011. **257**(14): p. 6264-6269.
40. Jung, S., et al., *Are superhydrophobic surfaces best for icephobicity?* Langmuir, 2011. **27**(6): p. 3059-3066.
41. Sojoudi, H., et al., *Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces*. Soft Matter, 2016. **12**(7): p. 1938-1963.
42. Work, A. and Y. Lian, *A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates*. Progress in Aerospace Sciences, 2018. **98**: p. 1-26.
43. Toosi, S.F., et al., *Superhydrophobic laser ablated PTFE substrates*. Applied Surface Science, 2015. **349**: p. 715-723.
44. Li, J., et al., *Two-step fabrication of superhydrophobic surfaces with anti-adhesion*. Optics & Laser Technology, 2019. **113**: p. 273-280.
45. He, Z., K. Liu, and J. Wang, *Bioinspired materials for controlling ice nucleation, growth, and recrystallization*. Accounts of chemical research, 2018. **51**(5): p. 1082-1091.
46. He, Z., et al., *Inhibition of Heterogeneous Ice Nucleation by Bioinspired Coatings of Polyampholytes*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(35): p. 30092-30099.
47. Zhang, J., et al., *Dark, infrared reflective, and superhydrophobic coatings by waterborne resins*. Langmuir, 2018. **34**(19): p. 5600-5605.
48. Bellido-Aguilar, D.A., et al., *Solvent-Free Synthesis and Hydrophobization of Biobased Epoxy Coatings for Anti-Icing and Anticorrosion Applications*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(23): p. 19131-19141.
49. Wu, X., et al., *Transparent icephobic coatings using bio-based epoxy resin*. Materials & Design, 2018. **140**: p. 516-523.
50. Kumar, S., et al., *Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review*. Polymer International, 2018. **67**(7): p. 815-839.
51. Kumar, S., et al., *Toughening of Petroleum Based (DGEBA) Epoxy Resins with Various Renewable Resources Based Flexible Chains for High Performance Applications: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(8): p. 2711-2726.
52. Kumar, S., et al., *Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018. **57**(3): p. 133-155.
53. Ng, F., et al., *Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials*. Molecules, 2017. **22**(1): p. 149.
54. Zheng, S., et al., *Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates*. Progress in Organic Coatings, 2019. **136**: p. 105265.
55. McDonald, B., H. Shahsavan, and B. Zhao, *Biomimetic Micro-Patterning of Epoxy Coatings for Enhanced Surface Hydrophobicity and Low Friction*. Macromolecular Materials and Engineering, 2014. **299**(2): p. 237-247.
56. Ellis, B., *Chemistry and technology of epoxy resins*. 1993: Springer.
57. May, C., *Epoxy resins: chemistry and technology*. 2018: Routledge.

58. Jin, F.-L., X. Li, and S.-J. Park, *Synthesis and application of epoxy resins: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **29**: p. 1-11.
59. Yang, P., et al., *Synthesis of a novel silicon-containing epoxy resin and its effect on flame retardancy, thermal, and mechanical properties of thermosetting resins*. Materials Today Communications, 2019. **19**: p. 186-195.
60. Yaphary, Y.L., et al., *Molecular dynamics simulations on adhesion of epoxy-silica interface in salt environment*. Composites Part B: Engineering, 2017. **131**: p. 165-172.
61. Ma, S., et al., *Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers*. Green Chemistry, 2013. **15**(1): p. 245-254.
62. Raquez, J.-M., et al., *Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review*. Progress in polymer science, 2010. **35**(4): p. 487-509.
63. Next Move Strategy Consulting. *Global epoxy resin market*. 2022 15 juin 2022]; Available from: <https://www.nextmsc.com/report/epoxy-resin-market>.
64. Grand View research. *Epoxy resins market*. 2022 16 Juin 2022]; Available from: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/epoxy-resins-market>.
65. Wang, N., et al., *Superhydrophobic surface on steel substrate and its anti-icing property in condensing conditions*. Applied Surface Science, 2015. **355**: p. 226-232.
66. Nath, S., S.F. Ahmadi, and J.B. Boreyko, *A Review of Condensation Frosting*. Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, 2017. **21**(2): p. 81-101.
67. Kulinich, S.A., et al., *Superhydrophobic Surfaces: Are They Really Ice-Repellent?* Langmuir, 2011. **27**(1): p. 25-29.
68. Nguyen, T.-B., S. Park, and H. Lim, *Effects of morphology parameters on anti-icing performance in superhydrophobic surfaces*. Applied Surface Science, 2018. **435**: p. 585-591.
69. Hao, Q., et al., *Mechanism of delayed frost growth on superhydrophobic surfaces with jumping condensates: more than interdrop freezing*. Langmuir, 2014. **30**(51): p. 15416-15422.
70. Irajizad, P., S. Nazifi, and H. Ghasemi, *Icephobic surfaces: Definition and figures of merit*. Advances in Colloid and Interface Science, 2019. **269**.
71. Zhao, Y., et al., *A review of recent literature on icing phenomena: Transport mechanisms, their modulations and controls*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020. **159**: p. 120074.
72. Boinovich, L.B. and A.M. Emelyanenko, *Anti-icing potential of superhydrophobic coatings*. Mendeleev Communications, 2013. **1**(23): p. 3-10.
73. Volat, C., M. Farzaneh, and A. Leblond. *De-icing/anti-icing techniques for power lines: current methods and future direction*. in *Proceedings of the 11th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures, Montreal, Canada*. 2005.
74. Yirtici, O., S. Ozgen, and I.H. Tuncer, *Predictions of ice formations on wind turbine blades and power production losses due to icing*. Wind Energy, 2019. **22**(7): p. 945-958.
75. Piscitelli, F., et al., *On a simplified method to produce hydrophobic coatings for aeronautical applications*. Applied Surface Science, 2019. **472**: p. 71-81.
76. Verma, S., et al., *A facile preparation of epoxy-polydimethylsiloxane (EP-PDMS) polymer coatings for marine applications*. Journal of Materials Research, 2019. **34**: p. 2881-2894.

