

Titre: Modification de la surface des filets d'exclusion utilisés dans la production biologique de pommes dans l'est du Canada
Title: [Modification de la surface des filets d'exclusion utilisés dans la production biologique de pommes dans l'est du Canada](#)

Auteur: Ariane Bérard
Author: [Ariane Bérard](#)

Date: 2016

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bérard, A. (2016). Modification de la surface des filets d'exclusion utilisés dans la production biologique de pommes dans l'est du Canada [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/2108/>

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2108/>
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/2108/>

Directeurs de recherche: Gregory Scott Patience, & Jason Robert Tavares
Advisors: [Gregory Scott Patience](#), [Jason Robert Tavares](#)

Programme: Génie chimique
Program: [Génie chimique](#)

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODIFICATION DE LA SURFACE DES FILETS D'EXCLUSION UTILISÉS DANS LA
PRODUCTION BIOLOGIQUE DE POMMES DANS L'EST DU CANADA

ARIANE BÉRARD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AVRIL 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MODIFICATION DE LA SURFACE DES FILETS D'EXCLUSION UTILISÉS DANS LA
PRODUCTION BIOLOGIQUE DE POMMES DANS L'EST DU CANADA

présenté par : BÉRARD Ariane

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. LEGROS Robert, Ph. D., président

M. TAVARES Jason-Robert, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. PATIENCE Gregory S., Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. PERRIER Michel, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur, Jason Tavares pour avoir partagé son savoir intellectuel et m'avoir aidé tout au long du projet. Puis, un remerciement tout spécial à Gregory Patience, pour m'avoir épaulé et guidé dans toutes les facettes du projet. Il est important de mentionner l'implication de Gérald Chouinard de l'IRDA qui sans lui le projet n'aurait pas eu lieu. Merci pour votre disponibilité et vos connaissances sur l'aspect agricole et pratique de l'étude. Par la suite, il est primordial de remercier tous les techniciens du département de génie chimique qui ont contribué, à leur façon, au projet soit Martine Lamarche, Gino Robin, Sylvie Taillon et Daniel Pilon. Leur conseil a été d'une aide immesurable. Finalement, un énorme merci à tous les organismes qui ont participé directement ou indirectement au financement de ce projet. Cela a permis de focaliser mes efforts sur le projet sans aucun souci monétaire. Ces organises sont l'IRDA, Dubois Agrinovation, Fondation canadienne pour l'innovation, Agriculture and Agri-Food Canada, Fondation Universitaire Pierre-Arbour, Fonds de recherche sur la nature et les technologies Québec et sans oublier École Polytechnique de Montréal.

RÉSUMÉ

Les filets d'exclusion sont utilisés dans la production de pommes organiques et sont une alternative aux insecticides. Malgré leurs nombreux avantages, l'utilisation de fongicides est encore nécessaire pour obtenir des pommes commercialement acceptables. En effet, certaines maladies se développent sur le feuillage et les fruits en raison de la diminution du temps d'évaporation de l'eau sous les filets. L'objectif de cette étude est de développer un filet superhydrophobe qui empêchera l'eau de pluie de traverser le maillage et ainsi causer des maladies aux pommiers. En premier lieu, la preuve de concept a été faite sur les filets d'exclusion en polyéthylène haute densité (HDPE) à l'aide d'un simulateur de pluie et un produit liquide commercial pour obtenir l'effet superhydrophobe. Puis, parmi toutes les options pour obtenir une surface superhydrophobe, la déposition en phase gazeuse initiée par les rayons UV (PICVD) a été choisi. Un plan expérimental a été développé afin d'arriver à une équation reliant les cinq facteurs indépendants (temps, pression, ratio H₂/CO, position des échantillons et ajout de peroxyde d'hydrogène) en fonction de l'angle de contact. Une première approche cinétique a été faite reliant le temps et l'angle de contact selon la position de l'échantillon dans le réacteur. Les résultats démontrent une allure quadratique dans la majorité des cas. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que les images du microscope à force atomique (AFM) ont permis de conclure qu'il y a bel et bien une modification chimique de la surface. En raison de sa faible tolérance pour les rayons UV dans le cas du HDPE, le polyéthylène téraphthalate (PET) a été étudié pour un possible alternatif. Finalement, une mise à l'échelle du procédé PICVD a été faite pour une production annuelle de 140 hectares de filets d'exclusion modifiés.

ABSTRACT

Exclusion nets are used in the production of organic apples in eastern Canada and are an alternative to insecticides. Despite their many advantages, fungicides are still necessary. Indeed, many diseases can occur on the leaves and fruits due to the decrease of the evaporation time caused by net. The objective of this study is to develop a superhydrophobic coating on the net that will prevent rainwater to pass through the mesh and thus caused diseases to trees. First, the proof of concept was done on high-density polyethylene (HDPE) exclusion nets with a rain simulator. A commercial liquid treatment was used for the superhydrophobic effect. Then, of all the options to obtain a superhydrophobic surface, the vapour deposition initiated by UV (PICVD) was chosen. An experimental plan (DOE) was developed to reach an equation relating the five independent factors (time, pressure, ratio H₂/CO, position of the samples and addition of hydrogen peroxide) as a function of contact angle. A first kinetic approach was made between time and contact angle according with the sample position in the reactor. The results show a quadratic shape in most cases. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) as well as pictures from atomic force microscope have concluded that there is a chemical modification of the surface after PICVD treatment. Due to HDPE low tolerance to UV, polyethylene terephthalate (PET) has been studied for a possible alternative. Finally, a scale up of PICVD process was made for an annual production of 140 hectares of modified exclusions nets.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVI
LISTE DES ANNEXES	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Caractérisation de la surface	2
1.2.1 Angle de contact	3
1.2.2 Surface extrême	7
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LITTÉRATURE	9
2.1 Traitement pour obtenir une surface superhydrophobe	9
2.1.1 Traitement physique	9
2.1.2 Traitement chimique	10
2.1.3 Choix d'une méthode	11
2.2 Techniques de déposition par vapeur chimique	13
2.2.1 Déposition par vapeur chimique activé thermiquement (TACVD)	14
2.2.2 Déposition par vapeur chimique initiée par le plasma (PECVD)	17
2.2.3 Déposition chimique en phase vapeur initiée par la lumière (PICVD)	20
2.2.4 Déposition par couche atomique (ALD)	24

2.2.5 Matrice décisionnelle	27
2.2.6 Choix d'une technique	27
CHAPITRE 3 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL	30
3.1 Objectifs	30
3.2 Structure du mémoire	30
3.2.1 Choix des polymères	31
3.2.2 Méthodologie	31
3.2.3 L'article – chapitre 6	32
3.2.4 Étude en annexe	32
CHAPITRE 4 PREUVE DE CONCEPT	33
4.1 Théorie de la gouttelette	33
4.2 Méthodologie du simulateur de pluie	34
4.2.1 Taille et vitesse des gouttelettes	34
4.2.2 Types de filets d'exclusion	35
4.2.3 Angle du filet d'exclusion	36
4.2.4 Produit commercial superhydrophobe	36
4.3 Résultats	37
4.4 Discussion	38
CHAPITRE 5 ASPECTS MÉTHODOLOGIQUES SUPPLÉMENTAIRES	39
5.1 Les différents plans expérimentaux (DOE)	39
5.2 Choix de la méthode	39
5.2.1 Plan factoriel fractionnel de résolution V	42
5.2.2 Plan central composite	44
5.2.3 Plan Box-Benhken	45

5.2.4 Points centraux.....	45
5.2.5 Normalisation des facteurs.....	46
5.2.6 Plan expérimental final	47
CHAPITRE 6 ARTICLE 1 : PHOTO INITIATED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION TO INCREASE POLYMER HYDROPHOBICITY	48
6.1 Abstract	48
6.2 Introduction.....	49
6.3 Experimental.....	49
6.3.1 Experiments	50
6.3.2 Materials	52
6.3.3 Characterization	53
6.4 Results and discussion	53
6.4.1 Hypothesis validation.....	53
6.4.2 Experimental Design.....	55
6.4.3 First approach on kinetic modelling	60
6.4.4 Extreme values.....	62
6.4.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	64
6.4.6 Atomic Force Microscope (AFM)	65
6.4.7 Exclusion nets experiments.....	67
6.5 Conclusions.....	68
CHAPITRE 7 RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES	69
7.1 Résultats statistiques	69
7.1.1 Interaction entre les facteurs	69
7.1.2 Analyse statistique	74
7.2 Résultats additionnels	80

7.2.1	Première approche cinétique	80
7.2.2	Vieillissement de la surface produite par PICVD	83
7.2.3	Essais sur les filets d'exclusion.....	84
7.2.4	Mise à l'échelle	86
7.2.5	Étude économique préliminaire	88
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE		89
8.1	Caractérisation de la surface	89
8.2	Procédé PICVD.....	89
8.3	Méthodologie	90
8.4	Modèle statistique	91
CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		92
9.1	Conclusion	92
9.2	Recommandations.....	93
BIBLIOGRAPHIE.....		94
ANNEXES		101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Avantages et inconvénients des types de traitement pour obtenir une surface superhydrophobe	12
Tableau 2.2: Matrice décisionnelle des techniques CVD	29
Tableau 2.3: Légende du tableau 2.2	29
Tableau 4.1: Vitesse terminale pour chaque catégorie de gouttelette d'eau [89].	33
Tableau 4.2: Vitesse terminale pour les différentes aiguilles utilisées.	35
Tableau 4.3: Caractéristique des filets d'exclusion utilisés	35
Tableau 5.1: Description des différents plans expérimentaux possibles	40
Tableau 5.2 : Représentation de l'orthogonalité entre deux facteurs.....	42
Tableau 5.3: Choix possible pour le générateur.....	43
Tableau 5.4: Valeurs numériques de chaque niveau des 5 facteurs pouvant entrer en jeu lors de la réaction de PICVD	45
Table 6.1: PICVD parameter ranges	52
Table 6.2: Contact angle results for HDPE and PET following the three experimental designs. .	56
Table 6.3: Parameters values for HDPE model	58
Table 6.4: Parameters values for PET model.....	59
Table 6.5: Parameters for kinetic modelling (Equation 15).....	62
Table 6.6: Highest and lowest contact angle values obtained for PET and HDPE.	63
Tableau 7.1: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le HDPE ratio H ₂ /CO = 2.06.....	70
Tableau 7.2: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le PET ratio H ₂ /CO = 2.06.....	72
Tableau 7.3: Analyse de la variance pour les deux modèles	74
Tableau 7.4: Paramètre pour le modèle cinétique de la méthode continu	82

Tableau 7.5: Caractéristique de la mise à l'échelle.....	87
Tableau 7.6: Analyse économique de la mise à l'échelle du PICVD	88
Tableau A.1: Diamètre de la goutte d'eau en fonction de l'aiguille utilisée	102
Tableau A.2: Meilleure orientation du maillage pour chaque filet.....	110
Tableau A.3: Angle de contact pour le premier échantillon pour le polymère HDPE	113
Tableau A.4: Angle de contact pour le second échantillon pour le polymère HDPE.....	115
Tableau A.5: Angle de contact pour le troisième échantillon pour le polymère HDPE	117
Tableau A.6: Angle de contact pour le premier échantillon pour le polymère PET.....	119
Tableau A.7: Angle de contact pour le second échantillon pour le polymère PET	121
Tableau A.8: Angle de contact pour le troisième échantillon pour le polymère PET	123
Tableau A.9: Différence entre les données prédites (Eq. (14)) et expérimentales pour le PET ..	126
Tableau A.10: Valeur des quartiles pour le modèle initial et final pour PET	129
Tableau A.11: Différence entre les données prédites (Eq. (13)) et expérimentales pour le HDPE	130
Tableau A.12: Valeur des quartiles pour le modèle initial et final pour HDPE	132
Tableau A.13: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le PET pression = 0 kPag.....	136
Tableau 9.14: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le PET $H_2O_2 = 0$ ml/h	138
Tableau A.15: Angle de contact selon l'orientation des échantillons.....	142
Tableau A.16: Investissement pour le procédé.....	146
Tableau A.17: Investissement du capital	146
Tableau A.18: Cout de production.....	147
Tableau A.19: Définition des différents termes statistiques	149

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Insectes et maladie prédatrices pour la culture des pommes.....	2
Figure 1.2: Catégorie de surface selon l'angle de contact statique.....	3
Figure 1.3: Modèle Wenzel.....	4
Figure 1.4: Modèle Cassie-Baxter	4
Figure 1.5: Angle de contact dynamique pour une valeur élevée de l'angle hystérésis.	6
Figure 1.6: Protocole pour trouver (θ_{adv}) et (θ_{rec}).....	6
Figure 1.7: Comportement superhydrophobe dans la nature	8
Figure 2.1: Schéma réactionnel général du CVD	14
Figure 2.2: Schéma d'un montage typique pour TACVD [57]	15
Figure 2.3: Schéma réactionnel pour le PECVD [18, 48].....	18
Figure 2.4: Schéma réactionnel pour le PICVD [55].....	21
Figure 2.5: Schéma réactionnel pour l'ALD [60, 79].....	25
Figure 3.1: Structure moléculaire des polymères. (A)HDPE. (B) PET.....	31
Figure 4.1: Simulateur de pluie.....	34
Figure 4.2: Filets d'exclusion	36
Figure 4.3: Représentation de l'angle mesuré lors des essais du simulateur de pluie.	36
Figure 4.4: Pourcentage d'eau traversant les différents filets avec et sans traitement commercial selon les différents angles.	37
Figure 4.5: Élasticité du filet ProtekNet 70g.	38
Figure 5.1: Représentation en 3D des plans pour 3 facteurs.....	44
Figure 6.1: Rain simulator set up.....	51
Figure 6.2: PICVD process diagram.....	52
Figure 6.3: Water percentage passing through an exclusion net as a function of tilt angle.....	54

Figure 6.4: Rain test on HDPE exclusion net at a tilt angle of 0°	54
Figure 6.5: Predicted contact angle as a function of experimental contact angle.....	59
Figure 6.6: Contact angle as a function of time for three different positions (HDPE model)	61
Figure 6.7: Contact angle as a function of time for three different positions (PET model)	61
Figure 6.8: Extreme values of the contact angle.....	64
Figure 6.9: FTIR absorbance for untreated and hydrophobic treated HDPE.	65
Figure 6.10: AFM Images HDPE	66
Figure 6.11: AFM Images PET.....	66
Figure 6.12: Water percentage through exclusion net as a function of tilt angle without treatment and with a simulated hydrophobic treatment.	67
Figure 7.1: Angle de contact en fonction du ratio H ₂ /CO pour le HDPE.....	70
Figure 7.2: Angle de contact prédit en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle HDPE ratio H ₂ /CO de 2.06.	71
Figure 7.3: Angle de contact prédit en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle HDPE. (Gauche) ratio H ₂ /CO de 0.12. (Droite) ratio H ₂ /CO de 4.	71
Figure 7.4: Angle de contact en fonction du ratio H ₂ /CO pour le PET	72
Figure 7.5: Angle de contact prédit en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET ratio H ₂ /CO de 2.06.	73
Figure 7.6: Angle de contact prédit en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET (aberration observée). (Gauche) ratio H ₂ /CO de 0.12. (Droite) ratio H ₂ /CO de 4.....	73
Figure 7.7: Graphique de Pareto des t-tests pour les coefficients du modèle HDPE.....	75
Figure 7.8: Graphique de Pareto des t-tests pour les coefficients du modèle PET.....	76
Figure 7.9: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle HDPE	77
Figure 7.10: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle PET	77
Figure 7.11: Droite d'Henry des résidus bruts pour le modèle HDPE	78

Figure 7.12: Droite d'Henry des résidus bruts pour le modèle PET	79
Figure 7.13: Schéma de la méthodologie pour la cinétique.....	80
Figure 7.14: Angle de contact en fonction du temps pour la méthode continue (modèle HDPE).	81
Figure 7.15: Angle de contact en fonction du temps pour la méthode continue (modèle PET)	81
Figure 7.16: Angle de contact en fonction du temps de vieillissement.	84
Figure 7.17: Pourcentage d'eau traversant le filet Ultravent 52 g en fonction de l'angle.	85
Figure 7.18: Pourcentage d'eau traversant le filet ProtekNet 70 g en fonction de l'angle.	85
Figure 7.19: Pourcentage d'eau traversant le filet ProtekNet 80 g en fonction de l'angle	86
Figure 7.20: Procédé PICVD roll-to-roll.	87
Figure A.1: Comparaison de 5 types de filets selon l'angle d'inclinaison, non traité.	104
Figure A.2: Comparaison de 5 types de filets selon l'angle d'inclinaison, traité avec le produit commercial superhydrophobe.....	105
Figure A.3: Comparaison des débits volumiques pour le filet traité et non traité avec le produit commercial superhydrophobique.....	106
Figure A.4: Différences de tailles de goutte pour le filet ProtekNet 70 g traité et non traité avec le produit commercial superhydrophobique.	107
Figure A.5: Différences de tailles de goutte pour le filet ProtekNet 80 g traité et non traité avec le produit commercial superhydrophobique.	107
Figure A.6: Différence d'orientation du maillage.....	108
Figure A.7: Différence entre le filet ProtekNet 60 g uniforme placé horizontalement et verticalement, traité ou non avec le produit commercial superhydrophobe	109
Figure A.8: Différence entre le filet ProtekNet 70 g placé horizontalement et verticalement, traité ou non avec le produit commercial superhydrophobe	109
Figure A.9: Différence entre le filet ProtekNet 80 g placé horizontalement et verticalement, traité ou non avec le produit commercial superhydrophobe	110
Figure A.10: ProtekNet 60 g.....	111

Figure A.11: Comparaison des filets ProtekNet 60 g uniforme et non uniforme, traité et non traité avec le produit commercial.....	111
Figure A.12: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle PET.....	128
Figure A.13: Distribution de la différence entre les valeurs prédictes et expérimentales avant et après la suppression de données aberrantes pour le modèle PET.....	128
Figure A.14: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle HDPE.....	130
Figure A.15: Distribution de la différence entre les valeurs prédictes et expérimentales avant et après la suppression de données aberrantes pour le modèle HDPE	131
Figure A.16: Angle de contact en fonction du temps pour le HDPE.....	133
Figure A.17: Angle de contact en fonction de la pression pour le HDPE	133
Figure A.18: Angle de contact en fonction de la position pour le HDPE.....	134
Figure A.19: Angle de contact en fonction de l'ajout de peroxyde pour le HDPE	134
Figure A.20: Angle de contact en fonction de la pression pour le PET.....	135
Figure A.21: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET pression de 0 kPag.....	136
Figure A.22: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET.....	137
Figure A.23: Angle de contact en fonction de l'ajout de peroxyde pour le PET	138
Figure A.24: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET, aucun ajout de peroxyde	139
Figure A.25: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET.....	139
Figure A.26: Angle de contact en fonction du temps pour le PET	140
Figure A.27: Angle de contact en fonction de la position pour le PET	141
Figure A.28: Orientation des échantillons dans le réacteur PICVD	142
Figure A.29: Schéma 3D du procédé PICVD.....	148

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Microscope à force atomique
ALD	Déposition par couche atomique
Al ₂ O ₃	Alumine
APCVD	Déposition par vapeur chimique à la pression atmosphérique
Ar	Argon
CF ₄	Tétrafluorure de carbone
CO	Monoxyde de carbone
CVD	Déposition par vapeur chimique
DF	Degré de liberté
DOE	Design of experiment
F	Test de Fisher
FACVD	Déposition par vapeur chimique initiée par une flamme
FeCl ₃	Chlorure de fer
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier
HDPE	Polyéthylène haute densité
H ₂	Hydrogène
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
IRDA	Institut de recherche et de développement en agroenvironnement
LOF	Lower outer fence
LPCVD	Déposition par vapeur chimique à basse pression
MOCVD	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

NaOH	Hydroxyde de sodium
OLED	Diode électroluminescente organique
PECVD	Déposition par vapeur chimique initiée par le plasma
PET	Polyéthylène téréphtalate
PICVD	Déposition par vapeur chimique initiée par la lumière
PP	Polypropylène
PVDF	Poly(fluorure) de vinylidène
Q1	1 ^{er} quartile
Q3	3 ^e quartile
R ²	Coefficient de régression
RF	Fréquence radio
SCE	Somme des carrées de la régression
SSR	Somme des carrées des résidus
TACVD	Déposition par vapeur chimique activée par la chaleur thermique
UHVCVD	Déposition par vapeur chimique sous vide
UOF	Upper outer fence
UV	Ultra-violet

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Détails des calculs pour le simulateur de pluie.....	102
Annexe B – Présentation détaillée des analyses du simulateur de pluie.....	104
Annexe C – angle de contact pour tous les traitements PICVD	113
Annexe D – Détails des calculs pour les données rejetées	125
Annexe E – Étude des interactions dans les modèles statistiques	133
Annexe F – Étude sur l’orientation des échantillons dans le réacteur	142
Annexe G – Détails supplémentaires sur la mise à l’échelle	143
Annexe H – Schéma isomérique du Procédé PICVD	148
Annexe I – Lexique des termes statistiques.....	149

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'agriculture biologique consiste à cultiver tout en respectant l'environnement, non seulement au niveau des plantes, mais aussi des animaux et du sol. Le critère principal étant qu'aucun produit chimique de synthèse ne doit être utilisé à chaque étape du procédé [1]. Ce type de culture s'est beaucoup développé au cours des dernières années. De nouvelles technologies ont vu le jour pour améliorer et faciliter ce type de culture. De plus, des centres de recherches tel que l'institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA) permettent d'innover dans plusieurs domaines. Un de leurs projets est l'amélioration de la production de pommes organiques à l'aide de filets d'exclusion dans l'Est du Canada. En raison du climat et de l'humidité de la région, beaucoup d'insectes et de maladies ont le potentiel de perturber la production de pommes. Parmi les insectes, les plus destructeurs sont les charançons de la prune, les mouches de la pomme, les punaises ternes, les carpocapses de la pomme et les tétranyque rouge ou à deux points. Pour les maladies, c'est la tavelure de la pomme, un champignon, qui peut à elle seule affecter 95 % du feuillage et des pommes [2]. Les filets d'exclusion empêchent les insectes d'atteindre les pommiers sans utiliser des insecticides. Ils sont donc une alternative de choix pour une production biologique. Par contre, une difficulté persiste en lien avec la tavelure qui s'amplifie sous les filets. L'utilisation de fongicides est donc nécessaire. En effet, la tavelure pénètre dans la feuille des pommiers dans le cas où celle-ci resterait trop longtemps mouillée. Le fait d'ajouter un filet augmente le temps que prend l'eau (de la pluie par exemple) à s'évaporer des feuilles. Donc, la possibilité de développer de la tavelure augmente considérablement. En revanche, le filet qui englobe les pommiers crée un petit effet de serre qui a comme conséquence d'augmenter légèrement la température et donc moins de problème de gel survient [3].

Une solution pour combattre la tavelure sans utiliser de fongicide serait de modifier la surface du filet pour la rendre superhydrophobe, c'est-à-dire que l'eau perlerait dessus. Ainsi, la quantité d'eau qui traverserait le maillage diminuerait. Dans ce mémoire, la preuve de concept de cette hypothèse sera faite suivi d'une revue de littérature. La déposition en phase gazeuse initiée par le rayonnement UV (PICVD) est la technologie choisie pour modifier la surface. Un plan

expérimental a été fait pour ainsi pouvoir modéliser les paramètres variables de la réaction. La caractérisation de la surface s'est faite en mesurant l'angle de contact, en analysant les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et en prenant des images par microscope à force atomique (AFM). Finalement, une première approche de la mise à l'échelle du procédé de modification de surface du filet d'exclusion a été réalisée.

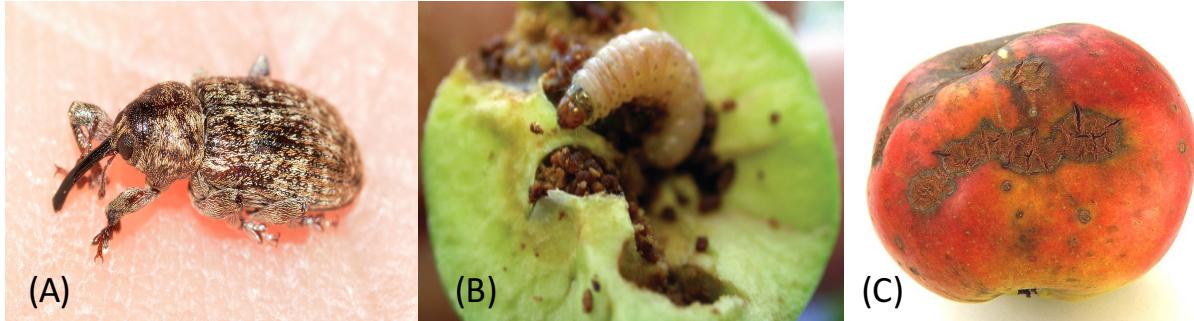


Figure 1.1: Insectes et maladie prédatrices pour la culture des pommes

(A) Charançon de la prune [4]. (B) Carpocapse de la pomme [5]. (C) Tavelure [6].

1.2 Caractérisation de la surface

L'hydrophobicité d'une surface est caractérisée par l'angle de contact statique entre celle-ci et une goutte d'eau. Quatre grandes catégories existent pour définir une surface tel que montrées à la figure 1.2. Dans cette étude, deux classes d'angles de contact seront analysées soit l'angle de contact statique et dynamique. Cette dernière permet de savoir si la goutte d'eau perlera ou restera collée à une surface inclinée. Puis, les caractéristiques à atteindre pour obtenir une surface superhydrophile et superhydrophobe seront énumérées.

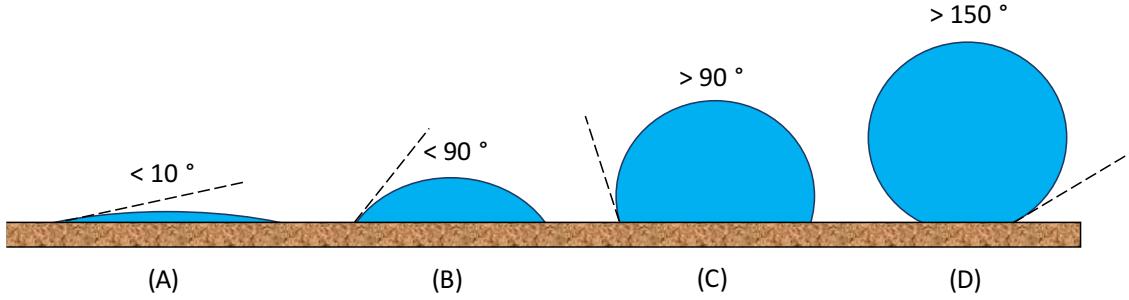


Figure 1.2: Catégorie de surface selon l'angle de contact statique.

(A) Superhydrophile. (B) Hydrophile. (C) Hydrophobe. (D) Superhydrophobe.

1.2.1 Angle de contact

La rugosité est un facteur clé pour obtenir la surface voulue puisqu'elle joue autant sur le comportement statique que dynamique de la gouttelette d'eau. Cassie, Baxter et Wenzel sont les pionniers dans le développement d'un modèle mathématique expliquant le lien entre la rugosité et le comportement hydrophobe ou hydrophile [7, 8]. Ces modèles sont présentés brièvement dans les prochaines sections.

1.2.1.1 Angle de contact statique

Lorsqu'une gouttelette d'eau est déposée sur une surface, il y a un équilibre entre le liquide, le solide et l'air. À ce moment, l'énergie libre de surface est minimisée [9]. La goutte d'eau atteint ce qui est appelé : l'angle de contact statique (θ_0). Cette valeur est reliée par l'équation de Young (Eq. 1) qui met en relation la tension de surface des différentes phases. Cette équation est applicable pour des surfaces lisses et homogènes chimiquement [10].

$$\cos(\theta_0) = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (1)$$

Où γ_{SA} et γ_{SL} sont respectivement la tension de surface entre le solide et l'air ou le liquide et γ_{LA} pour le liquide et l'air [11].

À partir de cette équation, Wenzel a élaboré son modèle en assumant que le liquide recouvrail toutes les cavités d'une surface rugueuse tel que présenté à la figure 1.3. L'équation décrivant ce modèle est formulé ci-dessous [8]:

$$\cos \theta = R_f \cos (\theta_0) \quad (2)$$

Où θ est l'angle de contact pour une surface rugueuse, θ_0 est l'angle de contact pour une surface lisse et R_f le facteur de rugosité (ratio entre la surface de contact du solide et la projection du liquide) [8].

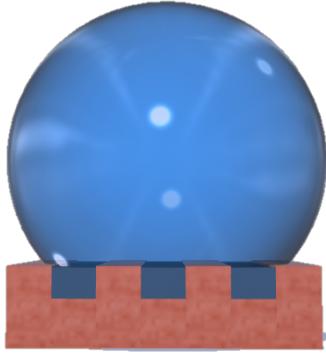


Figure 1.3: Modèle Wenzel

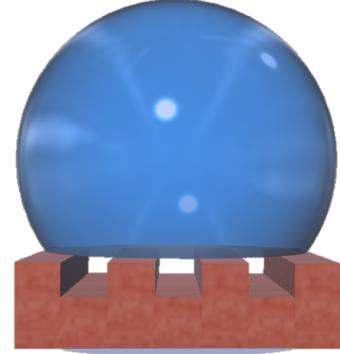


Figure 1.4: Modèle Cassie-Baxter

Puis, inspiré par la feuille de lotus qui représente le cas parfait (angle de contact statique de 180°), les chercheurs Cassie et Baxter ont développé un second modèle très différent. En effet, dans ce cas, des poches d'air sont présentes en dessous de la goutte d'eau où il y a les cavités tel que présenté à la figure 1.4. L'eau est assise sur des coussins qui font en sorte que la surface des pores n'est jamais mouillée et donc une surface superhydrophobe est atteinte. Ainsi, l'angle de contact est donné par l'addition des fractions des différents états, ici l'air et l'eau. La sommation des fractions étant égale à 1. L'équation (3) présente cela et est valide pour toutes les surfaces hétérogènes [10].

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

L'état 1 est donné par la fraction solide-liquide (f_1) et l'état 2 est pour la fraction liquide-gaz (f_2). En insérant l'équation (2) dans l'équation (3) pour ces 2 états et sachant que $\theta_1 = \theta_0$, $\cos \theta_2 = -1$ et que la somme des fractions est égale à 1, le modèle de Cassie-Baxter (Eq. (4)) est déduite où f_{SL} est la fraction solide-liquide [7].

$$\cos \theta = R_f f_{SL} \cos(\theta_0) - 1 + f_{SL} \quad (4)$$

Pour une surface polymérique qui comprend plusieurs groupes fonctionnels, l'équation (4) est légèrement modifiée [12]. L'équation est basée sur le moment dipolaire au lieu de l'énergie de tension. En effet, puisque l'hétérogénéité d'une surface polymérique est à un niveau moléculaire, il est impossible de calculer la moyenne de la surface de tension libre [13]. En conséquent, l'équation (5) présente le modèle Cassie-Baxter dans le cas d'un polymère.

$$(1 + \cos \theta)^2 = f_1(1 + \cos \theta_1)^2 + f_2(1 + \cos \theta_2)^2 \quad (5)$$

Il est très facile de perturber un comportement de Cassie-Baxter. En effet, les petites pochettes sous la gouttelette d'eau peuvent se mouiller par une simple pression par exemple [14] ou par un dommage de la texture [15]. Ces deux facteurs devront être pris en considération pour cette étude en raison de la pression exercée par la pluie ainsi que les attaques des animaux (oiseaux, insectes, ect.) auxquelles les filets d'exclusion pour les pommiers pourraient être assujettis.

1.2.1.2 Angle de contact dynamique

L'angle de contact dynamique est composé de deux angles : celui devant («advancing contact angle») (θ_{adv}) et celui derrière («receding contact angle») (θ_{rec}) la goutte d'eau lorsque la surface est inclinée (figure 1.5).

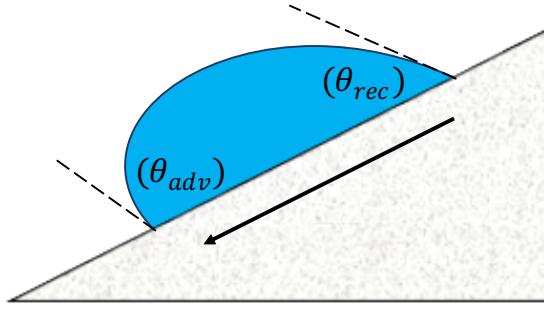


Figure 1.5: Angle de contact dynamique pour une valeur élevée de l'angle hystérésis.

Il existe une seconde méthode pour trouver les deux angles. Celle-ci consiste à déposer une gouttelette sur la surface et d'ajouter de l'eau, la ligne de contact avance et se stabilise, (θ_{adv}) est atteint. Inversement, (θ_{rec}) est mesuré lorsque la fraction d'eau se rétracte et est stable (figure 1.6).

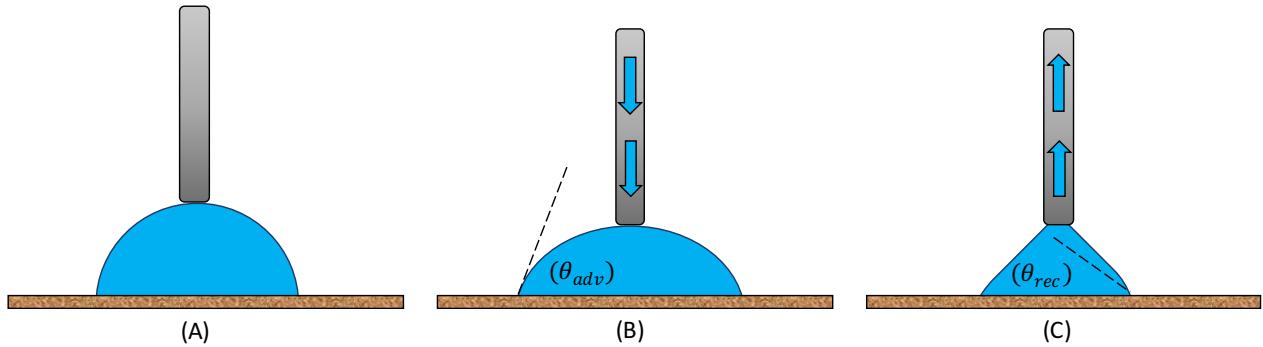


Figure 1.6: Protocole pour trouver (θ_{adv}) et (θ_{rec}) .

(A) Dépôt d'une goutte d'eau. (B) Ajout d'eau et mesure de l'angle (θ_{adv}) . (C) Retrait de l'eau et mesure de l'angle (θ_{rec}) .

L'hystérésis d'angle de contact est la différence entre (θ_{adv}) et (θ_{rec}) . L'équation qui en découle est une extension du modèle de Cassie-Baxter (Eq (4)). Un nouveau facteur H_r est ajouté et représente la rugosité de la surface.

$$\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec} = f_{SL}(\cos \theta_{adv,0} - \cos \theta_{rec,0}) + H_r \quad (6)$$

Pour définir les facteurs H_r et R_f , il est nécessaire de modéliser la surface, car ces facteurs dépendent de la topographie. Il existe différents modèles pour des surfaces coniques, pyramidales, cylindriques avec un dessus hémisphérique et bien d'autres [11].

En se basant sur l'équation (6), il est possible de déduire que l'angle de contact dynamique est proportionnel à la surface solide-liquide en dessous de la gouttelette d'eau. Donc, plus la surface est superhydrophobe (surface solide-liquide diminue), moins l'hystérésis d'angle de contact est élevé. Une conclusion similaire peut être faite en regardant les deux modèles Cassie-Baxter et Wenzel (figure 1.3 et 1.4). Dans le cas où la gouttelette d'eau a un comportement Wenzel, l'eau est incrustée dans les cavités et est fixée dans les coussins. Donc, lorsque la surface est inclinée, l'eau a beaucoup plus de difficulté à rouler que dans le cas du modèle Cassie-Baxter [11].

1.2.2 Surface extrême

1.2.2.1 Surface superhydrophile

Une surface superhydrophile suit le modèle de Wenzel c'est-à-dire que l'eau pénètre dans toutes les cavités de la surface pour tout angle de contact en dessous de 90° [10]. Pour ce faire, la surface doit avoir des groupements polaires. Par exemple, les groupes hydroxyles (-OH), carbonyles (C=O), carboxyles (COOH ou COO-), éthers (C-O) et hydroperoxydes (OOH) permettent à une surface d'être superhydrophile [16-18]. De plus, l'oxygène permet de donner une structure nano-fibrillaire à la surface et ainsi augmente sa rugosité pour diminuer l'angle de contact [16-19]. Un autre exemple de groupement polaire est les amines qui incluent les liens N=O ou N-H et forment un revêtement superhydrophile [20].

1.2.2.2 Surface superhydrophobe

Une surface superhydrophobe suit un modèle Cassie-Baxter lorsque l'hystérésis de l'angle a une faible valeur [21]. À l'opposé, la surface suit un modèle Wenzel, si l'angle de contact dynamique est élevé. En effet, cela signifie que la goutte est incrustée dans les pores puisque son angle *advancing* est très élevé par rapport à celui *receding* [22]. Dans cette étude, le cas parfait serait un angle de contact statique de 180° et hystérésis de 0° . À ces conditions, la goutte d'eau ne toucherait pas la surface et va perler parfaitement, c'est l'effet Leidenfrost. Il est possible de voir ce phénomène lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une surface solide très chaude ($T >$

200°C) ou lorsque de l'azote liquide est déversé sur un plancher. Par contre, l'effet est instantané puisque le liquide s'évaporera très rapidement [23].

Dans la nature, les surfaces superhydrophobes sont très présentes. En effet, la feuille de lotus est la surface qui s'approche le plus de la perfection avec un angle de contact statique de 160° et hystérésis de 10°. Ainsi, l'eau et la boue perlent parfaitement et cela permet à la fleur de lotus de rester propre [15]. De plus, les plumes de canard [15], les pattes de gecko [21], les ailes d'insectes [24] et les pétales de roses [10] sont d'autres exemples des capacités de la nature à développer des surfaces superhydrophobes. Tous ces cas ont un point en commun, une micro ou nano texture de la surface. Il peut s'agir de bosses, de cheveux ou de bâtonnets dépendamment de la structure [15].



Figure 1.7: Comportement superhydrophobe dans la nature

(A) Laitue d'eau [25] (B) Pétales de fleur [26] (C) Puceron [27]

D'une manière synthétique, il est possible d'obtenir un matériau superhydrophobe en modifiant la rugosité et la chimie de la surface (faible énergie de surface). Le silicium ou des groupements fluorés tel que le CF_2 , CF_3 ou $\text{CF}-\text{CF}_n$ [19] sont des exemples typiques. D'un point de vue de l'énergie de surface, les groupements ayant la plus basse valeur sont (en ordre croissant) : CF_3 , CF_2H , CF_2 , CH_3 et CH_2 [28].

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LITTÉRATURE

2.1 Traitement pour obtenir une surface superhydrophobe

Les surfaces superhydrophobes sont en forte demande dans plusieurs domaines industriels. Par exemple, dans le domaine du textile, ce type de surface amènerait les vêtements à être autonettoyant [29]. De plus, pour les métaux, une surface superhydrophobe préviendrait la corrosion [30] d'autant plus que cela empêcherait le gel dans le cas de verglas [31, 32]. Donc, plusieurs recherches sont en cours pour développer la meilleure méthode pour obtenir ce type de surface. Pour ce faire, il existe deux grandes familles soit par traitement physique ou chimique. Les deux techniques sont décrites, puis le choix de la méthode est pris en fonction des avantages et inconvénients de chacune.

2.1.1 Traitement physique

Dans un traitement physique, la structure du substrat est modifiée à un niveau nano et/ou microscopique. L'objectif est d'obtenir une structure similaire à celle de la feuille de lotus suivant le modèle de Cassie-Baxter. Donc, une structure filamenteuse, cylindrique ou en bâtonnet, par exemple, serait à prioriser. Ainsi, à l'aide de cette modification, il sera possible d'obtenir des poches d'air où il n'y aura pas d'infiltration du liquide. Cela amènera au comportement désiré. Les traitements physiques incluent l'électrofilage et la gravure par laser et sont présentés ici.

L'électrofilage est un traitement physique utilisé pour obtenir une surface superhydrophobe. Cette méthode utilise la force électrostatique pour produire un fil extrêmement fin allant de nano à micromètre de diamètre à partir généralement d'un polymère. Tout d'abord, le polymère liquide et un solvant sont insérés dans un tube capillaire (seringue avec une aiguille de taille variable) et un haut voltage est appliqué entre l'aiguille et le collecteur ce qui conduit à un polymère chargé. Il y a une opposition entre la force de répulsion électrostatique et la tension de surface. C'est à ce moment que la goutte polymérique commence à s'étirer. Lorsque la tension de surface atteint la tension critique, le fil de polymère sort de l'extrémité de la goutte et suit un trajet en spiral. Finalement, le solvant s'évapore et le fil mince atteint le collecteur où l'échantillon à traiter est placé [33]. À titre d'exemple, pour obtenir une surface superhydrophobe, un fil de poly(fluorure)

de vinylidène (PVDF) [34, 35] ou de polyimide-siloxane [36] pourrait être ajouté par électrofilage sur différents substrats.

Un second traitement physique qui prend de l'expansion de plus en plus est la gravure par laser. Dans ce cas, un faisceau laser est dirigé vers la surface à traiter pour aller supprimer (ablation) une partie précise du matériel. Le faisceau ou le substrat subit une translation pour traiter l'ensemble de la surface. Le procédé peut s'opérer dans plusieurs environnements incluant sous vide, dans l'eau, l'air ou l'acétone [37]. Ainsi, en modifiant les paramètres d'opération, il est possible d'obtenir, à l'échelle micro ou nano, différentes structures telles que cahoteuses, ondulées, fibreuses [38] ou cylindriques [39]. Trois grandes familles existent selon le temps de traitement soit le laser nanoseconde [40], picoseconde [41] et femtoseconde [37]. Ce dernier étant le plus avantageux en raison de son traitement en une seule étape simple, sa précision élevée et la diminution de la fusion du substrat causée par une exposition trop longue au laser [37]. Pour obtenir une surface superhydrophobe à l'aide d'un laser femtoseconde, une microstructure cylindrique avec un couvert hémisphérique est nécessaire pour plusieurs métaux [39]. Par contre, pour le polytétrafluoroéthylène (PTFE) c'est plutôt une structure fibreuse qui permet d'obtenir une surface suivant le comportement de Cassie-Baxter [42]. Donc, ce procédé est très polyvalent et chaque substrat obtient des caractéristiques bien précises.

2.1.2 Traitement chimique

Le traitement chimique est caractérisé par une modification moléculaire du substrat. Elle peut se faire au niveau de la structure physique où de nouvelles réticulations ou chaînes moléculaires modifieront la rugosité de la surface pour ainsi atteindre le comportement de Cassie-Baxter. De plus, il est aussi possible de modifier chimiquement la tension de surface en ajoutant des groupements fonctionnels pour obtenir une surface superhydrophobe. En général, les traitements chimiques contiennent les deux types de modifications. Ils sont présentés brièvement dans cette section.

La gravure est un traitement chimique utilisé pour obtenir une surface superhydrophobe. Il s'agit d'une première étape pour augmenter la rugosité du substrat. Tout d'abord, l'échantillon est placé dans une solution de chlorure de fer (FeCl_3) [31] ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) aqueux [30, 32, 43] pour un certain temps avant d'être rincé. À ce moment, la surface est superhydrophile. Donc, une seconde étape est nécessaire pour atteindre l'objectif. Pour ce faire, plusieurs

possibilités sont offertes tels que placer l'échantillon dans une seconde solution [31] ou effectuer un traitement d'oxydation anodique [30, 32]. Généralement, les métaux tels que le cuivre [31] ou l'aluminium [32] [30] sont des exemples de substrat qui utilisent la gravure chimique comme procédé pour obtenir une surface superhydrophobe.

Un second traitement est le sol-gel qui consiste à une suite de réaction. En premier, généralement un polymère à base de silice [44-46], un solvant et de l'eau sont mélangés pour ainsi obtenir une réaction d'hydrolyse à l'aide d'un catalyseur. Puis, encore une fois grâce à un second catalyseur, une réaction de polymérisation linéaire a lieu. Finalement, la solution résultante est pulvérisé sur les différents échantillons à traiter et est placé au four pour faire évaporer le solvant. La durée du traitement peut prendre jusqu'à une journée [44, 45]. Plusieurs produits commerciaux à base de silicium tel que le NeverWet sont déjà présents et bien établi pour une utilisation domestique. L'application est simple puisqu'il suffit de pulvériser et d'attendre le temps requis à l'air ambiant. Plusieurs types de surfaces peuvent être traitées [47].

Puis, la déposition en phase vapeur (CVD) est un troisième traitement chimique où il est possible d'obtenir une surface superhydrophobe. Elle regroupe plusieurs technologies ayant tous le même principe. Celui-ci consiste à faire réagir un gaz pour ainsi modifier chimiquement la surface du substrat. Ce qui les distingue est la source énergétique qui stimulera la réaction. Il y a la déposition en phase vapeur initiée thermiquement (TACVD), par le plasma (PECVD), par la lumière (PICVD), par une flamme (FACVD) et la déposition par couche atomique (ALD) [48]. Les avantages sont nombreux tels que l'uniformité de la couche formée et la possibilité d'obtenir un procédé à faible cout. De plus, cette technique est très polyvalente [49] dans l'objectif qu'il est possible de traiter n'importe quel substrat ayant une complexité géométrique élevée, ce qui serait difficile à faire avec un dépôt physique. Par contre, le désavantage majeur de tous les CVD est la complexité du procédé [50].

2.1.3 Choix d'une méthode

Le tableau suivant présente les avantages et les inconvénients des deux grandes familles de traitement.

Tableau 2.1: Avantages et inconvénients des types de traitement pour obtenir une surface superhydrophobe.

	Physique	Chimique	Réf.
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Très simple (souvent une seule étape) • Possibilité d'une mise à l'échelle • Tous les types d'échantillon • Déjà commercialisé 	<ul style="list-style-type: none"> • Durabilité élevée • Stabilité thermique • Solvant moins dangereux • Garde l'aspect transparent du substrat • Peu d'impact sur l'environnement 	[32, 43, 44, 46, 47, 51, 52]
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Durabilité (robustesse et adhérence) • Utilisation de solvant potentiellement毒ique • Dispensieux • Dégradation : thermique, corrosion, dommage mécanique, instable dans l'environnement • Perte de la transparence du substrat 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé complexe • Très peu présent dans le domaine industriel 	[29, 44, 51, 52]

Au regard de ce tableau, le traitement chimique semble le mieux adapté pour l'utilisation voulue dans cette étude. En effet, il est primordial d'obtenir un traitement durable et stable pour les filets d'exclusion puisqu'ils seront exposés à l'environnement sur un long terme. Dans la catégorie traitement chimique, il y a trois grandes possibilités soit la gravure chimique, le sol-gel ou la déposition en phase vapeur. La gravure chimique utilise des produits très corrosifs pour certains polymères. Par exemple, le NaOH dissous le PET. Donc, ce procédé n'est pas assez polyvalent pour les filets d'exclusion. Quant à lui, le sol-gel est principalement utilisé pour les substrats métalliques [53]. Dans le cas des polymères, une couche de silicium peut être ajoutée, mais certaines propriétés physiques seront modifiées. Cela sera démontré au chapitre 4 (preuve de

concept). Donc, la déposition en phase vapeur sera le traitement chimique utilisé pour développer une surface superhydrophobe sur les filets polymériques.

2.2 Techniques de déposition par vapeur chimique

Le principe de base du dépôt par vapeur chimique (CVD) est d'obtenir, en modifiant les particules de la surface [48], une couche mince et solide [54] qui aura de nouvelles caractéristiques. Pour ce faire, la réaction se passe généralement en 7 étapes [48] et est présenté à la figure 2.1:

1. Production d'un gaz réactif ou gaz précurseur souvent par vaporisation d'un liquide ;
2. Acheminement du gaz vers le réacteur ;
3. Formation des espèces intermédiaires (radicaux libres) dans la phase gazeuse. Si la température est supérieure à celle de la décomposition des intermédiaires (3a), il y aura formation de sous-produits solides et volatiles. Dans le cas inverse (3b), les espèces intermédiaires se dirigeront par convection vers la couche limite du substrat ;
4. Absorption du gaz réactif sur la surface du substrat ;
5. Diffusion, cristallisation au centre et croissance de la couche mince ;
6. Retrait des sous-produits de la couche limite par diffusion ou convection ;
7. Évacuation du gaz non réagi et des sous-produits du réacteur.

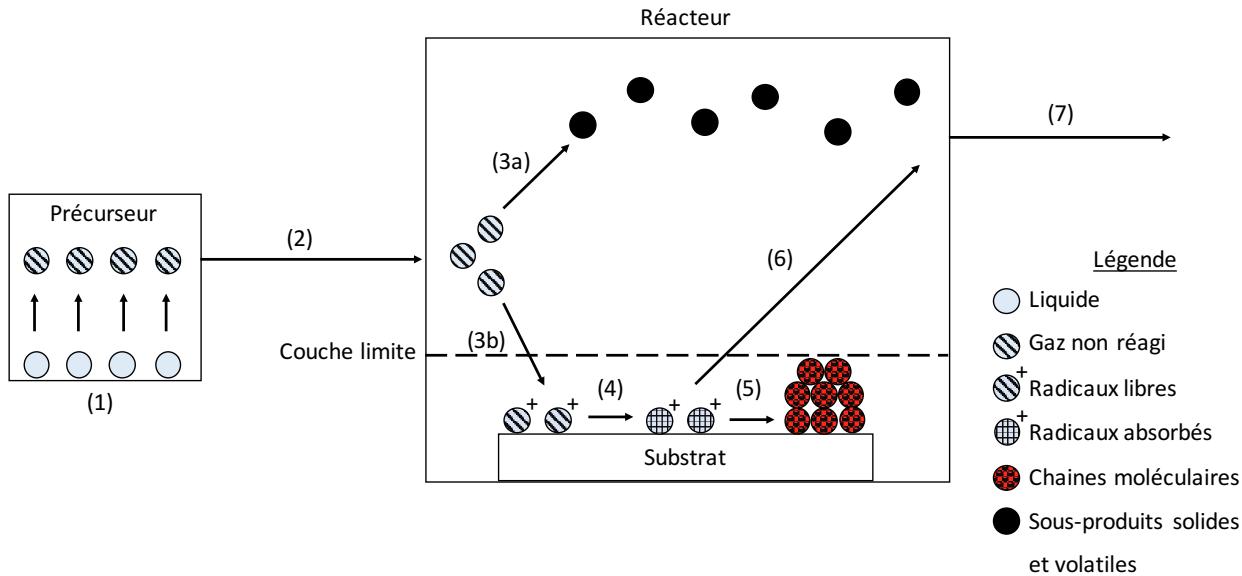


Figure 2.1: Schéma réactionnel général du CVD

La réaction par CVD n'est pas à l'équilibre [50] et est dans la plupart des cas endothermique [54]. Le film peut se faire autant au niveau nanoscopique que microscopique [49].

La TACVD, PECVD, PICVD et l'ALD seront vues en profondeur en raison de leur pertinence par rapport au sujet et leur avancée technologique. Il est à noter que le choix ne se limite pas à cela dans la grande famille CVD. Pour chaque technique étudiée, quatre sections seront présentées : définition, avantages, désavantages et applications dans le domaine industriel.

2.2.1 Déposition par vapeur chimique activé thermiquement (TACVD)

2.2.1.1 Définition

Le TACVD englobe une multitude de sous catégories. Tel que le nom l'indique, la réaction des gaz précurseurs est activée par une température élevée. Cette chaleur peut provenir des parois chaudes du réacteur dans le cas d'un TACVD traditionnel, mais peut différer [48]. Par exemple, un filament chauffant pourrait être installé à l'intérieur de la chambre de réaction [55]. Le précurseur pourrait être organique [48] ou organométallique (MOCVD) [50, 56]. Dans le deuxième cas, l'initiation de la réaction demande moins d'énergie ce qui abaisse la température d'opération [57]. Il est possible de distinguer le TACVD en trois grandes sous-catégories soit à

pression atmosphérique (APCVD) [48, 50], à basse pression qui est entre 0.01 et 1.33 kPa (LPCVD) et sous vide qui inclut tout ce qui est en dessous de 10^{-4} kPa (UHVCVD) [48]. La différence réactionnelle entre les trois est au niveau du transport de masse et de la diffusion. En effet, plus la pression est basse, plus le taux de transfert de masse (figure 2.1 étape 3) est élevé par rapport au taux de transfert de la réaction à la surface (figure 2.1 étape 5) [48]. La figure 2.2 présente le schéma réactionnel pour le TACVD.

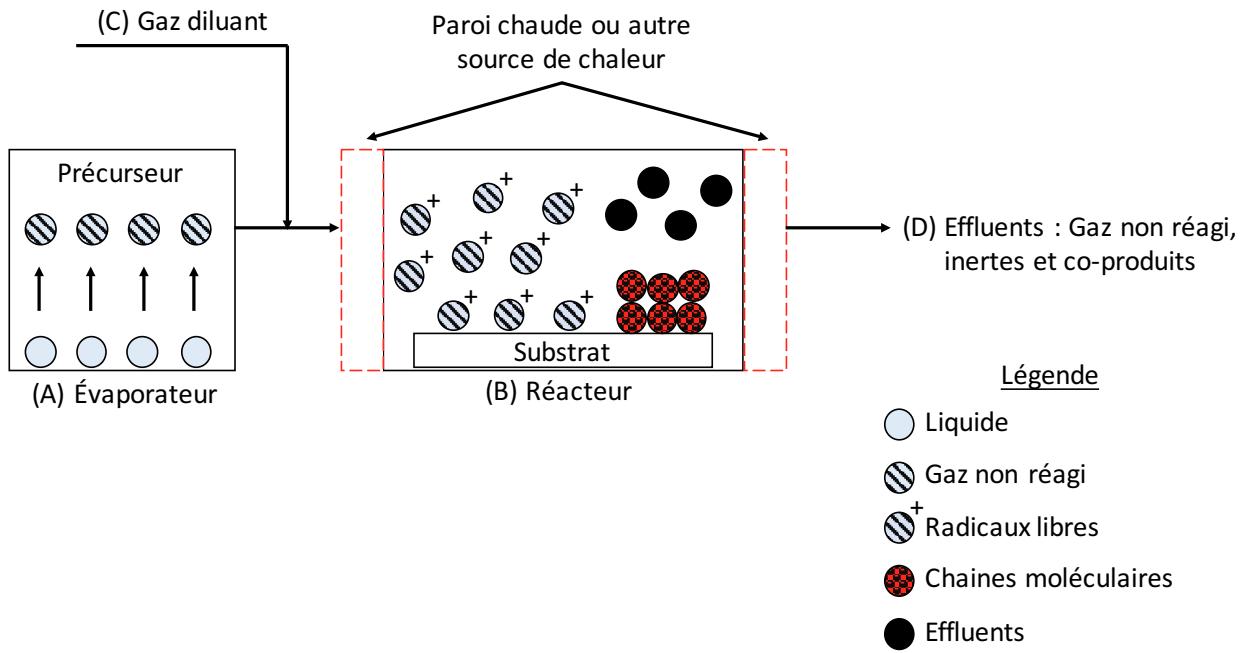


Figure 2.2: Schéma d'un montage typique pour TACVD [57]

(A) Évaporateur où le précurseur est évaporé. (B) Réacteur où le substrat est déposé et où la réaction a lieu. La paroi du réacteur est chaude dans le cas d'un traitement TACVD conventionnel et les radicaux libres se forment à cet endroit. (C) Un gaz diluant, par exemple de l'argon, est acheminé simultanément au réacteur. (D) Sortie des effluents qui comprennent le gaz diluant et non réagi ainsi que les sous-produits.

2.2.1.2 Avantages

Plusieurs avantages font du TACVD un procédé de choix. En premier lieu, le temps de traitement est assez court. Cela varie en général entre 15 à 20 minutes [56, 58-60] ce qui est excellent d'un point de vue d'un procédé industriel puisqu'il pourra être en continu. L'épaisseur du dépôt varie en fonction de la température d'opération entre 250 à 1000 Å/min [54], mais peut atteindre jusqu'à 2000 Å/min [48] selon l'application. Dans le même ordre d'idée, il est possible d'obtenir un procédé à faible cout dépendamment des choix de précurseur et de pression de la chambre de réaction. Un choix judicieux de la pression atmosphérique diminue significativement le cout en supprimant tous les équipements spécialisés qui découlent d'un procédé sous vide. De plus, les produits dangereux sont présents en plus petite quantité [59].

Pour ce qui est de la qualité de la couche formée sur le substrat : l'épaisseur est uniforme, il n'y a pas d'écaillage et les nanotubes peuvent être traité sans problème [58, 59]. Finalement, il est possible de contrôler la structure chimique aisément [55], ce qui donne de la flexibilité au traitement.

2.2.1.3 Désavantages

Le TACVD comporte peu de désavantages, mais ils sont critiques dans certains cas. Le plus grand problème est la température élevée requise pour initier la réaction. Ces températures varient entre 275 °C à 850 °C selon le choix du précurseurs [54, 56, 58, 59, 61]. Ceci est un fort handicap pour des substrats qui sont thermiquement sensibles tels que les polymères (utilisés dans la présente étude) et les fibres naturelles puisqu'ils peuvent se dégrader. De plus, le contrôle de la température est crucial. Dans l'évaporateur (figure 2.2.A), une pression et/ou une température mal ajustée amènera à une couche non uniforme. Une trop grande température d'activation dans le réacteur (figure 2.2.B) pourrait amener un dépassement de l'épaisseur critique du film et ainsi aurait des répercussions sur la qualité de la couche tel que l'apparition de fissure [56]. Par la suite, le choix du précurseur peut être problématique. En effet, le gaz réactif doit avoir une haute tension de vapeur par rapport à la température de décomposition optimale [57]. Ainsi, il n'y aura pas de condensation du gaz dans le réacteur. Puis, il n'est pas possible de faire plusieurs couches avec différents précurseurs, car ceux-ci ont des taux d'évaporation différents et seraient impossibles à contrôler [50]. Ce qui limite grandement le choix de réaction.

2.2.1.4 Application dans le domaine industriel

Le TACVD est une pratique courante dans le domaine industriel. En premier lieu, une mince couche est ajouté sur certain métaux pour protéger contre la diffusion chimique, l'usure, la friction dû à l'oxydation ainsi que la corrosion [50]. Par exemple, de récente recherche ont amené l'ajout d'une couche d'aluminium par APCVD pour protéger les avions et les locomotives de la corrosion [59]. Puis, le MOCVD, déposant un film métallique, est fréquemment utilisé en microélectronique et en optoélectronique pour construire des semi-conducteurs ainsi que des matériaux diélectriques [50].

Dans le domaine de la biologie, le TACVD est utilisé pour créer une couche amine qui servira d'immobilisant pour les biomolécules, par exemple les anticorps, sur une surface. Cela permettra de créer une interaction entre les biomolécules, cellules ou tissus [56, 61] et les équipements tels que les biosenseurs [62], les implants pour régénérer les tissus [63] ou les biocatalyseur [61].

Au niveau nanoscopique, il est possible de traiter des nanotubes de carbone pour obtenir une membrane nanoporeuse qui servira dans les électromètres ultrasensibles ou les super condensateurs pour électrode [58]. Finalement, des modifications par TACVD n'ont jamais été faites en utilisant des polymères comme substrat, car ils sont trop sensibles thermiquement.

2.2.2 Déposition par vapeur chimique initiée par le plasma (PECVD)

2.2.2.1 Définition

Le PECVD est le plus complexe des traitements CVD. Tout d'abord, le gaz est envoyé dans le réacteur où il sera brisé par une décharge électrique [54] ce qui constituera le plasma. Celui-ci est un mélange d'électrons, d'ions, de photons et d'espèces électriquement excités. Par la suite, la vapeur est ionisée et se dissocie à l'impact des électrons et au bombardement de photons. C'est alors qu'il y a présence d'ions chimiquement activés et des radicaux qui se dirigeront vers la surface du substrat où une réaction hétérogène formera le film mince [48]. Durant le procédé, des radicaux non libres se forment, mais seront recombinés très rapidement, car ils ne peuvent pas réagir avec la surface [64]. Le tout est fait typiquement dans un réacteur sous vide ($< 1.3 \text{ kPa}$) [48]. La température des électrons est autour de 2000 K tandis que celle du gaz est beaucoup plus basse autour de la température ambiante. Il est alors question d'un plasma hors d'équilibre ou non-thermique [48, 54]. Le PECVD est un changement physique et chimique. Cela signifie que la

modification est non seulement sur l'ajout de chaîne moléculaires sur la surface du substrat (chimique), mais aussi sur la rugosité microscopique de l'échantillon (physique) en raison du bombardement ionique [17, 18]. La figure 2.3, résume l'essentiel du traitement par PECVD.

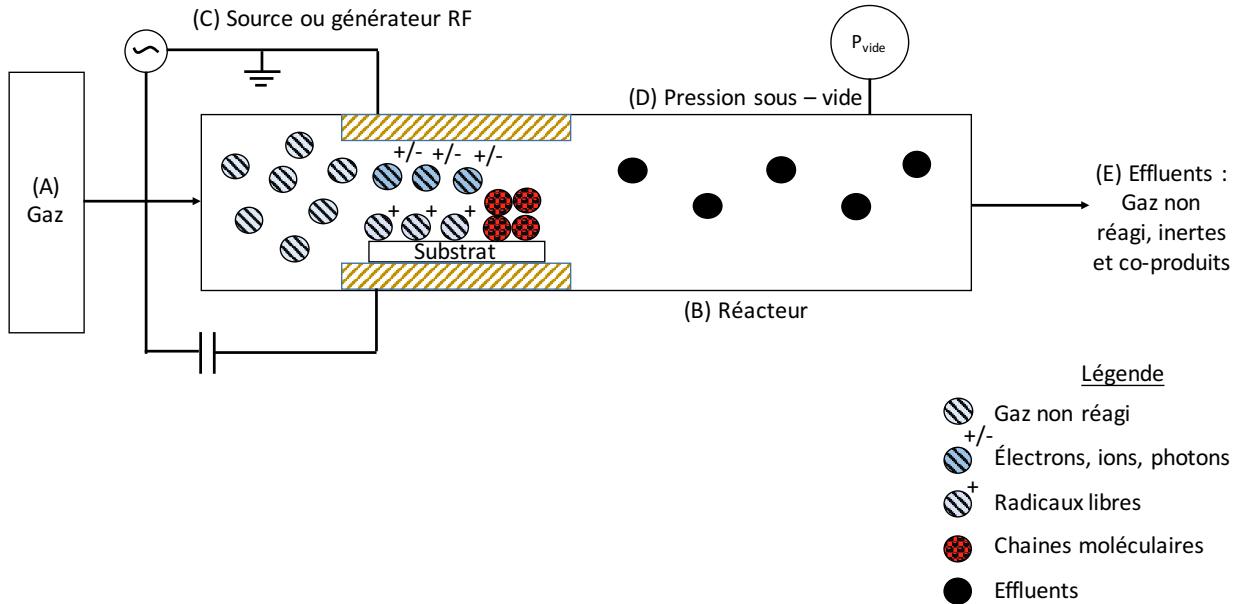


Figure 2.3: Schéma réactionnel pour le PECVD [18, 48].

(A) Gaz précurseur injecté dans le réacteur. (B) Réacteur fait en verre (pyrex ou autre). (C) RF source ou RF générateur qui permet d'envoyer une décharge électrique au gaz entrant pour ainsi former le plasma. (D) Régulateur de pression, le réacteur est placé sous vide. (E) Sortie des effluents qui comprennent le gaz non réagi ainsi que les sous-produits.

2.2.2.2 Avantages

Le plus grand avantage du PECVD, contrairement au TACVD, est qu'il est possible de traiter des échantillons sensibles thermiquement, puisque la température du procédé est proche de la température ambiante [18, 48, 50, 54]. Ceci est un excellent avantage dans le cas de cette étude, car les filets d'exclusion sont en polyéthylène haute densité. De plus, une multitude de recherches ont été faites et ainsi des résultats pertinents ont été obtenus pour plusieurs matériaux [54]. Les possibilités d'attacher des groupements différents pour obtenir des propriétés spécifiques sur la

surface du substrat sont infinis [18]. Donc, il est possible de dire que ce traitement donne une liberté d'option et une flexibilité non négligeable.

2.2.2.3 Désavantages

Malgré les avantages intéressants du PECVD, plusieurs enjeux sont encore problématiques. Tout d'abord, le réacteur est très sophistiqué [48], ce qui rend sa mise à l'échelle au niveau commercial plutôt difficile [58]. De plus, le cout de construction et de production est définitivement plus élevé que dans le cas d'un traitement TACVD en raison de sa complexité d'autant plus que le procédé est sous vide [48]. Ainsi, plusieurs équipements spécifiques et très dispendieux doivent être ajoutés au montage pour obtenir les conditions d'opération voulues.

Ce qui a attrait à la qualité du film obtenu, une pureté maximale du film est difficile à atteindre [48]. En effet, puisque le traitement est peu ciblé [58], la radicalisation n'est pas spécifique. Le résultat donne donc une chimie mal définie au niveau de la surface c'est-à-dire une structure aléatoire [65]. Plusieurs paramètres jouent un rôle important dans l'obtention de résultats satisfaisants tels que la puissance, la fréquence RF, la pression, la géométrie du réacteur, le débit des gaz, etc. [54]. Ce qui fait du traitement par PECVD le plus complexe des techniques CVD.

2.2.2.4 Application dans le domaine industriel

Le PECVD est un procédé très polyvalent au niveau du choix des substrats pouvant être traités. En effet, il est possible de modifier la surface d'un substrat organique tels que les polymères ainsi que les substrats inorganiques [54]. Dans l'industrie, il est possible d'ajouter une couche de nitre comme revêtement d'outils [50]. De plus, le PECVD est présent dans le domaine biomédical [18]. En effet, une surface hydrophile de PET serait nécessaire pour empêcher le sang de coaguler dans les vaisseaux et les cœurs artificiels [20]. Inversement, une surface superhydrophobe de PET, obtenue par PECVD, pourrait être utilisée comme antiadhésif biologique pour empêcher les bactéries de se coller sur les parois dans le domaine médicale ou alimentaire [19].

Plusieurs recherches en laboratoire ont amené à des résultats similaires à ceux recherchés dans cette étude pour le polyéthylène haute densité (HDPE) et le polyéthylène téréphthalate (PET) à l'aide du PECVD. L'obtention d'une surface hydrophile [16-18, 20, 66], hydrophobe [66] ou superhydrophobe [19] a été possible grâce à des conditions expérimentales différentes. Les

conclusions ont été que l'angle de contact est inversement proportionnel à la puissance des ondes et du temps de traitement [16, 17]. De plus, une perte massique a été observée après le traitement. Cela peut être causée par le brisement des liens, la scission des chaînes, la dégradation ou bien que certaines espèces ont été absorbées par l'égratignure de la surface [18]. Par contre, un traitement hydrophile n'est pas stable. En effet, après seulement quelques heures dans certains cas, l'échantillon, ayant subit une modification hydrophile, voit le comportement de sa surface être inversé jusqu'à l'hydrophobicité [20, 66, 67]. Pour obtenir une surface superhydrophobe, plusieurs possibilités sont offertes. Par exemple, il est possible de faire le PECVD en plusieurs étapes à l'aide de différents gaz précurseurs pour ainsi obtenir la couche adéquate [19]. Une seconde alternative serait de prendre les conditions opérationnelles pour obtenir une surface hydrophile. En quelques jours, l'effet de recouvrement hydrophobique entrerait en jeu et l'angle de contact augmenterait. Des valeurs pouvant atteindre 140° ont été obtenues par les chercheurs suivant cette voie [66].

2.2.3 Déposition chimique en phase vapeur initiée par la lumière (PICVD)

2.2.3.1 Définition

Le PICVD a été développé pour contrer les dommages causés par le bombardement d'ions sur la surface lors du procédé PECVD [68]. De plus, contrairement au plasma, ce procédé n'irradie pas la couche mince en croissance [49]. Dans le domaine biomédical, les chercheurs se sont tournés vers le PICVD pour obtenir des résultats précis puisque la radicalisation par PECVD n'était pas spécifique [65]. Donc, le PICVD est une alternative de choix pour les substrats très sensibles en raison de la faible énergie nécessaire [48, 68].

Donc, ce procédé est un traitement sec [55, 69] par déposition chimique activé par un mécanisme photothermique (laser) ou photolytique (spectre UV) [48]. L'énergie provient des photons fournis par la source de lumière [54]. Le gaz entrant dans le réacteur est décomposé thermiquement en radicaux libres dans la phase gazeuse, sur le substrat ou les deux [48, 68, 69]. L'exactitude du lieu où se produit la réaction n'a pas encore été déterminé par les chercheurs [55, 69]. Cette décomposition amène une réaction hétérogène des radicaux sur la surface du substrat, créant ainsi des chaînes de molécules [48, 69]. Pour que la réaction ait lieu, il est primordial que l'émission de la source concorde avec le spectre d'absorbance des réactifs [70]. Dans le cas contraire, il y a

une possibilité d'ajouter [49, 55] un photo-initiateur pour augmenter le taux de croissance de la couche. Cela demanderait moins d'énergie d'activation que le gaz précurseurs seul [55]. Par contre, celui-ci doit être choisi judicieusement puisque son pic d'absorbance doit aussi égaler la longueur d'onde de la lumière utilisée [70]. La pression d'opération est soit atmosphérique ou sous vide [48]. D'un point de vue du taux de croissance du film et du mécanisme réactionnel, le PICVD est très similaire au TACVD. La différence est ce qui incite les molécules à se radicaliser. Donc, un même type de réactant peut être utilisé dans les deux traitements et le film obtenue sera similaire [55].

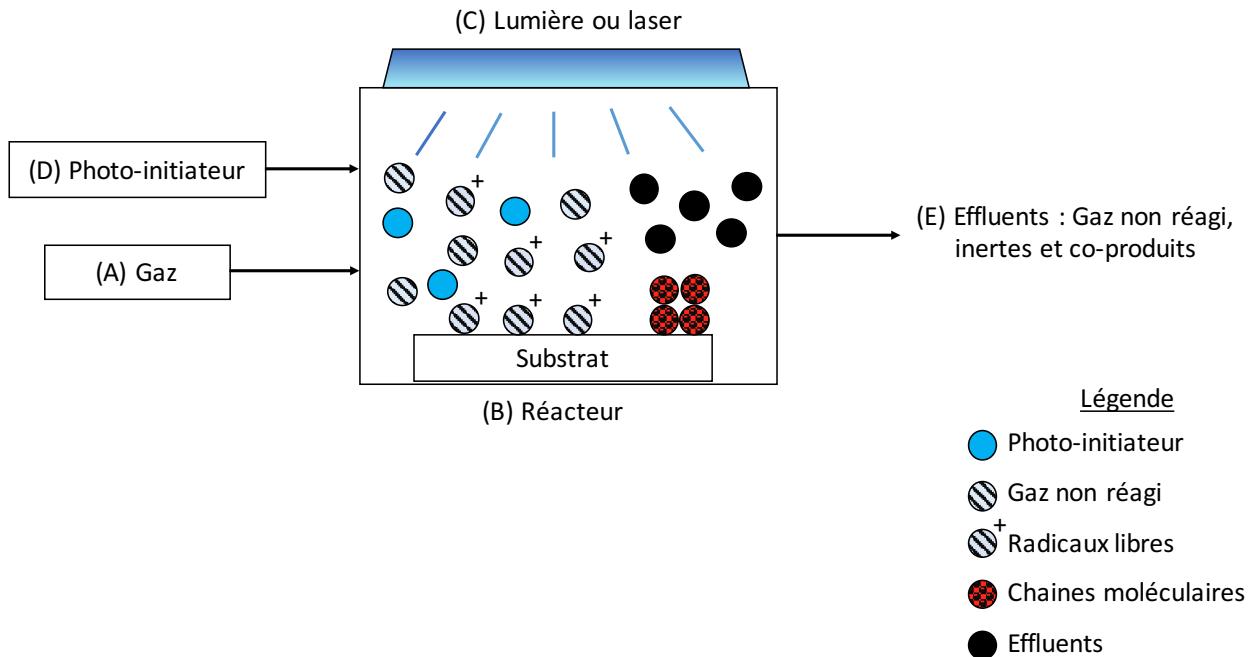


Figure 2.4: Schéma réactionnel pour le PICVD [55].

(A) Gaz précurseur injecté dans le réacteur. (B) Réacteur en verre (quartz) pour laisser passer la lumière. (C) Lumière UV ou laser selon le choix qui initiera la réaction avec le gaz précurseur. (D) Photo-initiateur qui peut être présent ou pas selon les propriétés et la vitesse de croissance voulues. (E) Sortie des effluents qui comprennent le gaz non réagi ainsi que les sous-produits.

2.2.3.2 Avantages

Le PICVD comporte plusieurs avantages intéressants. Tout d'abord, dans le cadre de ce projet, l'aspect non négligeable est que le substrat est thermiquement sensible. Le point positif le plus important pour le PICVD est que la température d'opération est généralement basse [48, 54]. Elle se situe habituellement autour de 0 à 40 °C [49, 65, 69], mais elle peut monter jusqu'à 250 °C [68]. De plus, l'énergie d'activation est peu élevée (<5 eV) ce qui évite d'endommager le substrat [48] sauf si ce dernier est directement sensible aux longueurs d'ondes retenues. Donc, ce procédé est caractérisé comme étant « doux », simple et recommandable pour les matériaux facilement dégradables [69]. Un autre avantage est le court temps de traitement qui est habituellement autour d'une heure [65, 69]. La pression peut être ambiante [48], sous vide [48, 55, 68] ou légèrement en dessous ou au dessus de la pression atmosphérique [69, 71]. Ceci est avantageux au niveau du cout lors de la mise à l'échelle, car aucun équipement spécialisé n'est nécessaire. Également, la mise à l'échelle du PICVD sera facile à effectuer pour de grande surface et des géométries complexes 3D si l'intensité de la lampe est identique sur toute la surface [55]. En effet, la déposition par vapeur chimique initiée par la lumière permet de former un mince film sur n'importe quelle surface tels que les microgéométries [69, 72]. Si le gaz et la lumière peuvent atteindre les crevasses, il sera possible de faire réagir l'intérieur des trous d'une surface [55]. De plus, la couche obtenue sera homogène [68], recouverte entièrement [65, 72] et ayant potentiellement une structure chimique linéaire (non aléatoire) [55, 65, 69] peu importe sa géométrie ou son amplitude [65, 69]. Puis, en modifiant les paramètres expérimentaux, il est possible d'obtenir des comportements surfaciques différents [65] d'autant plus qu'à l'aide d'un laser, il est réalisable d'atteindre uniquement une section prédéterminée [48, 54].

En comparaison avec les autres techniques TACVD et PECVD, le PICVD a un meilleur contrôle sur les propriétés du film obtenu, il y a réduction des réactions parasites [48] et la dégradation de la couche après le traitement est plus lente [65] probablement en raison de la réticulation du dépôt occasionné par le rayonnement UV.

Un autre point très important à soulever est l'absence de solvant [55, 65, 69] et de plasma [69]. Ceci est très avantageux dans le cas où un équipement, par exemple un senseur dans le domaine biomédical, devrait se faire traiter directement sur sa surface. Avec le traitement PICVD, cela est

possible sans que les fonctionnalités de l'équipement se dégradent [69]. De plus, l'absence de solvant est excellent d'un point de vu environnemental [55].

2.2.3.3 Désavantages

Le plus grand désavantage du PICVD réside dans le fait que pour initier la réaction, le précurseur doit être photosensible, c'est à dire que son spectre d'absorbance doit inclure la longueur d'onde de la lumière utilisée. Par contre, un photo-initiateur peut contrer cela en donnant son énergie d'excitation aux précurseurs pour démarrer la réaction. Puis, le choix du rayon UV peut devenir rapidement restreint, car seulement quelques longueurs d'ondes peuvent aisément être générées à l'aide de sources commerciales [70]. De plus, pour des longueurs d'ondes en dessous de 200 nm, les matériaux nécessaires ne sont pas communs (LiF₂, MgF₂, CaF, ect.) et demandent d'être sous-vide [73]. Les réactions possibles sont limitées puisque l'énergie distribuée par les photons des lampes ou du laser est plus basse que les autres techniques [48]. Ainsi, il pourrait en découler d'une non uniformité de la couche [71]. Puis, dans toutes les recherches jusqu'à présent, seulement des précurseurs inorganiques ont été utilisés [54, 74], ce qui limite le champ d'application et de possibilité réactionnelle du traitement par PICVD. Finalement, dans le cas où le gaz précurseur est complexe, un agent photo-sensibilisant sera nécessaire pour compléter la réaction [54]. Ceci peut rendre la mise à l'échelle du procédé plus délicat dans certain cas.

2.2.3.4 Application dans le domaine industriel

Le domaine émergeant du PICVD est sans aucun doute en biologie. En effet, ce procédé entre en jeu dans la création de lentille de contact [75], de biosenseurs [69] et dans l'étude sur la libération de médicaments dans l'organisme humain [76]. Les avantages d'utiliser le PICVD en comparaison avec d'autres techniques sont principalement l'absence de solvant et de chaleur pouvant dégrader le substrat [65], ce qui est primordiale en biologie. Tel que mentionné auparavant, les recherches s'intensifient au niveau des biocapteurs qui peuvent être traités directement sur l'appareil sans inconvénient grâce au PICVD. Par exemple, pour les personnes souffrant de diabète, un capteur de glucose pourrait être implanté directement dans le corps du patient pour ainsi suivre, en temps réel, son taux de sucre. Par contre, une surface polymérique doit absolument être ajoutée pour que l'appareil soit biocompatible. Le PICVD est le traitement de choix dans cette situation puisqu'il est sans solvant ni plasma [69].

Puis, dans un tout autre domaine, le PICVD est utilisé pour améliorer les bolomètres à haute performance. Ces appareils détectent les changements de températures par un changement de résistance. Ils peuvent être utilisés dans le domaine militaire pour les lunettes de vision de nuit ou les caméras de surveillance [68].

2.2.4 Déposition par couche atomique (ALD)

2.2.4.1 Définition

ALD est une technique un peu différente des traditionnels CVDs. En effet, la particularité unique est son caractère autolimitant («self-limiting») pour contrôler l'épaisseur de la couche formée [50, 60, 77]. Dans le réacteur, le gaz précurseur est tout d'abord injecté. Puis, au moment où la réaction sur la surface du substrat atteint son niveau de saturation, un gaz inerte est envoyé dans le but de purger le réacteur de toutes les molécules qui n'auraient pas réagies ainsi que les co-produits. Par la suite, un nouveau cycle d'injection du gaz précurseur et de purge à l'aide du gaz inerte est réalisé [54, 60]. Le nombre de période peut atteindre jusqu'à 1600 cycles [78]. La figure 2.5 présente le schéma du procédé ALD.

Dans ce traitement, la réaction se produit seulement à la surface du substrat [50, 54] en déposant une couche mince uniforme [48] atome par atome pour chaque cycle [77]. Donc, les réactions, dans la phase gazeuse, n'influencent pas le film créé sur le substrat, ce qui peut avoir ses avantages [54]. De plus, à chaque cycle, seulement une partie de la surface est modifiée, ce qui est désignée comme une demi-réaction («half-reaction») [60, 79]. L'ALD modifie majoritairement la rugosité nanométrique de la surface [78]. Plusieurs classes de réactions peuvent avoir lieu par séquence si les précurseurs injectés sont différents. Par exemple, il est possible d'avoir en premier lieu une réaction d'hydrolyse, puis de chimisorption grâce à un précurseur métallique et finalement une adsorption [54]. Il est à noter que plus le précurseur est réactif, plus la température du procédé sera basse [50].

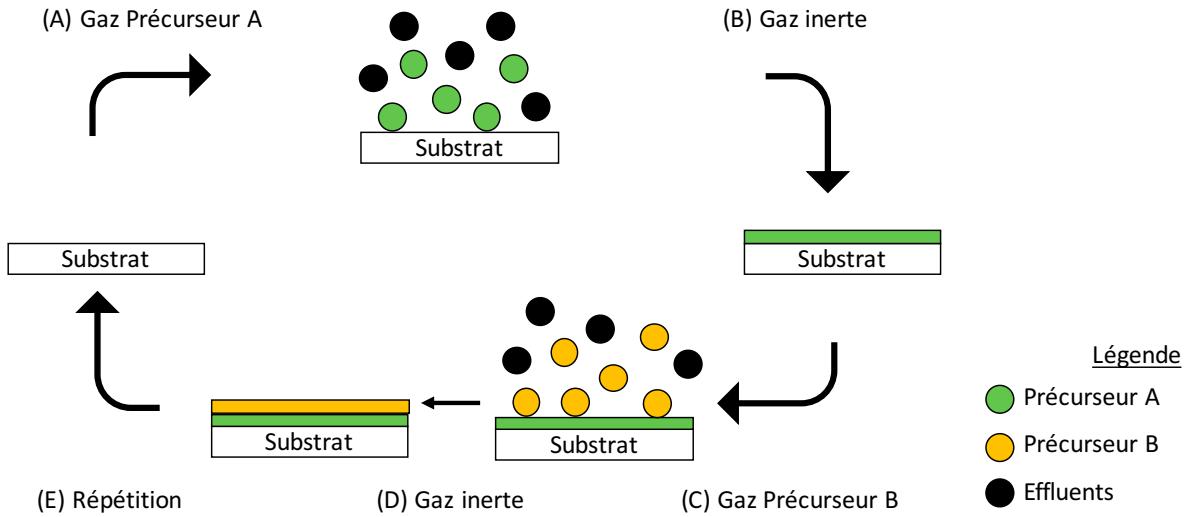


Figure 2.5: Schéma réactionnel pour l'ALD [60, 79].

(A) Injection d'un précurseur qui produira une fine couche sur la surface. (B) Injection du gaz inerte pour enlever le gaz précurseur qui n'aurait pas réagi et les co-produits. (C) Injection d'un nouveau précurseur pour produire une couche différente sur le substrat. (D) Injection du gaz inerte. (E) Le cycle se poursuit jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de la couche voulue.

2.2.4.2 Avantages

La déposition par couche atomique comporte une multitude d'avantages, puisque le procédé est maîtrisé depuis longtemps. En effet, la mise à l'échelle est facile [50, 80, 81] et à faible cout [82] dans certain cas. Le bénéfice majeur est son adaptation au procédé en continu en industrie. De ce fait, il existe l'ALD par translation du substrat où l'échantillon est envoyé dans une chambre dans lequel le précurseur gazeux est déjà présent. L'avantage est que l'ALD peut aller à la même vitesse que l'ensemble du procédé [82]. De plus, la température d'opération est plus basse que pour le TACVD soit entre 100 °C et 400 °C [50, 60]. Par contre, pour les matériaux très fragiles tels que les fibres naturelles et les polymères [83], la température peut être en dessous de 150°C [78, 79, 82].

Un autre critère qui fait de l'ALD une technique choisie par plusieurs est son haut degré de contrôle et de conformité de la couche [83]. En effet, il est possible de contrôler l'épaisseur de la

couche très facilement en ajoutant des cycles de déposition selon le résultat voulu [48, 50, 54, 60]. De plus, il est envisageable de maîtriser la composition, mais cela demeure complexe selon le précurseur choisi en raison de la non linéarité entre le ratio : nombre de cycles/déposition atomique [84]. Par contre, l'avantage d'un traitement couche par couche est qu'il est possible de faire des analyses sur une couche à la fois [50]. Tout cela fait du film obtenu par ALD le plus uniforme de toutes les techniques CVDs. Il est possible de retrouver cette caractéristique même si le débit gazeux n'est pas uniforme et que le substrat est très imparfait (pores, tranchées) [50, 54, 77, 79, 82], flexible [78] ou en 3D [60]. La reproductibilité est excellente [50, 54, 78, 80, 81] tout autant que la durabilité du traitement c'est-à-dire que la fonctionnalisation obtenue reste longtemps sur le matériel [79].

2.2.4.3 Désavantages

Le plus grand désavantage de cette technique est sans aucun doute le temps d'opération. En effet, chaque cycle est très court variant entre une à quatre minutes [78, 79]. Par contre, pour obtenir une couche adéquate, il est nécessaire d'aller jusqu'à 1600 cycles en raison du faible taux de croissance [50, 60, 77]. Ce qui donne, en conclusion, un temps d'opération entre 7h à 19h [78, 79]. Par contre, les avancées technologiques, tel que l'ALD par translation de substrat, diminuent considérablement ce temps [60], mais amène une autre problématique. Effectivement, pour les procédés à grande échelle, le substrat doit être déplacé jusqu'au précurseur ce qui pourrait amener de l'abrasion mécanique pouvant endommager certains substrats tels que les polymères. Une couche protectrice supplémentaire est indispensable [82].

En relation avec la couche, celle-ci n'est pas complète, car ce n'est pas chacune des molécules à la surface du substrat qui réagit à chaque cycle. En effet, ceci est causé principalement par l'encombrement stérique [54]. De plus, il est impossible de faire une déposition sur un endroit spécifique de la surface [50], ce qui peut être un inconvénient dans certaines applications. Puis, le choix du précurseur peut être un défi de taille selon la fonctionnalisation voulue. En effet, la réaction est seulement possible si la température du traitement est en dessous de la température de décomposition thermique du métal contenu dans le précurseur [54]. Cela limite le choix, puisque le précurseur doit être volatile à la température de la pièce et un peu au dessus ainsi qu'il doit être thermiquement stable, c'est-à-dire qu'il ne doit pas se décomposer avant de réagir avec la surface

[50, 60]. De plus, le précurseur a des chances d'être très dispendieux d'autant plus que certains pourraient endommager la surface du substrat [60].

2.2.4.4 Application dans le domaine industriel

L'ALD est un procédé bien connu en industrie. Tout d'abord, dans le domaine textile, beaucoup de recherches sont en développement pour obtenir une surface laineuse superhydrophobe à l'aide d'un précurseur d' Al_2O_3 . Ainsi, cela augmenterait sa durabilité, la neige ne pourrait pas coller dessus et le vêtement serait autonettoyant [79]. Des études similaires sur la soie sont aussi en progression [78]. Un autre domaine où l'ALD entre en jeu est la microélectronique, plus précisément les lumières OLED (diode électroluminescente organique) [82, 83]. En effet, les chercheurs développent des lumières OLEDs en polymère qui sont une alternative très intéressante en raison qu'elles sont plus minces et brillent plus que le traditionnel verre. Le problème majeur avec les lumières en plastique est sa durée de vie limitée, car elles ne sont pas perméables à l'eau et à l'oxygène. Par un traitement ALD, il est possible d'augmenter significativement cette durée de vie [83]. Finalement, un troisième domaine d'utilisation est les cellules solaires photovoltaïques. En effet, l'ALD est dans beaucoup d'application tels qu'il est utilisé dans la barrière des cellules Gratzel pour empêcher la recombinaison [85], il est utilisé dans les jonctions électriques des diodes de la cellule solaire [60] ou il est utilisé comme couche tampon dans l'anode active des cellules solaires en polymère [77].

2.2.5 Matrice décisionnelle

Pour faire un choix éclairé sur la meilleure technique CVD à utiliser, une matrice décisionnelle a été faite mettant en jeux toutes les caractéristiques voulues. Chaque critère est pondéré selon son importance dans l'étude de la production de filet d'exclusion superhydrophobe en polymère. Le tableau 2.2 présente l'ensemble des résultats.

2.2.6 Choix d'une technique

À partir du tableau 2.2, il est possible de conclure que le PICVD est une technique de choix pour la modification de filets d'exclusion en polyéthylène haute densité dans l'objectif de les rendre superhydrophobe. En effet, le TACVD n'est pas une technique pour des échantillons sensibles thermiquement. Puis, le PECVD est très complexe et couteux en raison de ses conditions

expérimentales spécifiques. L'ALD a obtenu un résultat excellent, très proche du PICVD dans la matrice décisionnelle et pourrait être une technique à prendre en considération. Par contre, le long temps de traitement et les conditions sous vide fait pencher le choix vers le PICVD. Cette dernière est la plus polyvalente pour les substrats polymériques et la mise à l'échelle est simple et possible. Le défaut majeur est l'uniformité du film, mais, sous certaines conditions, le comportement voulu peut-être atteint. Donc, PICVD sera le procédé utilisé pour le traitement superhydrophobe des polymères choisis.

Tableau 2.2: Matrice décisionnelle des techniques CVD

	Importance	TACVD	PECVD	PICVD	ALD
1. Facilité de la mise à l'échelle	3	3	2	3	4
2. Avancée technologique	3	3	2	2	4
3. Aucune dégradation des substrats sensibles thermiquement	4	1	5	5	4
4. Cout fixe du procédé	2	4	2	4	4
5. Cout de production du procédé	2	3	2	4	2
6. Uniformité de la couche sur le substrat	3	3	2	3	5
7. Uniformité de la composition de la couche	1	4	2	2	3
8. Condition expérimentale : Température	1	1	5	5	3
9. Condition expérimentale : Pression	3	4	1	4	2
10. Temps de traitement	3	4	5	4	2
11. Facilité de contrôler les conditions expérimentales	2	2	2	3	3
12. Facilité d'obtention d'une surface superhydrophobe	4	1	5	4	4
13. Versatilité des matériaux pouvant être fonctionnalisés	1	2	5	2	2
14. Possibilité de fonctionnaliser sur un endroit précis	1	1	1	5	1
	TOTAL	85	101	120	110

Tableau 2.3: Légende du tableau 2.2

	1	2	3	4	5
Importance	Très peu important	Peu important	Important	Très important	-
Pondération	Extrêmement négatif	Négatif	Correct	Positif	Extrêmement positif

CHAPITRE 3 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL

3.1 Objectifs

L'objectif général de ce projet est d'obtenir un filet d'exclusion où il y aurait une diminution significative de la quantité d'eau de pluie passant à travers les mailles. Pour ce faire, plusieurs sous-objectifs ont été déterminés :

- (1) Prouver l'hypothèse qu'une surface superhydrophobe permettra d'atteindre l'objectif principal;
- (2) Trouver les conditions d'opérations optimales (temps, pression, ratio H₂/CO, position des échantillons dans le réacteur et ajout de peroxyde d'hydrogène) pour le procédé PICVD, à l'aide du gaz de synthèse (H₂ et CO) comme précurseur, pour obtenir une surface superhydrophobe;
- (3) Faire un modèle mathématique pour chaque substrat utilisé;
- (4) Évaluer la résistance (soleil, vent et humidité) de la couche ajoutée par PICVD à l'aide d'essais par vieillissement accéléré;
- (5) Réaliser l'étude technico-économique préliminaire pour évaluer le cout de la mise à l'échelle de la technologie PICVD.