77. Brassard, J.-D., et al., *Silicone based superhydrophobic coating efficient to reduce ice adhesion and accumulation on aluminum under offshore arctic conditions*. Ocean Engineering, 2017. **144**: p. 135-141.
78. Laforte, J.L., M.A. Allaire, and J. Laflamme, *State-of-the-art on power line de-icing*. Atmospheric Research, 1998. **46**(1): p. 143-158.
79. Ryerson, C., *Assessment of Superstructure Ice Protection as Applied to Offshore Oil Operations Safety: Problems, Hazards, Needs, and Potential Transfer Technologies*. 2008: p. 155.
80. Gurrappa, I. and I.V.S. Yashwanth, *Chapter 2 - The Importance of Corrosion and the Necessity of Applying Intelligent Coatings for Its Control*, in *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, A. Tiwari, J. Rawlins, and L.H. Hihara, Editors. 2015, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 17-58.
81. Dyrzcz, C., *Phenomenon of icing and a review of ice accretion nomograms, models and charts in navigation*. 2019.
82. Malavasi, I., et al., *Assessing durability of superhydrophobic surfaces*. Surface Innovations, 2015. **3**(1): p. 49-60.
83. Bajpai, P. and M. Bajpai, *Development of a high performance hybrid epoxy silicone resin for coatings*. Pigment & Resin Technology, 2010. **39**(2): p. 96-100.
84. Zheng, Q., et al., *Fabrication and application of icephobic silicone coatings on epoxy substrate*. Progress in Organic Coatings, 2021. **161**: p. 106483.
85. Dai, J., et al., *High-Performing and Fire-Resistant Biobased Epoxy Resin from Renewable Sources*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(6): p. 7589-7599.
86. Il'ina, M.A., et al., *Silicon-Containing Epoxy Composites and Their Use in Marine Coatings Technology*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2019. **92**(4): p. 530-542.
87. Huang, X., et al., *A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications*. Progress in Aerospace Sciences, 2019. **105**: p. 74-97.
88. Marczak, J., et al., *Modification of epoxy resin, silicon and glass surfaces with alkyl- or fluoroalkylsilanes for hydrophobic properties*. Applied Surface Science, 2016. **380**: p. 91-100.
89. Arkles, B., *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*. 2011.
90. Sobolev, K., et al., *Anti-icing and de-icing superhydrophobic concrete to improve the safety on critical elements on roadway pavements*. 2013.
91. Wang, Y., et al., *The icephobicity comparison of polysiloxane modified hydrophobic and superhydrophobic surfaces under condensing environments*. Applied Surface Science, 2016. **385**: p. 472-480.
92. Mishchenko, L., et al., *Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets*. ACS Nano, 2010. **4**(12): p. 7699-7707.
93. Shen, Y., et al., *Icephobic materials: Fundamentals, performance evaluation, and applications*. Progress in Materials Science, 2019. **103**: p. 509-557.
94. Dhyani, A., et al., *Design and applications of surfaces that control the accretion of matter*. Science, 2021. **373**(6552): p. eaba5010.
95. Golovin, K., et al., *Designing durable icephobic surfaces*. Science advances, 2016. **2**(3): p. e1501496.

96. Yancheshme, A.A., G. Momen, and R.J. Aminabadi, *Mechanisms of ice formation and propagation on superhydrophobic surfaces: A review*. Advances in colloid and interface science, 2020: p. 102155.
97. Erbil, H.Y., *Practical applications of superhydrophobic materials and coatings: problems and perspectives*. Langmuir, 2020. **36**(10): p. 2493-2509.
98. Farhadi, S., M. Farzaneh, and S. Kulinich, *Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces*. Applied Surface Science, 2011. **257**(14): p. 6264-6269.
99. Yang, S., et al., *Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials*. Applied Surface Science, 2011. **257**(11): p. 4956-4962.
100. Hejazi, V., K. Sobolev, and M. Nosonovsky, *From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis*. Scientific reports, 2013. **3**(1): p. 1-6.
101. Golovin, K., et al., *Designing durable icephobic surfaces*. Science Advances, 2016. **2**(3): p. e1501496.
102. Yang, S., et al., *Condensation frosting and passive anti-frosting*. Cell Reports Physical Science, 2021. **2**(7): p. 100474.
103. Mulherin, N.D. and R.B. Haehnel, *Ice engineering: progress in evaluating surface coatings for icing control at corps hydraulic structures*. 2003, ENGINEER RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTER HANOVER NH COLD REGIONS RESEARCH
104. Golovin, K., et al., *Low–interfacial toughness materials for effective large-scale deicing*. Science, 2019. **364**(6438): p. 371-375.
105. Tremblay, D.-A., *Caractérisation de la mouillabilité dynamique et du transfert de chaleur lors de l'initiation de la solidification de l'aluminium*. 2009, ProQuest Dissertations Publishing.
106. Mohamed, A.M.A., A.M. Abdullah, and N.A. Younan, *Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review*. Arabian Journal of Chemistry, 2015. **8**(6): p. 749-765.
107. Nishino, T., et al., *The lowest surface free energy based on– CF₃ alignment*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4321-4323.
108. Tian, Y. and L. Jiang, *Intrinsically robust hydrophobicity*. Nature materials, 2013. **12**: p. 291-2.
109. Chang, X., et al., *Propulsion mechanisms and applications of multiphysics- driven micro- and nanomotors*. Chinese Science Bulletin, 2017. **62**: p. 122-135.
110. Hooda, A., et al., *A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2020. **142**: p. 105557.
111. Meuler, A.J., et al., *Relationships between water wettability and ice adhesion*. ACS applied materials & interfaces, 2010. **2**(11): p. 3100-3110.
112. Ahmad, I. and C.-w. Kan, *A review on development and applications of bio-inspired superhydrophobic textiles*. Materials, 2016. **9**(11): p. 892.
113. He, Z., et al., *Room temperature characteristics of polymer-based low ice adhesion surfaces*. Scientific reports, 2017. **7**(1): p. 1-7.
114. Butt, H.-J., et al., *Contact angle hysteresis*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2022. **59**: p. 101574.
115. Della, V.C. and S. Stefano, *The Wilhelmy method: a critical and practical review*. Surface Innovations, 2018. **6**(3): p. 120-132.