3.2 Structure du mémoire

La revue de littérature a permis d'expliquer la différence entre le comportement d'une gouttelette suivant le modèle de Wenzel et de Cassie-Baxter. Ainsi, il a été possible de déterminer que pour obtenir une surface superhydrophobe, il est primordial que la structure contienne des cavités ou des pores qui permettront à la gouttelette d'eau de se déposer sur les poches d'air. Ainsi, un angle de contact supérieur à 150° sera atteint. Pour ce faire, un traitement physique ou chimique peut être appliqué à la surface à traiter. Il a été choisi d'utiliser la déposition en phase vapeur initiée par la lumière (PICVD), un traitement chimique, pour atteindre les objectifs décrivent auparavant. L'étape suivante étant de faire la preuve de concept qu'une surface superhydrophobe empêche

l'eau de passer à travers les mailles d'un filet (chapitre 4). Par la suite, la structure du mémoire se divise en quatre sections: le choix des polymères, la méthodologie, l'article et les annexes.

3.2.1 Choix des polymères

Le premier polymère à l'étude est le polyéthylène haute densité (HDPE) puisque la majorité des filets d'exclusion provenant de Dubois Agrinovation sont fait de ce matériau. Par contre, ces filets contiennent un protecteur UV, car le HDPE se dégrade rapidement au soleil en perdant sa résistance au choc et à l'allongement à la rupture [86]. Le polyéthylène téréphthalate (PET) est le second polymère à l'étude en raison de sa meilleure résistance au rayon UV [87]. La figure 3.1 présente la différence moléculaire de ces deux polymères. Pour plus d'information sur la provenance des échantillons utilisés se référer à l'article (chapitre 6).

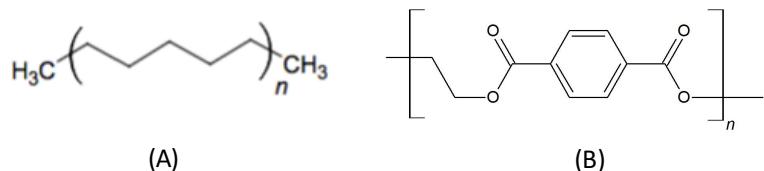


Figure 3.1: Structure moléculaire des polymères. (A) HDPE. (B) PET.

3.2.2 Méthodologie

Premièrement, la méthodologie du simulateur de pluie pour la preuve de concept est présentée en profondeur au chapitre 4 et partiellement dans l'article.

Puis, la méthodologie du procédé PICVD est présentée en détail dans l'article au chapitre 6 en incluant le schéma du procédé. De plus, l'annexe H présente le tout en isométrie pour une meilleure visualisation des traitements effectués.

La troisième partie de la méthodologie, faisant référence à la démarche statistique, est présentée au chapitre 5 et est complémentaire à l'article. Dans cette section la démarche complète du choix du plan expérimental effectué dans ce mémoire est présentée. En effet, des choix vigoureux sont nécessaires pour obtenir des résultats adéquats. Cette partie inclut aussi une légère revue de littérature sur les différents plans expérimentaux existants.

3.2.3 L'article – chapitre 6

L'article a été soumis au *Nature Scientific Reports* et comporte une structure semblable à celle du mémoire. En effet, dans la première partie suivant l'introduction, la preuve de concept est établie et la méthodologie est détaillée. Dans la section résultats, les angles de contact pour chaque expérience suivant le plan expérimental sont présentés et les modèles statistiques sont développés pour le HDPE et PET. Plusieurs analyses statistiques complémentaires aux modèles sont détaillées au chapitre 7. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et les images du microscope à force atomique (AFM) permettent de caractériser les différentes surfaces obtenues. Une première approche cinétique a été faite et les résultats complémentaires sont présentés au chapitre 7.

Puis, les sections additionnelles présentées dans ce mémoire et pouvant se greffer à la suite de l'article sont : le vieillissement de la surface produite par PICVD après trois mois et l'étude préliminaire de la mise à l'échelle. Finalement, une discussion générale (chapitre 8) permet de tisser les liens entre la revue de littérature, la méthodologie et les résultats.

3.2.4 Étude en annexe

Pour alléger le mémoire, plusieurs études complémentaires et pertinentes ont été placées en annexe. Tout d'abord, l'annexe B inclut cinq études faites à l'aide du simulateur de pluie. Elle comprend une comparaison entre tous les types de filets traités et non traités par le produit commercial, une comparaison en fonction des différents débits volumiques et une autre en fonction de la taille des gouttelettes. Puis, une comparaison de l'orientation du maillage des filets ainsi qu'une comparaison entre le filet ProtekNet 60 g uniforme et non uniforme ont été réalisées. La seconde étude est présentée à l'annexe E et expose une analyse des interactions dans le modèle HDPE et PET pour les facteurs opérationnels à l'étude. Finalement, l'annexe F fait l'étude de l'orientation des échantillons dans le réacteur. Cette section est pertinente pour comprendre la réaction PICVD.

CHAPITRE 4 PREUVE DE CONCEPT

4.1 Théorie de la gouttelette

Pour simuler la pluie, certains critères sont à prendre en considération pour obtenir un effet précis. Selon le type de nuages présent dans le ciel, le rayon des gouttelettes va différer [88]. Malgré la difficulté à obtenir des résultats homogènes, il est possible de confirmer que le rayon des gouttelettes varie entre 1 à 3000 μm [88]. Cela inclut la petite brume jusqu'à une très grosse averse. Un second facteur à prendre en considération est la vitesse à laquelle l'eau atteint la surface. En effet, la vitesse d'atteinte de la goutte au sol est calculée en prenant 95 % de sa vitesse terminale [89]. En raison de la grande variation de la taille des gouttelettes, trois catégories existent et suivent un modèle différent pour le calcul de la vitesse terminale. Le tableau 4.1 présente le tout en émettant l'hypothèse qu'une goutte d'eau est parfaitement sphérique. De ce fait, il est à noter que les grosses gouttelettes sont très instables et, selon le niveau de turbulence, elles ne sont pas sphériques et se brisent. L'équation représente donc une simple approximation.

Tableau 4.1: Vitesse terminale pour chaque catégorie de gouttelette d'eau [89].

Catégorie gouttelette	Taille gouttelette	Loi	Équation
Petite	$r < 40 \mu\text{m}$	Stokes (rampant)	$v_t = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}$
Moyenne	$40 \mu\text{m} < r < 250 \mu\text{m}$	Newton (turbulent)	$v_t = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta (CR_e/24)}$
Grosse	$250 \mu\text{m} < r < 3 \text{ mm}$	Instable	$v_t \approx 650 \sqrt{r}$

Nomenclature

r : Rayon, v_t : Vitesse terminale, g : Constante gravitationnelle (9.81 m/s^2), ρ : Masse volumique de l'eau, ρ_0 : Masse volumique de l'air, η : Coefficient de viscosité de l'air, C : Coefficient de trainée, R_e : Nombre de Reynolds

4.2 Méthodologie du simulateur de pluie

Le schéma du simulateur est présenté ci-dessous. L'objectif de ces essais est de comparer différents filets non traités et traités avec un produit superhydrophobe commercial en variant plusieurs paramètres présentés ci-dessous. Pour ce faire, l'eau distillée est dirigée vers un entonnoir à l'aide d'une pompe péristaltisme pour ainsi atteindre l'aiguille qui formera les gouttelettes. L'eau traversant le filet est récolté pour connaître son pourcentage. Les détails sont présentés dans l'article (chapitre 6).

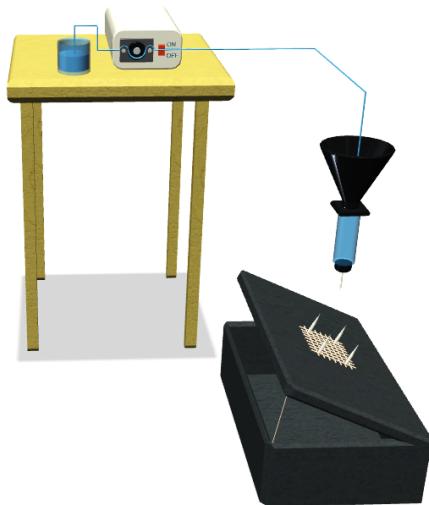


Figure 4.1: Simulateur de pluie

4.2.1 Taille et vitesse des gouttelettes

La taille des gouttelettes a été modifiée en changeant l'aiguille au bout du montage. Deux différentes grosseurs ont été analysées et représentent les deux limites pour la catégorie « grosse gouttelette ». La vitesse terminale a été calculée à partir de l'équation du tableau 4.1 en fonction de sa catégorie. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.2: Vitesse terminale pour les différentes aiguilles utilisées.

	Type	Diamètre interne de l'aiguille (mm)	Taille de la gouttelette ¹ (μm)	Vitesse terminale (cm/s)
Aiguille 1	26G	0.45	600	500
Aiguille 2	21G	0.80	1000	650

¹ La valeur représente une moyenne. Le détail des calculs est présenté à l'annexe A.

4.2.2 Types de filets d'exclusion

Les filets polymériques utilisés proviennent tous de la compagnie Dubois Agrinovation. Chacun se caractérise par son maillage qui empêche différentes sortes d'insectes de pénétrer dans les cultures agricoles ainsi que les matériaux utilisés. Dans cette étude, les filets sont soit en polypropylène (PP) ou en polyéthylène haute densité (HDPE). Les quatre filets présentés au tableau 4.3 et à la figure 4.2 sont des choix potentiels pour la culture de pommes biologiques. L'échantillon du filet mesure 1.5 x 3.8 cm puisqu'une seule goutte tombe à la fois lors des essais avec le simulateur de pluie.

Tableau 4.3: Caractéristique des filets d'exclusion utilisés

Nom	Poids (g/m ²)	Maillage (mm)	Durée de vie (ans)	Matériaux
(A) Ultravent	52	0.25 X 0.72	5	PP
(B) ProtekNet 60 g	60	1.9 X 0.95	5	HDPE
(C) ProtekNet 70 g	70	0.9 X 1.70	5	HDPE
(D) ProtekNet 80 g	80	1.0 X 0.60	7	HDPE

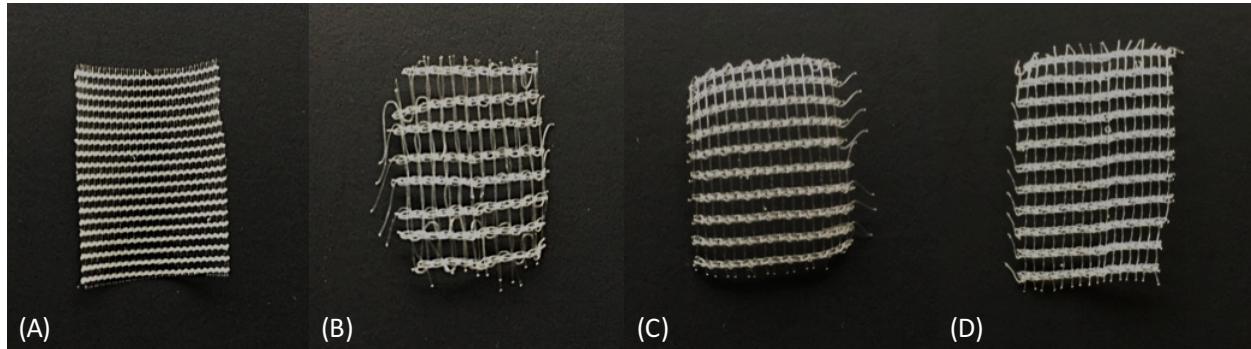


Figure 4.2: Filets d'exclusion

(A) Ultravent 52 g. (B) ProtekNet 60 g. (C) ProtekNet 70 g (D) ProtekNet 80 g

4.2.3 Angle du filet d'exclusion

Pour chaque essai du simulateur de pluie, l'angle, variant de 0° à 70° , a été pris selon le schéma présenté à la figure 4.3.

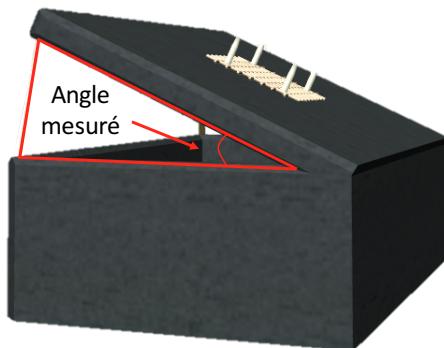


Figure 4.3: Représentation de l'angle mesuré lors des essais du simulateur de pluie.

4.2.4 Produit commercial superhydrophobe

Le produit choisi pour obtenir une surface superhydrophobe sur les filets est le Rustoleum NeverWet. Selon le substrat utilisé, l'angle de contact varie, selon la spécification du

manufacturier, entre 160 et 175°. Donc, il est un produit de choix pour le simulateur de pluie. Ce liquide en vaporisateur est à base de silicium et siloxane ce qui lui procure son effet attendu [90].

4.3 Résultats

Le graphique suivant présente les essais de pluie pour trois filets soit le ProtekNet 70g, 80g et le Ultravent 52 g. Il démontre l'effet du traitement superhydrophobe. L'aiguille 2 (grosse goutte) a été choisie avec un débit massique de 3 g/min. La vitesse terminale n'a pas été atteinte (détail des calculs annexe A). Différentes études complémentaires sont présentées à l'annexe B tel que l'angle à privilégier en fonction du filet utilisé.

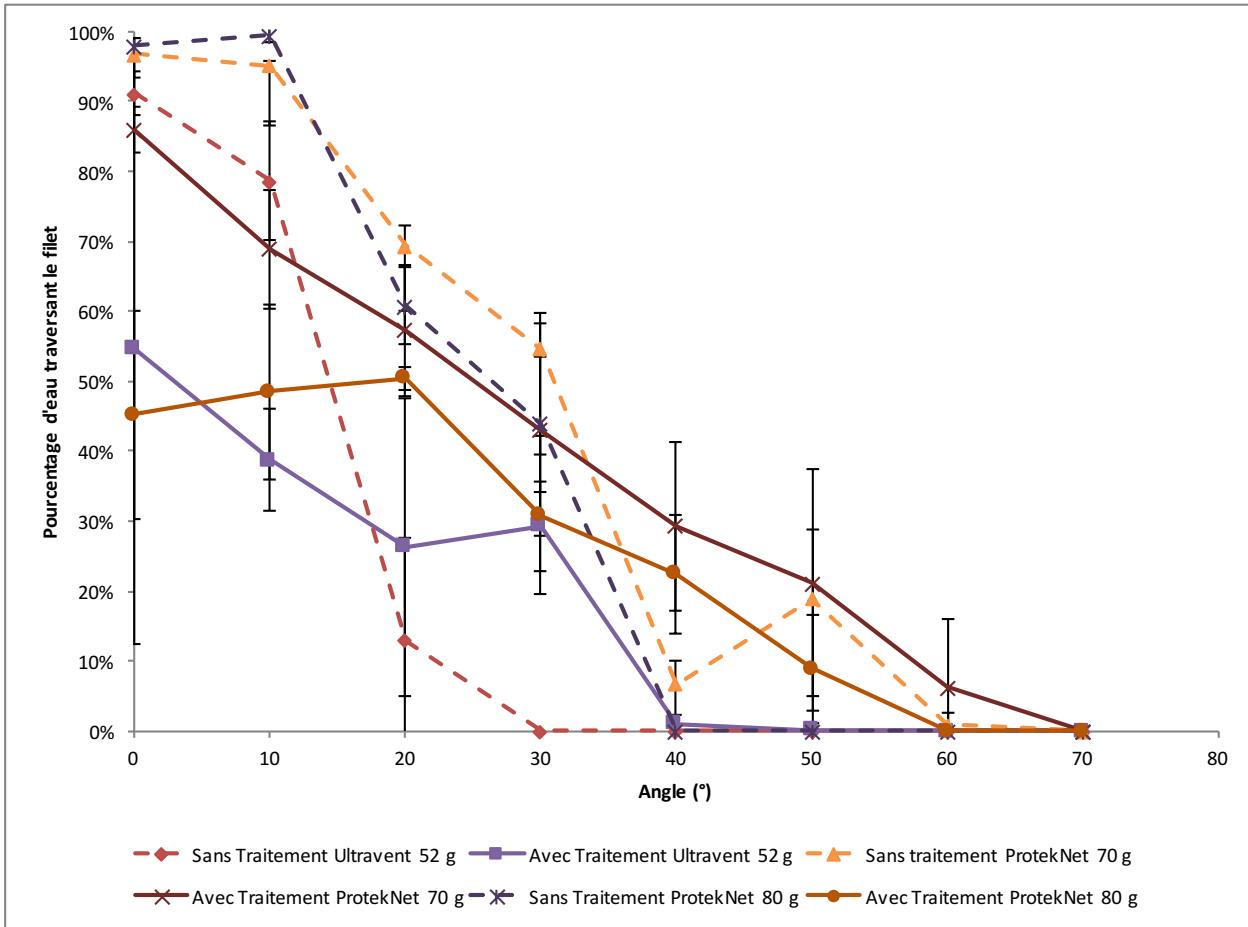


Figure 4.4: Pourcentage d'eau traversant les différents filets avec et sans traitement commercial selon les différents angles.

4.4 Discussion

Le graphique 4.4 démontre que pour de petits angles, l'ajout d'une surface superhydrophobe permet la diminution d'eau traversant le filet. Par contre, à partir de 30° , les résultats sont semblables avec ou sans traitement. Il est évident que ces résultats sont basés seulement sur un très petit échantillon, mais cela permet de prouver le concept en particulier pour le filet ProtekNet 80 g.

Plusieurs inconvénients font de cette solution un choix à rejeter pour les filets d'exclusion sur les pommiers. Tout d'abord, l'effet superhydrophobe s'atténue après seulement 2 heures sur les échantillons étudiés. De plus, les propriétés physiques, telle que l'élasticité, sont perdues (figure 4.5). Ceci est un énorme désavantage dans le cas des filets, puisque l'élasticité du polymère est nécessaire pour résister au vent. Puis, il y a possibilité de lixiviation sur les pommes, ce qui n'est pas voulu [29, 34]. En conclusion, une nouvelle technique pour obtenir une surface superhydrophobe permanente, sans perte d'élasticité et de lixiviation est nécessaire.

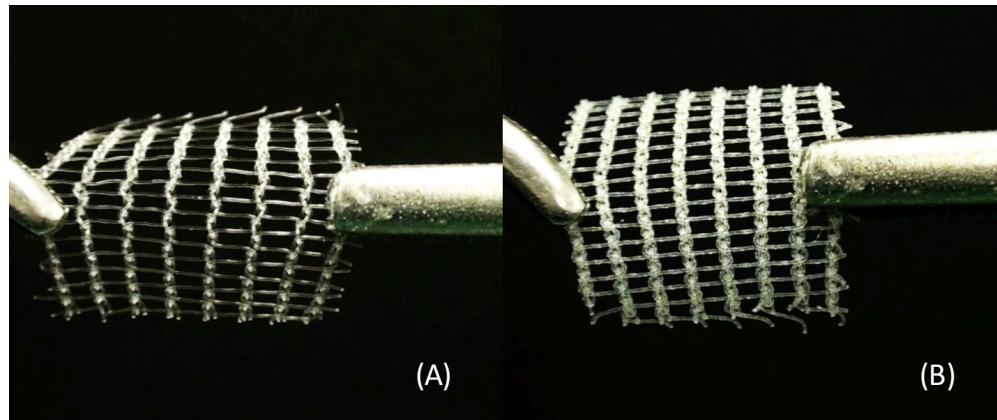


Figure 4.5: Élasticité du filet ProtexNet 70g.

(A) Sans traitement. (B) Avec le traitement commercial

CHAPITRE 5 ASPECTS MÉTHODOLOGIQUES SUPPLÉMENTAIRES

5.1 Les différents plans expérimentaux (DOE)

Définir un plan expérimental consiste en une étape primordiale lorsque plusieurs facteurs contrôlables sont en jeu dans une expérience. Dans cette étude, cela permet de minimiser le nombre d'essais à effectuer pour ainsi trouver les conditions optimales. De plus, il sera possible de déterminer les facteurs ayant le plus d'influence sur les résultats [91]. Pour ce faire, une multitude de plans expérimentaux existent. Le tableau 5.1 présente les caractéristiques de chacune de ces méthodes.

5.2 Choix de la méthode

À la vue de l'ensemble des possibilités de plans expérimentaux disponibles au tableau 5.1, le choix repose principalement sur la possibilité d'un comportement quadratique du modèle. Dans ce cas-ci, en se basant sur les recherches antérieures [71], il y a une forte chance que les effets de courbures soient présents. De plus, il ne faut pas négliger les effets principaux et les interactions entre les facteurs. Donc, le plan expérimental sera composé d'un plan factoriel fractionnel de résolution V (effets principaux et interactions) suivit d'un plan central composite (effets quadratiques), d'un plan Box-Benhken (complémentaire) et de plusieurs points centraux (fixer le modèle dans l'espace).

Tableau 5.1: Description des différents plans expérimentaux possibles

	Description	Avantages	Désavantages	Nombre d'expérience (N _r)	Ref
Un facteur à la fois <i>One-factor-at-a-time design</i>	Faire varier un seul facteur pendant que les autres restent constants	Simple à utiliser Interactions principales sont évaluées	Les expériences aux conditions d'extrême ne rentrent pas tous en jeu Les interactions entre 2 facteurs sont négligées Nombre élevé d'expériences	$\prod_{i=1}^k L_i$	[92, 93]
Plan factoriel complet à 2 niveaux <i>Two-level full factorial design</i>	Chaque facteur a 2 niveaux (valeur la plus basse (-1) et valeur la plus haute (1))	Les interactions principales entre les facteurs sont évaluées indépendamment des effets principaux. Le modèle couvre un plus grand espace de données. Tous les plans sont rotatifs.	Nombre d'expérience augmente exponentiellement. Ne prend pas en compte l'erreur sur la répétition des mesures. Ne détecte pas les effets quadratiques.	2^k	[92-96]
Plan fractionnel factoriel de résolution III <i>Fractional factor designs of resolution III</i>	Identique à un plan factoriel complet, mais moins d'expérience.	Nombre d'expérience est inférieur à un plan factoriel complet. Diminue l'influence des effets confondus dans le modèle.	Perte d'information par rapport aux interactions entre 2 facteurs. Ne détecte pas les effets quadratiques.	2^{k-p}	[92, 95]
Plan Plackett-Burman <i>Plackett-Burman designs</i>	Même objectif que le plan fractionnel factoriel de résolution III.	Nombre d'expérience est inférieur à un plan factoriel de résolution III. Idéal pour connaître seulement les effets les plus importants.	Perte d'information par rapport aux interactions entre les facteurs. Complexité élevée. Non orthogonal. Nature aléatoire, (non-systématique).	$N_R > k$ N_R un multiple de 4 (min = 8)	[92, 93, 97]

Nomenclature

L : nombre de niveau, k : nombre de facteur, p : nombre de générateur.

Tableau 5.1 : Description des différents plans expérimentaux possibles (suite)

	Description	Avantages	Désavantages	Nombre d'expérience (N _r)	Ref
Plan fractionnel factoriel de résolution V <i>Fractional factor designs of resolution V</i>	Résolution III plus avancée	Interactions entre 2 facteurs sont analysées. Aucune information sur les interactions n'est nécessaire pour construire le plan expérimental. Diminue l'influence des effets confondus dans le modèle.	Le double d'expérience que pour une résolution III. Ne détecte pas les effets quadratiques.	Minimum : $2 \cdot \text{Res III}$	[92, 95]
Plan de Taguchi <i>Taguchi Design</i>	Similaire à une approche par résolution III, analyse différente (signal-to-noise)	La plus simple des méthodes (plan expérimental déjà établi) Il est possible d'analyser les facteurs contrôlables et non contrôlables simultanément Conception orthogonale	Donne très peu d'information sur les interactions entre 2 facteurs Impossible de savoir si le facteur est un facteur local ou de dispersion.	Identique à Résolution III L8, L16, L32	[92, 98]
Plan central composite (CCD)	Complémentaire à un plan factoriel complet de niveau 2 ou fractionnel de résolution V. Regarde les points axiaux (étoiles) à l'extérieur du domaine d'étude d'une valeur de α . Si $\alpha = 1$ plan central composite à face centrée.	Prend en compte les effets quadratiques efficacement. Rotatif ou presque rotatif si la valeur α est choisi adéquatement	Ne regarde pas les effets linéaires et les interactions entre les facteurs.	2k	[94, 95]
Plan Box Behnken	Complémentaire à un plan factoriel complet de niveau 2 ou fractionnel de résolution V. Ajout des points ayant deux facteurs aux valeurs extrêmes et les autres une valeur milieu.	Diminution du nombre d'expérience comparé à CCD. Prend en compte les effets quadratiques. Rotatif ou presque rotatif.	Diminution de la précision proche des sommets (niveau maximum et minimum de chaque facteur).	Aucune règle précise	[93, 95]

5.2.1 Plan factoriel fractionnel de résolution V

Le choix de la meilleure méthode pour la partie linéaire et les interactions entre facteurs d'un modèle est basé sur trois paramètres importants : l'optimisation du nombre d'expérience en fonction de la précision voulue et de l'orthogonalité du modèle. En effet, l'orthogonalité est atteinte lorsque la somme du produit scalaire de deux colonnes de n'importe quel ensemble de deux facteurs est égal à 0 [93]. Le tableau 5.2 présente un exemple pour deux facteurs quelconque. Un choix judicieux d'un plan expérimental permet de parvenir à l'orthogonalité.

Tableau 5.2 : Représentation de l'orthogonalité entre deux facteurs

Facteur 1 (F1)	Facteur 2 (F2)	Produit (F1 · F2)
-1	-1	+ 1
+ 1	-1	- 1
-1	+ 1	- 1
+ 1	+ 1	+ 1
Sommation		0

Dans ce cas-ci, cinq facteurs contrôlables sont à considérer et les détails sont présents au tableau 5.4. Pour une première approche expérimentale, aucun facteur extérieur (confondu) ne sera pris en compte. Il est très possible que certaines interactions entre deux facteurs soient importantes vu le niveau de complexité de la réaction. Pour cette raison, un plan expérimental fractionnel de résolution V sera celui à prioriser. En effet, une résolution V permet d'obtenir des résultats précis et complet tout en ayant un nombre d'expérience raisonnable. De plus, une résolution III ou IV serait moins adéquates puisqu'aucune information n'est présentement connue sur les interactions entre facteurs les plus importantes. Les autres méthodes semblent manquer de rigueurs scientifiques pour obtenir des résultats optimaux dans le cas d'une réaction par photopolymérisation initiée par la lumière UVC.

Dans le cas d'une étude pour 5 facteurs (A, B, C et D), un plan expérimental de résolution V est la combinaison d'un plan expérimental de résolution III (4 premiers facteurs) et une interaction (5^e facteur). Pour cette première approche linéaire, chaque facteur a 2 niveaux, un minimum (-1) et un maximum (1). La figure 5.1 (A) présente la distribution des points dans l'espace 3D (3 facteurs) pour un plan factoriel à 2 niveaux. Les interactions possibles sont présentes au tableau 5.3.

Tableau 5.3: Choix possible pour le générateur

Interaction 2 facteurs	Interaction 3 facteurs	Interaction 4 facteurs
AB	ABC	ABCD
AC	ABD	
AD	ACD	
BC	BCD	
BD		
CD		

Il est important de prendre comme générateur pour le 5^e facteur, l'interaction ayant le plus de facteurs entrant en jeu. Ainsi, aucun facteur principal ou interaction ne seront confondus avec d'autres facteurs importants [92]. Dans ce cas-ci, le 5^e facteur (le générateur) sera égal au signe de la multiplication des facteurs ABCD. C'est à dire, par exemple, A = -1, B = -1, C = 1 et D = 1, alors $E = -1 \cdot -1 \cdot 1 \cdot 1 = 1$. Cela permettra d'obtenir un modèle de 1^{er} ordre où la variance sera optimale [94]

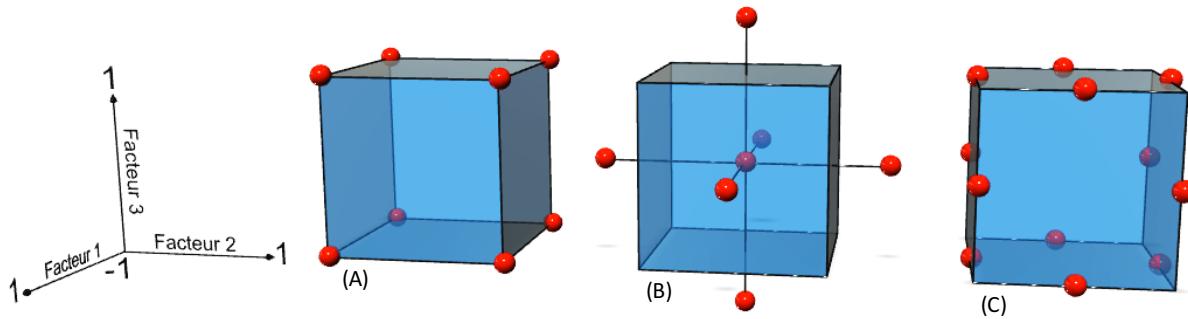


Figure 5.1: Représentation en 3D des plans pour 3 facteurs.

(A) Plan factoriel de résolution V (B) Plan central composite (C) Plan de Box-Behnken

5.2.2 Plan central composite

La seconde partie du plan global fait référence à la partie quadratique du modèle. Le critère le plus important est que le modèle soit dit rotatif (*rotatable design*) ou semi-rotatif. Cela implique que « la variance de la réponse prédictive pour chaque valeur de x ($N \text{Var} [\hat{y}(x)]/\sigma^2$) a la même valeur pour tout ensemble de deux points qui sont à la même distance du point central. En d'autre terme, il forme une sphère de rayon constant » [94]. Le plan central composite permet d'obtenir un modèle à isovariance par rotation si le choix du paramètre α est adéquat [94]. En effet, ce plan étant complémentaire au plan fractionnel factoriel de niveau II, il permet d'augmenter le niveau d'un facteur à 5. Ces nouvelles expériences seront faites à l'extérieur des limites du plan factoriel suivant l'axe central (conception en étoile). La figure 5.1 (B) présente la configuration 3D de ce plan additionnel.

Dans le cas de cette étude, seulement 4 des 5 facteurs ont été considérés comme des variables continues, donc peuvent avoir 5 niveaux. En effet, la quantité de peroxyde (H_2O_2) injectée dans le réacteur a été catégorisée de variable qualitative à trois niveaux (aucun, 0.5 ml/h et 1 ml/h). La valeur du α est calculée comme suit où la valeur de k est le nombre de facteurs quantitatifs [99] :

$$\alpha = (2^{k-p})^{\frac{1}{4}} = (2^{4-1})^{\frac{1}{4}} = 1.68 \quad (7)$$

Où k est le nombre de facteurs continus et p le nombre de générateur

Le modèle est dit rotatif si le plan factoriel est de résolution V ou plus [99], ce qui est en accord avec le plan linéaire utilisé. Le tableau 5.4 présente toutes les valeurs numériques pour les cinq niveaux de chaque facteur.

Tableau 5.4: Valeurs numériques de chaque niveau des 5 facteurs pouvant entrer en jeu lors de la réaction de PICVD

Facteurs	$-\alpha = -1.68$	- 1	0	1	$\alpha = 1.68$
Temps (min) [t]	0	30	75	120	151
Pression (kPa) [Pr]	- 17	-10	0	10	17
Ratio H ₂ /CO [r]	0	0.12	2.06	4	6.7
Position (cm) ¹ [Po]	3	20	45	70	87
H ₂ O ₂ (ml/h) [H ₂ O ₂]	-	0	0.5	1	-

¹à partir de l'entrée des gaz dans le réacteur

5.2.3 Plan Box-Benhken

Le dernier plan à considérer est le plan de Box-Benhken. Celui-ci fait référence aux points d'un cuboctaèdre tel que présenté à la figure 5.1 (C) [100]. Ce plan est complémentaire au plan central composite et n'est pas obligatoire. Par contre, étant donné qu'un des facteurs est qualitatif (ajout de peroxyde), il est préférable d'ajouter quelques essais pour obtenir un modèle où l'isovariance par rotation et l'orthogonalité seront atteints [99].

5.2.4 Points centraux

Les plans expérimentaux présentés sont très importants pour obtenir un modèle adéquat. Également, le point central est d'une importance cruciale et ne peut pas être négligé. En effet, l'ajout de plusieurs essais sur le point central permet de stabiliser le modèle dans l'espace. Cela n'a aucun impact sur les propriétés orthogonales du modèle, mais les effets quadratiques et l'erreur pure seront repérés adéquatement si le nombre d'essais au point central est optimal. Un

modèle obtient une isovariance par rotation si la distance entre les points est équidistante. Donc, tel que précisé précédemment, les points forment une sphère. Par contre, cette distance peut être infini si aucun point central n'est établi [94]. C'est pour cette raison que le nombre d'essais du point central a un impact important dans l'établissement d'un modèle. De plus, le nombre d'essais au point central est inversement proportionnel à la variance du modèle [94].

Dans cette étude, deux essais du point central ont été pris pour chaque niveau du facteur qualitatif. En effet, le point central est assujetti seulement sur les variables quantitatives et doit prendre en compte tous les niveaux du facteur qualitatif, c'est à dire l'ajout de peroxyde (aucun, 0.5 ml/h et 1 ml/h).

5.2.5 Normalisation des facteurs

Pour simplifier la notation et normaliser les facteurs, il est nécessaire de rendre toutes les variables adimensionnelles. En effet, chaque facteur a deux niveaux dans le cas d'un plan fractionnel factoriel de résolution V. Donc, le plan est basé sur une valeur minimal -1 et une valeur maximal 1. Lorsque les effets quadratiques sont analysés les facteurs atteignent 5 niveaux. Les équations suivantes présentent ce changement de variables en lien avec les valeurs du tableau 5.4.

$$t = \frac{\text{temps} - 75}{45} \quad (8)$$

$$\text{Pr} = \frac{\text{pression}}{10} \quad (9)$$

$$r = \frac{\text{ratio} - 2.06}{1.94} \quad (10)$$

$$H_2O_2 = \frac{\text{peroxyde} - 0.5}{0.5} \quad (11)$$

$$Po = \frac{\text{position} - 45}{25} \quad (12)$$

5.2.6 Plan expérimental final

En conclusion, le plan expérimental final comprendra le plan factoriel fractionnel de résolution V (16 expériences), le plan central composite (8 expériences), le plan Box-Benhken (10 expériences) et les points centraux (6 expériences) pour un total de 40 expériences.

CHAPITRE 6 ARTICLE 1 : PHOTO INITIATED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION TO INCREASE POLYMER HYDROPHOBICITY

Ariane Bérard, Gregory S. Patience, Gérald Chouinard, Jason R. Tavares

Soumis au *Nature Scientific Reports*

6.1 Abstract

Apple growers face new challenges to produce organic apples and now many cover orchards with high-density polyethylene (HDPE) nets to exclude insects rather than spraying insecticides. However, rainwater- associated wetness favours the development of apple scab, *Venturia inaequalis*, whose lesions accumulate on the leaves and fruit, causing unsightly spots. Treating the nets with a superhydrophobic coating should reduce the amount of water that passes through the net. Here we treat HDPE and polyethylene terephthalate using photo-initiated chemical vapour deposition (PICVD). We placed polymer samples in a quartz tube and passed a mixture of H₂ and CO through it while a UVC lamp (254 nm) illuminated the surface. After the treatment, contact angle between water droplets and the surface increased by an average of 20°. The contact angle of samples placed at 70 cm from the entrance of the tube was higher than those at 45 cm and 20 cm. The PICVD-treated HDPE achieved a contact angle of 124°. Nets spray coated with a solvent-based commercial product achieved 180° but water ingress was, surprisingly, higher than that for nets with a lower contact angle.

6.2 Introduction

Consumer demand for organic apples continues to increase. Leaves, branches and fruits are susceptible to pest infection and diseases. Several insecticide-free solutions have been proposed[101-103]. Sauphenor *et al.* (2010, 2012) [104, 105] cover trees with polymer nets to exclude insects, as was already practiced in Canada, France and Australia [3, 105, 106]. Despite their advantages, exclusion nets do not prevent important diseases from affecting apple trees. In particular, a pathogenic fungus, *Venturia inaequalis*, develops rapidly when fruit and foliage stay wet for prolonged periods. These infections, which also occur under nets because of their permeability, cause scab, a disease that generates dark spots on the fruit and reduces its commercial value [107].

With a 160° contact angle and a low hysteresis of 10° [15], lotus leaves are the perfect example of pearl rain droplets. Micropapillae with branch-like nanostructures cover its surface and allows superhydrophobic behaviour [10]. To mimic lotus leaves, polymer exclusion nets, should match these performance parameters. A high contact angle alone is insufficient for this application; the surface must also be non-adhesive. Droplets must trickle along the exclusion net (rather than pass through it), which is difficult when water adheres to the surface, as mentioned by Li *et al.* [22].

Lee *et al.* [108] presented static superhydrophobic behaviour for both water and oil droplets on 1 to 2 mm mesh size surface. They produced a polycyanoacrylate rectangular mesh with a 3D printer and studied the static behaviour – they placed droplets on the surface and measured the contact angle.

The Cassie-Baxter model explains this superhydrophobicity: the water droplets sit on air pockets, much like what happens on a lotus leaf's microstructure [7]. A physical or chemical surface modification can provide this behaviour.

Advantages of physical treatment included basic processing and commercial accessibility [43, 44]. To modify surfaces physically, several approaches are available such as electrospinning [34], laser and chemical etching [30, 32, 37, 38] methods. Solvent treatments can also be used to physically alter a surface, by depositing new groups on the surface and forming superhydrophobic microstructures. Silicon-based commercial formulations, such as Rustoleum

NeverWet, Ultra Ever Dry and Waterbeader, work according to this principle. However, in agricultural applications residual solvents or degradation products may leach out and contaminate the fruit, thus they are seldom used [29, 34].

Chemical modification is an alternative to this problem since the surface is functionalized. New groups are chemically bonded to the surface, which should prevent leaching. Available technologies included sol-gel [44, 46] and chemical vapour deposition (CVD) [109]. By opting for a gas-phase approach like CVD, it is possible to further prevent residual solvent leaching. Further, CVD coatings typically exhibit high film durability [48] and are readily scaled up [82, 110]. The deposition can be initiated by heat (thermally activated / TACVD) [50, 111], by plasma (plasma enhanced / PECVD) [18, 112] or by light (photo-initiated / PICVD) [113, 114]. Heat initiation is problematic with temperature-sensitive substrates such as polymers [48, 54], whereas plasma is plagued with scale-up issues due to specific operating requirements [16, 17, 22, 48, 66]. PICVD is an alternative with its low energy treatment and a wide spectrum of possible variations [17, 109]. Indeed, depending on the light source used, it can be operated at ambient temperature and pressure conditions, without the use of highly specialized equipment. This article focuses on reducing the permeability of high-density polyethylene (HDPE) and polyethylene terephthalate (PET) nets via PICVD and evaluating their behaviour under simulated field conditions.

6.3 Experimental

6.3.1 Experiments

6.3.1.1 Rain simulator

To demonstrate that a superhydrophobic net reduces water ingress during rainy days, we designed and built a rain simulator (see Fig. 6.1). A peristaltic pump feeds water to a nozzle at a rate of 250 ml/h. Droplets with a diameter of 0.6 mm form at a needle placed at the end of the nozzle [115]. The droplets fall on a 1 mm by 0.6 mm exclusion net set at tilt angles ranging from 0° to 80°. The superhydrophobic coating (Rustoleum NeverWet) was applied following 2 steps. First, a base coat was sprayed approximately 15 cm to 30 cm from the net. After 30 min, a topcoat was sprayed at the same distance. After an additional 30 min the test was initiated.

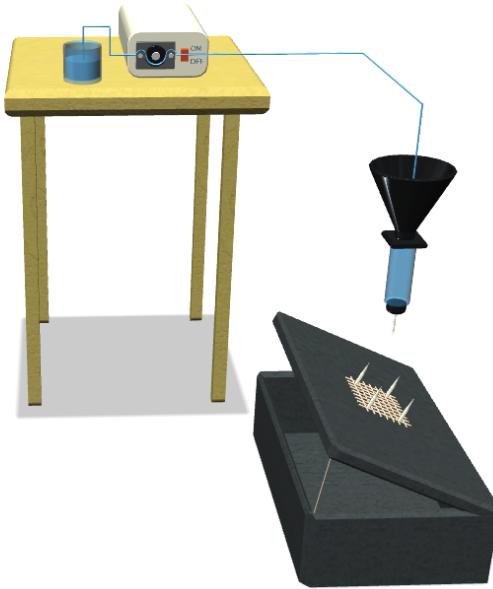


Figure 6.1: Rain simulator set up

6.3.1.2 Photo initiated chemical vapour deposition (PICVD)

Polymer samples are placed at various lengths along a 25 mm ID quartz tube (see Fig. 6.2). Argon (400 ml min^{-1}) purged the tube for 2 min to scavenge residual oxygen. Brooks mass flow controllers metered the gases to the reactor (400 ml min^{-1}). Two 30 W UVC lamps (253.7 nm, irradiance of $5.5 \times 10^{-4} \mu\text{W cm}^{-2}$, at 15 cm) illuminated the surface of the polymer samples. A precision valve controlled the pressure in the tube. The line was connected to a three-way valve leading to vacuum to test sub atmospheric pressure. For further details see Dion *et al.* [71]. The factors tested to functionalize the polymer surfaces included time, pressure, H₂/CO (syngas) ratio, photo initiator feed rate (H₂O₂) as well as position in the reactor. Ranges for each factor can be found in Table 6.1. We tested both HDPE, with which apple growers use to cover their trees, as well as PET. HDPE exclusion nets typically contain a UV protector (used to extend the life-span of the net itself), but that protector limits the reaction rate initiated by the UVC lamp. Therefore, PICVD assays were conducted with PET, which has superior UV resistance, and HDPE sheets without the UV protector package.

Table 6.1: PICVD parameter ranges

	Range
Pressure	-17 to 17 kPa
Sample position	3 to 87 cm from gas inlet
Ratio H ₂ /CO	0 to 6.7
Time	0 to 151 minutes
Hydrogen peroxide	0 to 1 ml/h

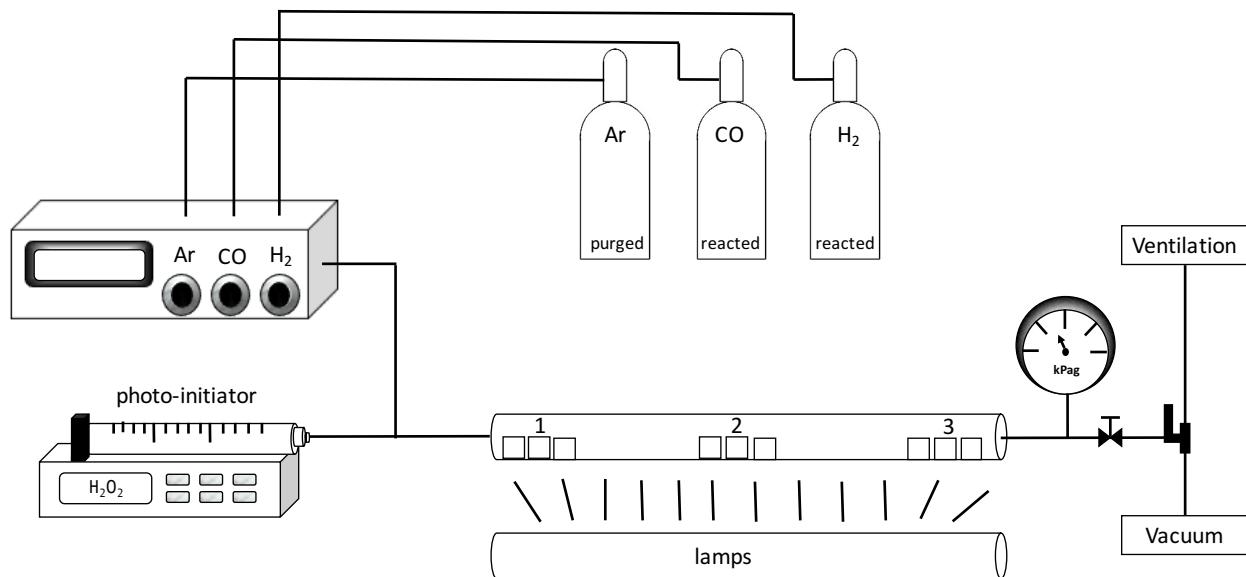


Figure 6.2: PICVD process diagram

6.3.2 Materials

Samples for the rain test included: Protek Net 80 g/m² HDPE exclusion net (Dubois Agrinovation) with a 1 mm by 0.6 mm mesh size, which is optimal for apple tree applications; sheet extrusion HDPE (McMaster) for PICVD experiments cut to 15 mm by 38 mm by 1.3 mm;

and film PET (McMaster) for PICVD tests cut to 15 mm by 38 mm by 0.3 mm. CO, H₂ and argon, were purchased from Air Liquide and hydrogen peroxide (50 %) from Sigma-Aldrich.

All polymer samples were washed in a Fisher Scientific ultrasonic bath (model FS110H) in two steps. First, samples were submerged in water for 15 min followed by an acetone bath. Samples were dried in a vacuum desiccator for at least 2 h.

6.3.3 Characterization

6.3.3.1 Contact angle measurement

After each experiment, 5 contact angle measurements were taken per sample and the average value is reported. 2 μ L of distilled water contact angle is deposited on the untreated or treated surface to measure the sessile drop. FDS tensiometer OCA DataPhysics TBU 90E recorded all contact angles after one minute from when the drop reaches the surface.

6.3.3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

A Thermo Scientific Nicolet iS5 Spectrometer equipped with an ATR module measured the infrared absorbance as a function of wave number. The analysis range varied from 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} and the number of scans was set to 16 with a resolution of 4 cm^{-1} .

6.3.3.3 Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic force microscopy images were collected with a multimode Bruker NanoScope V. Standard tapping mode in air with a Tespa-type needle. Images were taken with a 512 pixel by 512 pixel resolution over 5 μm by 5 μm square.

6.4 Results and discussion

6.4.1 Hypothesis validation

Despite the Lee *et al.* work, it is not intuitive that a superhydrophobic surface can prevent water ingress through a net. To prove this concept, a rain simulator was built to simulate rain fall on

real HDPE exclusion nets. Figure 6.3 shows how a superhydrophobic net treated with a silicon-based coating can limit water ingress. The commercial treatment reduces the amount of water passing through the net by 70 %, even in a horizontal position. The major problem with this solution is treatment longevity. After about 2 h the commercial coating disappears. Moreover, the treated HDPE net loses its mechanical properties such as elasticity– the net becomes visibly stiffer. This would be problematic when it becomes windy. Given that PICVD coatings are thinner than silicon-based treatments, the degradation rates should be reduced considerably.

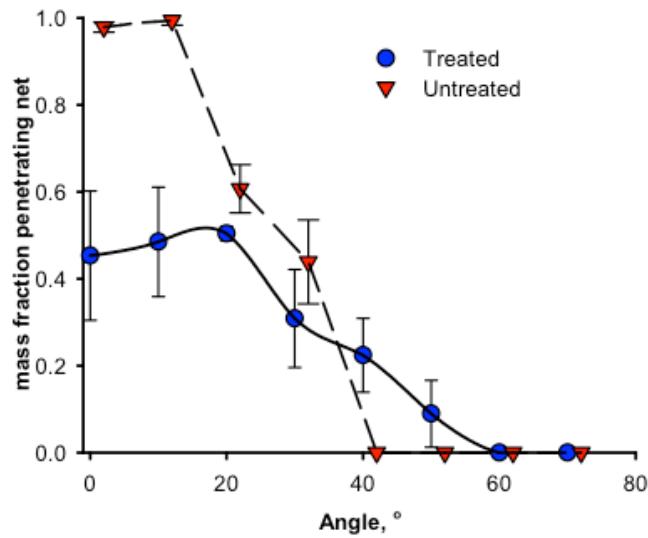


Figure 6.3: Water percentage passing through an exclusion net as a function of tilt angle.

Error bars represent the standard deviation of five measurements

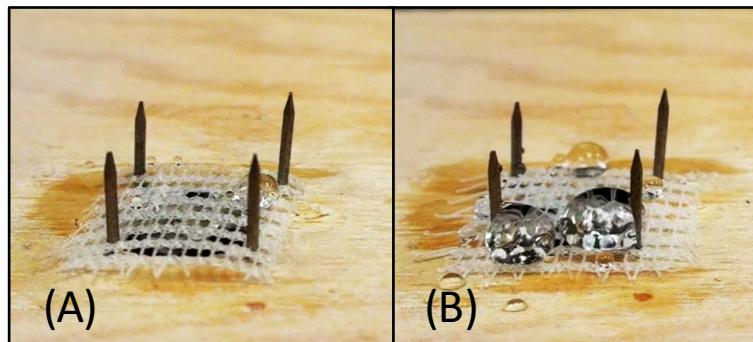


Figure 6.4: Rain test on HDPE exclusion net at a tilt angle of 0°

(a) Untreated HDPE, (b) Treated with silicon polymer.

6.4.2 Experimental Design

An experimental design was conducted and related to statistical models to gain a better understanding of the effect of operating conditions as a function of the substrate selected. These models were employed to target the optimal conditions for the highest contact angle. The contact angles results following an experimental design using multiple approaches are presented in Table 6.2. Initially, the contact angle on HDPE without a treatment is $96^\circ \pm 3^\circ$ and for PET it is $85^\circ \pm 3^\circ$. A combination of 3 experimental plans was developed to account for quadratic affects. We designed a fractional factorial design (FFD) of resolution V to account for linear affects. Resolution V allows having fewer experiments with greater precision [92]. The central composite design (CCD) is complementary to the FFD, as it takes into account quadratic effects [116]. The Box-Benhken plan added experiments to identify additional quadratic effects [93]. Finally, midpoint experiments fixed the model in space [94]. Contact angle results presented are the average from 5 measurements per sample. When a value is aberrant according to Chauvenet's criterion, it is deleted [117].

Table 6.2: Contact angle results for HDPE and PET following the three experimental designs.

	No Exp	Time (min) [t]	Pressure (kPa) [Pr]	Ratio H ₂ /CO [r]	Position (cm) [Po]	H ₂ O ₂ (ml/h) [H ₂ O ₂]	Contact angle HDPE (°) [θ _{HDPE}]	Contact angle PET (°) [θ _{PET}]
Fractional Factorial Design Resolution V	1	120	+ 10	4	70	1	106 ± 3	96 ± 1
	2	30	+ 10	4	20	1	107 ± 3	101 ± 3
	3	120	- 10	4	20	1	33 ± 9	11 ± 1
	4	30	- 10	4	70	1	105 ± 1	51 ± 6
	5	120	+ 10	0.12	20	1	17 ± 8	7 ± 2
	6	30	+ 10	0.12	70	1	113 ± 8	90 ± 7
	7	120	- 10	0.12	70	1	109 ± 2	50 ± 10
	8	30	- 10	0.12	20	1	40 ± 10	50 ± 10
	9	120	+ 10	4	20	0	108 ± 8	13 ± 3
	10	30	+ 10	4	70	0	104 ± 4	85 ± 6
	11	120	- 10	4	70	0	108 ± 2	106 ± 4
	12	30	- 10	4	20	0	106 ± 3	10 ± 2
	13	120	+ 10	0.12	70	0	104 ± 7	112 ± 3
	14	30	+ 10	0.12	20	0	109 ± 9	53 ± 3
	15	120	- 10	0.12	20	0	49 ± 3	30 ± 10
	16	30	- 10	0.12	70	0	106 ± 5	91 ± 3

Table 6.2: Contact angle results for HDPE and PET following the three experimental designs (continuation)

	No Exp	Time (min) [t]	Pressure (kPa) [Pr]	Ratio H ₂ /CO [r]	Position (cm) [Po]	H ₂ O ₂ (ml/h) [H ₂ O ₂]	Contact angle HDPE (°) [θ_{HDPE}]	Contact angle PET (°) [θ_{PET}]
Central Composite Design	17	151	0	2.06	45	0	117 ± 5	78 ± 2
	18	0	0	2.06	45	0	96 ± 2	84 ± 3
	19	75	17	2.06	45	0	115 ± 2	97 ± 5
	20	75	- 17	2.06	45	0	111 ± 5	78 ± 4
	21	75	0	6.7	45	1	108 ± 2	73 ± 6
	22	75	0	0	45	1	96 ± 4	87 ± 1
	23	75	0	2.06	87	1	115 ± 5	14 ± 2
	24	75	0	2.06	3	1	106 ± 2	89 ± 5
Box-Benhken	25	75	0	2.06	20	1	103 ± 5	13 ± 1
	26	75	0	4	70	0.5	111 ± 4	96 ± 6
	27	75	0	0.12	45	0	113 ± 3	96 ± 3
	28	75	+ 10	2.06	70	0.5	114 ± 3	100 ± 9
	29	75	+ 10	2.06	45	0	115 ± 8	100 ± 1
	30	75	- 10	4	45	0.5	111 ± 5	11 ± 2
	31	30	0	2.06	20	0.5	111 ± 3	93 ± 8
	32	30	0	2.06	45	1	110 ± 2	95 ± 4
	33	120	0	0.12	45	0.5	109 ± 1	108 ± 7
	34	120	- 10	2.06	45	0.5	69 ± 5	9 ± 1
Midpoint	35	75	0	2.06	45	0.5	110 ± 6	97 ± 5
	36	75	0	2.06	45	0	112 ± 4	93 ± 7
	37	75	0	2.06	45	1	117 ± 3	98 ± 4
	38	75	0	2.06	45	0.5	118 ± 5	94 ± 4
	39	75	0	2.06	45	0	113 ± 4	95 ± 6
	40	75	0	2.06	45	1	114 ± 3	100 ± 4

6.4.2.1 Model Equation

Dion *et al.* [71] presented a statistical model for the PICVD treatment of copper with a similar experimental design. The major contributing factors to the model were position and syngas ratio. We tested five factors— pressure, time, position, H₂/CO ratio and H₂O₂ and developed a regression model based on the Marquardt-Levenberg algorithm to identify a model that maximizes the multiple R² (*SigmaPlot®*). Interactions between each variable and the possibility of second-order affects were verified. Only the significant variables and interactions were kept in the model (equation (13) for the HDPE and equation (14) for PET). Parameters values can be found at Table 6.3 and 6.4 online. In each model, an aberrant point was deleted according with a large deviation from the quartile [118] and we normalized the factors (supplementary information). The fact that a value has been removed from the model leads to the conclusion that these models are an approximation of the behaviour after the surface modification. Despite the high value of the regression coefficients (R²), the models are accurate only inside the range studied.

$$\begin{aligned}\theta_{HDPE} = & a_0 + (a_1 \cdot t) + (a_2 \cdot Po) + (a_3 \cdot t \cdot Po) + (a_4 \cdot Po \cdot r) \\ & + (a_5 \cdot Pr \cdot t \cdot Po \cdot r) + (a_6 \cdot Pr \cdot t \cdot r) \\ & + (a_7 \cdot Pr \cdot t \cdot Po \cdot H_2O_2) + (a_8 \cdot Pr \cdot t \cdot Po \cdot r \cdot H_2O_2)\end{aligned}\quad (13)$$

Table 6.3: Parameters values for HDPE model

Parameters a _i		
a ₀ = 110	a ₃ = 9.3	a ₆ = 12
a ₁ = -7.5	a ₄ = -9.6	a ₇ = 8.3
a ₂ = 13	a ₅ = -10	a ₈ = -22

$$\begin{aligned}
\theta_{PET} = & b_0 + (b_1 \cdot Po) + (b_2 \cdot Po^2) + (b_3 \cdot Po \cdot H_2O_2) + (b_4 \cdot Pr \cdot r) \\
& + (b_5 \cdot t \cdot Po) + (b_6 \cdot Pr \cdot t) + (b_7 \cdot t \cdot Po \cdot H_2O_2) \\
& + (b_8 \cdot Pr \cdot t \cdot r) + (b_9 \cdot Po \cdot r \cdot H_2O_2) \\
& + (b_{10} \cdot Pr \cdot t \cdot Po \cdot r \cdot H_2O_2)
\end{aligned} \tag{14}$$

Table 6.4: Parameters values for PET model

Parameters b_i		
$b_0 = 94$	$b_4 = 83$	$b_8 = 35$
$b_1 = 23$	$b_5 = 14$	$b_9 = -91$
$b_2 = -14$	$b_6 = 85$	$b_{10} = -20$
$b_3 = -45$	$b_7 = -78$	

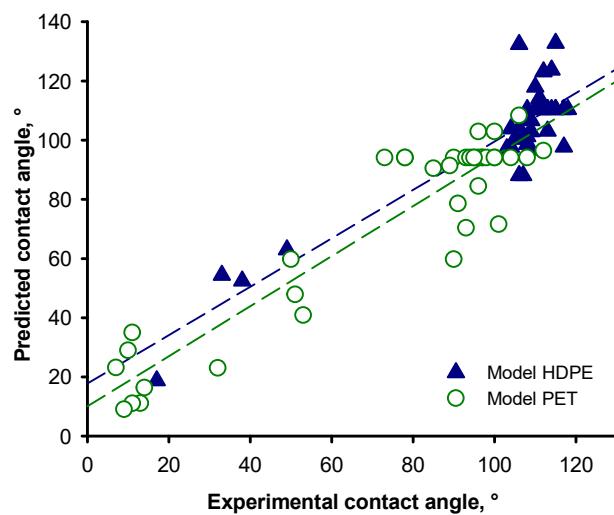


Figure 6.5: Predicted contact angle as a function of experimental contact angle
 (HDPE model $R^2 = 82\%$, PET model $R^2 = 87\%$)

6.4.2.2 Comparison of the two models

The two models seem very complex, evidenced by a large number of different factors that influence the reaction. Moreover, the parameters are different, indicating that the reaction depends on the substrate. The majority of experiments for HDPE led to hydrophobic behaviour, explaining the mass of data points between 100 and 120. For PET, the variance is slightly higher and the results are distributed over all contact angles values.

Position (Po) appears to be a key factor in the surface modification process, having an individual effect on the reaction, as well as many interactions between others factors. Most of these interactions are linear, except for one quadratic effect in the PET model. Pressure (Pr), H₂/CO ratio (r) and hydrogen peroxide (H₂O₂) must be combined with other factors to influence the reaction. In both models, the interaction between the five factors cannot be omitted.

6.4.3 First approach on kinetic modelling

Position is the most significant factor in the PICVD reaction and must be analyzed in depth. To more clearly illustrate its interaction with treatment time (and infer reaction kinetics), samples were placed in the reactor for 3 min, the contact angle measurement was recorded and the samples were returned to the reactor for treatment for an additional time increment and so on. Figure 6.6 present the contact angle as a function of time for HDPE. Supplementary Fig. 6.7 shows similar figure for PET. For each experiment, the ratio H₂/CO was 0.12 with 1 ml/h peroxide injected at 10 kPag.

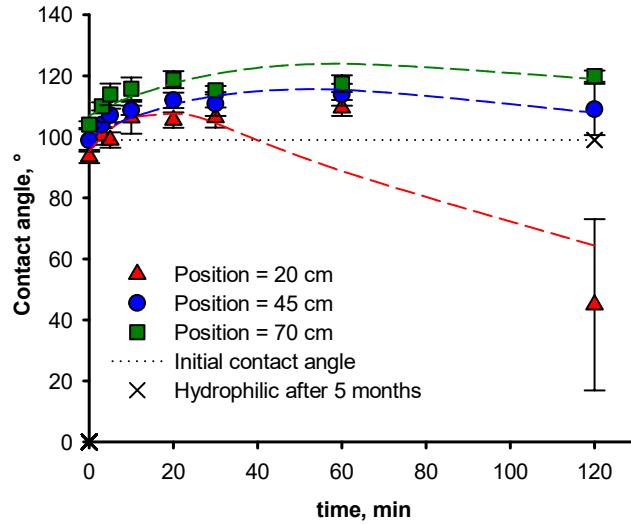


Figure 6.6: Contact angle as a function of time for three different positions (HDPE model)

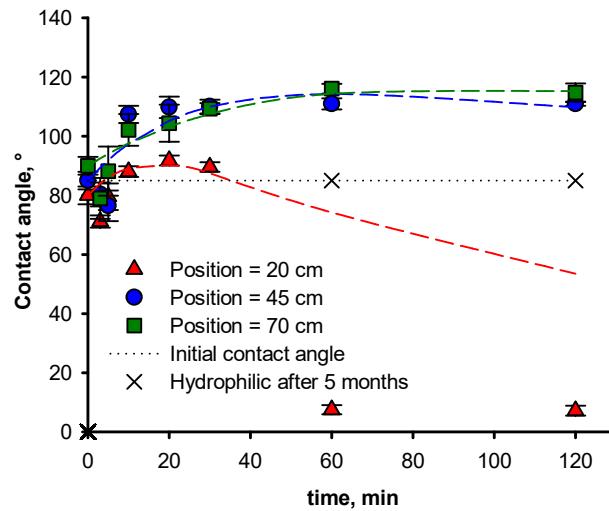


Figure 6.7: Contact angle as a function of time for three different positions (PET model)

We can express the evolution in contact angle as a function of time as a sum of two reactions, the first one decreasing the contact angle (k_1) and the second one increasing it (k_2). Assuming first order reactions, we obtain:

$$\theta = \theta_0 \exp(-k_1 t) + \Delta_\theta (1 - \exp(-k_2 t)) \quad (15)$$

where θ_0 is the initial contact angle and Δ_θ is the coefficient of variation of the contact angle.

Table 6.5: Parameters for kinetic modelling (Equation 15).

	Position [cm]	θ_0 [°]	Δ_θ [°]	k_1 [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]	R^2 (%)
HDPE	20	100	41.6	0.011	0.071	74
	45	100	41.6	0.003	0.026	79
	70	100	41.6	0.003	0.024	60
PET	20	85	41.6	0.011	0.071	60
	45	85	41.6	0.002	0.041	72
	70	85	41.6	0.002	0.024	80

Despite somewhat low R^2 values (attributed to data variation), this preliminary kinetic modelling highlights the two different reactions that occur in PICVD. First, k_2 is always higher than k_1 which indicates that the reaction leading to a contact angle increase is the fastest. On the other hand, the decreasing reaction's pre-exponential factor, θ_0 is higher, implying that it will become dominant over time. As position in the reactor increases, the coefficients k_1 and k_2 stabilize – in other words, the difference in contact angle will be minimal if the samples are further inserted from the gas inlet. For the two polymers, the k_1 and k_2 coefficients are similar, hence the same measured increase in contact angle (approximately 20°). The coefficient of variation of the contact angle (Δ_θ) is identical for all substrates and positions, and represents the maximum variation attainable. Moreover, there are diminishing returns on treatment: the contact angle will not change significantly after a certain treatment time. A significant decrease in contact angle is observable to the position 20 cm for each polymer after 1 hour. The high variability between the model presented and these data points can be explained by hydrophobic recovery. Indeed,

surfaces treated to become hydrophilic tend to return to their native contact angle values within hours or days [67]. Therefore, the hydrophilic contact angle values reported do not represent their steady state values. After 5 months, hydrophilic-treated surfaces return to the native contact angle of the substrate, while hydrophobic-treated surfaces retain their behaviour (constant contact angle). A model based on the concentration of the reagents as a function of time and reactor position will need to be done to gain greater understanding of the reaction kinetics.

6.4.4 Extreme values

The experimental plan allowed for a mapping of the various surface properties that can be obtained on HDPE and PET following PICVD treatment. Table 6.6 and Fig. 6.8 highlight the extreme values (i.e. most hydrophobic and most hydrophilic behaviour) that could be obtained by PICVD.

Table 6.6: Highest and lowest contact angle values obtained for PET and HDPE.

	HDPE		PET	
	Contact angle [θ_{HDPE}] (°)	Standard deviation (°)	Contact angle [θ_{PET}] (°)	Standard deviation (°)
Hydrophobic treated	124	± 3	112	± 3
Hydrophilic treated	14	± 2	13	± 1

For HDPE, the highest contact angles (hydrophobic) were obtained at $Pr = 10$ kPag, $t = 30$ min, $r = \frac{1}{2}$, $Po = 0$ cm and $H_2O_2 = 0$ mL/h. Hydrophilic behaviour was obtained at $Pr = -10$ kPag, $t = 60$ min, $r = \frac{1}{2}$, $Po = 0$ cm and $H_2O_2 = 1$ mL/h. For PET, these values are slightly different: hydrophobic behaviour occurred $Pr = 10$ kPag, $t = 120$ min, $r = 0.12$ and $Po = 70$ cm, with no hydrogen peroxide injected; hydrophilic behaviour is obtained at $Pr = 0$ kPag, $t = 75$ min, $r = 2.06$, $Po = 0$ cm and $H_2O_2 = 1$ mL/h.

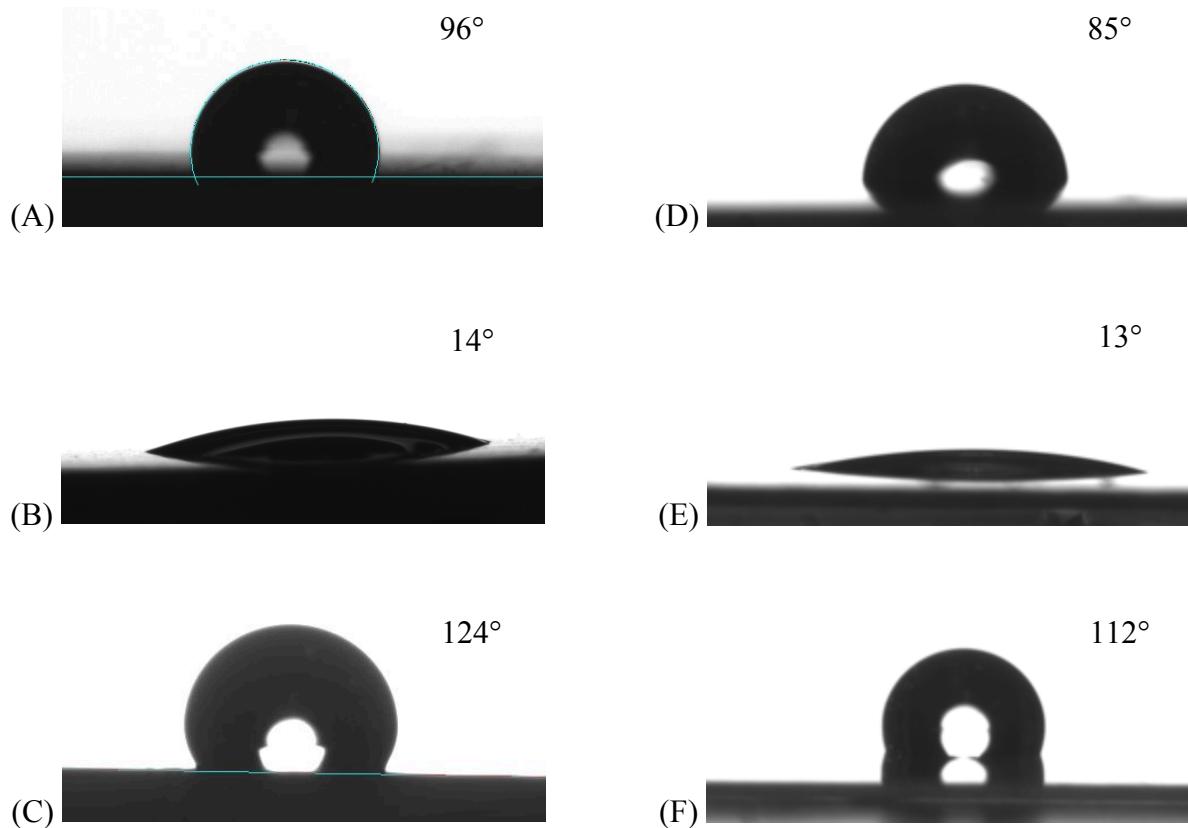


Figure 6.8: Extreme values of the contact angle

(A) Untreated HDPE (B) Hydrophilic treated HDPE (C) Hydrophobic treated HDPE (D)
 Untreated PET (E) Hydrophilic treated PET (F) Hydrophobic treated PET

Many experimental conditions can yield hydrophilic surfaces on both polymers, but this effect is unstable because of hydrophobic recovery [67]. Moreover, while the typical target for superhydrophobicity is a contact angle higher than 150° , the more moderate increase in hydrophobicity achievable by PICVD does affect water ingress (see section 6.4.7).

6.4.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

HDPE is a linear molecule with only C-H groups. After hydrophobic PICVD treatment, new functional groups appear (see Fig. 6.9). Indeed, C-O links are present after treatment, evidenced

by new peaks around 1100 cm^{-1} , which can be attributed to alcohol, or ether groups. Moreover, $\text{C}=\text{O}$ bonds are identified around 1600 cm^{-1} , in the form of ketone or aldehydes. The combination of peaks ca. 1100 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} are a strong indication of carboxylic functionality.

Despite the measured contact angle difference, no visible differences can be measured by FTIR for PET, likely due to the presence of oxygen atoms in its molecular structure before any treatment. A more surface-sensitive analysis technique such as X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) would be needed to probe the functional groups imparted by PICVD.

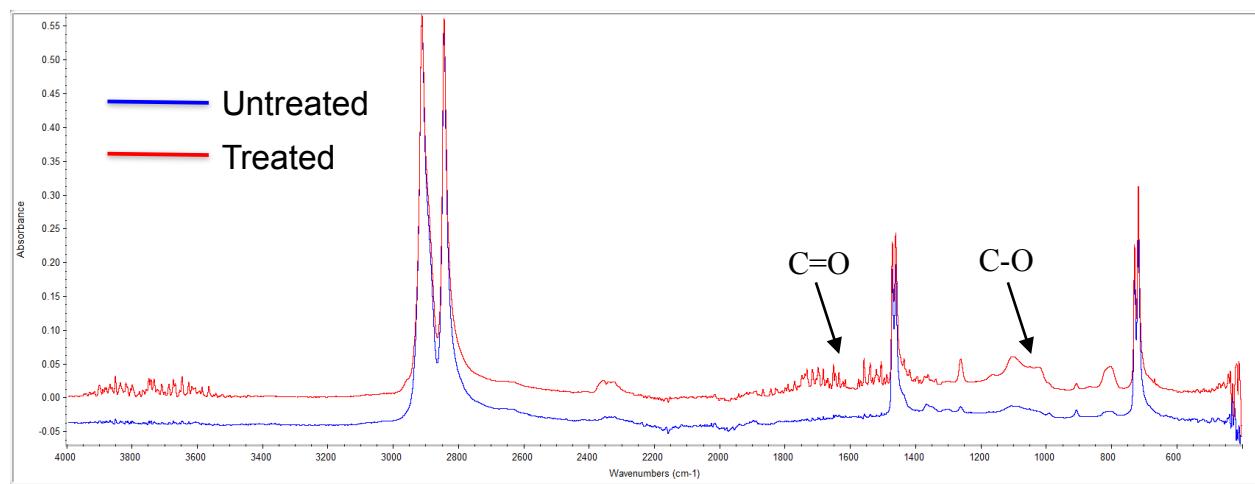


Figure 6.9: FTIR absorbance for untreated and hydrophobic treated HDPE.

Experimental conditions for treated sample: pressure = 10 kPag, ratio $\text{H}_2/\text{CO} = 0.5$, time = 30 min., position = reactor inlet with no hydrogen peroxide.

6.4.6 Atomic Force Microscope (AFM)

It is somewhat counter-intuitive that contact angles increase with the addition of oxygen-containing functional groups. However, roughness plays a significant role in hydrophobicity. This can be measured through AFM (see Fig. 6.10 and 6.11). While both polymers are initially quite flat, PICVD treatment leads to the appearance of several “islands”. This radical change in roughness increases the formation of air pockets below the water droplets, thus leading to the observed hydrophobic behaviour [11, 14]. For PET, the AFM images provide conclusive evidence of surface modification, despite the absence of change in the FTIR spectra.

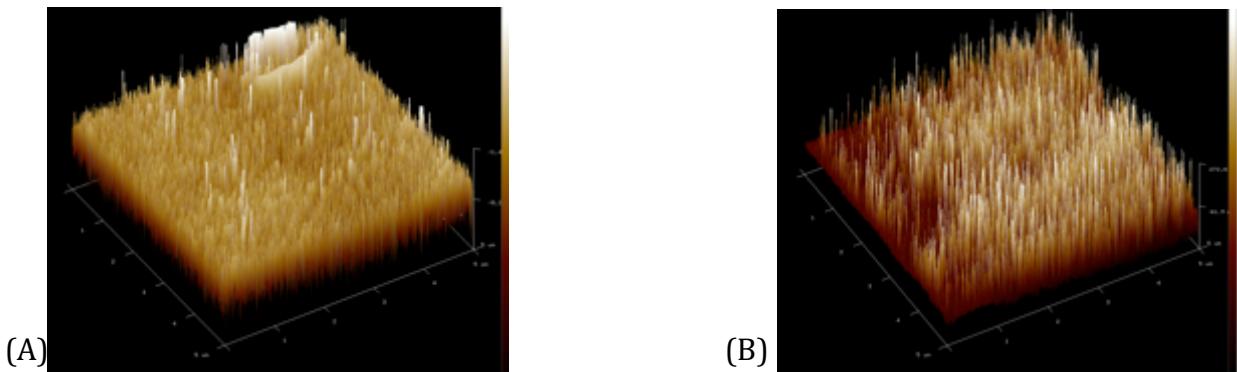


Figure 6.10: AFM Images HDPE

(A) Untreated HDPE 3D ($5 \mu m$) (B) Treated HDPE 3D ($5 \mu m$) Experimental conditions for treated sample: pressure = 10 kPag, ratio H₂/CO = 0.5, time = 30 min., position = reactor inlet with no hydrogen peroxide.

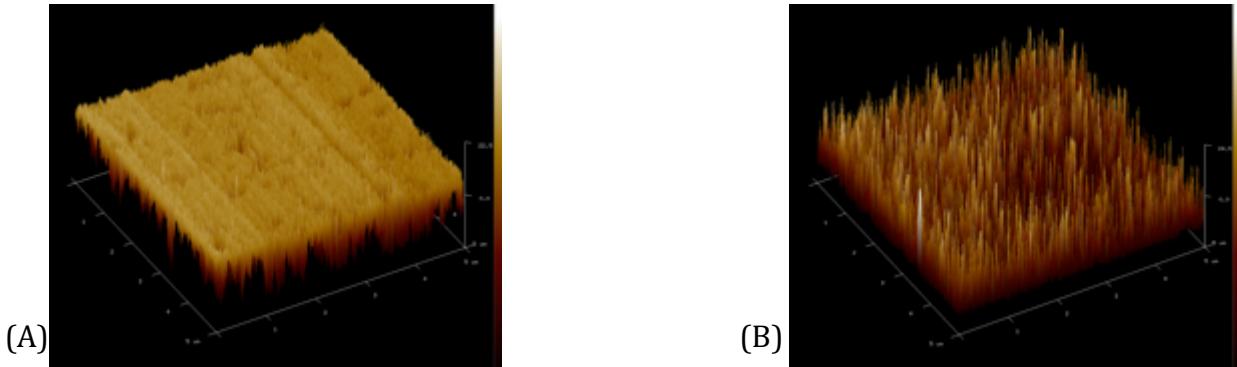


Figure 6.11: AFM Images PET

(A) Untreated PET 3D ($5 \mu m$) (B) Treated PET 3D ($5 \mu m$). Experimental conditions for treated sample: pressure = 10 kPag, ratio H₂/CO = 0.12, time = 120 min., position = reactor outlet with no hydrogen peroxide.

6.4.7 Exclusion nets experiments

The contact angle results show that a maximum of around 124° can be obtained by PICVD on HDPE (without any UV protection package). Because the exclusion nets contain a UV protector, they could not be treated in the PICVD reactor. However, applying the commercial “Rustoleum NeverWet for Outdoor Fabric Treatment” formulation could simulate this hydrophobic effect. By applying the product in a single step (rather than 2 steps like the original NeverWet formulation), a contact angle of approximately 120° could be obtained on the exclusion nets. After applying the coating in a single step and drying for 24 h, rain tests were conducted (see Supplementary Fig. S1). The results for this “less” hydrophobic treatment are nearly identical to that of the superhydrophobic treatment (see Fig. 6.12). Although the HDPE nets could not be directly treated by PICVD, this simulated behaviour demonstrates that, if the UV protector issue can be curtailed, a 120° contact angle should be sufficient to prevent water ingress on exclusion nets at least under conditions similar to those of our rain simulator.

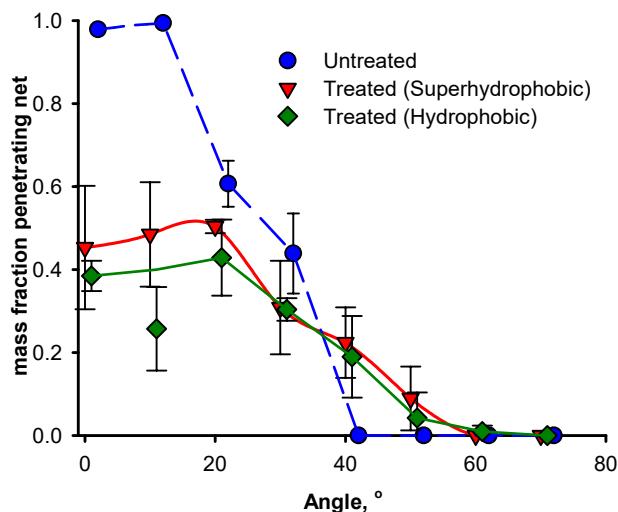


Figure 6.12: Water percentage through exclusion net as a function of tilt angle without treatment and with a simulated hydrophobic treatment.

Error bars represented the standard deviation.

The results for superhydrophobic and hydrophobic treatment are statistically indistinguishable above 20° the error bars overlap and the means of the percent water that penetrates is within 5 %. At 10°, the superhydrophobic surface allows more water to pass through the net ($p < 0.05$). On the superhydrophobic treated nets, the droplets bounce many times on the surface. This may increase the chance that smaller droplets form as the rebound and these pass through the holes. So, a hydrophobic surface with a contact angle of 120° is good enough to minimize water passing through the studied exclusion nets.

6.5 Conclusions

High contact angle exclusion nets for organic apple application are an alternative to fungicides to minimize the use of fungicides otherwise needed to control apple scab. The PICVD reaction renders polymer surfaces hydrophobic, which is desirable to minimize rainwater ingressing to the tree, but also hydrophilic depending on the treatment conditions. To optimize the hydrophobicity, we derived a mathematical relationship for each polymer based on an experimental design. We measured the contact angle as a function of exposure time and fit the data to a second order differential equation. FTIR and AFM confirmed that the surface was chemically modified. Rain test results showed that a superhydrophobic or a hydrophobic coating minimized water ingress through a ProtekNet 80g (mesh size 1.0 x 0.60 mm). A more precise study on surface degradation with time, sun, humidity and wind is required to establish the suitability of this technology for commercialization.

CHAPITRE 7 RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES

7.1 Résultats statistiques

À la suite de l'exécution du plan expérimental, la mesure de l'angle de contact pour chaque échantillon a été faite. Les résultats utilisés pour les modèles mathématiques pour le HDPE et PET sont présents dans l'article (Chapitre 6). De plus, pour plus de détails, l'annexe C présente l'ensemble des résultats obtenus.

7.1.1 Interaction entre les facteurs

Dans cette section, chaque facteur est analysé séparément pour savoir s'il y a une tendance générale en fonction de l'angle de contact mesuré. L'analyse sur le ratio H₂/CO sera faite et l'étude des autres facteurs est présentée à l'annexe E car les mêmes conclusions s'appliquent.

7.1.1.1 Interaction dans le modèle HDPE

La figure 7.1 présente l'angle de contact en fonction du ratio H₂/CO pour les 40 résultats obtenus à l'aide du plan expérimental. À la vue de ce graphique, il est possible d'obtenir une modification de surface au dessus et au dessous de l'angle de contact initial de 99° peu importe la valeur du ratio. De ce fait, le ratio ne devrait pas avoir d'influence sur les résultats. Pour conclure ceci, un modèle sera fait pour une valeur de ratio. Si l'affirmation est vraie, ce modèle devrait être bon pour toutes les valeurs de ratios.

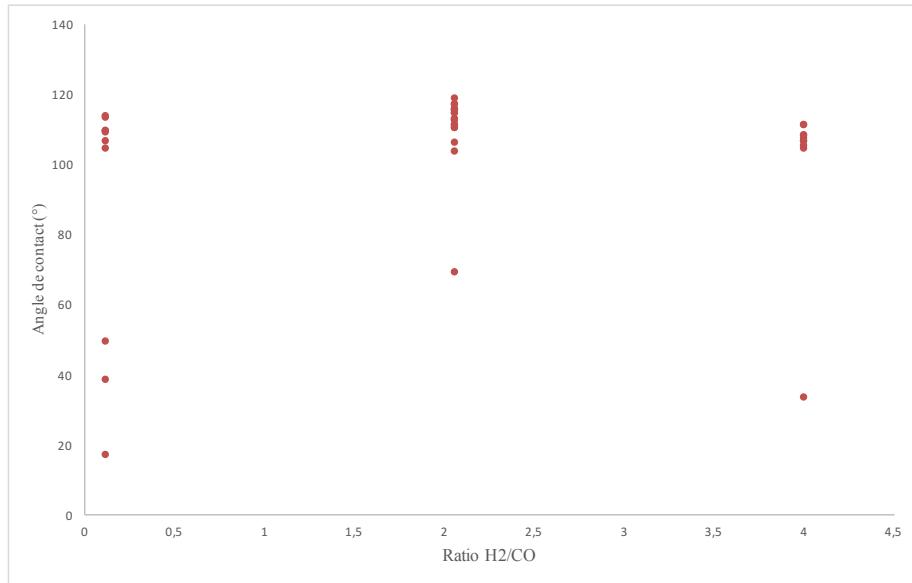


Figure 7.1: Angle de contact en fonction du ratio H₂/CO pour le HDPE

La modélisation pour une valeur de ratio de 2.06 a été faite. L'équation suivante présente le modèle et la figure 7.2, le graphique des valeurs prédictes en fonction de celles expérimentales. Il est possible de voir que le coefficient de régression est excellent.

$$\theta_{HDPE,r=2.06} = d_0 + (d_1 \cdot Pr) + (d_2 \cdot Po) + (d_3 \cdot t) + (d_4 \cdot H_2O_2^2) + (d_5 \cdot Pr \cdot t) \quad (16)$$

Tableau 7.1: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le HDPE ratio H₂/CO = 2.06

Paramètre d _i		
d ₀ = 113	d ₂ = 3.0	d ₄ = -0.91
d ₁ = 0.88	d ₃ = 1.3	d ₅ = 45

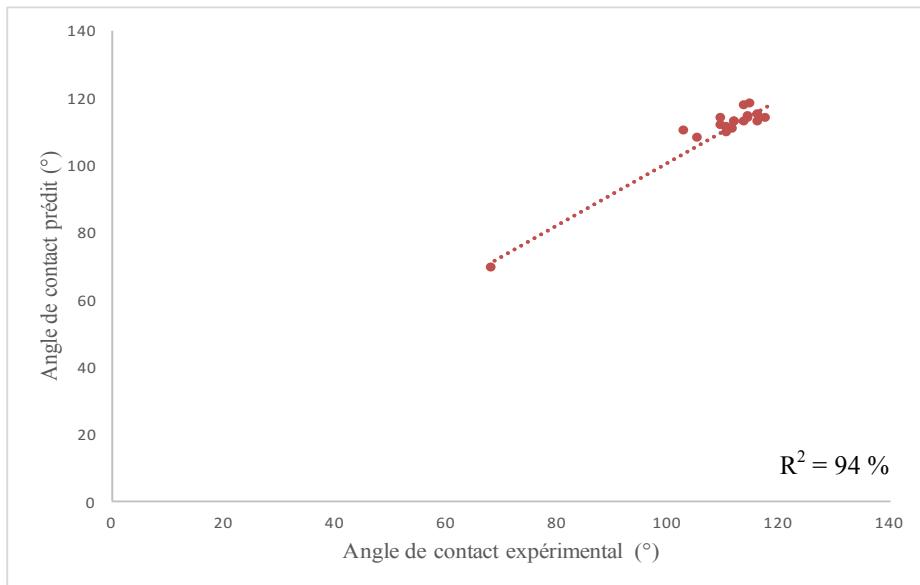


Figure 7.2: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle HDPE ratio H₂/CO de 2.06.

Les graphiques suivants montrent le même modèle, mais pour un ratio de 0.12 et de 4. Il est évident que le modèle de l'équation (16) ne cadre pas avec des ratios différents de 2.06. Donc, le ratio H₂/CO influence la réaction en interagissant avec d'autres facteurs. Celui-ci ne peut pas être écarté du modèle final.

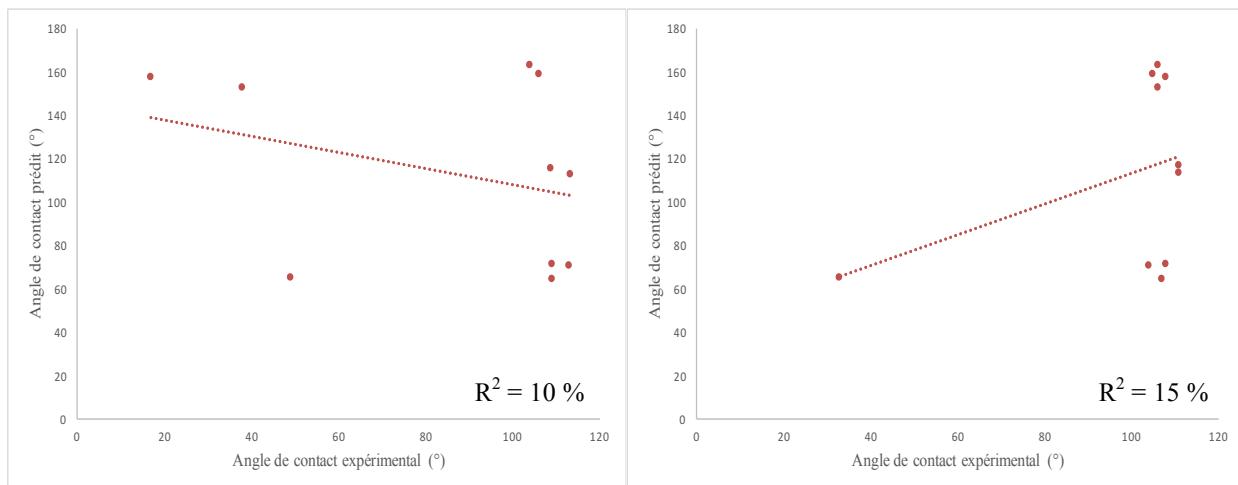


Figure 7.3: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle HDPE. (Gauche) ratio H₂/CO de 0.12. (Droite) ratio H₂/CO de 4.

7.1.1.2 Interaction dans le modèle PET

La même démarche a été faite pour le ratio H₂/CO dans le cas du PET. La figure suivante montre le ratio en fonction de l'angle de contact. Similairement au HDPE, peu importe la valeur du ratio, il est possible d'obtenir une surface hydrophobe et hydrophile.

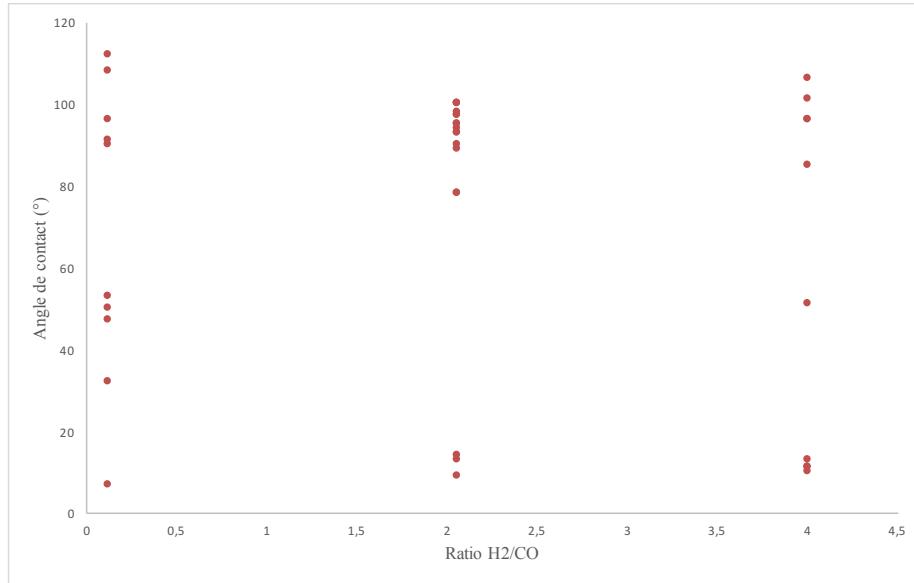


Figure 7.4: Angle de contact en fonction du ratio H₂/CO pour le PET

L'équation et le graphique qui en découle pour un ratio de 2.06 sont :

$$\theta_{PET,r=2.06} = e_0 + (e_1 \cdot Pr) + (e_2 \cdot Po) + (e_3 \cdot t) + (e_4 \cdot H_2O_2) + (e_5 \cdot Po^2) + (e_6 \cdot t^2) + (e_7 \cdot Pr \cdot Po) + (e_8 \cdot Pr \cdot t) \quad (17)$$

Tableau 7.2: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le PET ratio H₂/CO = 2.06

Paramètre e _i		
e ₀ = 89	e ₃ = -5.7	e ₆ = -2.2
e ₁ = 5.9	e ₄ = -3.9	e ₇ = 32
e ₂ = -11	e ₅ = -16	e ₈ = 66

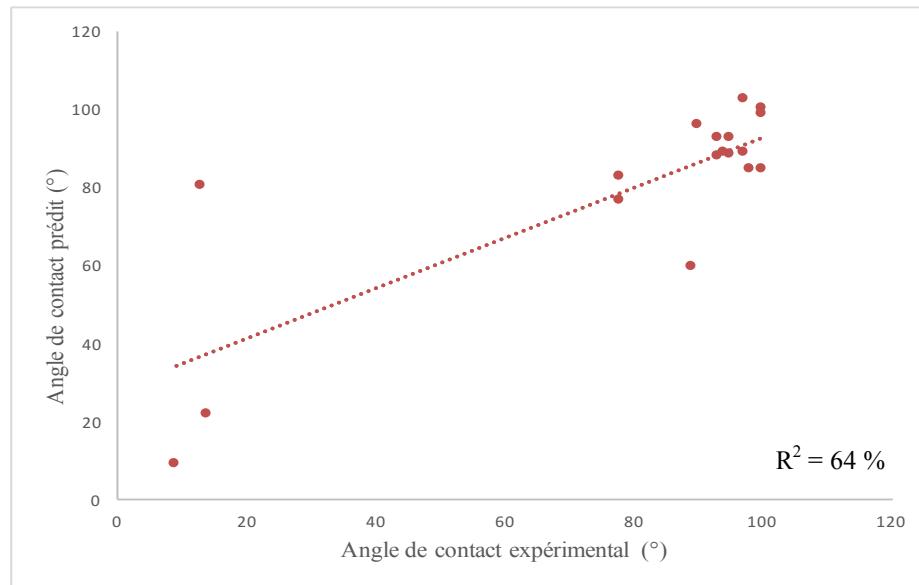


Figure 7.5: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET ratio H₂/CO de 2.06.

Puis, la figure 7.6 montre la même équation, mais pour les ratios différents.