116. Airbus. *Biomimicry: engineering in nature's style*. 2018 [cited 2022 18 Octobre 2022]; Available from: <https://www.airbus.com/en/newsroom/news/2018-01-biomimicry-engineering-in-natures-style>.
117. Bhatia, D. and J. Wang, *Biomimetics: a potential solution to drag reduction in modern aerodynamics*. Global Journal of Engineering Sciences, 2019. **3**(4).
118. Azimi Yancheshme, A., G. Momen, and R. Jafari Aminabadi, *Mechanisms of ice formation and propagation on superhydrophobic surfaces: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2020. **279**: p. 102155.
119. Schaubroeck, D., *Surface modifications of epoxy resins to improve the adhesion towards electroless deposited copper (PhD thesis)*. 2015.
120. Awaja, F., et al., *Adhesion of polymers*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**: p. 948-968.
121. Ghalmi, Z., *Contribution à l'étude des mécanismes de l'adhésion de la glace à différents matériaux et application à l'évaluation des matériaux glaciophobes*. 2013: Université du Québec à Chicoutimi.
122. Nishino, T., et al., *The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4321-4323.
123. Cassie, A. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday society, 1944. **40**: p. 546-551.
124. Choi, W.T., et al., *Wettability control of stainless steel surfaces via evolution of intrinsic grain structures*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(11): p. 5196-5206.
125. Hejazi, V., *Wetting, superhydrophobicity, and icephobicity in biomimetic composite materials*. 2014.
126. Fürstner, R., et al., *Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces*. Langmuir, 2005. **21**(3): p. 956-961.
127. Lafuma, A. and D. Quéré, *Superhydrophobic states*. Nature Materials, 2003. **2**(7): p. 457-460.
128. Murakami, D., H. Jinnai, and A. Takahara, *Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces*. Langmuir, 2014. **30**(8): p. 2061-2067.
129. Han, D.-D., et al., *Bioinspired Surfaces With Switchable Wettability*. Frontiers in Chemistry, 2020. **8**.
130. Chen, F., et al., *Robust and durable liquid-repellent surfaces*. Chemical Society Reviews, 2022. **51**(20): p. 8476-8583.
131. Boreyko, J.B., et al., *Wetting and dewetting transitions on hierarchical superhydrophobic surfaces*. Langmuir, 2011. **27**(12): p. 7502-7509.
132. Chen, J., et al., *Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(11): p. 111603.
133. Bengaluru Subramanyam, S., et al., *Low ice adhesion on nano-textured superhydrophobic surfaces under supersaturated conditions*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(20): p. 12583-12587.
134. Jiang, J., et al., *Microscopic mechanism of ice nucleation: The effects of surface rough structure and wettability*. Applied Surface Science, 2020. **510**: p. 145520.
135. Kim, P., et al., *Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance*. ACS Nano, 2012. **6**(8): p. 6569-6577.

136. Wilson, P.W., et al., *Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(2): p. 581-585.
137. Wong, T.-S., et al., *Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity*. Nature, 2011. **477**(7365): p. 443-447.
138. Long, Y., et al., *Slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) with superior liquid repellency, anti-corrosion, anti-icing and intensified durability for protecting substrates*. Chemical Engineering Journal, 2020. **401**: p. 126137.
139. Liu, B., et al., *Strategies for anti-icing: low surface energy or liquid-infused?* RSC advances, 2016. **6**(74): p. 70251-70260.
140. Golovin, K. and A. Tuteja, *A predictive framework for the design and fabrication of icephobic polymers*. Science advances, 2017. **3**(9): p. e1701617-e1701617.
141. Milionis, A., E. Loth, and I.S. Bayer, *Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials*. Advances in colloid and interface science, 2016. **229**: p. 57-79.
142. Coady, M.J., et al., *Icephobic behavior of UV-cured polymer networks incorporated into slippery lubricant-infused porous surfaces: Improving SLIPS durability*. ACS applied materials & interfaces, 2018. **10**(3): p. 2890-2896.
143. Zhu, L., et al., *Ice-phobic coatings based on silicon-oil-infused polydimethylsiloxane*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(10): p. 4053-4062.
144. Chen, D., et al., *Icephobic surfaces induced by interfacial nonfrozen water*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(4): p. 4202-4214.
145. Chen, J., et al., *Anti-Ice Coating Inspired by Ice Skating*. Small, 2014. **10**(22): p. 4693-4699.
146. Shamshiri, M., R. Jafari, and G. Momen, *An intelligent icephobic coating based on encapsulated phase change materials (PCM)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. **655**: p. 130157.
147. Wu, Q., et al., *Mechanical properties of nanomaterials: A review*. Nanotechnology Reviews, 2020. **9**(1): p. 259-273.
148. Alshahrani, H. and V.R. Arun Prakash, *Thermal, mechanical and barrier properties of rice husk ash biosilica toughened epoxy biocomposite coating for structural application*. Progress in Organic Coatings, 2022. **172**: p. 107080.
149. Sweeney, J. and I.M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*. 2012: John Wiley & Sons.
150. Mills, N., M. Jenkins, and S. Kukureka, *Chapter 4 - Semi-crystalline polymers*, in *Plastics (Fourth Edition)*, N. Mills, M. Jenkins, and S. Kukureka, Editors. 2020, Butterworth-Heinemann. p. 49-66.
151. Ashby, M.F., H. Shercliff, and D. Cebon, *Materials: engineering, science, processing and design*. 2018: Butterworth-Heinemann.
152. Mark, J.E., D.W. Schaefer, and G. Lin, *The polysiloxanes*. 2015: Oxford University Press.
153. Roberts, D.R.T. and S.J. Holder, *Mechanochromic systems for the detection of stress, strain and deformation in polymeric materials*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(23): p. 8256-8268.
154. Pinto, D., et al., *Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement—a review*. Construction and Building Materials, 2015. **95**: p. 506-524.