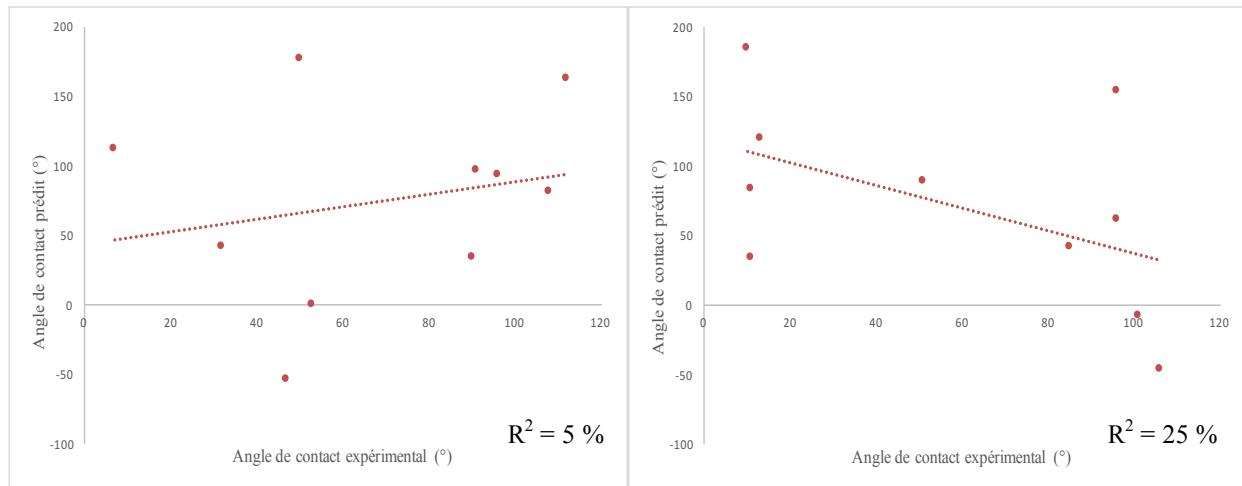


Figure 7.6: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET (aberration observée). (Gauche) ratio H₂/CO de 0.12. (Droite) ratio H₂/CO de 4.

En conclusion, il est possible d'affirmer que le ratio joue un rôle en interagissant avec les autres facteurs et ne peut pas être supprimé du modèle final puisque tel que le démontre la figure 7.6, il y a des aberrations lorsque l'équation (17) est utilisée pour décrire le ratio 0.12 et 4. Cette conclusion est valide pour le modèle HDPE et PET.

7.1.2 Analyse statistique

L'article (chapitre 6) présente le modèle mathématique pour HDPE et PET et les graphiques des valeurs prédictives en fonction de l'angle de contact trouvé expérimentalement. La valeur du coefficient de régression (R^2) est de 82 % et 87 % pour le HDPE et PET respectivement. Ceci indique que les modèles sont précis malgré la complexité élevée des réactions. Par contre, une analyse statistique complémentaire est nécessaire pour confirmer l'exactitude des modèles.

7.1.2.1 Analyse de la variance

Le tableau suivant présente l'analyse de la variance incluant le degrés de liberté (DF), la somme des carrées pour la régression (SCE), la somme des carrées pour l'erreur (SCR), le test de Fisher (F) et la p-value.

Tableau 7.3: Analyse de la variance pour les deux modèles

		DF	SCE	SCR	F	p-value
HDPE	Régression	8	17 951	2 244	14	< 0.0001
	Erreur	31	5 130	165		
	Total	39	23 081	2 409		
PET	Régression	10	37 377	3 738	13	< 0.0001
	Erreur	28	8 268	295		
	Total	38	45 645	4 033		

SCE représente la variabilité expliquée du modèle. Plus la valeur s'éloigne de 0, plus le modèle explique les variations d'angle de contact en fonction des différents facteurs [119]. Dans les deux modèles, cette valeur est largement supérieure à 0. D'une autre part, SCR montre la variabilité non-expliquée du modèle. Donc, plus la valeur s'approche de 0, mieux le modèle représente la réalité [119]. En d'autre mot, plus la valeur s'approche de 0, plus le modèle est capable de prédire la valeur de l'angle de contact à partir des différents facteurs. Dans ce cas-ci, les deux modèles ont une valeur de SCR loin de 0. Par contre, cette valeur est inférieure à celle du SCE, donc une plus grande partie de la variabilité du modèle est expliquée en comparaison à celle non-expliquée. La valeur de p-value inférieur à 0.05 permet de rejeter l'hypothèse nul qui est dans le cas présent que toutes les valeurs des paramètres a_1 , a_2 etc. d'un modèle sont nulles. Pour le modèle HDPE et PET, il est possible de dire qu'au moins un paramètre n'est pas égal à 0. Le R^2 explique si le modèle est bon, mais la valeur du p-value indique si le modèle est statistiquement possible [120].

7.1.2.2 Analyse de Pareto

Les graphiques suivants présentent le diagramme de Pareto pour les deux polymères.

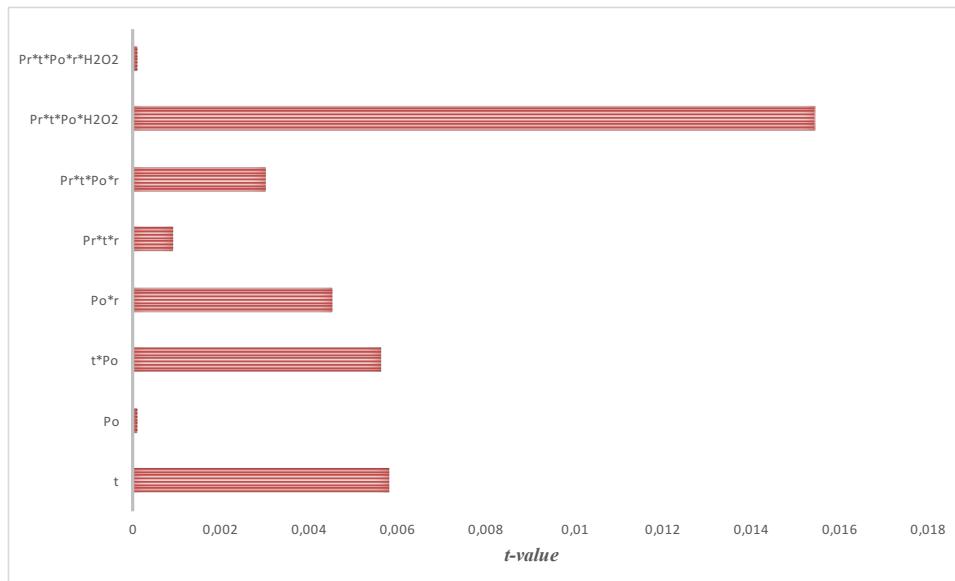


Figure 7.7: Graphique de Pareto des t-tests pour les coefficients du modèle HDPE

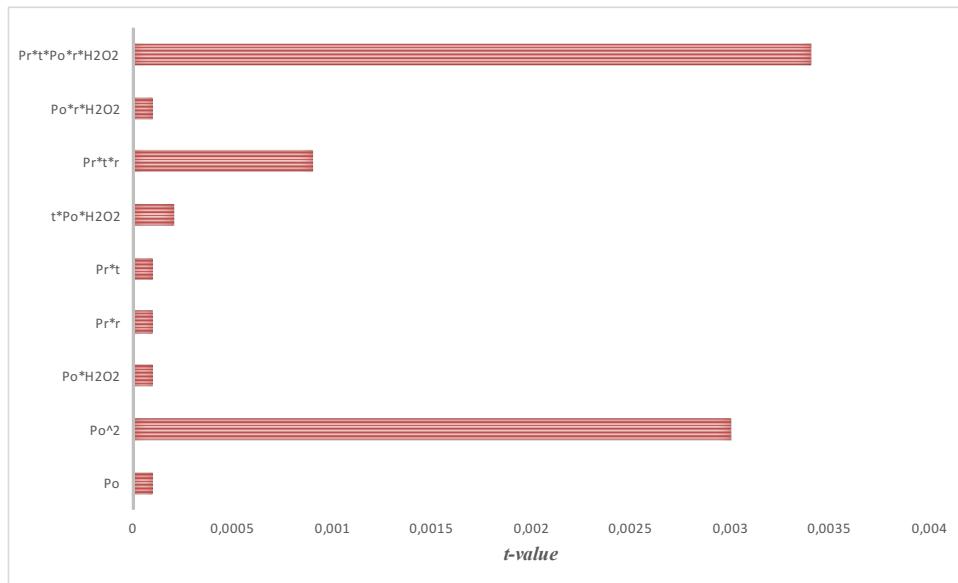


Figure 7.8: Graphique de Pareto des t-tests pour les coefficients du modèle PET

Le diagramme de Pareto montre, pour chaque paramètre de l'équation du modèle, l'importance que celui-ci a dans le modèle. Donc, plus la valeur du *t-value* est petite, plus le paramètre a un impact sur la réaction. De plus, pour qu'un paramètre soit considéré comme significatif, il faut que la valeur du *t-value* soit inférieure à 0.05. Dans les deux modèles présentés (HDPE et PET), tous les paramètres des diagrammes 6.8 et 6.11 de Pareto ont une valeur de *t-value* inférieur à 0.05. Donc, ils influencent tous de leur façon la réaction. De plus, la majorité des paramètres ont une valeur de *t-value* proche de 0.0001, ce qui signifie une très grande importance pour le modèle. La soustraction d'un de ces paramètres influencerait grandement l'exactitude du modèle.

7.1.2.3 Analyse des résidus

Les figures suivantes représentent les résidus en fonction des valeurs prévues.

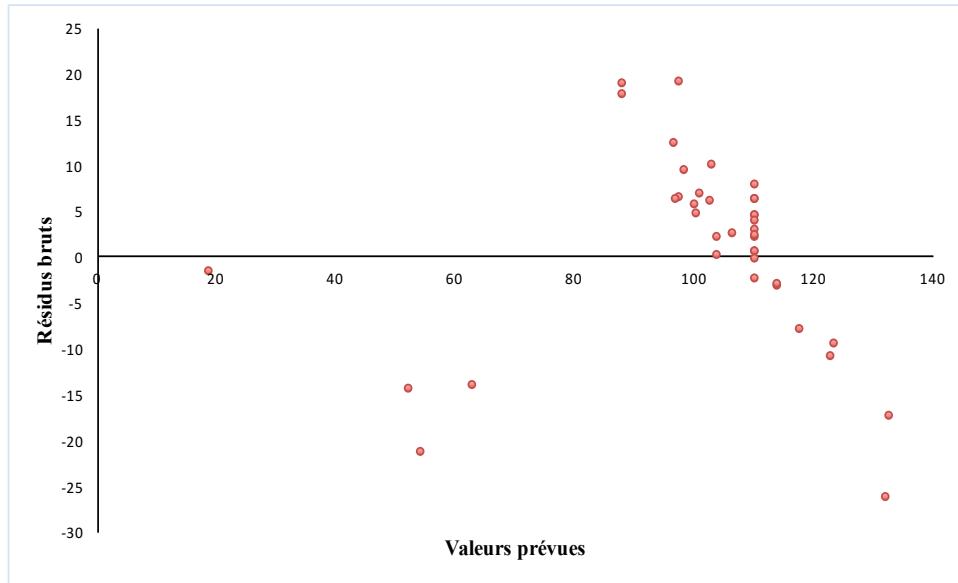


Figure 7.9: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle HDPE

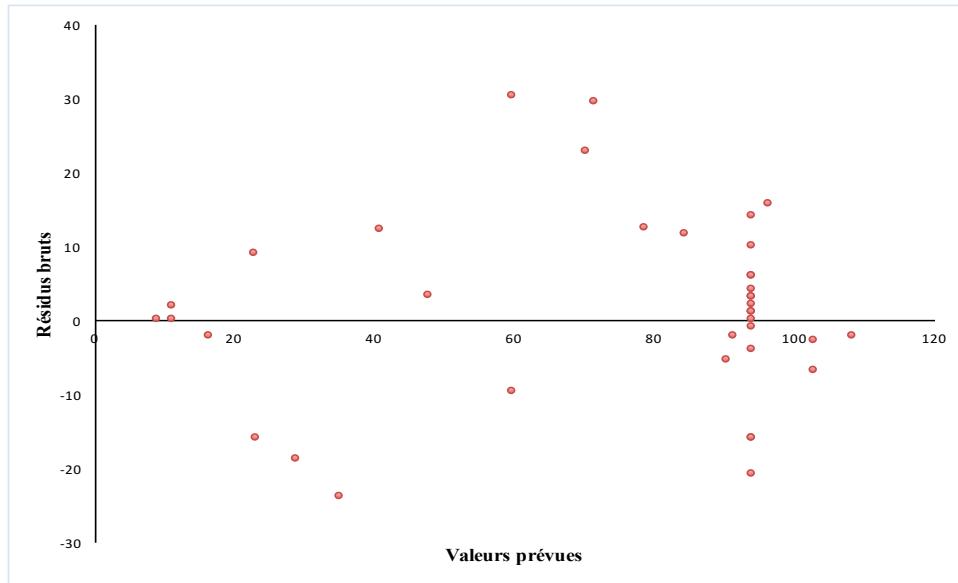


Figure 7.10: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle PET

Les figures 7.9 et 7.10 présentent les résidus en fonction des valeurs prédictes par le modèle mathématique. Tout d'abord, l'analyse des résidus permet de détecter des points aberrants. Ces points ont été préalablement enlevés, en s'assurant du degré d'aberration (voir annexe D). En second lieu, il est nécessaire de s'assurer que les résidus sont bien autour de la valeur 0. Si la majorité des points sont au-dessus ou au-dessous de la l'axe nul, l'hypothèse gaussienne (hypothèse de dépendance) n'est pas vérifiée. L'équilibre est primordial. Par la suite, il faut regarder si l'allure générale du graphique ne présente pas de forme particulière. Par exemple, une forme quadratique indiquerait que le modèle est non-linéaire [120]. Puis, il faut regarder l'homoscédasticité des points, c'est à dire si la variance des résidus est constante. Dans le cas contraire, la valeur des résidus augmenterait ou diminuerait en fonction de la valeur prévue [121].

Dans le cas des deux polymères, les graphiques des résidus ne semblent pas démontrer de forme particulière et les points sont bien dispersés des deux côtés de la ligne nulle. De plus, l'homoscédasticité des points est obtenue. Donc, les deux modèles sont adéquats.

7.1.2.4 Droite d'Henry

La droite d'Henry est présentée ci-dessous pour les deux modèles statistiques établis.

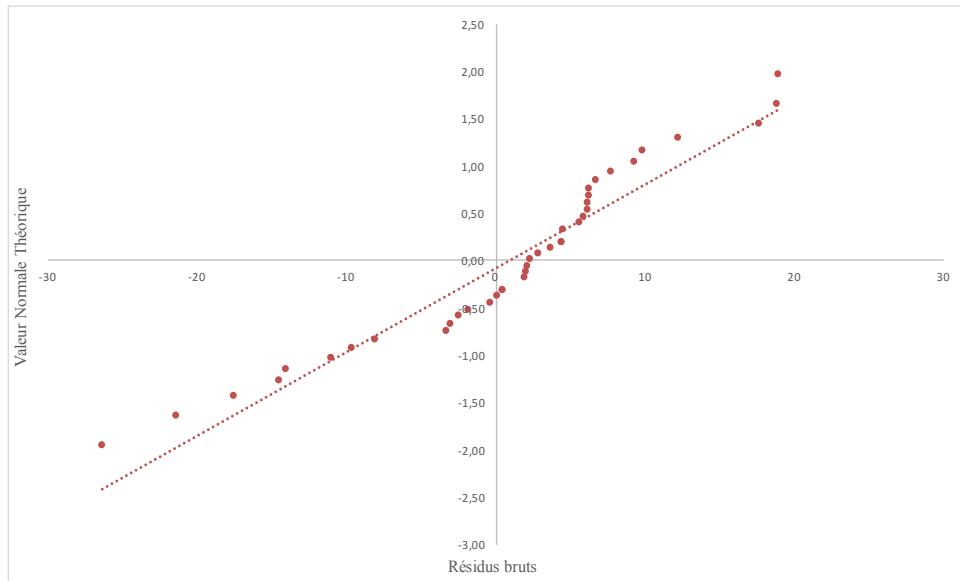


Figure 7.11: Droite d'Henry des résidus bruts pour le modèle HDPE

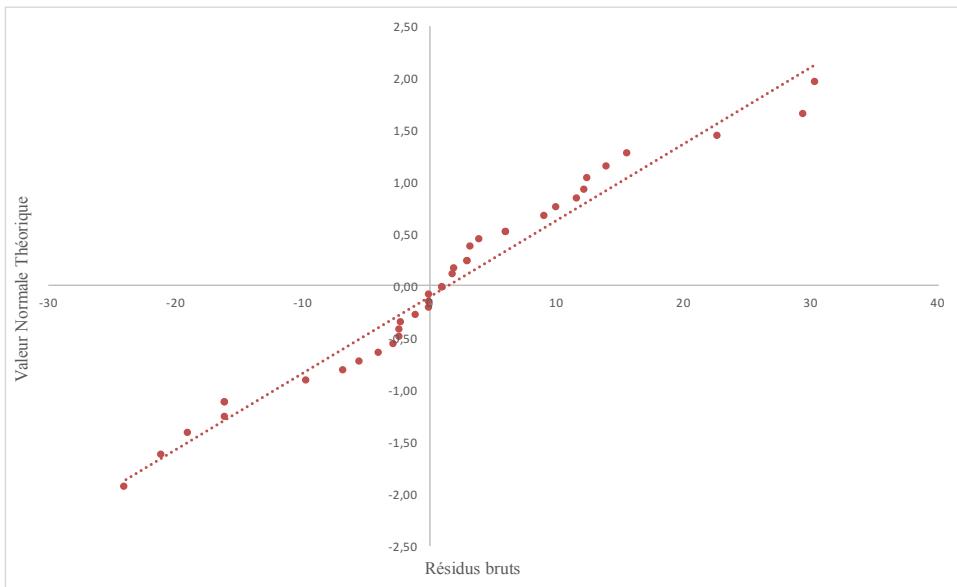


Figure 7.12: Droite d'Henry des résidus bruts pour le modèle PET

La droite d'Henry présente les données en fonction de la normalité théorique. Elle a été tracée pour les résidus. En effet, il est possible d'observer que pour les deux polymères, les résidus suivent la normale. Ceci appuie les conclusions de l'analyse des résidus.

7.2 Résultats additionnels

7.2.1 Première approche cinétique

L'étude suivante est complémentaire à celle effectuée dans l'article (chapitre 6). Dans ce cas-ci, la méthodologie est légèrement différente. En effet, pour chaque expérience de nouveaux échantillons sont utilisés. Donc, l'expérience est dite en « continu ». Dans l'article, les échantillons sont remis dans le réacteur après la première expérience pour la seconde, donc en « discontinu », puisque le substrat interagit avec l'air entre chaque expérience. La 7.13 schématise le tout.

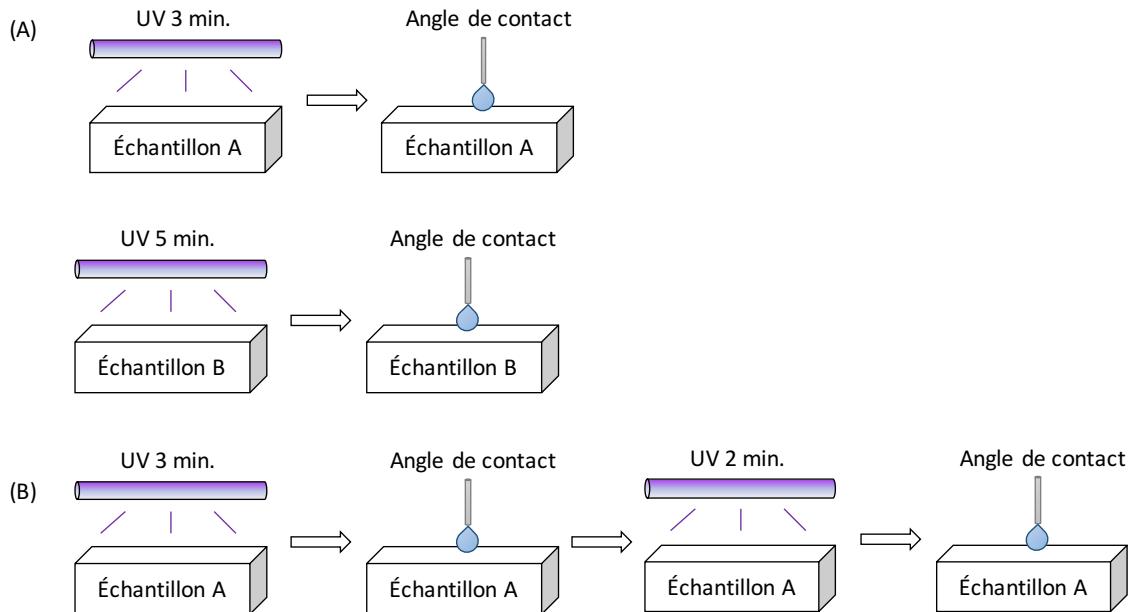


Figure 7.13: Schéma de la méthodologie pour la cinétique

(A) Continue (B) Discontinu pour un total de 5 min.

Les graphiques suivants montrent les résultats pour la méthode en continue. Les conditions d'opération sont identiques que celles décrites dans l'article. Les barres d'erreurs proviennent de l'écart type des mesures prises et les lignes pointillées représentent les différents modèles.

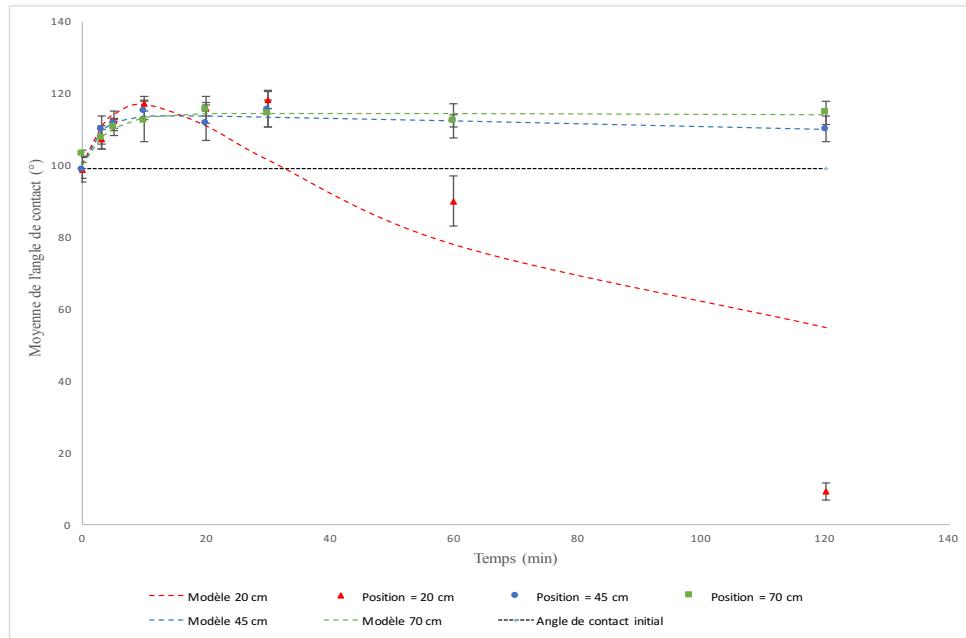


Figure 7.14: Angle de contact en fonction du temps pour la méthode continue (modèle HDPE)

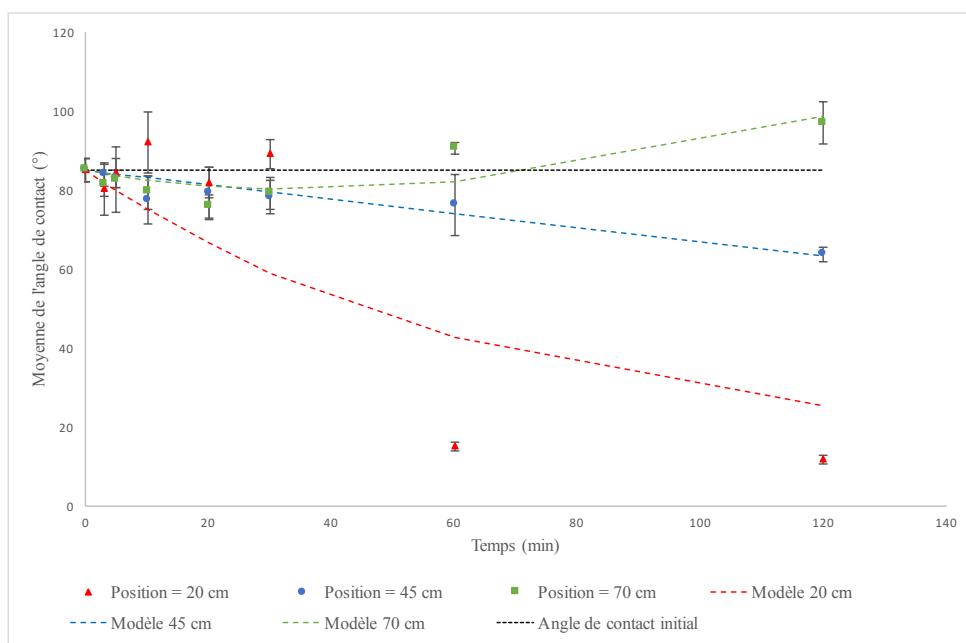


Figure 7.15: Angle de contact en fonction du temps pour la méthode continue (modèle PET)

En comparant ces graphiques à ceux de la méthode discontinue pour le HDPE, la ressemblance est évidente. Par contre, pour l'échantillon de PET à 70 cm de l'entrée du réacteur, le comportement est totalement différent. En effet, au début l'angle de contact diminue et par la suite augmente. Le comportement contraire a été observé pour les autres échantillons.

La même équation cinétique est utilisée pour modéliser l'angle de contact en fonction du temps et les résultats sont présentés au tableau 7.4.

$$\theta = \theta_0 \exp(-k_1 t) + \Delta_\theta (1 - \exp(-k_2 t)) \quad (18)$$

Où θ_0 est l'angle de contact initial et Δ_θ la variation de l'angle de contact.

Cette équation provient de l'addition de deux cinétiques de 1^{er} ordre. Tout d'abord, la surface hydrophobe devient hydrophile, donc il y a une diminution de l'angle de contact.



$$-\frac{d\theta_A}{dt} = k_1 \theta_A \quad (20)$$

$$\theta_A = \theta_0 \exp(-k_1 t) \quad (21)$$

Puis, il y une seconde variation de l'angle qui se produit où la surface hydrophile devient hydrophobe, c'est-à-dire qu'il y a augmentation de l'angle de contact.



$$-\frac{d\theta_B}{dt} = k_2 \theta_{A'} \quad (23)$$

$$\theta_B = \Delta_\theta (1 - \exp(-k_2 t)) \quad (24)$$

L'équation (18) provient de l'addition de l'équation (21) et (24).

Tableau 7.4: Paramètre pour le modèle cinétique de la méthode continu

	Position (cm)	θ_0 (°)	Δ_θ (°)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2 (%)
HDPE	20	100	41.6	0.017	0.150	73
	45	100	14.6	0.000	0.350	95
	70	100	14.6	0.000	0.250	84
PET	20	85	14.6	0.014	0.010	60
	45	85	14.6	0.004	0.010	84
	70	85	2015	0.011	0.0003	66

Pour le HDPE, l'échantillon à 20 cm de l'entrée a le même coefficient de variation de l'angle de contact (Δ_θ) que pour les modèles de la méthode discontinue. Par contre, les constantes cinétiques sont très différentes ce qui indique qu'il y a une différence réactionnelle selon la méthode utilisée. Dans le cas du HDPE, la constante k_1 est nulle pour une position de 45 et 70 cm, ce qui ne démontre aucune diminution de l'angle de contact. Inversement aux modèles vus par la méthode discontinue, il n'y a pas de corrélation entre les différentes positions, les substrats et la vitesse. Finalement, le modèle pour le PET 70 cm est très différent tel qu'énoncé auparavant puisqu'il se comporte à l'opposé des autres modèles.

7.2.2 Vieillissement de la surface produite par PICVD

Après le traitement, l'angle de contact pour les échantillons ayant les meilleurs résultats hydrophobes a été pris par intervalle d'un mois. Après le 3^e mois, la surface avait perdu son effet autant pour le HDPE que pour le PET. Les échantillons ont été gardés dans des pétris, à la pression atmosphérique et à la température ambiante. Le graphique suivant présente les résultats où les barres d'erreurs proviennent de l'écart type.

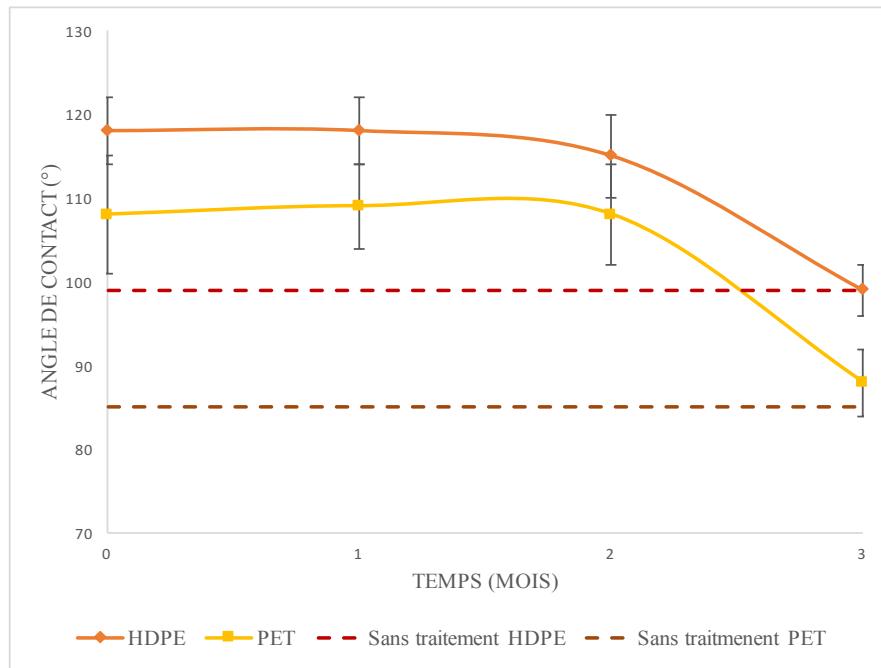


Figure 7.16: Angle de contact en fonction du temps de vieillissement.

7.2.3 Essais sur les filets d'exclusion

Les résultats ayant le plus de potentiel pour le HDPE sont un angle de contact avoisinant le 120°. Les filets provenant de Dubois Agrinovation contiennent un protecteur UV qui empêche la réaction PICVD d'avoir lieu, car elle est initiée par la lumière UV. Donc, la surface a été recouverte du NeverWet pour tissus extérieur pour ainsi obtenir un angle de 120°. Les graphiques suivants présentent les résultats pour différents filets non traités et traités avec un produit commercial superhydrophobe et hydrophobe.

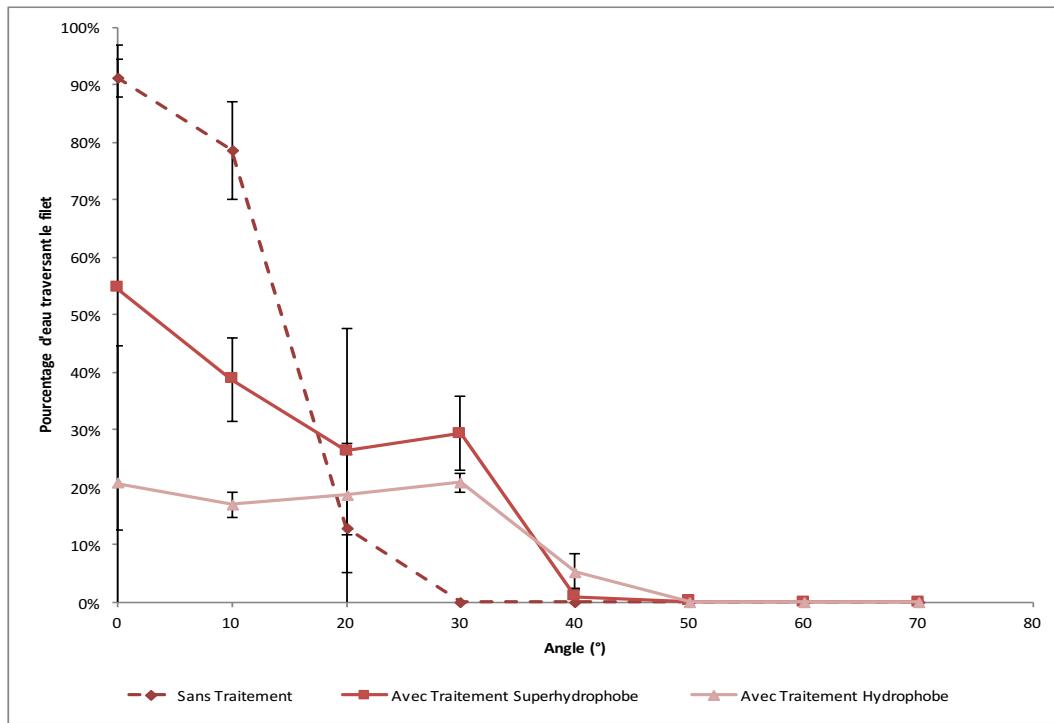


Figure 7.17: Pourcentage d'eau traversant le filet Ultravent 52 g en fonction de l'angle.

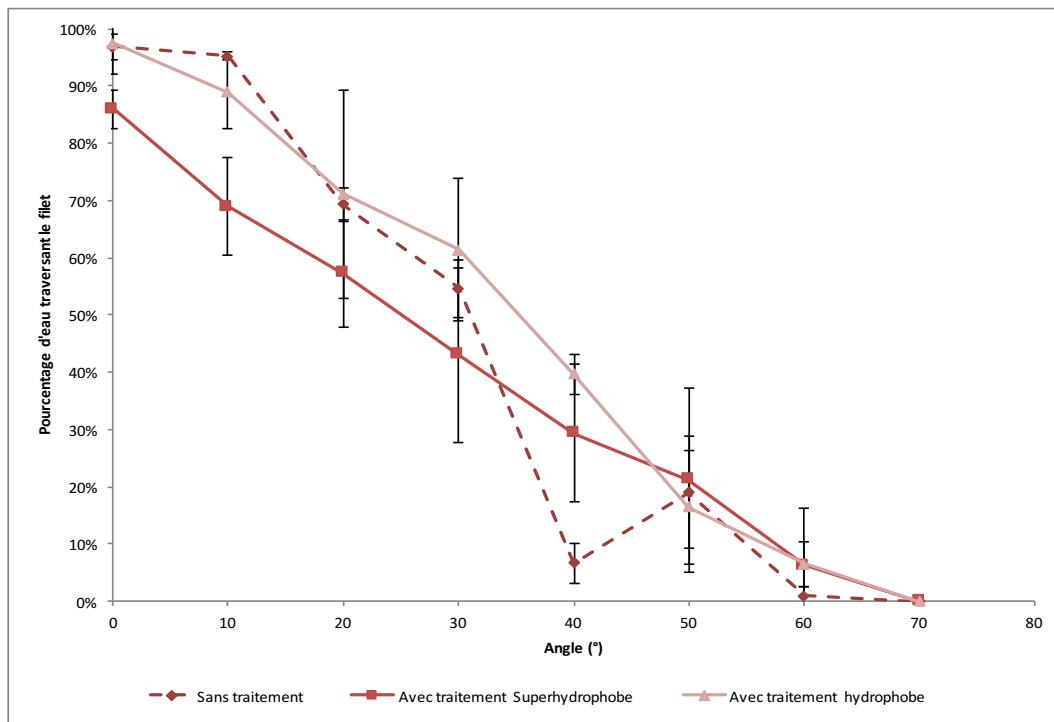


Figure 7.18: Pourcentage d'eau traversant le filet ProtekNet 70 g en fonction de l'angle.

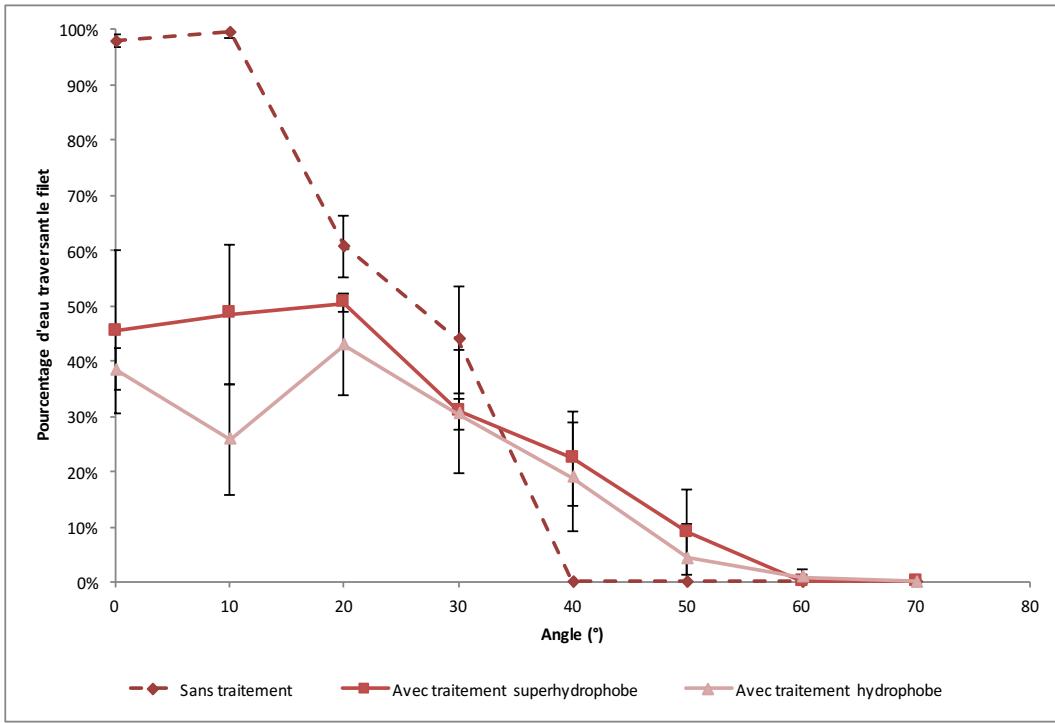


Figure 7.19: Pourcentage d'eau traversant le filet ProtekNet 80 g en fonction de l'angle

Les résultats pour le filet Ultravent 52g sont très similaires à ceux du ProtekNet 80g. En effet, un traitement hydrophobe obtenant une surface ayant un angle de contact de 120° empêche un pourcentage d'eau de traverser le filet. Par contre, dans le cas du filet ProtekNet 70g, les résultats démontrent que malgré la surface hydrophobe, le filet se comporte comme s'il n'était pas traité. Il est à noter que le ProtekNet 70g est le filet ayant le plus grand maillage. Donc, il est possible d'affirmer que pour un petit maillage, le fait d'augmenter l'angle de contact à 120°, permet de diminuer significativement le pourcentage d'eau traversant le filet.

7.2.4 Mise à l'échelle

La technologie la plus développée et pouvant être adaptée pour le procédé PICVD est le *roll-to-roll*. Plusieurs procédés mettant en jeu cette technologie existent déjà pour le PECVD [110, 122] et l'ALD [82, 123]. Cette technologie consisterait à faire avancer, à vitesse continue, le filet sur une longueur déterminée où une lumière UV serait présente ainsi que les gaz H₂ et CO. Un débit constant de gaz serait établi pour toujours obtenir une réaction complète sur la surface du filet et ainsi éviter l'accumulation de coproduits indésirables. Du peroxyde d'hydrogène pourrait être

injecté au besoin. La pression adéquate serait maintenue et le temps de traitement serait autour de 40 minutes sous les rayons UV en considérant l'analyse cinétique préliminaire. Par contre, ce procédé a un désavantage important à prendre en considération. En effet, puisque le substrat est un polymère, il y a de fortes probabilités que le filet soit endommagé lors de son passage sur les rouleaux [82]. La figure suivante présente le schéma du procédé et le tableau résume les caractéristiques de la mise à l'échelle pour une production annuelle de 140 hectares de filet traité. L'annexe G présente les détails des calculs pour la mise à l'échelle.

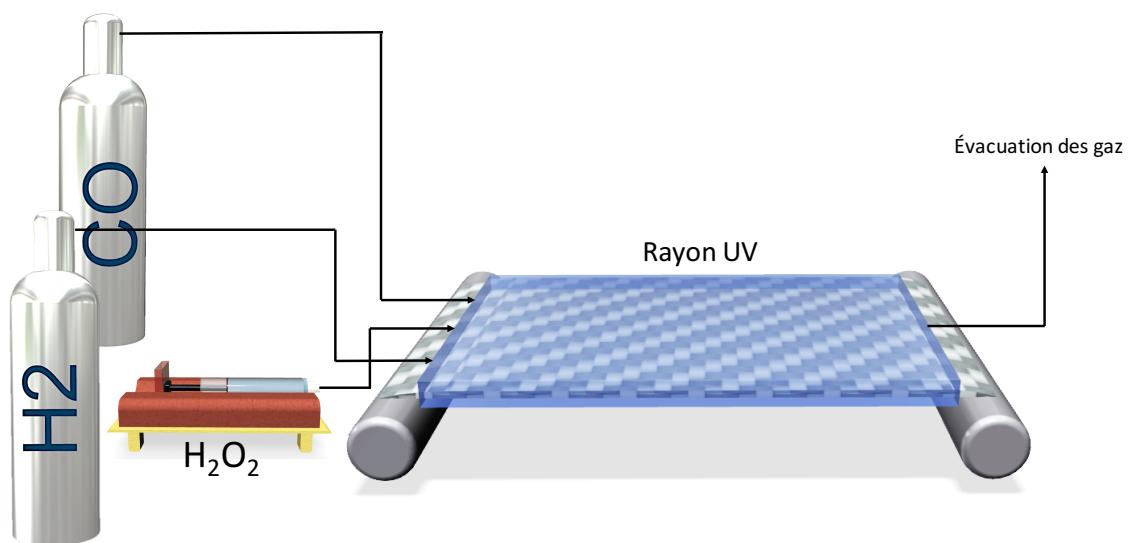


Figure 7.20: Procédé PICVD roll-to-roll.

Tableau 7.5: Caractéristique de la mise à l'échelle

	Caractéristique
Production	140 hectares/an
Surface totale en traitement	80 m ²
Débit total de gaz	3 m ³ /min

7.2.5 Étude économique préliminaire

Une première étude économique a été faite pour la mise à l'échelle du procédé PICVD. Le tableau suivant présente le sommaire des couts et les détails sont présents à l'annexe G.

Tableau 7.6: Analyse économique de la mise à l'échelle du PICVD

Investissement du capital	
Cout direct	230 000 \$
Cout indirect	110 000 \$
Total	340 000 \$
Cout de production	
Cout de production variable	1 050 000 \$
Charge fixe	40 000 \$
Dépenses générales	150 000 \$
Total	1 200 000 \$
Grand total	1 540 000 \$

Le cout du projet est élevé en raison de la grande quantité de gaz nécessaire. Des études supplémentaires seront nécessaires pour connaitre le débit minimum obligatoire pour que la réaction de PICVD ait lieu. Malgré cela, le cout de l'ajout de la couche mince est de 1.13 \$ par m^2 . Cette étude reste préliminaire, mais donne un excellent aperçu des couts à prévoir.

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

8.1 Caractérisation de la surface

Dans le cadre de ce projet, obtenir un angle de contact statique supérieur à 150° était important, mais pas autant qu'obtenir un faible angle *receding* puisque c'est celui-ci qui permettra d'évacuer l'eau sur la surface des filets. En effet, il est possible d'obtenir une surface superhydrophobe avec une très grande valeur d'hystérésis de l'angle de contact tel que le démontre *Li et al.* [22]. Donc, il est important de prendre en considération les deux facteurs.

À l'aide du PICVD, il a été possible d'obtenir une surface hydrophobe ayant un angle de contact maximale de 124° pour le HDPE et de 112° pour le PET. De plus, l'AFM a permis de démontrer que la rugosité de la surface traitée augmentait et qu'une nouvelle structure en forme de pic était développée à la surface. Ceci cadre bien avec le modèle de Wenzel décrit au chapitre 1, puisque malgré la nouvelle structure, la gouttelette d'eau s'incruste à travers les cavités pour ainsi obtenir un angle de contact hydrophobe. Dans le cas contraire (modèle Cassie-Baxter), l'angle de contact serait beaucoup plus élevé en raison des poches d'air formées entre l'eau et la surface. Donc, après traitement, le HDPE et le PET suivent le modèle de Wenzel. De plus, il a été démontré que la rugosité a augmenté après le traitement. Malgré le fait que le comportement de Cassie-Baxter n'a pas été atteint, les résultats au simulateur de pluie sur les filets de HDPE ont démontré qu'un angle de contact de 124° était équivalent à une surface superhydrophobe pour deux types filets d'exclusion sur trois. Ceci est causé par une faible valeur de l'angle de contact dynamique. En effet, sans traitement, l'hystérésis de l'angle de contact est de $(6 \pm 1)^\circ$ pour le HDPE et de $(5 \pm 1)^\circ$ pour le PET. Après le traitement, il n'y a aucun changement pour les deux polymères. Cette faible valeur de l'angle de contact dynamique indique que lorsque la gouttelette d'eau atteint la surface, elle n'aura pas tendance à s'incruster dans les porosités de la surface (surface solide-liquide faible). Donc, celle-ci perle mieux sur la surface.

8.2 Procédé PICVD

Le procédé utilisé dans ce projet est innovateur en comparaison avec les autres techniques CVD. En effet, le montage est simple, sans conditions d'opération extrêmes tels qu'une très haute ou

très basse pression et température. De plus, il se démarque par la lumière UV utilisée qui demande moins d'énergie en comparaison avec l'argon ou le krypton fréquemment étudié pour le PICVD [113, 124, 125]. Il est très polyvalent et permet de traiter des échantillons thermiquement sensibles, ce qui est un très gros atout pour le domaine biomédical ou des polymères par exemple. Tout ceci facilitera l'insertion de ce procédé dans le domaine industriel. La mise à l'échelle par roll-to-roll semble le meilleur moyen de produire une très grande quantité de filets d'exclusion. Par contre, le désavantage est la possibilité de dommage physique sur le polymère causé par les rouleaux. Une alternative est d'ajouter une couche protectrice d'au moins $5 \mu\text{m}$ en acrylique avant le traitement UV pour ainsi éviter les dommages mécaniques [82]. Par contre, il faudrait prendre en considération que la réaction PICVD se produira sur l'acrylique ce qui pourrait changer les conditions d'opérations.

D'un point de vue résultat, il est plus facile d'obtenir une surface superhydrophile avec les gaz utilisés puisque les groupes fonctionnels ajoutés comportent beaucoup d'oxygène. Par contre, le traitement a une durée d'environ deux heures. Inversement, en fonction des paramètres choisis, il a été possible d'augmenter d'environ 30° l'angle de contact initial pour les deux polymères et cela pour au moins 2 mois. Une étude plus approfondie sur la résistance de la couche après traitement sera nécessaire.

8.3 Méthodologie

Le simulateur de pluie a été conçu pour de petit échantillon de $1.5 \times 3.8 \text{ cm}$ et une seule gouttelette d'eau à la fois. Les difficultés rencontrées durant les essais sur le simulateur de pluie sont la stabilisation du débit volumique de la goutte d'eau, l'exactitude de l'eau passant à travers le filet et l'uniformité de la couche obtenue à l'aide du produit commercial superhydrophobe. Pour limiter les erreurs et s'assurer de la conformité, un simulateur de pluie selon les normes ISO 4920 [126] aurait pu être utilisé pour analyser la quantité d'eau traversant les filets d'exclusion. Par contre, l'analyse des résultats selon la norme ISO 4920 se fait de manière qualitative et diminuerait la précision puisqu'elle est basée sur une interprétation.

Dans le procédé PICVD, la plus grande difficulté était d'obtenir une surface uniforme. En effet, surtout pour les échantillons ayant une surface superhydrophile, les valeurs d'angle de contact

variaient entre chaque mesure sur le même échantillon (se référer à l'annexe C). Une raison possible serait que le régime permanent n'a pas été atteint durant le traitement. Une seconde explication serait que le temps de résidence était trop court en raison de l'écoulement dans le réacteur. De plus, pour les échantillons superhydrophiles, le phénomène de recouvrement hydrophobique (*hydrophobic-recovery*) peut être en cause [66].

8.4 Modèle statistique

Les modèles statistiques permettent de donner une orientation du comportement de la surface après le traitement PICVD. En effet, ces équations sont une première approximation de l'angle de contact en fonction des cinq paramètres étudiés soit la pression, la position des échantillons dans le réacteur, le ratio H₂/CO, le temps ainsi que l'ajout de peroxyde d'hydrogène. Elles comportent beaucoup de paramètres et le coefficient de régression est légèrement au-dessus de 80 %. Il est certain à la vue de cela que le modèle manque légèrement de précision. Malgré cela, l'objectif premier de faire ces modèles est de déterminer les facteurs ayant le plus d'influence lors de la réaction PICVD ainsi que les interactions entre eux. En second lieu, les modèles permettent d'optimiser les résultats. Malgré le fait qu'ils ne donnent pas une valeur exacte de l'angle de contact, ils expriment le sens de la réaction, soit hydrophobe ou hydrophile, et le niveau d'amélioration de la valeur de l'angle de contact. Bref, ils donnent une excellente idée sur les conditions d'opération nécessaire pour obtenir la surface voulue.

Une analyse plus poussée sur la cinétique de la réaction qui inclurait la concentration en carbone, oxygène et hydrogène de la surface en fonction du temps serait nécessaire pour comprendre le schéma réactionnel du procédé PICVD. De plus, une analyse de l'épaisseur de la couche formée en fonction du temps serait pertinente. Présentement, peu de chercheurs se sont penchés sur la question et il existe toujours une incertitude sur l'endroit précis où la réaction a lieu (surface ou gaz ou les deux) [69].

CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

9.1 Conclusion

En conclusion, cette étude a permis de prouver qu'une surface superhydrophobe permettrait de diminuer significativement la quantité d'eau passant à travers les filets d'exclusion utilisés en pomiculture suite à la validation à l'aide d'un produit commercial. La déposition par vapeur chimique initiée par les rayons UV (PICVD) a été choisie comme méthode pour modifier la surface principalement en raison de sa flexibilité pour les substrats thermiquement sensibles. Un plan expérimental a été développé pour les deux polymères à l'étude (HDPE et PET) comprenant un plan factoriel fractionnel de résolution V, un plan central composite et un plan Box-Benhken. Ainsi, un modèle de l'angle de contact en fonction des cinq paramètres (temps, pression, ratio H₂/CO, position de l'échantillon et l'ajout de peroxyde) a été déterminé. Le facteur ayant le plus d'influence est la position de l'échantillon. À l'aide des graphiques de l'angle de contact en fonction des différents facteurs, il a été possible de confirmer que l'interaction entre ceux-ci jouait un rôle plus important dans la réaction que s'ils étaient analysés séparément. Par la suite, une première approche cinétique a été faite en analysant l'angle de contact en fonction du temps pour deux méthodes soit en continue et en discontinue pour trois positions des échantillons dans le réacteur. Les résultats ont démontré que dans la majorité des cas, surtout pour une position à l'entrée du réacteur, la cinétique suit une quadratique. Le FTIR et l'AFM ont permis de voir qu'il y avait bel et bien une modification chimique de la surface ainsi qu'un changement important dans la rugosité. Les résultats optimaux obtenus pour l'angle de contact statique sont de 124° pour le HDPE et de 112° pour le PET. En raison de l'impossibilité de traiter les filets de HDPE dans le réacteur PICVD (protecteur UV), un produit commercial a été utilisé pour simuler une surface ayant un angle de contact de 124°. Par la suite, à l'aide du simulateur de pluie les différents filets ont été analysés en fonction de la quantité d'eau qui traverse. Les résultats sont semblables à ceux pour une surface superhydrophobe dans le cas des filets ProtekNet 80g et Ultravent 52g. Donc, une première approche de la mise à l'échelle pour le procédé PICVD pour traiter 140 hectares annuellement de filets de HDPE a été faite.

Pour conclure, le PICVD est une approche de choix pour obtenir des filets d'exclusion laissant passer moins d'eau. Dans le domaine agricole, ceci est une avancée technologique importante,

puisque cela permettra d'éradiquer plusieurs maladies tel que la tavelure qui détruit une grande partie des récoltes de pommes dans l'est du Canada.

9.2 Recommandations

Tout d'abord, malgré la meilleure résistance au rayon UV du PET, le HDPE reste un polymère de choix pour le traitement de sa surface par PICVD. En effet, le HDPE peut atteindre un angle de contact statique jusqu'à 124°, ce qui n'est pas possible avec l'autre polymère. Par contre, il faudrait trouver une solution pour enlever la protection UV seulement à la surface pour ainsi garder les biens faits dans le volume du filet. Cette protection est essentielle au filet pour qu'il ne se dégrade pas au soleil.

Il est certain qu'il y a d'autres méthodes pour obtenir une surface superhydrophobe tel que le PECVD ou l'ALD, mais aucun d'entre eux ne proposent autant de flexibilité et de facilité pour le type de substrat utilisé. Pour augmenter l'angle de contact, il serait possible de changer les gaz précurseurs pour des groupements contenant du fluor qui a une énergie de surface plus basse. Par exemple, le tétrafluoroéthène ou le tétrafluorure de carbone, mais ils présentent tout deux un risque de toxicité élevé [127].

Finalement, une étude approfondie sur le vieillissement de la couche en fonction du temps ainsi que l'exposition au soleil, à l'humidité et au vent devra être faite pour bien comprendre le comportement de dégradation du film produit à l'aide du PICVD. De plus, une couche protectrice du traitement PICVD devra être ajouté afin de ne pas perdre l'efficacité de la modification après 3 mois. Une possibilité serait le polypyrrole, un polymère qui permettrait de garder la rugosité sur le substrat [19].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Riquois, "L'agriculture biologique : un "prototype" au service de l'agriculture conventionnelle pour un développement durable" vol. 132, p. 49 à 61 1999.
- [2] M. Morel et al., "Méthodes alternatives de protection des pommiers" IRDA, Bibliothèque et Archives nationales du Québec 2013.
- [3] M. Aoun et al., "Évaluation de la technique d'exclusion par filets dans deux vergers de pommiers du Québec ", p. p.4 2014.
- [4] Francok, "Charançon " dans *Pixabay* éd. Afrique 2014.
- [5] T. Morris. (2005). *Codling Moth (Cydia pomonella)*. [En ligne]. Disponible: <https://www.flickr.com/photos/tonymorris/423502512>
- [6] M. Hagenlocher, "Apfelschorf," apfelschorf.jpg, Édit., éd: Wikipedia 2005.
- [7] A. B. D. Cassie et S. Baxter, "Wettability of porous surfaces " vol. 40 p. 546-551, 1944.
- [8] R. N. Wenzel, "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water " vol. 28, n°. 8, 1936.
- [9] A. V. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* Chichester: John Wiley & Sons, 1990.
- [10] N. Valipour M et al., "Super-non-wettable surfaces: A review," vol. 448, p. 93-106, 2014.
- [11] M. Nosonovsky et B. Bhushan, "Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces," vol. 20, n°. 22, p. 225009, 2008.
- [12] O. N. Tretinnikov, "Wettability and microstructure of polymer surfaces: stereochemical and conformational aspects," vol. 13, n°. 10, p. 1085-1102, 1999.
- [13] I. J. N. et M. L. Gee, "Contact angles on chemically heterogeneous surfaces " vol. 5, n°. 1, p. 288-289, 1989.
- [14] A. Lafuma et D. Quere, "Superhydrophobic states," Nature materials, vol. 2, n°. 7, p. 457-60, Jul 2003.
- [15] D. Quere et M. Reyssat, "Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials," Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences, vol. 366, n°. 1870, p. 1539-56, May 13 2008.
- [16] S. Guruvenkot et al., "Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene," vol. 236, n°. 1-4, p. 278-284, 2004.
- [17] M. Lehocký et al., "Plasma surface modification of polyethylene," vol. 222, n°. 1-3, p. 125-131, 2003.
- [18] L. Yang et al., "Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma," vol. 255, n°. 8, p. 4446-4451, 2009.
- [19] J. Tarrade et al., "Texturation and superhydrophobicity of polyethylene terephthalate thanks to plasma technology," vol. 292, p. 782-789, 2014.
- [20] Z. Zheng et al., "Surface characterization of polyethylene terephthalate films treated by ammonia low-temperature plasma," vol. 258, n°. 18, p. 7207-7212, 2012.

- [21] K. Autumn et W. Hansen, "Ultrahydrophobicity indicates a non-adhesive default state in gecko setae," vol. 192, n°. 11, p. 1205-12, Nov 2006.
- [22] Y. P. Li et al., "Hydrophobic over-recovery during aging of polyethylene modified by oxygen capacitively coupled radio frequency plasma: A new approach for stable superhydrophobic surface with high water adhesion," vol. 206, n°. 23, p. 4952-4958, 2012.
- [23] J. G. Leidenfrost, "On the fixation of water in diverse fire," vol. 9, n°. 11, p. 1153-1166, 11// 1966.
- [24] D. Byun et al., "Wetting Characteristics of Insect Wing Surfaces," vol. 6, n°. 1, p. 63-70, 2009.
- [25] M. Holzinger. (2013). *Wassertropfen auf Muschelblume, Pistia stratiotes* [En ligne]. Disponible: https://de.wikipedia.org/wiki/Lotuseffekt#/media/File:Pistia_stratiotes_Wassertropfen.JPG
- [26] Sonel. (2015). *Fleur, goutte d'eau et nature* [En ligne]. Disponible: <https://pixabay.com/fr/fleur-goutte-d-eau-nature-plantes-885686/>
- [27] Francok. (2014). *Insectes, puceron, hemiptera* [En ligne]. Disponible: <https://pixabay.com/fr/insectes-puceron-hemiptera-gouttes-563256/>
- [28] C.-T. Hsieh et al., "Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles," vol. 240, n°. 1-4, p. 318-326, 2005.
- [29] J. Chen et al., "The facile preparation of self-cleaning fabrics," vol. 122, p. 1-9, 2016.
- [30] Y. Wu et al., "Fabricating binary anti-corrosion structures containing superhydrophobic surfaces and sturdy barrier layers for Al alloys," vol. 6, n°. 6, p. 5100-5110, 2016.
- [31] J. Guo et al., "Fabrication of stable and durable superhydrophobic surface on copper substrates for oil-water separation and ice-over delay," vol. 466, p. 36-43, Mar 15 2016.
- [32] G. Wang et al., "Robust superhydrophobic surface on Al substrate with durability, corrosion resistance and ice-phobicity," vol. 6, p. 20933, 2016.
- [33] N. Bhardwaj et S. C. Kundu, "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique," vol. 28, n°. 3, p. 325-47, May-Jun 2010.
- [34] Z. Liu et al., "Superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membranes with controllable structure and tunable wettability prepared by one-step electrospinning," vol. 82, p. 105-113, 2016.
- [35] Z. Zhou et X.-F. Wu, "Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water–oil separation," vol. 160, p. 423-427, 2015.
- [36] B. Oktay et al., "Superhydrophobic behavior of polyimide–siloxane mats produced by electrospinning," vol. 72, n°. 11, p. 2831-2842, 2015.
- [37] K. Ahmmed et al., "Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining," vol. 5, n°. 4, p. 1219-1253, 2014.

- [38] J. Lehr et A. M. Kietzig, "Dependence of capillary forces on relative humidity and the surface properties of femtosecond laser micromachined titanium," vol. 448, p. 356-66, Jun 15 2015.
- [39] A.-M. Kietzig et al., "Laser Patterned Super Hydrophobic Pure Metallic Substrates Cassie to Wenzel Wetting Transitions," vol. 25, p. 2789-2809, 2011.
- [40] L. B. Boinovich et al., "Anti-icing properties of a superhydrophobic surface in a salt environment: an unexpected increase in freezing delay times for weak brine droplets," vol. 18, n°. 4, p. 3131-6, Jan 20 2016.
- [41] D. Gong et al., "Thermal stability of micro–nano structures and superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene films formed by hot embossing via a picosecond laser ablated template," vol. 331, p. 437-443, 2015.
- [42] F. Liang et al., "Robust non-wetting PTFE surfaces by femtosecond laser machining," vol. 15, n°. 8, p. 13681-96, 2014.
- [43] T. Rezayi et M. H. Entezari, "Toward a durable superhydrophobic aluminum surface by etching and ZnO nanoparticle deposition," vol. 463, p. 37-45, Feb 1 2016.
- [44] S. A. Mahadik et al., "Silica based superhydrophobic coating for long-term industrial and domestic applications," vol. 663, p. 487-493, 2016.
- [45] A. C. Power et al., "Versatile Self-Cleaning Coating Production Through Sol-Gel Chemistry," vol. 18, n°. 1, p. 76-82, 2016.
- [46] J.-W. Lee et W. Hwang, "Exploiting the silicon content of aluminum alloys to create a superhydrophobic surface using the sol–gel process," vol. 168, p. 83-85, 4/1/ 2016.
- [47] A. Steele et al., "Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization" vol. 9, n°. 1, p. 501-505, 2009.
- [48] K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings" vol. 48, p. 57-170, December 2001 2001.
- [49] C. C. Manole et al., "Evidences for liquid encapsulation in PMMA ultra-thin film grown by liquid injection Photo-CVD," vol. 76, n°. 12, p. 1846-1850, 2013.
- [50] G. L. Doll et al., "Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition of Coatings for Mechanical Applications," vol. 19, n°. 1-2, p. 510-516, 2009.
- [51] D. Xiong et al., "Superamphiphobic Diblock Copolymer Coatings," vol. 23, n°. 19, p. 4357-4366, 2011.
- [52] Y. Li et al., "One-step spraying to fabricate nonfluorinated superhydrophobic coatings with high transparency," vol. 51, n°. 5, p. 2411-2419, 2015.
- [53] M. Abdolah Zadeh et al., "Adhesion and Long-Term Barrier Restoration of Intrinsic Self-Healing Hybrid Sol-Gel Coatings," vol. 8, n°. 6, p. 4126-36, Feb 17 2016.
- [54] A. Jones et M. Hitchman, "Overview of Chemical Vapour Deposition" dans *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Application* Royal Society of Chemistry 2009.

- [55] K. Chan et K. K. Gleason, "Photoinitiated Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films Using a Volatile Photoinitiator," vol. 21, p. 11773-11779, 2005.
- [56] M. Arroyo-Hernández et al., "Formation of amine functionalized films by chemical vapour deposition," vol. 26, n°. 5-7, p. 938-941, 2006.
- [57] D. Temple et A. Reisman, "Chemical Vapor Deposition of Copper from Copper (II) Hexafluoroacetylacetone" vol. 136, n°. 11, 1989.
- [58] M. P. Siegal et al., "Precise control of multiwall carbon nanotube diameters using thermal chemical vapor deposition," vol. 80, n°. 12, p. 2171, 2002.
- [59] E. S. Berman et E. W. Brooman, "Evaluation of APCVD Aluminium Coatings as an Environmentally Acceptable Alternative to Electroplated Cadmium Coatings" vol. February 2009.
- [60] R. W. Johnson et al., "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications," vol. 17, n°. 5, p. 236-246, 2014.
- [61] M. Arroyo Hernandez, "Biofunctionalization of surfaces of nanostructured porous silicon," vol. 23, n°. 6-8, p. 697-701, 2003.
- [62] R. A. Williams et H. W. Blanch, "Covalent immobilization of protein monolayers for biosensor applications," vol. 9, n°. 2, p. 159-167, 1994.
- [63] C. R. Jenney et J. M. Anderson, "Alkylsilane-modified surfaces: inhibition of human macrophage adhesion and foreign body giant cell formation.," vol. 46, n°. 1, p. 11-21, 1999.
- [64] F. C. L. Ciolacu et al., "Molecular Level Stabilization of Poly(ethylene terephthalate) with Nanostructured Open Cage Trisilanolisobutyl-POSS," vol. 40, p. 265-272, 2007.
- [65] B. J. McMahon et al., "Photoinitiated chemical vapor deposition of cytocompatible poly(2-hydroxyethyl methacrylate) films," vol. 102, n°. 7, p. 2375-82, Jul 2014.
- [66] V. Švorčík et al., "Modification of surface properties of polyethylene by Ar plasma discharge," vol. 244, n°. 2, p. 365-372, 2006.
- [67] D. Bodas et C. Khan-Malek, "Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation," vol. 123, n°. 1, p. 368-373, 2007.
- [68] H. K. Lee et al., "Electrical properties of photo-CVD boron-doped hydrogenated nanocrystalline silicon-carbide (p-nc-SiC:H) films for uncooled IR bolometer applications," vol. 316, p. 297-301, 2003.
- [69] S. H. Baxamusa et al., "Protection of Sensors for Biological Applications by Photoinitiated Chemical Vapor Deposition of Hydrogel Thin Films," vol. 9, p. 2857-2862, 2008.
- [70] J. P. Fouassier et al., "Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications," vol. 47, n°. 1, p. 16-36, 2003.
- [71] C. A. Dorval Dion et al., "Photo-initiated chemical vapor deposition of thin films using syngas for the functionalization of surfaces at room temperature and near-atmospheric pressure," vol. 244, p. 98-108, 2014.

- [72] H. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)* Norwich, NY: William Andrew Publishing, 1999.
- [73] M. J. Northway et al., "Demonstration of a VUV Lamp Photoionization Source for Improved Organic Speciation in an Aerosol Mass Spectrometer," vol. 41, n°. 9, p. 828-839, 2007.
- [74] A. M. Boies et al., "SiO₂ coating of silver nanoparticles by photoinduced chemical vapor deposition," vol. 20, n°. 29, p. 295604, Jul 22 2009.
- [75] N. Peppas et W.-H. Yang, "Properties-based optimization of the structure of polymers for contact lens applications," vol. 7, p. 300-314, 1981.
- [76] S. J. McInnes et al., "Combination of iCVD and porous silicon for the development of a controlled drug delivery system," vol. 4, n°. 7, p. 3566-74, Jul 25 2012.
- [77] D. K. Nandi et S. K. Sarkar, "Atomic Layer Deposition of Tungsten Oxide for Solar Cell Application," vol. 54, p. 782-788, 2014.
- [78] F. Chen et al., "A simple one-step approach to fabrication of highly hydrophobic silk fabrics," vol. 360, p. 207-212, 2016.
- [79] X. Xiao et al., "Durable superhydrophobic wool fabrics coating with nanoscale Al₂O₃ layer by atomic layer deposition," vol. 349, p. 876-879, 2015.
- [80] L. Niinistö et al., "Synthesis of oxide thin films and overlayers by atomic layer epitaxy for advanced applications. , " vol. 41, p. 23-29, 1996.
- [81] J. E. Lau et al., "In Situ pulsed deposition studies of Ce(tmhd)(4) on SrS surfaces for thin films electroluminescent flat panel display applications," vol. 146, n°. 3, p. 1243-1243, 1999.
- [82] B. L. Danforth et E. R. Dickey, "UV-curable top coat protection against mechanical abrasion for atomic layer deposition (ALD) thin film barrier coatings," vol. 241, p. 142-147, 2014.
- [83] Y.-S. Tsai et al., "Flexible fluorescent white organic light emitting diodes with ALD encapsulation," vol. 83, p. 135-139, 2015.
- [84] S. D. Elliott et al., "Reaction Mechanisms in ALD of Ternary Oxides " vol. 41, n°. 2, p. 175-183, 2011.
- [85] E. Palomares et al., "Control of Charge Recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by the Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers," vol. 125, n°. 2, p. 475-482, 2003.
- [86] R. Dossogne, "Polyéthylène haute densité PE-HD," 1995.
- [87] Plastifab, "PET (Polyethylene Terephthalate) ", éd, 2016.
- [88] H. K. Weickmann et H. J. Kampe, "Physical properties of cumulus clouds " vol. 10, n°. 3, 1953.
- [89] L. Dufour, "Microphysique des nuages " vol. 77, 1961.
- [90] N. LLC. (2015, Mars 22). *NeverWet* [En ligne]. Disponible: <http://www.neverwet.com>

- [91] K. Rekab et M. Shaikh, "Introduction," dans *Statistical Design of Experiments with Engineering Applications*: CRC Press, 2005, p. 1-11.
- [92] K. Rekab et M. Shaikh, "Designing and Conducting the Experiment," dans *Statistical Design of Experiments with Engineering Applications*: CRC Press, 2005, p. 13-53.
- [93] T. Panda et al., *Statistical Optimization of Biological Systems* CRC Press 2015.
- [94] R. H. Myers et al., "Experimental Designs for Fitting Response Surfaces" dans *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, N. J. Hoboken et J. W. Sons, Édit., 2009.
- [95] K. Rekab et M. Shaikh, "Statistical Optimization of the Location Parameter," dans *Statistical Design of Experiments with Engineering Applications*: CRC Press, 2005, p. 121-141.
- [96] M. J. Anderson et P. J. Whitcomb, "Two-Level Factorial Design" dans *DOE simplified: Practical Tools for Effective Experimentation* CRC Press, 2016, p. 37-70.
- [97] N. R. Draper et K. J. L. Dennis, "Small Response-Surface Designs" vol. 32, n°. 2, p. 187-194, 1990.
- [98] K. Rekab et M. Shaikh, "Taguchi's Approach to the Design of Experiments," dans *Statistical Design of Experiments with Engineering Applications*: CRC Press, 2005, p. 97-120.
- [99] C. F. J. Wu et Y. Ding, "Construction of response surface designs for qualitative and quantitative factors," vol. 71, n°. 1-2, p. 331-348, 8/1/ 1998.
- [100] P. W. M. John, "Response Surfaces" dans *Statistical Design and Analysis of Experiments* Siam, Édit.: Society for Industrial and Applied Mathematics 1998, p. 193-218.
- [101] C. M. Mols et M. E. Visser, "Great tits (*Parus major*) reduce caterpillar damage in commercial apple orchards," vol. 2, n°. 2, p. e202, 2007.
- [102] V. Psota et al., "Control of *Hoplocampa testudinea* using the extract from *Quassia amara* in Organic apple growinf," vol. 37, n°. 4, p. 139-144, 2010.
- [103] G. Chouinard et al., "Going beyond sprays and killing agents: Exclusion, sterilization and disruption for insect pest control in pome and stone fruit orchards," 2016.
- [104] B. Sauphanor et al., "Exclusion netting may alter reproduction of the codling moth (*Cydia pomonella*) and prevent associated fruit damage to apple orchards," vol. 145, n°. 2, p. 134-142, 2012.
- [105] H. Dib et al., "Effect of codling moth exclusion nets on the rosy apple aphid, *Dysaphis plantaginea*, and its control by natural enemies," vol. 29, n°. 12, p. 1502-1513, 2010.
- [106] B. Law et al., *The Biology and Conservation of Australasian Bats* Illustrated éd., 2011.
- [107] W. E. MacHardy, *Apple Scab: Biology, Epidemiology, and Management* St. Paul: APS press, 1996.
- [108] H. J. Lee et al., "3D Printed and Plasma Treated Superhydrophobic Mesh Filters for Oil-water Separation," communication présentée à Washington, 2014.

- [109] C. A. Dorval Dion et J. R. Tavares, "Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review)," vol. 239, p. 484-491, 2013.
- [110] H. Zhang et al., "Roll-to-roll DBD plasma pretreated polyethylene web for enhancement of Al coating adhesion and barrier property," 2015.
- [111] M. Modreanu et al., "Optical properties of silicon thin films related to LPCVD growth condition," vol. 450, n°. 1, p. 105-110, 2004.
- [112] A. Van Deynse et al., "Surface modification of polyethylene in an argon atmospheric pressure plasma jet," vol. 276, p. 384-390, 2015.
- [113] J. Y. Zhang et al., "Photo-Induced CVD of Tantalum Pentoxide Dielectric Films Using an Injection Liquid Source " vol. 657, 1999.
- [114] T. M. Bedair et al., "Effects of interfacial layer wettability and thickness on the coating morphology and sirolimus release for drug-eluting stent," vol. 460, p. 189-99, Dec 15 2015.
- [115] G. Cox et B. Langford, *Fire Safety Science, proceedings of the third international symposium*. New York Taylor & Francis 2007.
- [116] R. L. Mason, "Analysis of Completely Randomized Designs " dans *Statistical design and analysis of experiments : with applications to engineering and science* N. J. Hoboken et Wiley-Interscience, Édit., 2003.
- [117] G. S. Patience, *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers* first ^e éd. Oxford 2013.
- [118] R. Rakotomalala, "Pratique de la Régression Linéaire Multiple, Diagnostic et sélection de variables," Université Lumière Lyon 2, 2015.
- [119] C. Chouquet, "Modèles Linéaires ", Toulouse 2009-2010.
- [120] M. H. Kutner et al., *Applied Linear Statistical Models* fifth^e éd. New York McGraw-Hill Irwin, 2005.
- [121] E. Lebarbier et S. Robin, "Exemples d'application du modèle linéaire ", 2007.
- [122] S. A. Starostin et al., "Towards Roll-to-Roll Deposition of High Quality Moisture Barrier Films on Polymers by Atmospheric Pressure Plasma Assisted Process," vol. 12, n°. 6, p. 545-554, 2015.
- [123] K. Ali et al., "High rate roll-to-roll atmospheric atomic layer deposition of Al₂O₃ thin films towards gas diffusion barriers on polymers," vol. 136, p. 90-94, 2014.
- [124] T. Kiyohiko et al., "Amorphous Silicon Film Deposition from SiH₄ by Chemical Vapor Deposition with Argon Excimer Lamp," vol. 44, n°. 11R, p. 7785, 2005.
- [125] D. Praschak et al., "PET surface modification by treatment with monochromatic excimer UV lamps " vol. 66, n°. 1, p. 69-75, 1997.
- [126] *Textiles - Determination of resistance to surface wetting (spray test) of fabrics* 1981.
- [127] K. Weissermel et H.-J. Arpe, *Chimie organique industrielle* De Boeck Supérieur 2000.

- [128] Cole-Parmer. (2016). *UV germicidal lamp; 30 watts, 60 uW/cm2 intensity, 115 VAC/50 Hz* [En ligne]. Disponible: http://www.coleparmer.ca/Product/UV_germicidal_lamp_30_watts_60W_cm2_intensity_230_VAC_50_Hz/RK-97505-25
- [129] LVD-CNC. (2016). *W11S Type Hydraulique Plaque 3 rouleaux machine* [En ligne]. Disponible: <http://french.alibaba.com/product-gs/w11s-type-hydraulic-plate-3-rolls-bending-machine-with-competitive-price-60436928027.html>
- [130] MHHE. (2007). *Pump* [En ligne]. Disponible: <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>
- [131] M. S. Peters et al., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* 5^e éd.: McGraw-Hill, 2002.
- [132] Q. Balgong. (2016). *Industrial Used High Pressure carbon monoxide gas cylinder* [En ligne]. Disponible: http://www.alibaba.com/product-detail/Industrial-Used-High-Pressure-carbon-monoxide_60166497612.html?spm=a2700.7724838.0.0.6e9lx3
- [133] A. Liquide. (2016). *Hydrogène* [En ligne]. Disponible: <http://www.airliquide.ca/fr/bienvenue.html>
- [134] H. Biochemical. (2016). *Prix de peroxyde d'hydrogène liquide 50 %* [En ligne]. Disponible: <http://french.alibaba.com/product-gs/hydrogen-peroxide-price-liquid-50--60322180414.html>

ANNEXE A – DÉTAILS DES CALCULS POUR LE SIMULATEUR DE PLUIE

A.1 : Diamètre des gouttelettes

Le diamètre d'une gouttelette varie selon la vitesse qu'elle sort de l'aiguille. Les débits varient de 2 à 7 g/min ou 2 à 7 ml/min. L'équation suivante permet de calculer le diamètre [115] :

$$d_{goutte} = 1.076 \cdot \Delta P^{-\frac{1}{3}} \cdot d_{orifice}^{\frac{2}{3}} \quad (25)$$

De plus, la perte de charge se calcul grâce à :

$$\Delta P = \rho_E g h \quad (26)$$

Le tableau suivant montre les résultats.

Tableau A.1: Diamètre de la goutte d'eau en fonction de l'aiguille utilisée

	Débit (ml/min)	h (cm)	ΔP (kPa)	d_{goutte} (mm)
Aiguille 1 $d_{orifice} = 0.45 \text{ mm}$	2	6	0.58	0.75
	7	20	1.96	0.50
Aiguille 2 $d_{orifice} = 0.8 \text{ mm}$	2	6	0.58	1.11
	7	20	1.96	0.74

Nomenclature

d_{goutte} : Diamètre de la goutte en mm, ΔP : Perte de charge dans la seringue en kPa, $d_{orifice}$: Diamètre de l'aiguille en mm, ρ_E : Masse volumique de l'eau (1000 kg/m^3), h : Hauteur de l'eau dans la seringue en m

A.2 Vitesse des gouttelettes

Il est possible de calculer la vitesse de la gouttelette d'eau en divisant le débit volumique par la section de l'aiguille (X_a).

Pour un débit massique de 3 g/min, le débit volumique (\dot{V}) est de $3 \cdot 10^{-6}$ m³/min ($\rho_{eau} = 1000$ kg/m³). Donc,

$$v = \frac{\dot{V}}{X_a} = \frac{\dot{V}}{\pi r^2} \quad (27)$$

Sachant que le diamètre de l'aiguille 2 est de 0.8 mm

$$v = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{\pi(0.0004)^2} = 5.97 \frac{m}{min} = 10 \frac{cm}{s} \quad (28)$$

Donc, la vitesse terminale n'a pas été atteinte.

ANNEXE B – PRÉSENTATION DÉTAILLÉE DES ANALYSES DU SIMULATEUR DE PLUIE

Étude 1 : Comparaison entre tous les types de filets d'exclusion

→ Conditions d'opération : Débit volumique : 4 g/min et aiguille 2 (grosse goutte).

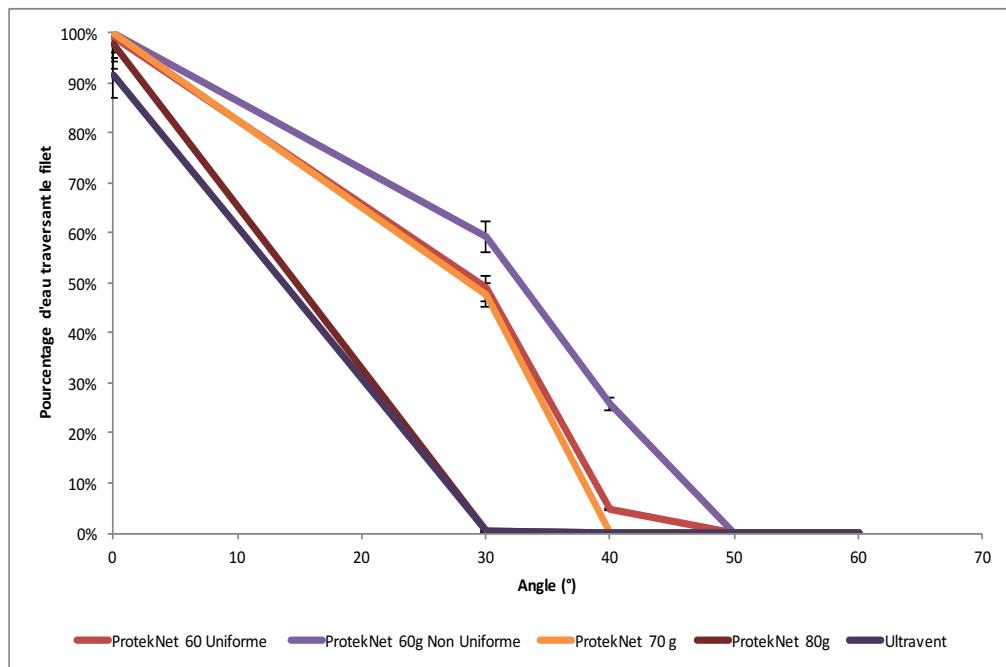


Figure A.1: Comparaison de 5 types de filets selon l'angle d'inclinaison, non traité.

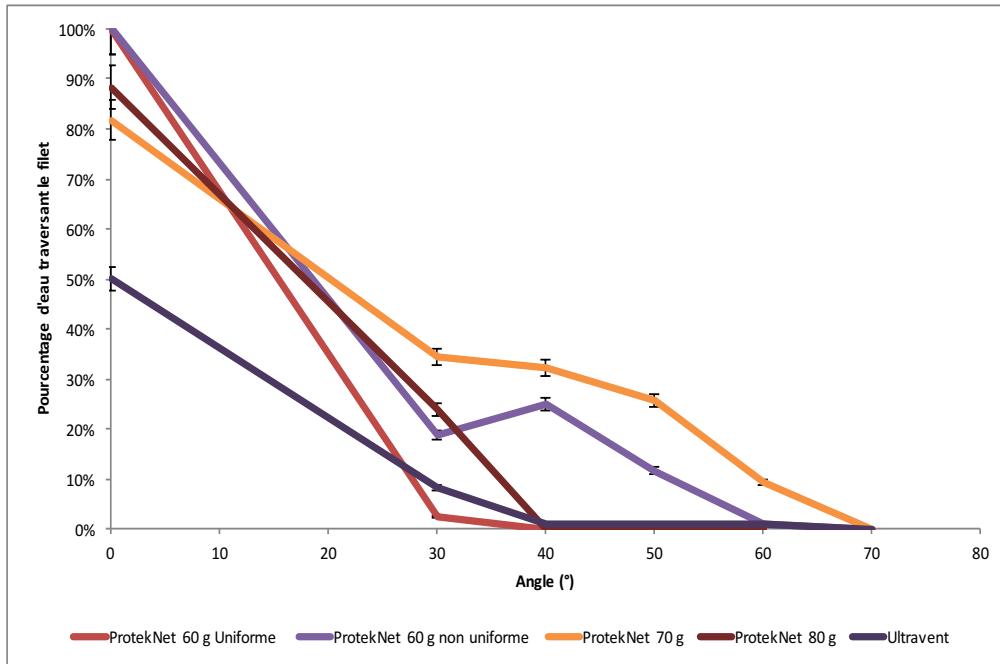


Figure A.2: Comparaison de 5 types de filets selon l'angle d'inclinaison, traité avec le produit commercial superhydrophobe

Il est possible de voir une différence entre les filets traités et non traités. En effet, lorsqu'il n'est pas traité, le filet ProtekNet 60 g non uniforme laisse passer plus d'eau. Par contre, dans le cas des filets traités, pour des angles plus grands que 30°, c'est le ProtekNet 70 g qui est le plus problématique. Ces résultats ne sont pas surprenant, puisque le ProtekNet 60 g et 70 g sont les deux filets ayant un plus grand maillage. De l'autre côté, dans les deux cas c'est le Ultravent qui offre la meilleure protection pour les arbres en raison de son très petit maillage.

Étude 2 : Comparaison des différents débits volumique

→ Condition d'opération : ProtekNet 70 g et aiguille 2 (grosse goutte)

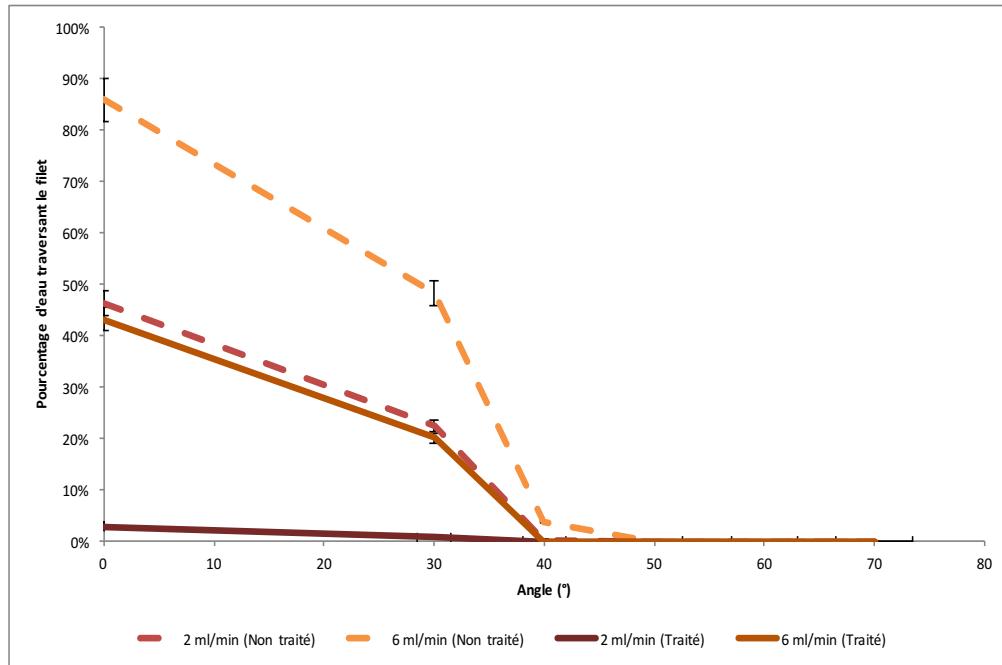


Figure A.3: Comparaison des débits volumiques pour le filet traité et non traité avec le produit commercial superhydrophobique

La figure précédente montre que pour les échantillons traités et non par le produit commercial, plus la vitesse est élevée, plus l'eau traverse le filet. De plus, il est possible de dire qu'un débit de 2ml/min d'un filet non traité est l'équivalent d'un filet traité ayant un débit volumique de 6 ml/min. Donc, avec un filet traité, il est possible de tripler le débit pour obtenir le même résultat qu'un échantillon non traité.

Étude 3 : Comparaison des différentes tailles de gouttes

→ Condition d'opération : Débit volumique : 4 g/min

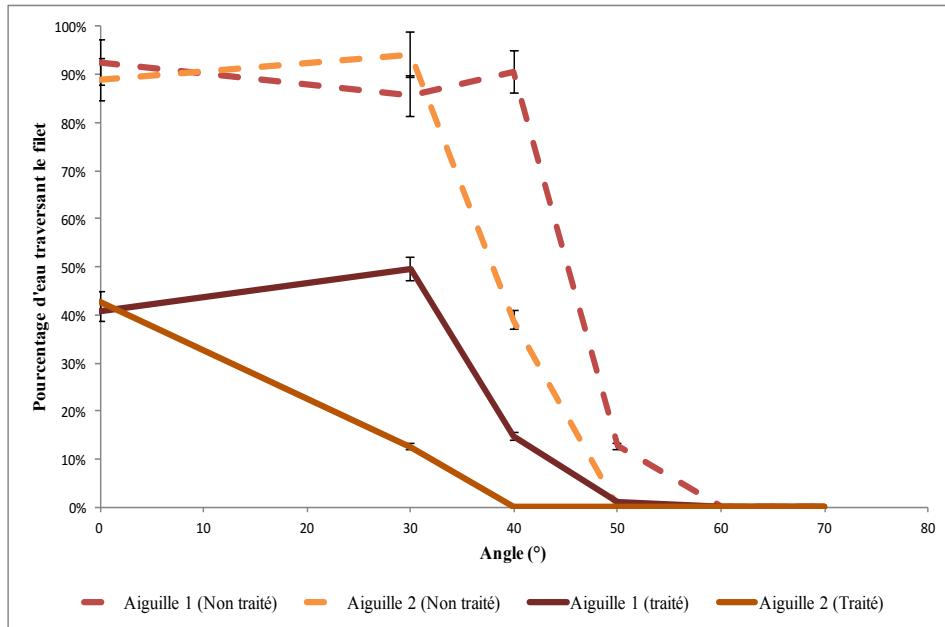


Figure A.4: Différences de tailles de goutte pour le filet ProtekNet 70 g traité et non traité avec le produit commercial superhydrophobique.

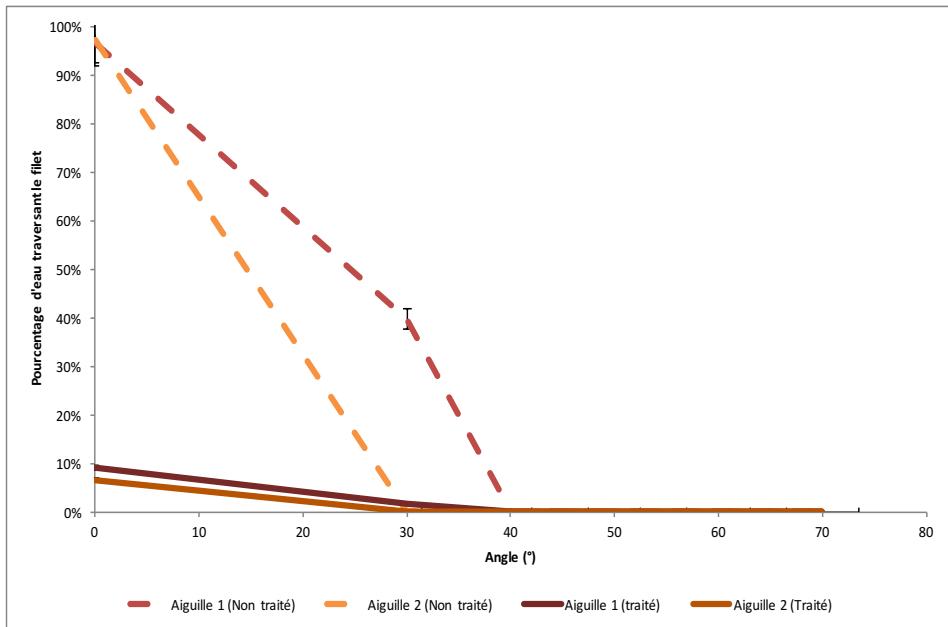


Figure A.5: Différences de tailles de goutte pour le filet ProtekNet 80 g traité et non traité avec le produit commercial superhydrophobique.

Les figures A.4 et A.5 démontrent que plus la taille des gouttelettes est grande, moins elle traversera le filet. En effet, il est plus facile pour une gouttelette de traverser une maille qui est plus grande que celle-ci. Puis, tel que mentionné auparavant, le filet ProtekNet 80g laisse passer moins d'eau en raison de son plus petit maillage.

Étude 4 : Comparaison entre les filets placés horizontalement et verticalement

→ Condition d'opération : Débit volumique : 4 g/min et aiguille 2 (grosse goutte).

Il est possible de placer les filets de deux manières différentes. Tel que présenté à la figure A.6, les mailles principales peuvent être horizontales ou verticales.

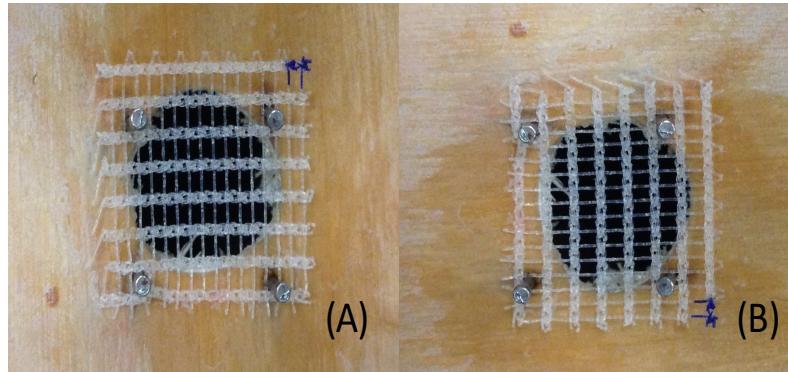


Figure A.6: Différence d'orientation du maillage.