155. Courtney, T.H., *Mechanical behavior of materials*. 2005: Waveland Press.
156. Nosonovsky, M. and V. Hejazi, *Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic*. ACS nano, 2012. **6**(10): p. 8488-8491.
157. Sivakumar, G., et al., *Effect of plasticizer on the wear behavior and ice adhesion of elastomeric coatings*. Wear, 2019. **426**: p. 212-218.
158. Kendall, K., *The adhesion and surface energy of elastic solids*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1971. **4**(8): p. 1186.
159. Raraty, L. and D. Tabor, *The adhesion and strength properties of ice*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1958. **245**(1241): p. 184-201.
160. Xie, Q., et al., *The Mechanical Mechanism and Influencing Factors of Ice Adhesion Strength on Ice-Phobic Coating*. Journal of Marine Science and Engineering, 2021. **9**(3): p. 315.
161. Yang, F. and J.C.M. Li, *Adhesion of a Rigid Punch to an Incompressible Elastic Film*. Langmuir, 2001. **17**(21): p. 6524-6529.
162. Chaudhury, M. and K. Kim, *Shear-induced adhesive failure of a rigid slab in contact with a thin confined film*. The European Physical Journal E, 2007. **23**(2): p. 175-183.
163. Ganghoffer, J. and A. Gent, *Adhesion of a rigid punch to a thin elastic layer*. The Journal of Adhesion, 1995. **48**(1-4): p. 75-84.
164. Peng, B., X.-Q. Feng, and Q. Li, *Decohesion of a rigid flat punch from an elastic layer of finite thickness*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2020. **139**: p. 103937.
165. Sun, X., et al., *Delamination of a rigid punch from an elastic substrate under normal and shear forces*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2019. **122**: p. 141-160.
166. Sayward, J.M., *Seeking low ice adhesion*. Vol. 79. 1979: The Laboratory.
167. Coady, M.J., *Progress Toward Durable Icephobic Materials*. 2019.
168. Zheng, S., et al., *Durable waterborne hydrophobic bio-epoxy coating with improved anti-icing and self-cleaning performance*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **7**(1): p. 641-649.
169. Wang, C., et al., *Factors affecting the adhesion of ice to polymer substrates*. Journal of Applied Polymer Science, 2018. **135**(24): p. 45734.
170. Yorkgitis, E.M., et al., *Glaciphobic Polymeric Materials*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012. **26**(4-5): p. 681-699.
171. He, Z., et al., *Design of icephobic surfaces by lowering ice adhesion strength: A mini review*. Coatings, 2021. **11**(11): p. 1343.
172. Brady Jr, R.F. and I.L. Singer, *Mechanical factors favoring release from fouling release coatings*. Biofouling, 2000. **15**(1-3): p. 73-81.
173. Hu, P., et al., *Silicone-Based Fouling-Release Coatings for Marine Antifouling*. Langmuir, 2020. **36**(9): p. 2170-2183.
174. Kim, J., B.J. Chisholm, and J. Bahr, *Adhesion study of silicone coatings: the interaction of thickness, modulus and shear rate on adhesion force*. Biofouling, 2007. **23**(2): p. 113-120.
175. Chaudhury, M.K., et al., *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, 2005. **21**(1): p. 41-48.

176. Ibáñez-Ibáñez, P.F., et al., *Ice adhesion of PDMS surfaces with balanced elastic and water-repellent properties*. Journal of Colloid and Interface Science, 2022. **608**: p. 792-799.
177. Vasileiou, T., T.M. Schutzius, and D. Poulidakos, *Imparting icephobicity with substrate flexibility*. Langmuir, 2017. **33**(27): p. 6708-6718.
178. Wu, X., et al., *Design and durability study of environmental-friendly room-temperature processable icephobic coatings*. Chemical Engineering Journal, 2019. **355**: p. 901-909.
179. Huré, M., P. Olivier, and J. Garcia, *Effect of Cassie-Baxter versus Wenzel states on ice adhesion: A fracture toughness approach*. Cold Regions Science and Technology, 2022. **194**: p. 103440.
180. Sudha, K., et al., *Chapter-16 "Mechanism of toughening in nanostructured polymer blends*. 2015. p. 365-384.
181. Chung, J.Y. and M.K. Chaudhury, *Soft and hard adhesion*. The Journal of Adhesion, 2005. **81**(10-11): p. 1119-1145.
182. Halvey, A.K., et al., *Design of surfaces for controlling hard and soft fouling*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2019. **377**(2138): p. 20180266.
183. Ibáñez-Ibáñez, P.F., et al., *Mechanical Durability of Low Ice Adhesion Polydimethylsiloxane Surfaces*. ACS Omega, 2022.
184. He, Z., et al., *Multiscale crack initiator promoted super-low ice adhesion surfaces*. Soft Matter, 2017. **13**(37): p. 6562-6568.
185. Beemer, D.L., W. Wang, and A.K. Kota, *Durable gels with ultra-low adhesion to ice*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(47): p. 18253-18258.
186. Irajzad, P., et al., *Magnetic slippery extreme icephobic surfaces*. Nature communications, 2016. **7**(1): p. 1-7.
187. Chen, W., et al., *Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples*. Langmuir, 1999. **15**(10): p. 3395-3399.
188. Pei, M.-D., et al., *The fabrication of superhydrophobic copper films by a low-pressure-oxidation method*. Applied Surface Science, 2010. **256**(20): p. 5824-5827.
189. Momen, G., M. Farzaneh, and R. Jafari, *Wettability behaviour of RTV silicone rubber coated on nanostructured aluminium surface*. Applied Surface Science, 2011. **257**(15): p. 6489-6493.
190. Menini, R. and M. Farzaneh, *Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(14): p. 1941-1946.
191. Menini, R., Z. Ghalmi, and M. Farzaneh, *Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys*. Cold Regions Science and Technology, 2011. **65**(1): p. 65-69.
192. Jafari, R., R. Menini, and M. Farzaneh, *Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings*. Applied Surface Science, 2010. **257**(5): p. 1540-1543.
193. Saji, V.S., *Superhydrophobic surfaces and coatings by electrochemical anodic oxidation and plasma electrolytic oxidation*. Advances in Colloid and Interface Science, 2020. **283**: p. 102245.

194. Maghsoudi, K., et al., *Direct replication of micro-nanostructures in the fabrication of superhydrophobic silicone rubber surfaces by compression molding*. Applied Surface Science, 2018. **458**: p. 619-628.
195. Vazirinasab, E., et al., *A comparative study of the icephobic and self-cleaning properties of Teflon materials having different surface morphologies*. Journal of Materials Processing Technology, 2020. **276**: p. 116415.
196. Foroughi Mobarakeh, L., R. Jafari, and M. Farzaneh, *Robust icephobic, and anticorrosive plasma polymer coating*. Cold Regions Science and Technology, 2018. **151**: p. 89-93.
197. Mobarakeh, L.F., R. Jafari, and M. Farzaneh, *The ice repellency of plasma polymerized hexamethyldisiloxane coating*. Applied surface science, 2013. **284**: p. 459-463.
198. Phan, L.T., S.M. Yoon, and M.-W. Moon, *Plasma-Based Nanostructuring of Polymers: A Review*. Polymers, 2017. **9**(9): p. 417.
199. Alizadeh, A., et al., *Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces*. Langmuir, 2012. **28**(6): p. 3180-3186.
200. Shen, Y., et al., *Icephobic/anti-icing potential of superhydrophobic Ti6Al4V surfaces with hierarchical textures*. Rsc Advances, 2015. **5**(3): p. 1666-1672.
201. Tourkine, P., M. Le Merrer, and D. Quéré, *Delayed freezing on water repellent materials*. Langmuir, 2009. **25**(13): p. 7214-7216.
202. Jayaramulu, K., et al., *Hydrophobic Metal–Organic Frameworks*. Advanced Materials, 2019. **31**(32): p. 1900820.
203. Bhatia, Q.S., et al., *The measurement of polymer surface tension by drop image processing: application to PDMS and comparison with theory*. Journal of colloid and interface science, 1985. **106**(2): p. 353-359.
204. Rius-Ayra, O., et al., *Superhydrophobic PDMS coated 304 stainless-steel mesh for the removal of HDPE microplastics*. Progress in Organic Coatings, 2022. **170**: p. 107009.
205. Pistone, A., C. Scolaro, and A. Visco, *Mechanical Properties of Protective Coatings against Marine Fouling: A Review*. Polymers (Basel), 2021. **13**(2).
206. Zhao, H., et al., *Recent advances in superhydrophobic polyurethane: Preparations and applications*. Advances in Colloid and Interface Science, 2022. **303**: p. 102644.
207. Król, P. and B. Król, *Surface free energy of polyurethane coatings with improved hydrophobicity*. Colloid Polym Sci, 2012. **290**(10): p. 879-893.
208. Davis, A., et al., *Spray impact resistance of a superhydrophobic nanocomposite coating*. AIChE journal, 2014. **60**(8): p. 3025-3032.
209. Page, S.A., J. Berg, and J.A. Manson, *Characterization of epoxy resin surface energetics*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001. **15**.
210. Gopi, J.A. and G.B. Nando, *Effect of processing parameters on phase morphology and mechanical properties of thermoplastic polyurethane and polydimethylsiloxane rubber blends*. International Journal of Plastics Technology, 2015. **19**(2): p. 288-308.
211. Wang, L., et al., *Chemical and physical modifications to poly (dimethylsiloxane) surfaces affect adhesion of Caco-2 cells*. Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2010. **93**(4): p. 1260-1271.

212. Hemmilä, S., et al., *Rapid, simple, and cost-effective treatments to achieve long-term hydrophilic PDMS surfaces*. Applied Surface Science, 2012. **258**(24): p. 9864-9875.
213. Banerjee, S.S., I. Ramakrishnan, and B.K. Satapathy, *Modification of polydimethylsiloxane with polyvinylpyrrolidone: Influence of reinforcing filler on physico-mechanical properties*. Polymer Engineering & Science, 2016. **56**(5): p. 491-499.
214. Zhuo, Y., et al., *Polysiloxane as icephobic materials – The past, present and the future*. Chemical Engineering Journal, 2021. **405**: p. 127088.
215. Wang, Z., et al., *Ageing resistance and corrosion resistance of silicone-epoxy and polyurethane topcoats used in sea splash zone*. Materials and Corrosion, 2013. **64**(5): p. 446-453.
216. He, M., et al., *Super-hydrophobic surfaces to condensed micro-droplets at temperatures below the freezing point retard ice/frost formation*. Soft Matter, 2011. **7**(8): p. 3993-4000.
217. Kulinich, S., et al., *Superhydrophobic surfaces: are they really ice-repellent?* Langmuir, 2011. **27**(1): p. 25-29.
218. Arianpour, F., M. Farzaneh, and S. Kulinich, *Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings*. Applied Surface Science, 2013. **265**: p. 546-552.
219. Antonini, C., et al., *Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems*. Cold Regions Science and Technology, 2011. **67**(1): p. 58-67.
220. Laforte, C., *How a solid coating can reduce the adhesion of ice on a structure*. International Workshop on Atmospheric Icing on Structures, 2002.
221. Azimi Dijvejin, Z., et al., *Smart low interfacial toughness coatings for on-demand de-icing without melting*. Nature Communications, 2022. **13**(1): p. 5119.
222. AlMaadeed, M.A.A., D. Ponnamma, and A.A. El-Samak, *Chapter 1 - Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical, and chemical needs*, in *Polymer Science and Innovative Applications*, M.A.A. AlMaadeed, D. Ponnamma, and M.A. Carignano, Editors. 2020, Elsevier. p. 1-19.
223. Verma, C., et al., *Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review*. Reactive and Functional Polymers, 2020. **156**: p. 104741.
224. Hull, J.L. and S.J. Adamson, *Liquid Resin Processes*, in *Handbook of Plastic Processes*. 2006. p. 529-572.
225. Dearborn, E.C., et al., *Epoxy Resins from Bis-, Tris-, and Tetrakisglycidyl Ethers*. Industrial & Engineering Chemistry, 1953. **45**(12): p. 2715-2721.
226. Lee, H. and K. Neville, *Handbook of epoxy resins*. 1967.
227. Harper, C.A., *Handbook of plastic processes*. 2006: John Wiley & Sons.
228. Fałtynowicz, H., M. Kułażynski, and S.H. Goodman, *Chapter 8 - Epoxies*, in *Handbook of Thermoset Plastics (Fourth Edition)*, H. Dodiuk, Editor. 2022, William Andrew Publishing: Boston. p. 175-229.
229. Kausar, A., *Role of thermosetting polymer in structural composite*. Am. J. Polym. Sci. Eng, 2017. **5**(1): p. 1-12.
230. d'Almeida, J.R. and S.N. Monteiro, *The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system*. Polymers for Advanced Technologies, 1998. **9**(3): p. 216-221.