(A) Horizontale. (B) Verticale.

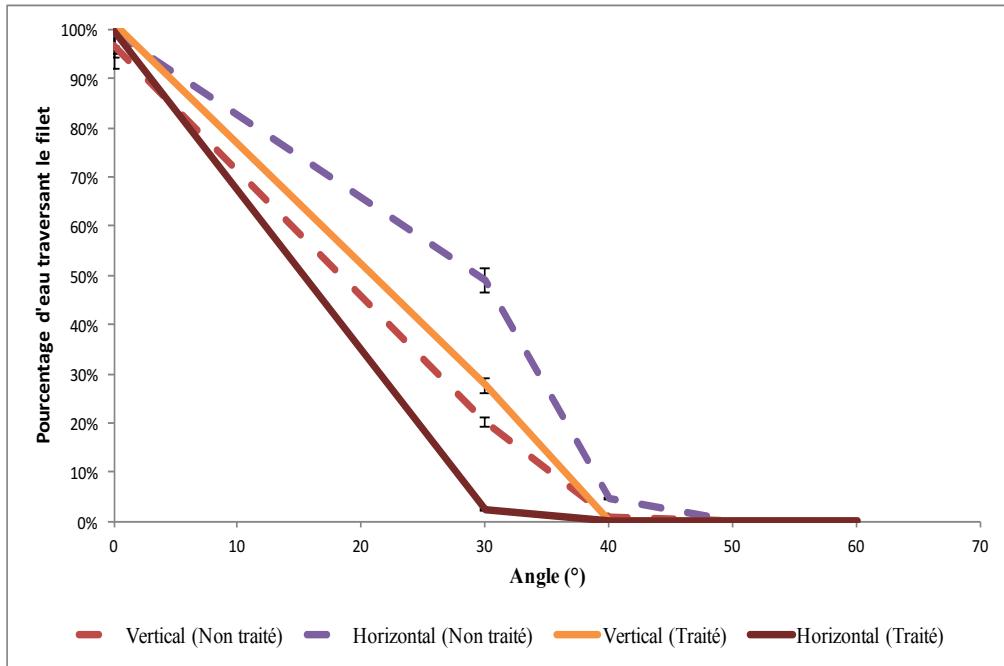


Figure A.7: Différence entre le filet ProtekNet 60 g uniforme placé horizontalement et verticalement, traité ou non avec le produit commercial superhydrophobe

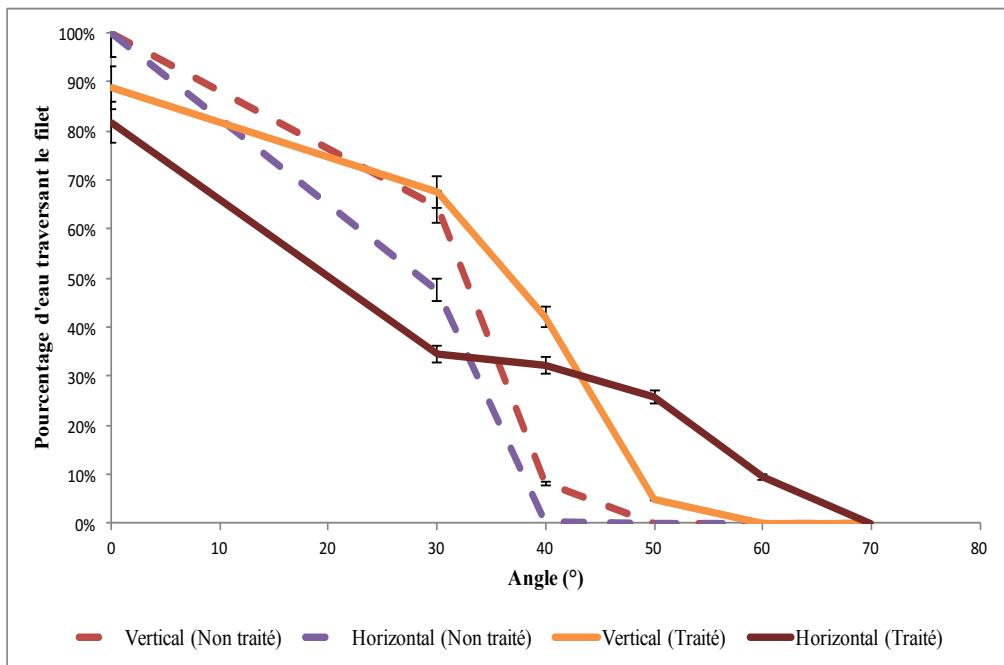


Figure A.8: Différence entre le filet ProtekNet 70 g placé horizontalement et verticalement, traité ou non avec le produit commercial superhydrophobe

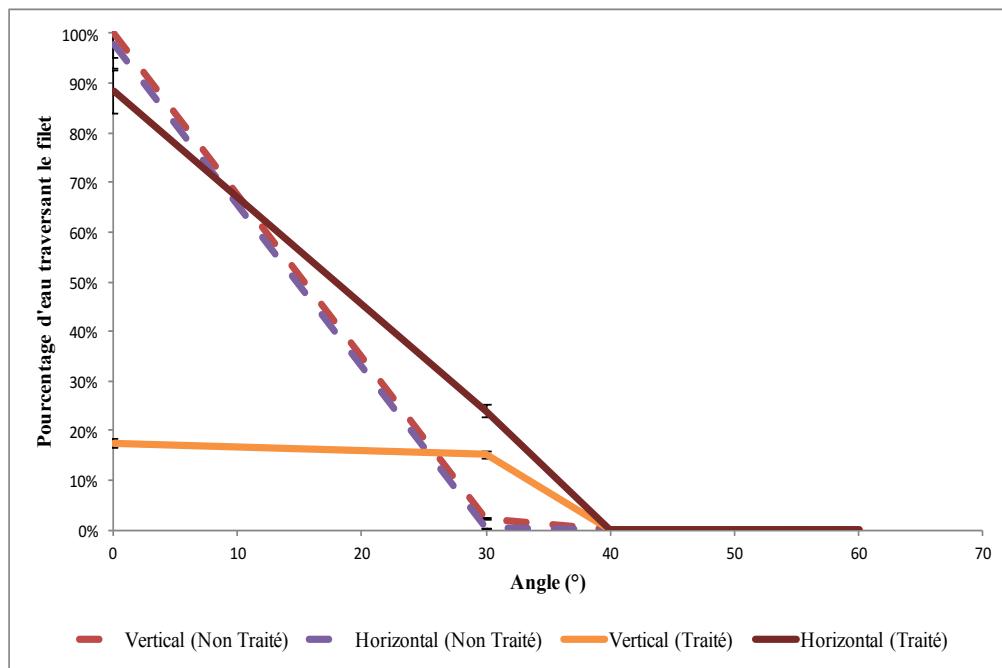


Figure A.9: Différence entre le filet ProtekNet 80 g placé horizontalement et verticalement, traité ou non avec le produit commercial superhydrophobe

À la vue des trois graphiques précédents, il est possible de dire que dépendant du filet utilisé, la position optimale est différente. Le tableau B.1 résume le meilleur choix pour chaque option.

Tableau A.2: Meilleure orientation du maillage pour chaque filet

	Non traité	Traité
ProtekNet 60 g	Verticale	Verticale
ProtekNet 70 g	Horizontale	Horizontale (< 50°) Verticale (> 50°)
ProtekNet 80 g	Équivalente	Verticale

Étude 5 : Comparaison du filet ProtekNet 60 g uniforme et non uniforme.

→ Condition d'opération : Débit volumique : 4 g/min et aiguille 2 (grosse goutte)

Le filet ProtekNet 60g peu présenter plusieurs défauts tels que présentés à la figure A.10. Pour cette raison, l'étude comportementale des deux types de filets ProtekNet 60 g ont été analysée.

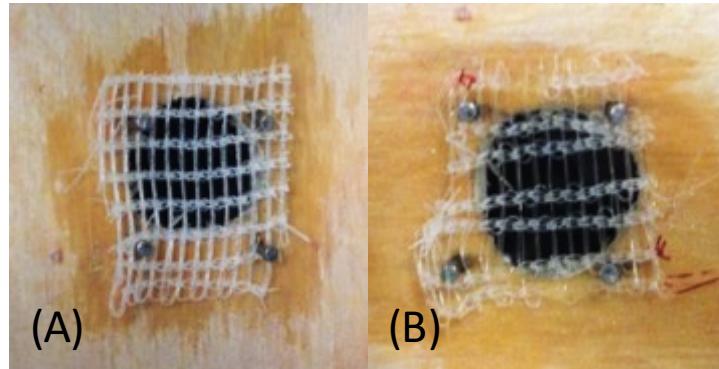


Figure A.10: ProtekNet 60 g.
(A) Uniforme. (B) Non uniforme

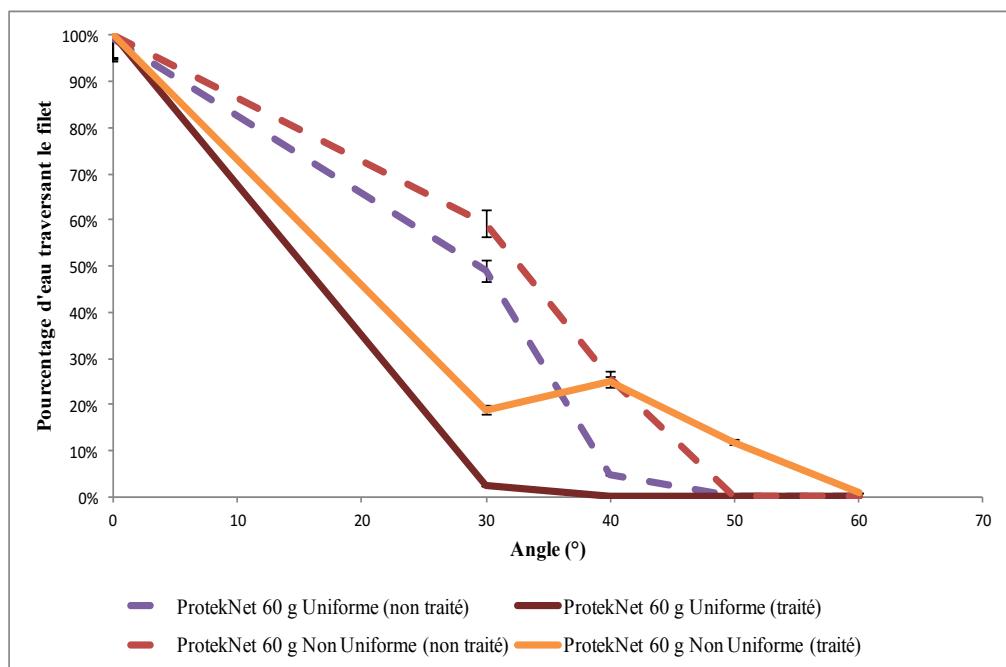


Figure A.11: Comparaison des filets ProtekNet 60 g uniforme et non uniforme, traité et non traité avec le produit commercial.

Tel que le démontre la figure A.11, le filet ProtekNet 60 g non uniforme laisse passer plus d'eau par rapport à un filet uniforme autant s'il est traité ou non traité avec un produit commercial. En effet, lorsque le filet n'est pas uniforme, le maillage est très large à certain endroit. Par contre, lorsque le filet est traité, qu'il soit uniforme ou non, l'eau passera moins.

ANNEXE C – ANGLE DE CONTACT POUR TOUS LES TRAITEMENTS PICVD

Tableau A.3: Angle de contact pour le premier échantillon pour le polymère HDPE

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	Δ (°)
						102.9	100.2	104.3	102.5	105.4		
1	120	+ 10	4	70	1	102.9	100.2	104.3	102.5	105.4	103	± 2
2	30	+ 10	4	20	1	109.3	122.5	103.7	106.8	103.2	107	± 4
3	120	- 10	4	20	1	43.8	36.4	36.7	40.7	40.2	40	± 3
4	30	- 10	4	70	1	106.8	82.7	82.5	103.9	103.4	96	± 12
5	120	+ 10	0.12	20	1	30.3	11.6	10.9	16.5	15.8	17	± 8
6	30	+ 10	0.12	70	1	100.6	106.5	110.4	110.2	104.1	106	± 4
7	120	- 10	0.12	70	1	100.9	102.9	106.1	105.6	110.5	105	± 4
8	30	- 10	0.12	20	1	63.2	44.2	26.3	28.2	29.6	38	± 16
9	120	+ 10	4	20	0	101.5	111.0	109.5	96.0	108.0	105	± 6
10	30	+ 10	4	70	0	99.9	99.7	110.0	95.7	107.5	103	± 6
11	120	- 10	4	70	0	107.1	111.0	107.8	106.5	107.1	108	± 2
12	30	- 10	4	20	0	110.0	100.6	104.6	104.5	108.4	106	± 4
13	120	+ 10	0.12	70	0	97.6	109.1	108.4	96.4	109.1	104	± 6
14	30	+ 10	0.12	20	0	81.3	94.4	105.6	107.0	93.1	96	± 10
15	120	- 10	0.12	20	0	52.2	59.6	54.6	61.2	57.9	57	± 4
16	30	- 10	0.12	70	0	101.7	98.3	108.3	99.6	103.9	102	± 4
17	151	0	2.06	45	0	115.9	119.7	111.4	124.2	112.5	117	± 5
18	0	0	2.06	45	0	110.9	112.1	106.8	122.8	107.7	112	± 6
19	75	17	2.06	45	0	114.9	110.6	109.8	113.6	107.2	111	± 3
20	75	- 17	2.06	45	0	107.1	111.0	107.0	106.8	108.6	108	± 2

Tableau A.3 : Angle de contact pour le premier échantillon pour le polymère HDPE (suite)

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	Δ (°)
						97.6	109.5	98.9	105.8	101.8		
21	75	0	6.7	45	1	97.6	109.5	98.9	105.8	101.8	103	± 5
22	75	0	0	45	1	113.3	112.3	114.4	114.9	112.6	114	± 1
23	75	0	2.06	87	1	119.2	112.8	122.1	111.2	111.4	115	± 5
24	75	0	2.06	3	1	106.0	107.5	103.2	108.2	104.2	106	± 2
25	75	0	2.06	20	1	90.1	108.1	99.7	84.5	87.5	94	± 10
26	75	0	4	70	0.5	102.6	109.5	108.9	107.3	107.7	107	± 3
27	75	0	0.12	45	0	113.3	113.0	116.9	108.3	108.0	112	± 4
28	75	+ 10	2.06	70	0.5	124.8	109.8	115.6	104.6	112.2	113	± 7
29	75	+ 10	2.06	45	0	120.9	125.3	108.6	105.4	114.5	115	± 8
30	75	- 10	4	45	0.5	106.7	108.4	112.3	109.2	111.3	110	± 2
31	30	0	2.06	20	0.5	81.1	111.5	107.6	102.6	109.3	102	± 12
32	30	0	2.06	45	1	111.6	109.4	107.0	112.6	107.2	110	± 3
33	120	0	0.12	45	0.5	105.7	111.3	107.4	103.1	108.6	107	± 3
34	120	- 10	2.06	45	0.5	72.2	73.3	64.1	65.8	73.1	70	± 4
35	75	0	2.06	45	0.5	108.9	103.7	109.0	105.0	113.7	108	± 4
36	75	0	2.06	45	0	105.2	108.6	108.2	111.9	112.0	109	± 3
37	75	0	2.06	45	1	117.0	121.7	116.7	115.0	112.5	117	± 3
38	75	0	2.06	45	0.5	124.2	115.6	122.3	112.7	114.5	118	± 5
39	75	0	2.06	45	0	106.3	109.9	109.3	105.1	112.2	108	± 3
40	75	0	2.06	45	1	114.4	107.8	114.6	117.7	113.8	114	± 3

Tableau A.4: Angle de contact pour le second échantillon pour le polymère HDPE

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						109.7	104.9	102.3	102.0	105.1		
1	120	+ 10	4	70	1	109.7	104.9	102.3	102.0	105.1	105	± 3
2	30	+ 10	4	20	1	102.3	107.5	108.6	105.9	111.1	107	± 3
3	120	- 10	4	20	1	30.8	24.2	46.9	28.2	34.9	33	± 8
4	30	- 10	4	70	1	87.7	100.5	98.2	94.1	102.1	97	± 6
5	120	+ 10	0.12	20	1	20.5	48.5	10.3	14.4	19.2	23	± 15
6	30	+ 10	0.12	70	1	101.5	91.2	106.2	109.4	107.1	103	± 7
7	120	- 10	0.12	70	1	106.6	111.4	108.7	107.4	111.6	109	± 2
8	30	- 10	0.12	20	1	12.0	28.4	100.8	91.7	80.4	63	± 40
9	120	+ 10	4	20	0	104.0	104.7	105.1	104.5	122.8	108	± 8
10	30	+ 10	4	70	0	79.1	98.1	104.8	98.4	103.6	97	± 10
11	120	- 10	4	70	0	104.8	104.0	105.1	111.3	104.8	106	± 3
12	30	- 10	4	20	0	102.9	100.9	107.0	91.7	110.1	103	± 7
13	120	+ 10	0.12	70	0	105.9	101.0	107.3	98.2	102.2	103	± 3
14	30	+ 10	0.12	20	0	107.1	96.6	100.7	94.9	97.6	99	± 5
15	120	- 10	0.12	20	0	56.4	55.6	52.0	50.7	58.8	55	± 3
16	30	- 10	0.12	70	0	99.3	102.0	109.0	108.4	109.0	106	± 4
17	151	0	2.06	45	0	112.9	116.6	113.3	113.1	112.1	114	± 2
18	0	0	2.06	45	0	105.7	106.1	107.6	109.8	104.0	107	± 2
19	75	17	2.06	45	0	113.1	114.9	113.6	116.7	116.3	115	± 1
20	75	- 17	2.06	45	0	108.9	114.0	114.1	101.9	112.3	110	± 5

Tableau A.4: Angle de contact pour le second échantillon pour le polymère HDPE (suite)

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						109.7	111.2	105.5	107.3	106.1		
21	75	0	6.7	45	1	109.7	111.2	105.5	107.3	106.1	108	\pm 2
22	75	0	0	45	1	119.1	116.8	111.3	113.5	108.0	114	\pm 4
23	75	0	2.06	87	1	-	-	-	-	-	-	\pm -
24	75	0	2.06	3	1	-	-	-	-	-	-	\pm -
25	75	0	2.06	20	1	95.1	102.9	102.3	103.8	100.0	101	\pm 3
26	75	0	4	70	0.5	111.8	113.7	101.9	101.1	107.9	107	\pm 5
27	75	0	0.12	45	0	117.2	119.7	111.4	112.1	106.0	113	\pm 5
28	75	+ 10	2.06	70	0.5	118.8	112.7	111.5	113.8	113.9	114	\pm 3
29	75	+ 10	2.06	45	0	111.2	111.6	101.2	105.4	107.4	107	\pm 4
30	75	- 10	4	45	0.5	110.6	107.3	112.0	106.9	110.6	110	\pm 2
31	30	0	2.06	20	0.5	113.1	109.0	112.3	110.3	110.2	111	\pm 2
32	30	0	2.06	45	1	110.5	107.4	104.9	104.8	107.2	107	\pm 2
33	120	0	0.12	45	0.5	109.0	110.3	109.9	107.0	107.7	109	\pm 1
34	120	- 10	2.06	45	0.5	55.3	77.7	86.9	96.8	84.5	80.2	\pm 15
35	75	0	2.06	45	0.5	108.2	105.0	109.1	106.2	111.3	108	\pm 2
36	75	0	2.06	45	0	106.0	113.9	115.7	111.3	115.2	112	\pm 4
37	75	0	2.06	45	1	111.5	116.5	109.6	109.9	109.9	112	\pm 3
38	75	0	2.06	45	0.5	121.6	115.0	118.5	122.0	113.8	118	\pm 4
39	75	0	2.06	45	0	113.8	115.8	106.4	114.5	112.7	113	\pm 4
40	75	0	2.06	45	1	114.4	112.7	110.3	117.8	114.9	114	\pm 3

Tableau A.5: Angle de contact pour le troisième échantillon pour le polymère HDPE

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						106.3	101.5	105.1	108.0	109.3		
1	120	+ 10	4	70	1	106.3	101.5	105.1	108.0	109.3	106	± 3
2	30	+ 10	4	20	1	98.1	102.9	110.8	105.2	114.1	106	± 6
3	120	- 10	4	20	1	38.8	36.5	74.4	25.4	38.7	43	± 18
4	30	- 10	4	70	1	104.5	105.4	105.6	105.0	105.7	105	± 1
5	120	+ 10	0.12	20	1	-	-	-	-	-	-	± -
6	30	+ 10	0.12	70	1	104.8	105.4	109.6	121.1	122.1	113	± 8
7	120	- 10	0.12	70	1	100.2	101.0	107.8	96.2	104.4	102	± 4
8	30	- 10	0.12	20	1	115.8	112.1	108.7	110.1	106.3	111	± 3
9	120	+ 10	4	20	0	108.2	104.1	107.1	104.9	113.1	108	± 3
10	30	+ 10	4	70	0	98.7	102.7	103.9	109.1	106.6	104	± 4
11	120	- 10	4	70	0	100.9	102.3	101.1	103.4	104.9	103	± 2
12	30	- 10	4	20	0	107.2	102.3	109.0	103.3	110.2	106	± 3
13	120	+ 10	0.12	70	0	100.5	107.9	109.6	90.9	107.3	103	± 7
14	30	+ 10	0.12	20	0	99.2	124.1	108.5	105.8	107.4	109	± 9
15	120	- 10	0.12	20	0	53.1	47.6	49.8	47.7	45.8	49	± 3
16	30	- 10	0.12	70	0	93.2	96.2	104.9	98.5	97.7	98	± 4
17	151	0	2.06	45	0	115.7	113.5	115.8	117.8	113.8	115	± 2
18	0	0	2.06	45	0	109.5	113.0	110.8	112.8	111.6	112	± 1
19	75	17	2.06	45	0	112.5	107.7	109.4	114.9	115.6	112	± 3
20	75	- 17	2.06	45	0	105.1	119.0	113.1	108.0	109.3	111	± 5

Tableau A.5 : Angle de contact pour le troisième échantillon pour le polymère HDPE (suite)

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						101.3	108.7	110.1	103.4	103.3		
21	75	0	6.7	45	1	101.3	108.7	110.1	103.4	103.3	105	± 4
22	75	0	0	45	1	120.8	113.7	110.5	121.0	117.4	117	± 4
23	75	0	2.06	87	1	-	-	-	-	-	-	± -
24	75	0	2.06	3	1	-	-	-	-	-	-	± -
25	75	0	2.06	20	1	101.7	105.9	110.2	98.1	100.5	103	± 5
26	75	0	4	70	0.5	110.6	110.6	116.9	104.9	111.3	111	± 4
27	75	0	0.12	45	0	114.8	113.2	110.0	109.5	117.8	113	± 3
28	75	+ 10	2.06	70	0.5	106.0	116.0	102.6	113.3	115.7	112	± 6
29	75	+ 10	2.06	45	0	108.7	120.9	106.1	106.2	109.7	110	± 6
30	75	- 10	4	45	0.5	115.7	108.7	105.3	108.4	116.6	111	± 5
31	30	0	2.06	20	0.5	114.2	113.2	108.5	108.0	109.5	111	± 3
32	30	0	2.06	45	1	107.1	111.5	109.4	111.1	110.3	110	± 2
33	120	0	0.12	45	0.5	-	-	-	-	-	-	± -
34	120	- 10	2.06	45	0.5	64.6	63.1	74.2	68.7	73.6	69	± 5
35	75	0	2.06	45	0.5	110.0	100.4	112.2	115.7	112.3	110	± 6
36	75	0	2.06	45	0	108.0	110.7	111.4	103.1	111.2	109	± 3
37	75	0	2.06	45	1	119.5	114.1	114.4	113.3	106.7	114	± 4
38	75	0	2.06	45	0.5	111.9	116.6	112.5	112.2	105.4	112	± 4
39	75	0	2.06	45	0	109.4	117.6	115.5	108.0	112.3	113	± 4
40	75	0	2.06	45	1	112.1	108.9	119.1	116.6	114.3	114	± 4

Tableau A.6: Angle de contact pour le premier échantillon pour le polymère PET

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						97.8	95.9	95.4	95.2	96.9		
1	120	+ 10	4	70	1	97.8	95.9	95.4	95.2	96.9	96	± 1
2	30	+ 10	4	20	1	82.1	100.5	101.6	87.2	74.5	89	± 12
3	120	- 10	4	20	1	11.3	10.4	-	-	-	11	± 1
4	30	- 10	4	70	1	78.1	85.4	83.0	75.0	75.6	79	± 4
5	120	+ 10	0.12	20	1	12.1	11.6	11.0	12.4	14.0	12	± 1
6	30	+ 10	0.12	70	1	88.2	86.2	81.6	90.0	88.1	87	± 3
7	120	- 10	0.12	70	1	60.4	54.8	30.3	50.1	58.8	51	± 12
8	30	- 10	0.12	20	1	74.7	86.9	69.4	62.6	79.1	75	± 9
9	120	+ 10	4	20	0	103.6	88.8	58.4	90.3	102.3	89	± 18
10	30	+ 10	4	70	0	89.0	80.4	91.9	79.2	80.9	84	± 6
11	120	- 10	4	70	0	92.9	91.6	91.9	89.5	98.8	93	± 3
12	30	- 10	4	20	0	15.9	23.8	22.2	15.1	20.7	20	± 4
13	120	+ 10	0.12	70	0	112.2	112.7	69.8	114.2	107.2	112	± 3
14	30	+ 10	0.12	20	0	55.3	50.4	-	-	-	53	± 3
15	120	- 10	0.12	20	0	57.5	63.3	28.4	25.0	48.8	45	± 18
16	30	- 10	0.12	70	0	88.8	70.7	76.9	83.0	73.4	78.6	± 7
17	151	0	2.06	45	0	81.6	71.1	67.2	104.3	66.4	78	± 16
18	0	0	2.06	45	0	88.8	90.5	87.0	93.1	85.3	89	± 3
19	75	17	2.06	45	0	88.4	91.4	82.4	101.1	101.5	93	± 8
20	75	- 17	2.06	45	0	86.7	80.6	81.6	76.1	79.7	81	± 4

Les valeurs en italiques représentent les angles de contact rejetés par le critère de Chauvenet (se référer à l'annexe D)

Tableau A.6 : Angle de contact pour le premier échantillon pour le polymère PET (suite)

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						74.9	67.3	73.0	66.7	82.8		
21	75	0	6.7	45	1	74.9	67.3	73.0	66.7	82.8	73	± 6
22	75	0	0	45	1	41.0	32.0	51.5	46.1	47.5	44	± 7
23	75	0	2.06	87	1	15.1	10.3	16.0	15.2	13.1	14	± 2
24	75	0	2.06	3	1	91.1	95.5	83.6	85.0	88.3	89	± 5
25	75	0	2.06	20	1	11.5	12.6	13.7	12.9	14.2	13	± 1
26	75	0	4	70	0.5	99.6	94.7	98.9	102.4	85.2	96	± 6
27	75	0	0.12	45	0	100.4	98.4	83.0	104.0	96.1	96	± 8
28	75	+ 10	2.06	70	0.5	105.6	108.6	86.0	97.4	100.4	100	± 9
29	75	+ 10	2.06	45	0	96.4	102.5	100.5	99.5	93.0	98	± 4
30	75	- 10	4	45	0.5	12.8	11.3	12.7	14.0	15.0	13	± 1
31	30	0	2.06	20	0.5	88.4	88.8	90.7	91.2	87.1	89	± 2
32	30	0	2.06	45	1	92.6	86.5	84.8	84.4	83.7	86	± 3
33	120	0	0.12	45	0.5	107.4	100.9	100.2	114.9	114.4	108	± 7
34	120	- 10	2.06	45	0.5	7.3	8.9	8.0	9.1	9.2	9	± 1
35	75	0	2.06	45	0.5	94.8	93.4	92.9	97.6	93.1	94	± 2
36	75	0	2.06	45	0	84.8	93.6	96.7	88.7	97.3	92	± 5
37	75	0	2.06	45	1	88.8	87.6	105.6	84.6	97.8	93	± 8
38	75	0	2.06	45	0.5	80.3	97.6	98.6	95.0	93.1	93	± 7
39	75	0	2.06	45	0	88.0	98.3	101.7	96.7	90.3	95	± 5
40	75	0	2.06	45	1	95.9	104.8	99.1	87.4	91.8	96	± 6

Tableau A.7: Angle de contact pour le second échantillon pour le polymère PET

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						93.3	92.1	85.7	92.1	91.3		
1	120	+ 10	4	70	1	93.3	92.1	85.7	92.1	91.3	91	± 3
2	30	+ 10	4	20	1	96.1	103.0	104.6	99.0	100.9	101	± 3
3	120	- 10	4	20	1	11.2	11.9	11.6	14.5	11.1	12	± 1
4	30	- 10	4	70	1	73.7	77.6	-	-	-	76	± 3
5	120	+ 10	0.12	20	1	7.6	7.3	3.8	8.1	8.6	7	± 2
6	30	+ 10	0.12	70	1	85.8	93.6	83.9	87.2	83.3	87	± 4
7	120	- 10	0.12	70	1	86.1	31.1	73.2	62.3	72.5	65	± 21
8	30	- 10	0.12	20	1	28.5	24.1	63.4	79.8	51.6	50	± 23
9	120	+ 10	4	20	0	10.1	13.1	10.4	12.1	17.5	13	± 3
10	30	+ 10	4	70	0	78.5	80.0	76.8	90.4	86.4	82	± 6
11	120	- 10	4	70	0	104.7	109.0	110.4	106.9	99.1	106	± 4
12	30	- 10	4	20	0	9.9	9.4	5.7	10.4	12.6	10	± 2
13	120	+ 10	0.12	70	0	100.8	69.5	26.7	60.3	70.9	75	± 17
14	30	+ 10	0.12	20	0	64.3	87.9	105.2	68.3	67.8	72	± 11
15	120	- 10	0.12	20	0	40.8	33.2	45.7	42.1	53.6	43	± 7
16	30	- 10	0.12	70	0	93.7	86.8	88.7	93.1	91.6	91	± 3
17	151	0	2.06	45	0	93.9	79.4	76.3	102.9	75.0	81	± 8
18	0	0	2.06	45	0	86.9	81.1	79.1	84.9	86.7	84	± 3
19	75	17	2.06	45	0	97.2	87.8	99.6	101.7	100.2	97	± 5
20	75	- 17	2.06	45	0	-	-	-	-	-	-	-

Les valeurs en italiques représentent les angles de contact rejetés par le critère de Chauvenet (se référer à l'annexe D)

Tableau A.7 : Angle de contact pour le second échantillon pour le polymère PET (suite)

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						93.3	102.3	74.4	83.6	90.3		
21	75	0	6.7	45	1	93.3	102.3	74.4	83.6	90.3	89	\pm 10
22	75	0	0	45	1	110.5	64.5	98.1	62.7	102.7	88	\pm 22
23	75	0	2.06	87	1	-	-	-	-	-	-	\pm -
24	75	0	2.06	3	1	-	-	-	-	-	-	\pm -
25	75	0	2.06	20	1	25.8	14.6	13.5	12.6	-	17	\pm 6
26	75	0	4	70	0.5	86.3	90.5	100.6	98.7	84.2	92	\pm 7
27	75	0	0.12	45	0	-	-	-	-	-	-	\pm -
28	75	+ 10	2.06	70	0.5	-	-	-	-	-	-	\pm -
29	75	+ 10	2.06	45	0	102.6	98.7	97.8	97.6	104.9	100	\pm 3
30	75	- 10	4	45	0.5	15.3	12.3	11.6	13.3	10.5	13	\pm 2
31	30	0	2.06	20	0.5	108.5	85.0	77.2	100.2	94.9	93	\pm 12
32	30	0	2.06	45	1	87.0	96.6	83.0	103.1	90.2	91	\pm 8
33	120	0	0.12	45	0.5	96.3	89.6	99.3	103.4	98.3	97	\pm 5
34	120	- 10	2.06	45	0.5	10.4	12.5	14.0	10.6	44.1	12	\pm 2
35	75	0	2.06	45	0.5	95.1	95.8	82.4	91.9	91.1	91	\pm 5
36	75	0	2.06	45	0	98.4	77.2	79.9	94.0	95.1	89	\pm 9
37	75	0	2.06	45	1	93.0	94.6	103.1	98.8	98.5	98	\pm 4
38	75	0	2.06	45	0.5	97.2	86.1	94.9	92.7	92.6	93	\pm 4
39	75	0	2.06	45	0	91.3	88.2	92.3	96.3	97.0	93	\pm 3
40	75	0	2.06	45	1	95.0	100.2	96.1	97.9	92.4	96	\pm 3

Les valeurs en italiques représentent les angles de contact rejetés par le critère de Chauvenet (se référer à l'annexe D)

Tableau A.8: Angle de contact pour le troisième échantillon pour le polymère PET

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						1	2	3	4	5		
1	120	+ 10	4	70	1	92.4	102.9	94.8	82.0	94.9	93	± 7
2	30	+ 10	4	20	1	77.4	98.3	85.5	86.5	90.0	88	± 7
3	120	- 10	4	20	1	10.9	9.2	10.5	10.9	14.5	11	± 2
4	30	- 10	4	70	1	52.5	43.2	51.9	47.1	58.6	51	± 6
5	120	+ 10	0.12	20	1	6.1	9.7	14.3	9.7	18.8	12	± 5
6	30	+ 10	0.12	70	1	97.1	90.1	82.0	98.0	83.9	90	± 7
7	120	- 10	0.12	70	1	39.7	52.0	20.5	69.7	54.9	47	± 18
8	30	- 10	0.12	20	1	87.2	84.3	91.7	73.5	89.0	85	± 7
9	120	+ 10	4	20	0	107.7	59.5	67.6	69.0	68.6	66	± 4
10	30	+ 10	4	70	0	87.0	77.3	87.7	78.4	93.1	85	± 6
11	120	- 10	4	70	0	88.6	99.0	100.0	98.7	96.1	97	± 5
12	30	- 10	4	20	0	8.6	9.1	9.8	7.9	13.1	10	± 2
13	120	+ 10	0.12	70	0	82.7	56.6	99.7	67.4	62.8	74	± 17
14	30	+ 10	0.12	20	0	28.1	33.6	86.8	74.4	66.6	58	± 26
15	120	- 10	0.12	20	0	48.8	13.9	28.2	33.3	35.8	32	± 13
16	30	- 10	0.12	70	0	86.0	79.2	87.3	74.9	91.4	84	± 7
17	151	0	2.06	45	0	75.5	100.6	74.6	101.3	69.8	84	± 15
18	0	0	2.06	45	0	83.9	87.0	90.5	89.1	97.8	90	± 5
19	75	17	2.06	45	0	97.3	95.1	86.0	100.2	76.7	91	± 9
20	75	- 17	2.06	45	0	80.9	81.7	74.5	78.9	71.4	78	± 4

Les valeurs en italiques représentent les angles de contact rejetés par le critère de Chauvenet (se référer à l'annexe D)

Tableau A.8 : Angle de contact pour le troisième échantillon pour le polymère PET (suite)

No.	Temps (min)	Pression (kPag)	Ratio H ₂ /CO	Position (cm)	H ₂ O ₂ (ml/h)	5 mesures d'angle de contact (°)					\bar{x} (°)	s (°)
						79.3	101.3	97.3	96.4	80.1		
21	75	0	6.7	45	1	79.3	101.3	97.3	96.4	80.1	91	± 10
22	75	0	0	45	1	104.0	101.5	107.8	106.9	97.8	104	± 4
23	75	0	2.06	87	1	-	-	-	-	-	-	± -
24	75	0	2.06	3	1	-	-	-	-	-	-	± -
25	75	0	2.06	20	1	30.3	28.8	33.4	50.0	60.1	41	± 14
26	75	0	4	70	0.5	92.5	80.1	88.5	81.0	78.1	84	± 6
27	75	0	0.12	45	0	97.7	100.6	96.0	94.6	91.1	96	± 3
28	75	+ 10	2.06	70	0.5	90.7	90.0	81.1	82.2	80.3	85	± 5
29	75	+ 10	2.06	45	0	97.5	100.7	101.0	99.7	100.2	100	± 1
30	75	- 10	4	45	0.5	11.8	8.7	12.2	9.6	13.1	11	± 2
31	30	0	2.06	20	0.5	83.8	87.9	82.0	74.1	98.0	85	± 9
32	30	0	2.06	45	1	98.3	99.4	90.3	96.6	94.4	95	± 4
33	120	0	0.12	45	0.5	95.2	108.0	103.6	95.8	85.6	98	± 8
34	120	- 10	2.06	45	0.5	9.0	7.2	9.5	8.7	8.2	9	± 1
35	75	0	2.06	45	0.5	98.5	96.0	98.0	97.2	92.9	97	± 2
36	75	0	2.06	45	0	81.6	91.7	99.0	99.3	94.0	93	± 7
37	75	0	2.06	45	1	79.6	84.0	92.4	95.4	96.8	90	± 7
38	75	0	2.06	45	0.5	96.0	86.7	92.8	98.5	95.7	94	± 4
39	75	0	2.06	45	0	97.8	93.5	96.6	81.3	89.4	92	± 6
40	75	0	2.06	45	1	104.4	96.3	102.4	99.7	93.0	99	± 4

ANNEXE D – DÉTAILS DES CALCULS POUR LES DONNÉES REJETÉES

D.1 Données rejetées selon le critère de Chauvenet

Lors de la mesure des 5 angles de contact sur chaque échantillon, il arrive parfois que l'écart d'une valeur soit très élevé par rapport aux autres. Le critère de Chauvenet permet de prendre une décision sur l'aberration des valeurs obtenues.

Par exemple, la série de valeurs obtenues à l'expérience no. 17 pour l'échantillon no. 2 est :

$$93.3 ; 79.4 ; 76.3 ; 102.9 ; 75.0$$

La valeur $x_0 = 102.9$ semble très grande par rapport aux autres données. Le critère de Chauvenet stipule que [117] :

$$P(-\infty < z < -a) < \frac{1}{2n} = 0.5 - P(-a < z < 0) < \frac{1}{2n} \quad (29)$$

Dans ce cas,

$$x_0 = 102.9 ; \bar{x} = 85.4 ; s = 12.2 \text{ et } n = 5$$

Donc,

$$z = \frac{x_0 - \bar{x}}{s} = \frac{109.2 - 85.4}{12.2} = 1.43 \quad (30)$$

Sachant que :

$$P(-a < z < 0) = 0.424 \quad (31)$$

Donc,

$$0.5 - 0.424 < \frac{1}{10} \quad (32)$$

$$0.076 < 0.1 \quad (33)$$

L'équation étant vraie, il est possible de rejeter la valeur 102.9 pour cette échantillon.

Nomenclature

\bar{x} : Moyenne d'un échantillon, s : Écart-type de l'échantillon, n : Nombre de données dans l'échantillon

D.2 Données aberrantes dans le modèle PET (Eq. (14))

Pour vérifier si une donnée est aberrante dans le modèle, la première étape consiste à faire la valeur absolue de la différence entre la valeur expérimentale et celle obtenue par l'équation (14).

$$\Delta = |i_{\text{expérimentale}} - i_{\text{modèle}}| \quad (34)$$

Les résultats sont présents au tableau suivant.

Tableau A.9: Différence entre les données prédites (Eq. (14)) et expérimentales pour le PET.

No.	Δ	No.	Δ	No.	Δ	No.	Δ
1	11	11	3	21	8	31	19
2	29	12	19	22	0	32	12
3	23	13	15	23	28	33	13
4	3	14	12	24	3	34	29
5	16	15	10	25	16	35	5
6	30	16	12	26	0	36	1
7	50	17	71	27	14	37	6
8	10	18	2	28	2	38	2
9	2	19	4	29	5	39	3
10	5	20	2	30	14	40	8

Par la suite, une boîte à moustache (figure A.13) a été faite en calculant les quartiles Q1 et Q3 ainsi que la médiane pour toute la série de données initiales. Il est possible de remarquer qu'il y a une très grande espace entre le 3^e quartile (Q3) et le maximum. Cela signifie que $\frac{3}{4}$ des données se retrouvent en dessous de Q3, ce qui peut indiquer la présence de valeur atypique dans cette région. Une étude des LOF (lower outer fence) et UOF (upper outer fence) permettra de détecter ces valeurs [118]. En effet, celle-ci permettre d'encadrer les données, si une valeur du tableau D.1

est supérieure à UOF ou inférieure à LOF, la donnée est dite extrêmement atypique et peut alors être rejetée du modèle. La définition est la suivante [118]:

$$LOF = Q1 - 3IQ \quad (35)$$

$$UOF = Q3 + 3IQ \quad (36)$$

où

$$IQ = Q3 - Q1 \quad (37)$$

Les valeurs des quartiles pour le modèle initial (tableau A.9) sont présentes au tableau A.10. La valeur du UOF étant de 53, la différence entre la valeur prédite par le modèle et expérimentale de l'expérience no.17 est largement supérieure à cette valeur. En conséquent, celle-ci peut être considérée comme extrêmement atypique et peut donc être retirée du modèle initial. La même étude a été effectuée après le changement. Les résultats sont beaucoup plus satisfaisants en prenant en considération la distribution des données. LOF et UOF ont été recalculés et aucune autre donnée n'est atypique.

De plus, le graphique des résidus permet de déterminer si certains points sont aberrants. Dans le cas du modèle PET, il est possible de voir que la valeur de l'expérience no. 7 donne un résultat aberrant (voir le graphique suivant). C'est pour cette raison qu'il a été supprimé.

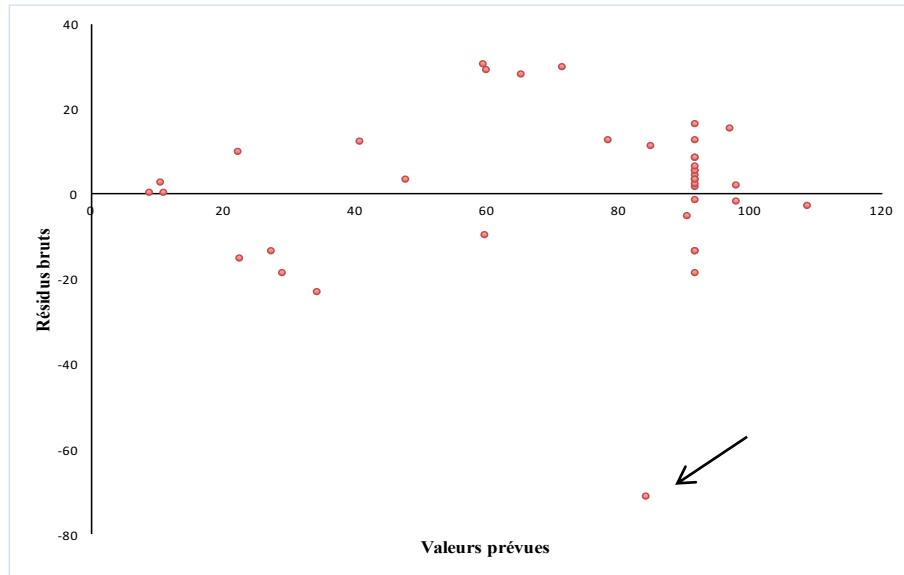


Figure A.12: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle PET

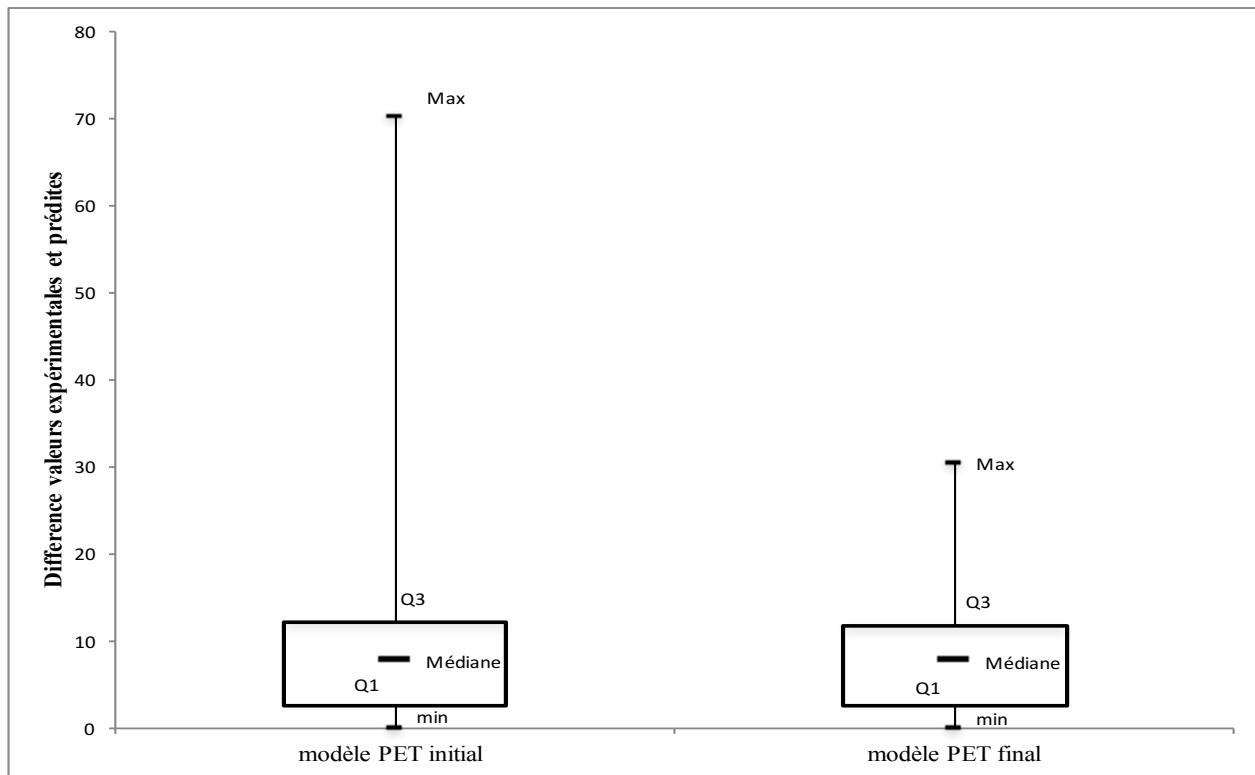


Figure A.13: Distribution de la différence entre les valeurs prédictes et expérimentales avant et après la suppression de données aberrantes pour le modèle PET.