231. Capricho, J.C., B. Fox, and N. Hameed, *Multifunctionality in Epoxy Resins*. Polymer Reviews, 2020. **60**(1): p. 1-41.
232. Rafique, I., A. Kausar, and B. Muhammad, *Composite of DGEBA/TBA epoxy blend and amine-functionalized carbon nanotube: Structural, thermal, nonflammability, and EMI shielding studies*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2016. **24**(9): p. 564-576.
233. Ozeren Ozgul, E. and M.H. Ozkul, *Effects of epoxy, hardener, and diluent types on the workability of epoxy mixtures*. Construction and Building Materials, 2018. **158**: p. 369-377.
234. Barde, M., et al., *Synthesis and characterization of epoxy resins from fast pyrolysis bio-oil*. Green Materials, 2018. **6**(2): p. 76-84.
235. González, M.G., J.C. Cabanelas, and J. Baselga, *Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake*. Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology, 2012. **2**: p. 261-284.
236. Aluminerie Alouette. *Cycle de l'aluminium: Notre Production*. 27 Septembre 2014]; Available from: <http://www.alouette.com/notre-production/cycle-de-laluminium>.
237. Pascault, J.-P., et al., *Thermosetting polymers*. 2002: CRC press.
238. Unnikrishnan, K.P. and E.T. Thachil, *Toughening of epoxy resins*. Designed Monomers and Polymers, 2006. **9**(2): p. 129-152.
239. Barrere, C. and F. Maso, *Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés*. Oil & Gas Science and Technology-revue De L Institut Francais Du Petrole - OIL GAS SCI TECHNOL, 1997. **52**: p. 317-335.
240. Dodiuk, H., *Handbook of thermoset plastics*. 2021: William Andrew.
241. Vidil, T., et al., *Control of reactions and network structures of epoxy thermosets*. Progress in Polymer Science, 2016. **62**: p. 126-179.
242. Liaw, D.-J. and W.-C. Shen, *Synthesis of epoxy resins based on bisphenol-S and its derivatives*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1992. **199**(1): p. 171-190.
243. Cremer, D. and E. Kraka, *Theoretical determination of molecular structure and conformation. 15. Three-membered rings: bent bonds, ring strain, and surface delocalization*. Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(13): p. 3800-3810.
244. Gardziella, A., L.A. Pilato, and A. Knop, *Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology*. 2013: Springer Science & Business Media.
245. Huang, W., Y. Yuan, and Y. Yu, *Synthesis, curing and properties of silicone-epoxies*. Journal of Adhesion and Interface, 2006. **7**(4): p. 39-44.
246. Pham, H.Q. and M.J. Marks, *Epoxy Resins*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
247. Dogan, M., et al., *Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials*. Composites Part B: Engineering, 2021. **222**: p. 109088.
248. Wilkie, C.A. and A.B. Morgan, *Fire retardancy of polymeric materials*. 2009: CRC press.
249. Mohan, P., *A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013. **52**(2): p. 107-125.

250. Xie, R., et al., *Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers*. Nature Communications, 2020. **11**(1): p. 893.
251. Mora, A.-S., et al., *A perspective approach on the amine reactivity and the hydrogen bonds effect on epoxy-amine systems*. European Polymer Journal, 2020. **123**: p. 109460.
252. Ratna, D., *Thermal properties of thermosets, in thermosets*. 2012, Elsevier. p. 62-91.
253. Mezzenga, R., et al., *Effects of the branching architecture on the reactivity of epoxy-amine groups*. Macromolecules, 2000. **33**(12): p. 4373-4379.
254. González Garcia, F., et al., *Influence of chemical structure of hardener on mechanical and adhesive properties of epoxy polymers*. Journal of applied polymer science, 2010. **117**(4): p. 2213-2219.
255. Garcia, F.G., et al., *Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(3): p. 2047-2055.
256. Zheng, M., et al., *Experimental investigation on ice accretion on a rotating aero-engine spinner with hydrophobic coating*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019. **136**: p. 404-414.
257. Marczak, J., et al., *Modification of epoxy resin, silicon and glass surfaces with alkyl- or fluoroalkylsilanes for hydrophobic properties*. Applied Surface Science, 2016. **380**: p. 91-100.
258. Qin, C., A.T. Mulrone, and M.C. Gupta, *Anti-icing epoxy resin surface modified by spray coating of PTFE Teflon particles for wind turbine blades*. Materials Today Communications, 2020. **22**: p. 100770.
259. Si, Y., Z. Guo, and W. Liu, *A Robust Epoxy Resins @ Stearic Acid-Mg(OH)₂ Micronanosheet Superhydrophobic Omnipotent Protective Coating for Real-Life Applications*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(25): p. 16511-16520.
260. Morgiante, G., M. Piłkowski, and J. Marczak, *Influence of chain length of organic modifiers in hydrophobization process on epoxy resin properties*. Journal of Coatings Technology and Research, 2022.
261. Idriss, H., et al., *Polymer icephobic surface by graphite coating and chemical grafting with diazonium salts*. Surfaces and Interfaces, 2021. **25**: p. 101226.
262. Melchers, R.E., *Microbiological and abiotic processes in modelling longer-term marine corrosion of steel*. Bioelectrochemistry, 2014. **97**: p. 89-96.
263. Wei, B., *Theory and application of metal corrosion*. Press of Chemical Industry, Peking, 1984.
264. McDonald, B., H. Shahsavan, and B. Zhao, *Biomimetic Micro-P patterning of Epoxy Coatings for Enhanced Surface Hydrophobicity and Low Friction*. Macromolecular Materials and Engineering, 2014. **299**(2): p. 237-247.
265. Kuo, P.-Y., M. Sain, and N. Yan, *Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested Pinus contorta bark*. Green Chemistry, 2014. **16**(7): p. 3483-3493.
266. Auvergne, R., et al., *Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future*. Chemical Reviews, 2014. **114**(2): p. 1082-1115.
267. Baroncini, E.A., et al., *Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(45).
268. Vandenberg, L.N. and G.S. Prins, *Clarity in the face of confusion: new studies tip the scales on bisphenol A (BPA)*. Andrology, 2016. **4**(4): p. 561.

269. Sheftel, V.O., *Indirect food additives and polymers: migration and toxicology*. 2000: CRC Press.
270. Vom Saal, F.S. and C. Hughes, *An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment*. Environmental health perspectives, 2005. **113**(8): p. 926-933.
271. Bozell, J.J. and G.R. Petersen, *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited*. Green Chemistry, 2010. **12**(4): p. 539-554.
272. Hofmann, K. and W. Glasser, *Engineering plastics from lignin, 23. Network formation of lignin-based epoxy resins*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1994. **195**(1): p. 65-80.
273. Stemmelen, M., et al., *A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(11): p. 2434-2444.
274. Mustapha, R., et al., *Vegetable oil-based epoxy resins and their composites with bio-based hardener: a short review*. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019. **58**(12): p. 1311-1326.
275. Baroncini, E.A., et al., *Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(45).
276. Ding, C., et al., *New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids*. Green Chemistry, 2015. **17**(7): p. 4000-4008.
277. Bellido-Aguilar, D.A., et al., *Effect of a fluoroalkyl-functional curing agent on the wettability, thermal and mechanical properties of hydrophobic biobased epoxy coatings*. Surface and Coatings Technology, 2019. **362**: p. 274-281.
278. Feng, X., et al., *Overview of advances in sugar-based polymers*. Polymers for Advanced Technologies, 2011. **22**(1): p. 139-150.
279. Yamaoka, I., et al., *Shrinkage and Internal Stress during Curing of Epoxide Resins*. Journal of the Society of Materials Science, Japan, 1980. **29**(323): p. 849-854.
280. Yang, G., S.-Y. Fu, and J.-P. Yang, *Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines*. Polymer, 2007. **48**(1): p. 302-310.
281. Kumar, S., et al., *Curing kinetics of bio-based epoxy resin-toughened DGEBA epoxy resin blend*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019. **137**(5): p. 1567-1578.
282. Zheng, J., et al., *Vitrimers: Current research trends and their emerging applications*. Materials Today, 2021. **51**: p. 586-625.
283. Guerre, M., et al., *Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties*. Chemical science, 2020. **11**(19): p. 4855-4870.
284. Stukenbroeker, T., et al., *Polydimethylsiloxane quenchable vitrimers*. Polymer Chemistry, 2017. **8**(43): p. 6590-6593.
285. Park, S.-J., et al., *Synthesis of a novel siloxane-containing diamine for increasing flexibility of epoxy resins*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **399**(1-2): p. 377-381.
286. Ashby, M.F. and D. Cebon, *Materials selection in mechanical design*. MRS Bull, 2005. **30**(12): p. 995.

287. Lin, S.-T. and S.K. Huang, *Synthesis and impact properties of siloxane–DGEBA epoxy copolymers*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996. **34**(10): p. 1907-1922.
288. Muhammad, Y.H., et al., *Mechanical properties of hybrid glass/kenaf fibre-reinforced epoxy composite with matrix modification using liquid epoxidised natural rubber*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2015. **34**(11): p. 896-906.
289. Chruściel, J.J. and E. Leśniak, *Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates*. Progress in Polymer Science, 2015. **41**: p. 67-121.
290. Chruściel, J.J. and E. Leśniak, *Modification of thermoplastics with reactive silanes and siloxanes*. 2012: InTech Rijeka.
291. Chruściel, J.J., *Hydrosilyl-Functional Polysiloxanes: Synthesis, Reactions and Applications*, in *Reactive and Functional Polymers Volume One : Biopolymers, Polyesters, Polyurethanes, Resins and Silicones*, T.J. Gutiérrez, Editor. 2020, Springer International Publishing: Cham. p. 329-414.
292. Zhuo, Y., et al., *One-step fabrication of bioinspired lubricant-regenerable icephobic slippery liquid-infused porous surfaces*. ACS omega, 2018. **3**(8): p. 10139-10144.
293. Fillion, R.M., A.R. Riahi, and A. Edrissy, *Design factors for reducing ice adhesion*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017. **31**(21): p. 2271-2284.
294. Urata, C., et al., *Self-lubricating organogels (SLUGs) with exceptional syneresis-induced anti-sticking properties against viscous emulsions and ices*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(24): p. 12626-12630.
295. Rakshit, P.B., et al., *Polydimethylsiloxane-Epoxy Copolymer for Industrial Applications*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2013. **62**(4): p. 215-219.
296. Sobhani, S., A. Jannesari, and S. Bastani, *Effect of molecular weight and content of PDMS on morphology and properties of silicone-modified epoxy resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **123**(1): p. 162-178.
297. Domun, N., et al., *Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status*. Nanoscale, 2015. **7**(23): p. 10294-10329.
298. Hassanein, J. *Evaluation of Curing Reaction Kinetics of Epoxy Siloxane Hybrid Polymers*. 2015.
299. Michel, M. and E. Ferrier, *Effect of curing temperature conditions on glass transition temperature values of epoxy polymer used for wet lay-up applications*. Construction and Building Materials, 2020. **231**: p. 117206.
300. ISO (the International Organization for Standardization), *Paints and varnishes — Determination of film thickness*. 2019.
301. ASTM International, *Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement*. 2022. p. 3.
302. International, A., *Peintures et vernis — Mouillabilité — Partie 7: Mesurage de l'angle de contact sur un plan incliné (angle de roulement)*. 2017. p. 13.
303. International, A., *Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings*. 2021. p. 4.

304. Brassard, J.-D. and C. Laforte. *Silicone Based Icephobic Coating Assessment Under Offshore Winter Conditions*. in *The 27th International Ocean and Polar Engineering Conference*. 2017.
305. International;, A., *Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials*. 2016, ASTM International. p. 11.
306. Materials;, A.S.f.T.a., *Standard Test Method for Specular Gloss*. 2018. p. 5.
307. Varley, R.J. and K. Leong, *Polymer coatings for oilfield pipelines*, in *Active Protective Coatings*. 2016, Springer. p. 385-428.
308. Hsissou, R., et al., *New epoxy composite polymers as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Experimental and computational approaches*. *Chemical Data Collections*, 2021. **31**: p. 100619.
309. Ijaola, A.O., P.K. Farayibi, and E. Asmatulu, *Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review*. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020. **83**: p. 103544.
310. Fotovvati, B., N. Namdari, and A. Dehghanghadikolaei, *On Coating Techniques for Surface Protection: A Review*. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2019. **3**(1): p. 28.
311. Zargarnezhad, H., et al., *A Critical Review of the Time-Dependent Performance of Polymeric Pipeline Coatings: Focus on Hydration of Epoxy-Based Coatings*. *Polymers*, 2021. **13**(9): p. 1517.
312. Jeon, H., J. Park, and M. Shon, *Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013. **19**(3): p. 849-853.
313. Yang, C., et al., *Study on diffusion mechanism and failure behavior of epoxy coatings focusing on synergistic effect of temperature and water molecules*. *Designed Monomers and Polymers*, 2021. **24**(1): p. 73-88.
314. Yang, C., et al., *A comprehensive review on water diffusion in polymers focusing on the polymer–metal interface combination*. *Polymers*, 2020. **12**(1): p. 138.
315. International;, A., *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. 2018, ASTM International; p. 4.
316. Pavia, D.L., et al., *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learn., 2016: p. 2008.
317. Karamanolevski, P., A. Bužarovska, and G. Bogoeva-Gaceva, *The Effect of Curing Agents on Basic Properties of Silicone-epoxy Hybrid Resin*. *Silicon*, 2018. **10**(6): p. 2915-2925.
318. Karamanolevski, P., A. Bužarovska, and G. Bogoeva-Gaceva, *The Effect of Curing Agents on Basic Properties of Silicone-epoxy Hybrid Resin*. *Silicon*, 2018. **10**.
319. David, F., et al., *FIMEC Test to Evaluate the Water Uptake of Coated and Uncoated CFRP Composites*. *Materials*, 2020. **13**(5): p. 1154.
320. Hallack, M., *Silikopon EF: A strong rust-fighting*, in *Element23*, Evonik, Editor. 2008, Evonik Science Newsletter. p. 4-9.
321. Golovin, K. and A. Tuteja, *A predictive framework for the design and fabrication of icephobic polymers*. *Science advances*, 2017. **3**(9): p. e1701617.
322. Wang, Y., et al., *Mechanical and thermal degradation behavior of high-performance PDMS elastomer based on epoxy/silicone hybrid network*. *Polymer*, 2021. **236**: p. 124299.

323. Wang, Z., et al., *Stretchable materials of high toughness and low hysteresis*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019. **116**(13): p. 5967-5972.
324. Joseph, V., et al., *Silicone/epoxy hybrid resins with tunable mechanical and interfacial properties for additive manufacture of soft robots*. Applied Materials Today, 2021. **22**: p. 100979.
325. Qin, J., et al., *Recent Progress in Flexible and Stretchable Organic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2020. **30**(36): p. 2002529.
326. Yang, J.C., et al., *Electronic Skin: Recent Progress and Future Prospects for Skin-Attachable Devices for Health Monitoring, Robotics, and Prosthetics*. Advanced Materials, 2019. **31**(48): p. 1904765.
327. Park, S., et al., *Self-powered ultra-flexible electronics via nano-grating-patterned organic photovoltaics*. Nature, 2018. **561**(7724): p. 516-521.
328. Scientific, T. *Carbon: Carbon X-ray photoelectron spectra, carbon electron configuration, and other elemental information*. 2023 [cited 2023 17-03-2022]; Available from: <https://www.thermofisher.com/ca/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/carbon.html>.
329. Zhang, G., et al., *Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete*. Progress in Organic Coatings, 2018. **117**: p. 29-34.
330. Kim, H.-H., et al., *Effect of Silane Coupling Agent on the Flexural Property of Glass Fiber Reinforced Composite Film*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2014. **02**: p. 38-42.
331. Jamali, N., et al., *A comparative study on dry-sliding wear behavior of graphene oxide/epoxy nanocomposites functionalized by amino- and epoxy-silane coupling agents*. Polymer Composites, 2021. **42**(11): p. 5930-5935.
332. Zhu, C., et al., *Effect of Silane Coupling Agent on the Properties of Recycled Carbon Fibers Reinforced Bio-based Epoxy Composites*. Fibers and Polymers, 2021. **22**(7): p. 1976-1985.
333. Collombier, D., *Plans d'expérience factoriels: construction et propriétés des fractions de plans*. Vol. 21. 1995: Springer Science & Business Media.
334. Guillet, J.E. *FUNDAMENTAL PROCESSES IN THE UV DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYMERS*. 1972.
335. Canada, G.o., N.R.C.a.E.a.C.C. Canada, and F.G. Platform. *Photovoltaic Potential and Solar Resource Maps of Canada*. 2021 [cited 2021 April 14th]; Available from: <https://fgp-pgf.maps.arcgis.com/apps/webappviewer/index.html?id=c91106a7d8c446a19dd1909fd93645d3>.
336. Hydro-Québec, *Filière d'énergie renouvelable- L'énergie solaire : état des connaissances et enjeux de développement durable*. 2019.
337. Atlas, G.S. *Map data: Specific photovoltaic power output*. 2023 [cited 2023; Available from: <https://globalsolaratlas.info/map?c=48.405959,-71.069183,11&s=48.405959,-71.069183&m=site>.
338. Solutions, A.M.T., *Weathering testing Guidebook*. 2001, Atlas Electronic Devices Company: USA. p. 114.
339. N. Bonnard, et al., *Octaméthylcyclotétrasiloxane Fiche toxicologique n°271*, in *Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES*. 2008: INRS.

340. Chen, Y.L., C.A. Helm, and J.N. Israelachvili, *Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces*. The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(26): p. 10736-10747.
341. Croll, S., *Electrolyte transport in polymer barrier coatings: perspectives from other disciplines*. Progress in Organic Coatings, 2018. **124**: p. 41-48.
342. Vanlandingham, M.R., R.F. Eduljee, and J.W. Gillespie Jr., *Moisture diffusion in epoxy systems*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(5): p. 787-798.
343. Sugiman, S., S. Salman, and M. Maryudi, *Effects of volume fraction on water uptake and tensile properties of epoxy filled with inorganic fillers having different reactivity to water*. Materials Today Communications, 2020. **24**: p. 101360.
344. Adamson, M.J., *Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials*. Journal of materials science, 1980. **15**(7): p. 1736-1745.
345. Abdelkader, A.F. and J.R. White, *Water absorption in epoxy resins: The effects of the crosslinking agent and curing temperature*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(6): p. 2544-2549.
346. Moy, P. and F. Karasz, *Epoxy-water interactions*. Polymer Engineering & Science, 1980. **20**(4): p. 315-319.
347. Yuan, X., et al., *Effect of siloxane-modified polyacrylate on water uptake and anticorrosion mechanism of silicone-epoxy coatings*. Journal of Coatings Technology and Research, 2015. **13**.
348. Startsev, V.O., et al., *Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers*. Polymer Testing, 2018. **65**: p. 281-296.
349. Núñez, L., et al., *Influence of water absorption on the mechanical properties of a DGEBA (n = 0)/I, 2 DCH epoxy system*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**(2): p. 353-358.
350. American coating association. *Fluoropolymer Coatings for Architectural Applications*. 2022 [cited 2022 15 Novembre 2022]; Available from: <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/fluoropolymer-coatings-for-architectural-applications/>.
351. Adja, A.A.S., et al., *Step by step progress to achieve an icephobic silicone-epoxy hybrid coating: Tailoring matrix composition and additives*. Journal of Applied Polymer Science, 2023. **140**(32): p. e54262.
352. (LaRGIS), L.d.r.g.e.d.l.I.d.s. *Equipements*. 2023 [cited 2023 2023-03-18]; Available from: <http://www.uqac.ca/largis/equipement/>.
353. Anti-givres, A.L.L.I.d.M. *Static Accumulation Test*. 2023 [cited 2023 2023-03-18]; Available from: <http://amillaboratory.ca/icephobic-materials-evaluation/static-accumulation-tests/>.