Tableau A.10: Valeur des quartiles pour le modèle initial et final pour PET

	Modèle initial	Modèle final
Minimum	0	0
Maximum	71	30
Médiane	10	8
Moyenne	13	12
Q1	3	2
Q3	16	12
IQ	12	9
LOF	-34	-25
UOF	53	39

D.3 Données aberrantes dans le modèle HDPE (Eq. (13))

La démarche étant exactement la même que pour le PET, seulement les résultats seront présentés.

Tableau A.11: Différence entre les données prédites (Eq. (13)) et expérimentales pour le HDPE

No.	Δ	No.	Δ	No.	Δ	No.	Δ
1	2	11	7	21	4	31	2
2	19	12	26	22	0	32	6
3	21	13	0	23	3	33	17
4	5	14	12	24	8	34	18
5	2	15	114	25	6	35	0
6	10	16	6	26	34	36	2
7	2	17	6	27	19	37	6
8	14	18	3	28	11	38	8
9	9	19	3	29	4	39	2
10	6	20	10	30	0	40	4

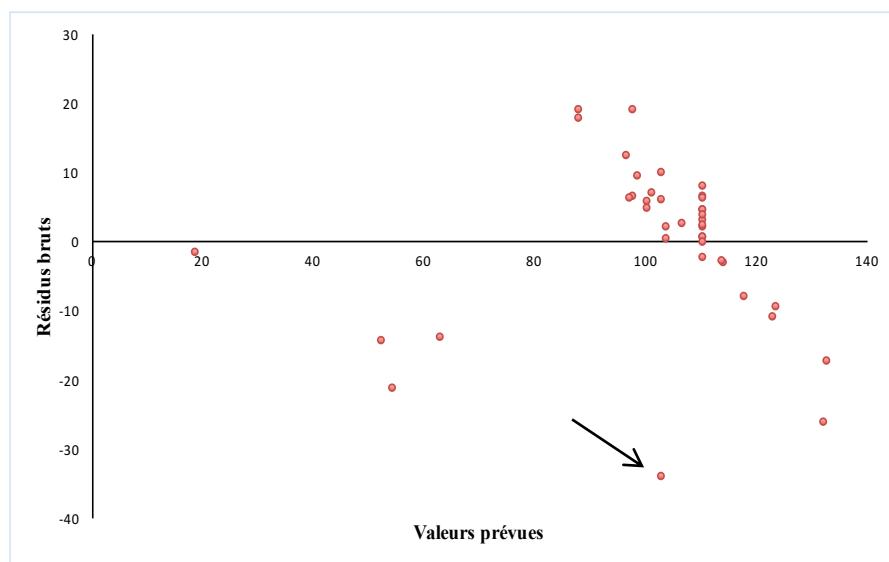


Figure A.14: Résidus bruts en fonction des valeurs prévues pour le modèle HDPE

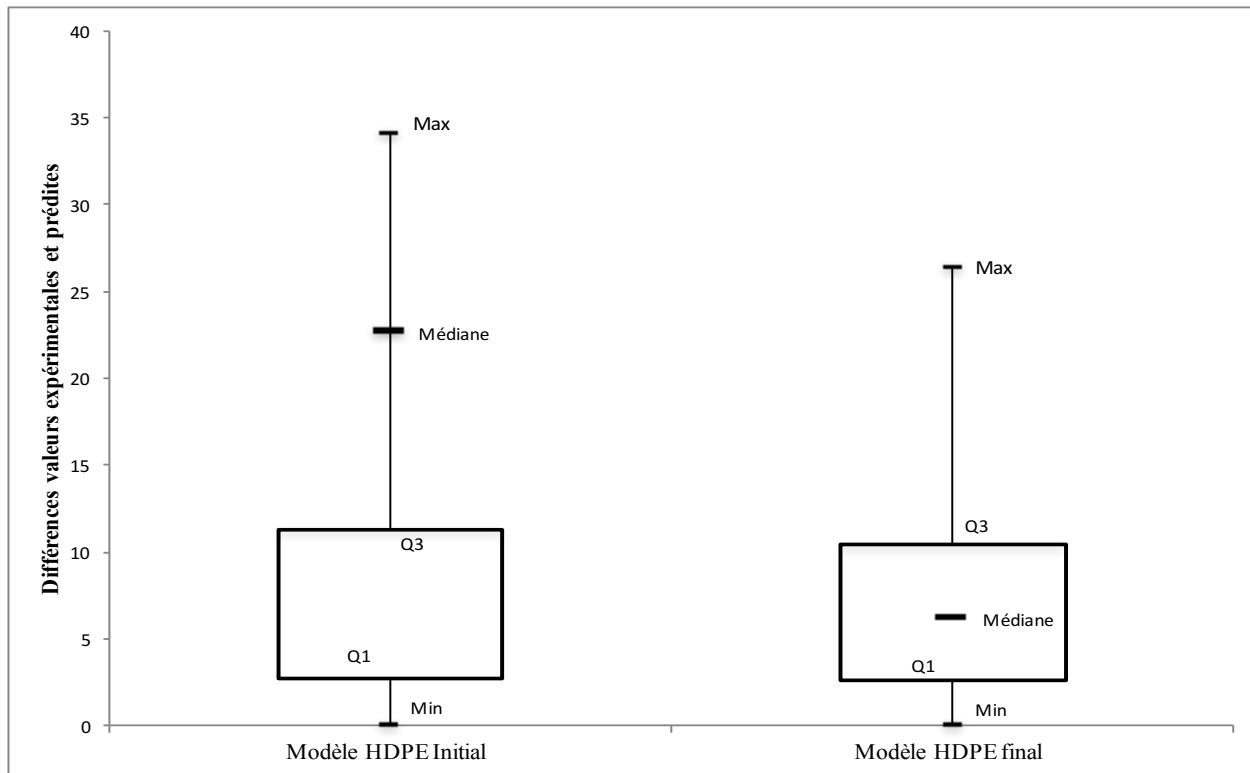


Figure A.15: Distribution de la différence entre les valeurs prédictes et expérimentales avant et après la suppression de données aberrantes pour le modèle HDPE

Le UOF pour le modèle initial est de 37. Dans les différences présentées au tableau A.11, l'expérience no. 26 présente une valeur très proche de 37. L'analyse des résidus démontre que ce point est aberrant et peut être supprimé du modèle mathématique. Les nouvelles valeurs statistiques sont présentes dans le tableau suivant.

Tableau A.12: Valeur des quartiles pour le modèle initial et final pour HDPE

	Modèle initial	Modèle final
Minimum	0	0
Maximum	34	26
Médiane	23	6
Moyenne	8	8
Q1	3	3
Q3	11	10
IQ	8	8
LOF	-23	-21
UOF	37	34

ANNEXE E – ÉTUDE DES INTERACTIONS DANS LES MODÈLES STATISTIQUES

E.1 Interaction dans le modèle HDPE

Les graphiques suivants montrent l'angle de contact en fonction des différents facteurs dans le cas du HDPE.

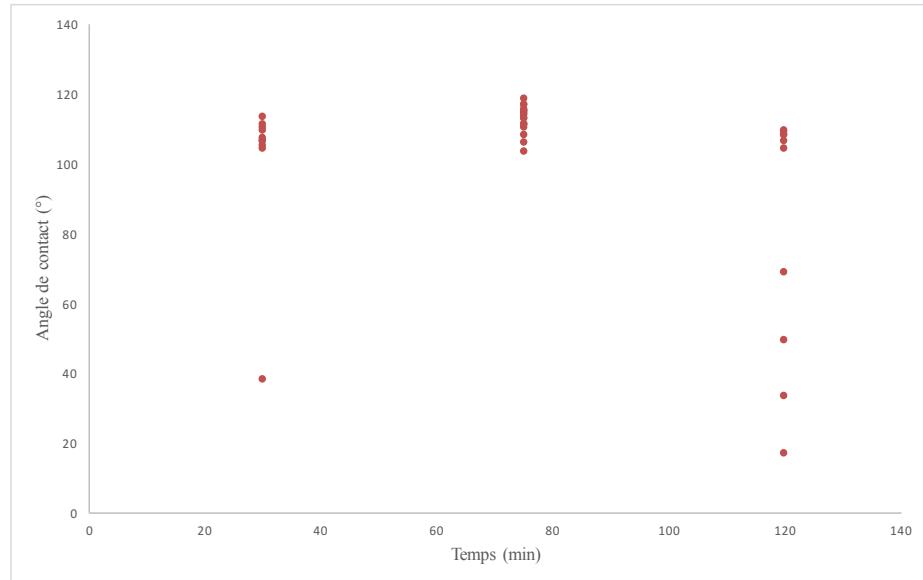


Figure A.16: Angle de contact en fonction du temps pour le HDPE

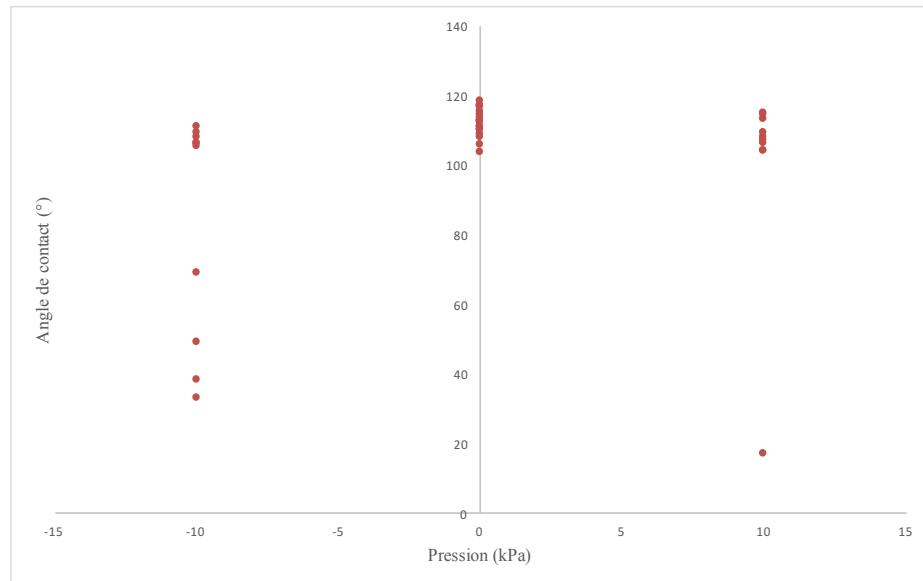


Figure A.17: Angle de contact en fonction de la pression pour le HDPE

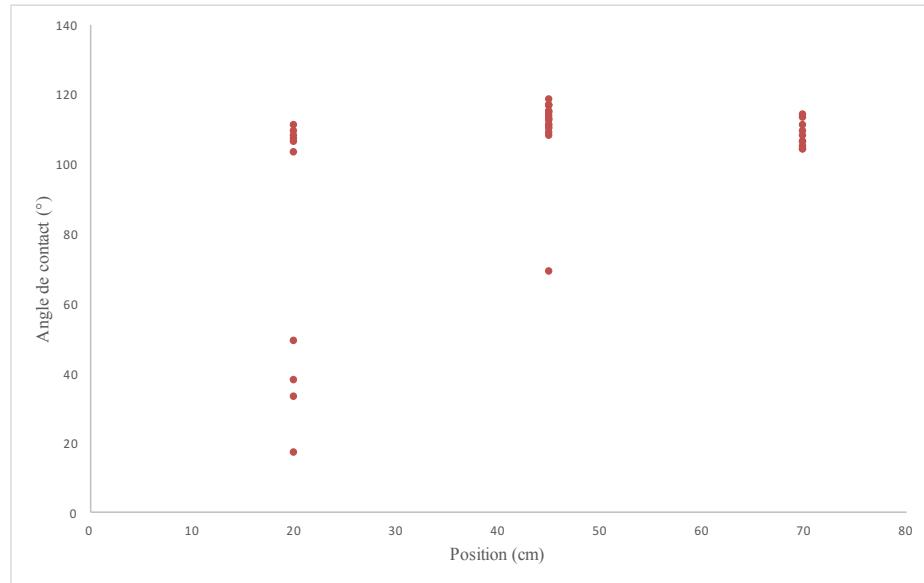


Figure A.18: Angle de contact en fonction de la position pour le HDPE

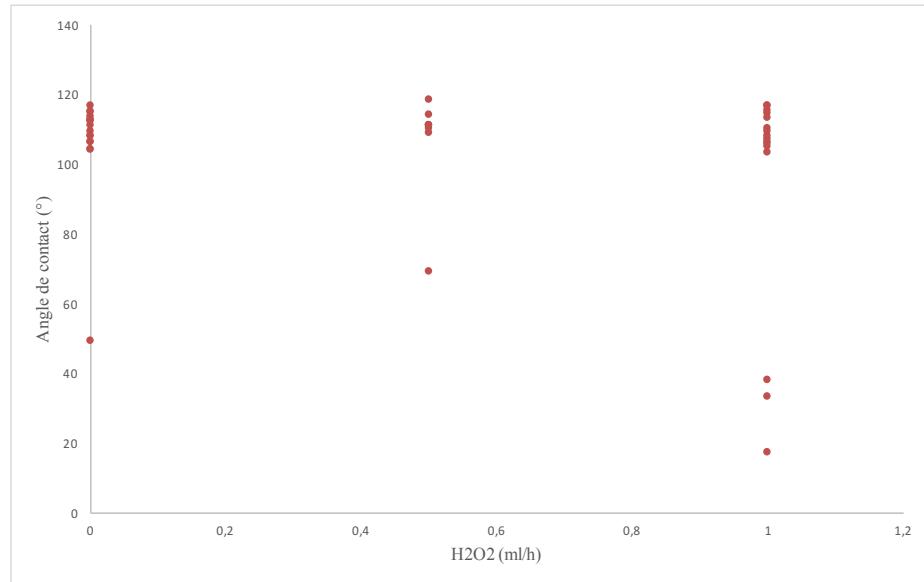


Figure A.19: Angle de contact en fonction de l'ajout de peroxyde pour le HDPE

Pour l'angle de contact en fonction du temps (figure A.16), il est possible de s'apercevoir que pour un temps de 75 minutes il est impossible d'obtenir un angle en dessous de la valeur initiale. Donc, le temps est un facteur important pour le modèle mathématique. Par la suite, pour le facteur de pression (figure A.17), la même conclusion peut être faite. En effet, il est impossible

d'avoir de petite valeur d'angle de contact pour une pression de 0 kPag. Dans le cas du facteur position (figure A.18), celui-ci joue un rôle primordial, puisqu'il est seulement possible d'obtenir des résultats hydrophiles seulement si l'échantillon est placé à l'entrée des gaz dans le réacteur. Finalement, pour l'ajout de peroxyde d'hydrogène (figure A.19), c'est uniquement lorsque le débit est de 1 ml/h qu'il est possible d'obtenir une surface ayant une très petite valeur d'angle de contact. Donc, tous les facteurs ont leur importance dans le modèle mathématique, autant s'ils réagissent seuls ou interagissent avec d'autres facteurs.

E.2 Interaction dans le modèle PET

Le graphique suivant présente l'angle de contact en fonction de la pression. Il est possible de remarquer que pour toute valeur de pression, il est possible d'avoir une surface hydrophobe et hydrophile. Donc, il est nécessaire de faire une étude approfondie pour savoir si la pression influence la réaction.

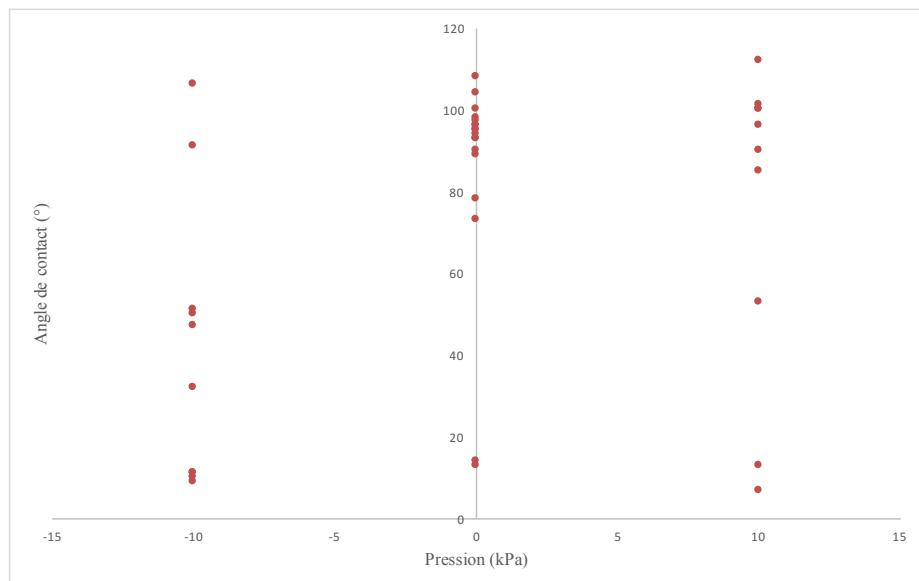


Figure A.20: Angle de contact en fonction de la pression pour le PET

L'équation pour une pression de 0 kPag ainsi que le graphique relié a été obtenus et sont présentés ci-dessous :

$$\theta_{PET,Pr=0} = f_0 + (f_1 \cdot r) + (f_2 \cdot Po) + (f_3 \cdot H_2O_2) + (f_4 \cdot Po^2) + (f_5 \cdot H_2O_2^2) + (f_6 \cdot Po \cdot r) \quad (38)$$

Tableau A.13: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le PET pression = 0 kPag

Paramètre f_i		
$f_0 = 97$	$f_3 = -1.6$	$f_5 = -10$
$f_1 = -9.2$	$f_4 = -16$	$f_6 = 35$
$f_2 = -11$		

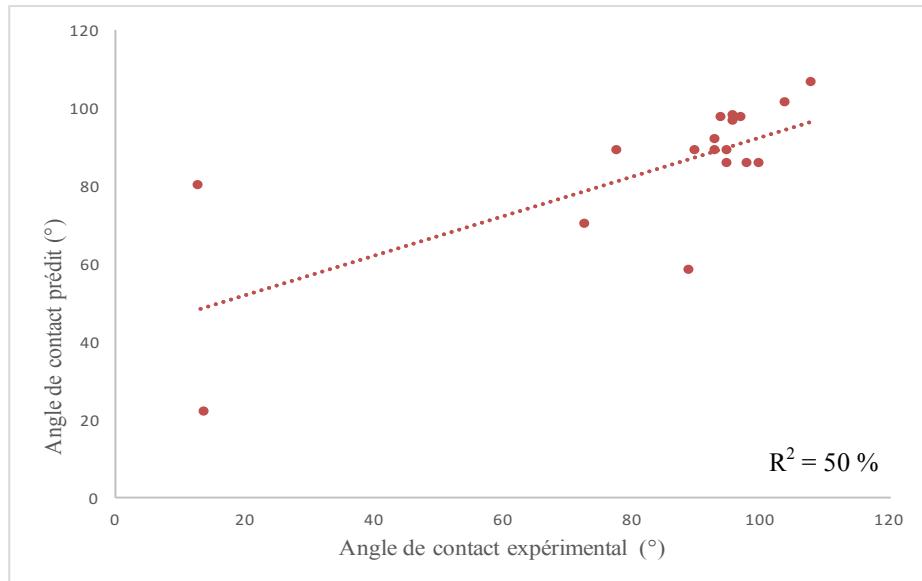


Figure A.21: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET pression de 0 kPag.

Par la suite, si le même modèle est utilisé, mais pour différente valeur de la pression, les graphiques suivants sont obtenus.

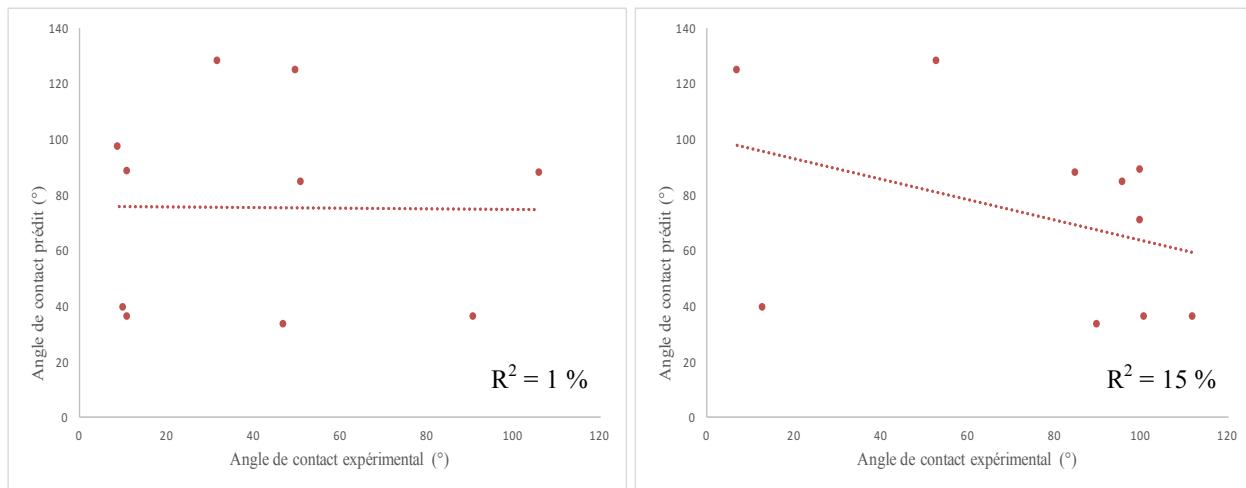


Figure A.22: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET.

(Gauche) pression de -10 kPag. (Droite) pression de 10 kPag.

Donc, à la vue des derniers graphiques il est évident que malgré le fait que pour toutes les valeurs de pression il est possible d'obtenir une surface différente, la pression est tout de même un facteur important et entre en interaction avec d'autres facteurs pour influencer la réaction.

Un second facteur qui a une grande variance est l'ajout de peroxyde. En effet, la figure A.23 démontre que même sans peroxyde il est possible d'obtenir une surface hydrophile dans le cas du PET. Des résultats différents ont été trouvés pour le HDPE.

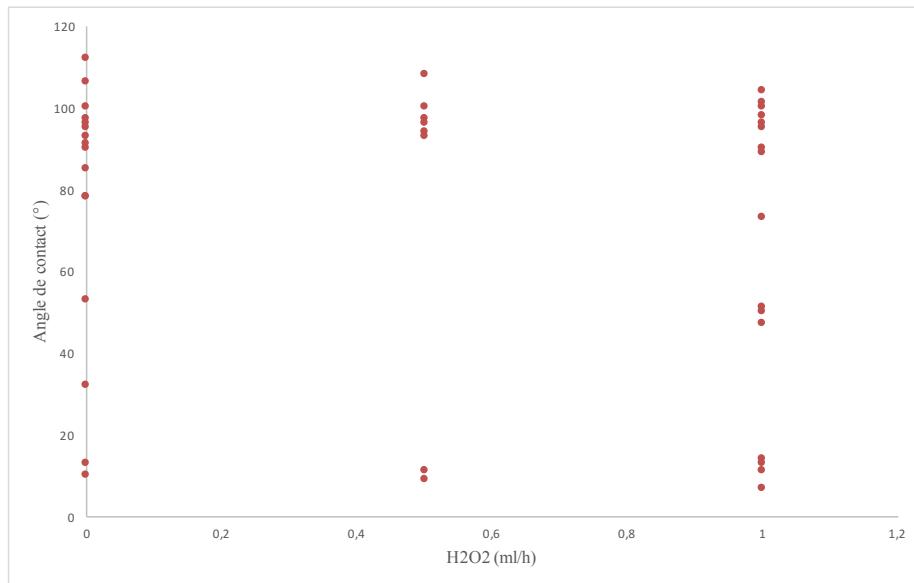


Figure A.23: Angle de contact en fonction de l'ajout de peroxyde pour le PET

Un premier modèle a été fait pour le cas où aucun peroxyde n'est injecté durant la réaction. Le résultat est présent ci-dessous avec le graphique des valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales.

$$\theta_{PET, H_2O_2=0} = g_0 + (g_1 \cdot Pr) + (g_2 \cdot Po) + (g_3 \cdot r) + (g_4 \cdot Po^2) + (g_5 \cdot Pr \cdot t) + (g_6 \cdot Pr \cdot r) \quad (39)$$

Tableau 9.14: Valeurs des paramètres du modèle d'angle de contact pour le PET H₂O₂ = 0 ml/h

Paramètre g _i		
g ₀ = 89	g ₃ = -9.0	g ₅ = -6.3
g ₁ = 4.6	g ₄ = -26	g ₆ = -7.5
g ₂ = 36		

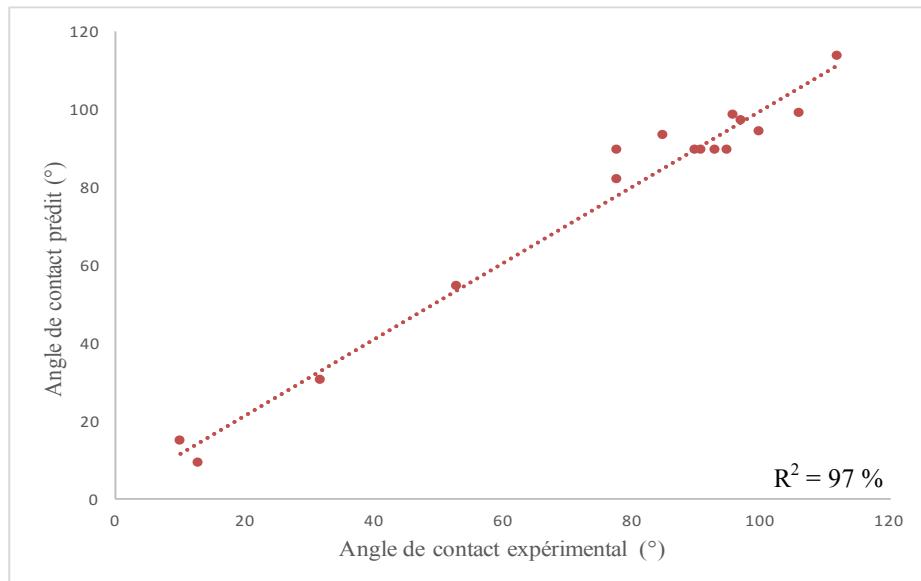


Figure A.24: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET, aucun ajout de peroxyde

Par la suite, la figure suivant démontre le même modèle, mais dans le cas où du peroxyde est ajouté lors de la réaction.

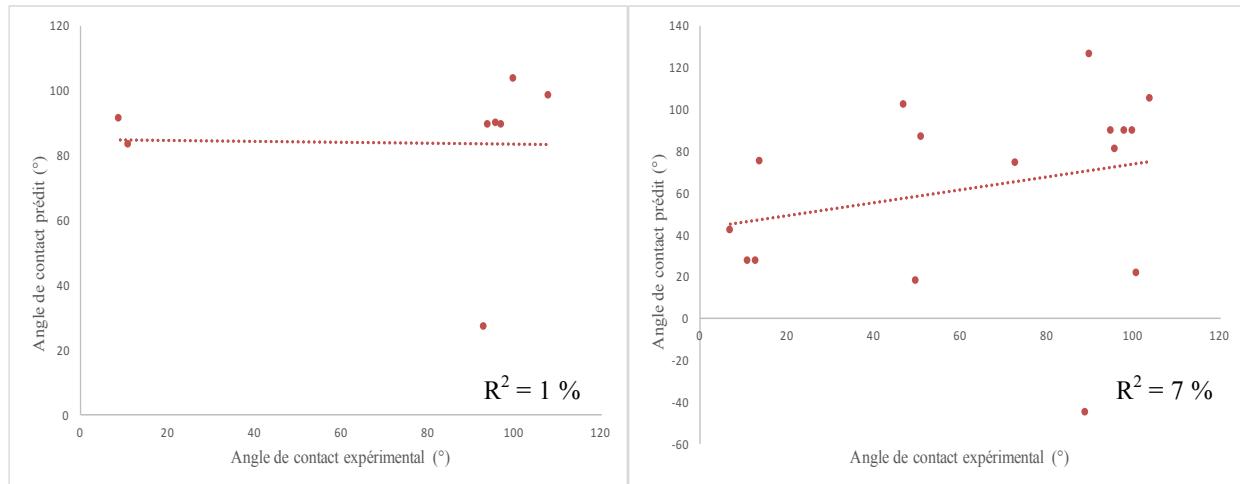


Figure A.25: Angle de contact prédict en fonction de l'angle de contact expérimental pour le modèle PET.

(Gauche) Ajout de H_2O_2 de 0.5 ml/h. (Droite) Ajout de H_2O_2 de 1 ml/h.

Donc, la conclusion est identique à celle pour la pression. Le peroxyde est un facteur qui interagira avec d'autres facteurs pour influencer la réaction. En conséquent, il est primordial dans le modèle mathématique final.

Les deux graphiques suivants présentent l'angle de contact en fonction du temps et de la position respectivement. Pour toutes les valeurs de temps, il est possible d'obtenir une surface hydrophile et hydrophobe. L'analyse cinétique présentée à la section 6.2.1 démontre l'importance du facteur temps. Pour la position, le graphique démontre que pour une position éloignée de l'entrée des gaz, il n'est pas possible d'obtenir une surface hydrophile. Donc, ce facteur influence à lui seule la réaction et sera présent dans le modèle mathématique.

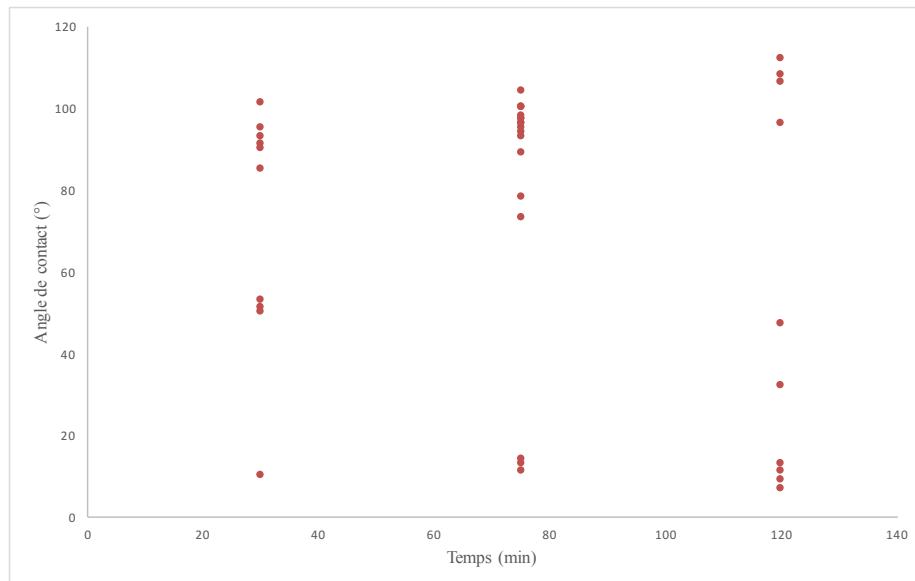


Figure A.26: Angle de contact en fonction du temps pour le PET

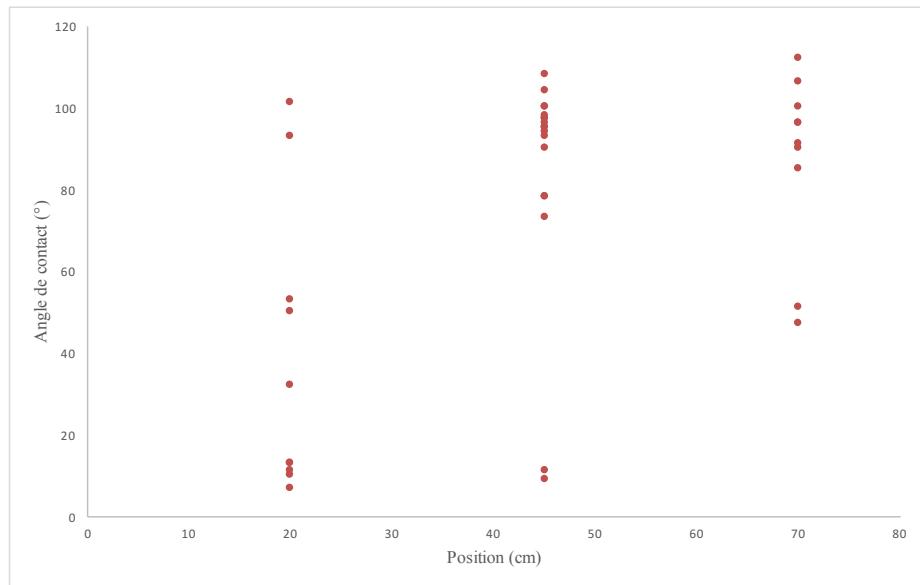


Figure A.27: Angle de contact en fonction de la position pour le PET

ANNEXE F – ÉTUDE SUR L’ORIENTATION DES ÉCHANTILLONS DANS LE RÉACTEUR

L’orientation des échantillons pourrait avoir une influence sur les résultats. En effet, il pourrait être intuitif de penser que si les échantillons sont placés directement en face de la lumière UV, de meilleurs résultats seraient obtenus. Donc, la même expérience a été faite, mais selon les deux orientations montrées à la figure A.28. Les échantillons de HDPE étaient placés au centre du réacteur (45 cm à partir de l’entrée des gaz), avec un ratio H₂/CO de 0.12, sans peroxyde et à la pression atmosphérique pour 75 minutes. Les résultats sont présentés au tableau A.15.

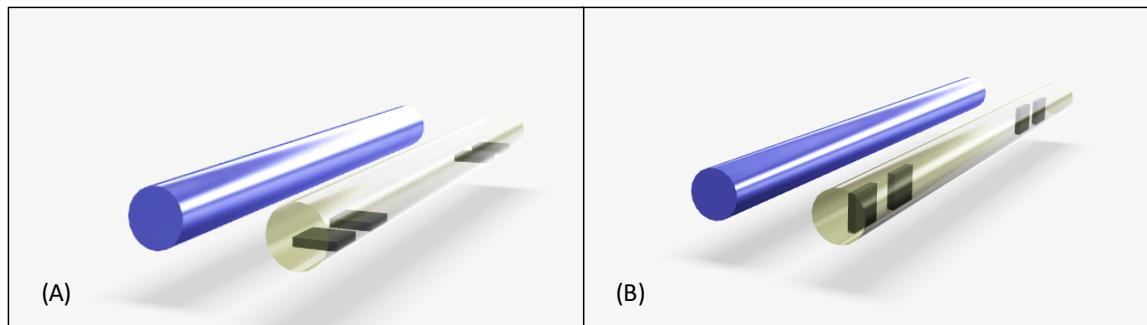


Figure A.28: Orientation des échantillons dans le réacteur PICVD
(A) Traditionnelle (B) Lumière UV directement sur l’échantillon.

Tableau A.15: Angle de contact selon l’orientation des échantillons

	Angle de contact
(A) Traditionnelle	(112 ± 3)°
(B) Directement	(113 ± 4)°

Les résultats démontrent que l’orientation des échantillons n’a pas d’influence sur la modification de surface. Ceci indique que le gaz est initié par la lumière UV et réagit avec la surface.

ANNEXE G – DÉTAILS SUPPLÉMENTAIRES SUR LA MISE À L'ÉCHELLE

G.1 Dimensionnement

La production est de :

$$140 \frac{\text{hectars}}{\text{an}} = 1\,400\,000 \frac{\text{m}^2}{\text{an}} = 159 \frac{\text{m}^2}{\text{h}}$$

Dimension du procédé mis à l'échelle :

- Longueur (L_1): 20 m
- Largeur (l_1) : 4 m
- Épaisseur (W_1): 5 cm

Dimension du procédé en laboratoire :

- Longueur (L_2): 87 cm
- Diamètre (D_2) : 2.5 cm
- Débit total gaz (Q_2) : 400 ml/min
- Injection peroxyde d'hydrogène : 1 ml/h (variable)

Le facteur de dimensionnement géométrique est donnée par :

$$\Phi_g^3 = \frac{V_1}{V_2} \quad (40)$$

où V_1 est le volume du procédé mis à l'échelle et V_2 le volume du procédé en laboratoire.

Donc,

$$V_1 = L_1 \cdot l_1 \cdot W_1 = 20 \cdot 4 \cdot 0.05 = 4 \text{ m}^3 \quad (41)$$

$$V_2 = L_2 \cdot \pi r_2^2 = 0.87 \cdot \pi (0.0125)^2 = 0.000427 \text{ m}^3 \quad (42)$$

Alors,

$$\Phi_g^3 = \frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{0.000427} = 9\,368 \quad (43)$$

$$\Phi_g = \frac{L_1}{L_2} = 21 \quad (44)$$

Pour l'écoulement dans le réacteur, il doit avoir similitude cinématique, c'est à dire que :

$$Re_1 = Re_2 \quad (45)$$

$$\frac{\rho_1 v_1 L_1}{\mu_1} = \frac{\rho_2 v_2 L_2}{\mu_2} \quad (46)$$

Puisque dans les deux cas le même fluide compressible est utilisé :

$$v_1 L_1 = v_2 L_2 \quad (47)$$

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (48)$$

Où

$$v_2 = \frac{Q_2}{\pi r^2} = \frac{0.0004 \text{ m}^3/\text{min}}{\pi \cdot (0.0125^2)} = 0.81 \frac{\text{m}}{\text{min}} \quad (49)$$

Donc,

$$21 = \frac{0.81}{v_1} \quad (50)$$

$$v_1 = 0.0386 \frac{m}{min} \quad (51)$$

Donc, le débit volumique pour le procédé mis à l'échelle (Q1) est :

$$Q_1 = L_1 \cdot l_1 \cdot v_1 = 20 \cdot 4 \cdot 0.0386 \quad (52)$$

$$Q_1 = 3 \frac{m^3}{min} \quad (53)$$

Finalement, pour la quantité de peroxyde d'hydrogène à rajouter, le facteur $\Phi_g = 21$ est utilisé pour obtenir une quantité maximale de 21 ml/h de H_2O_2 selon la quantité choisie.

G.2 Analyse économique

Les tableaux suivants présentent les couts en détails par catégorie.

Tableau A.16: Investissement pour le procédé

Équipement	Cout	Référence
Lampes UV	74 400 \$	[128]
Rouleaux (4 unités)	47 300 \$	[129]
Pompe pour le H ₂ O ₂	2 800 \$	[130]
Total	124 500 \$	

Tableau A.17: Investissement du capital

	% cout du procédé [131]	Cout
Cout direct		
Achat d'équipement	100 %	124 500 \$
Installation d'équipement	47 %	58 515 \$
Instrumentation et contrôle (installé)	36 %	44 820 \$
Tuyauterie	5 %	6 225 \$
Cout indirect		
Ingénierie et supervision	33 %	41 085 \$
Frais juridique	4 %	4 980 \$
Entrepreneur	5 %	6 225 \$
Imprévu	44 %	54 780 \$
	Total	341 130 \$

Tableau A.18: Cout de production

	Spécification	Cout	Référence
Cout de production variable			
Opérateur	2 travailleurs /jour 25.60 \$/h	149 390 \$	[131]
Maintenance et réparation	2 % capital	6 823 \$	[131]
Fourniture d'opération	15 % maintenance	1 023 \$	[131]
Gaz précurseur : CO	0.70 \$ /m ³	463 760 \$	[132]
Gaz précurseur H ₂	0.55 \$/m ³	431 740 \$	[133]
Peroxyde d'hydrogène	-	1 000 \$	[134]
Charge fixe			
Dépréciation	1 % capital	3 411 \$	[131]
Intérêt	8 % capital	27 290 \$	[131]
Taxe locale	2 % capital (région éloignée)	6 823 \$	[131]
Assurance	1 % capital	3 411 \$	[131]
Dépenses générales			
Cout administratif	15 % opérateur	22 408 \$	[131]
Cout de distribution publicité	5 % production	62 060 \$	[131]
Cout de recherche et développement	5 % production	62 060 \$	[131]
	Total	1 240 000 \$	

ANNEXE H – SCHÉMA ISOMÉRIQUE DU PROCÉDÉ PICVD

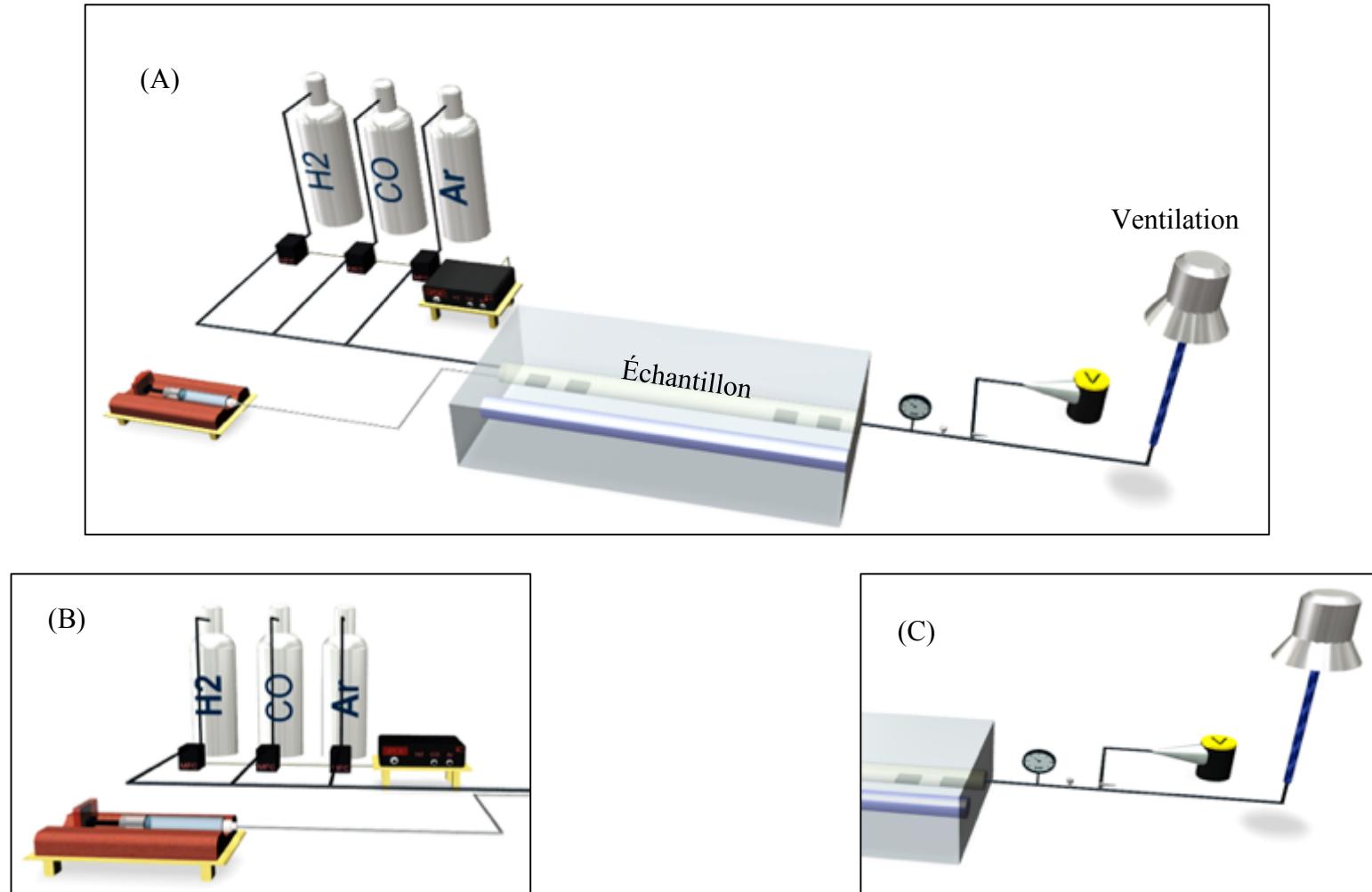


Figure A.29: Schéma 3D du procédé PICVD.

(A) Schéma complet. (B) Schéma de l'entrée des gaz (C) Schéma de la sortie des gaz.

ANNEXE I – LEXIQUE DES TERMES STATISTIQUES

Tableau A.19: Définition des différents termes statistiques

Terme	Symbole	Définition
Confondu	-	Un ou plusieurs effets qui ne peut être reliés au facteur ou à des interactions entre facteurs
Effet	-	Changement dans la moyenne de la réponse causé par la combinaison de deux facteurs
Facteurs	k	Variable contrôlable durant une expérience et qui a une influence sur la réponse
Générateur	p	Regroupement de plusieurs facteurs pour générer un autre facteur
Interaction	-	Existence d'un effet de jointure entre plusieurs facteurs dans lequel chaque facteur dépend du niveau de l'autre facteur
Niveau	L	Valeur spécifique d'un facteur
Région expérimentale	-	Toutes les combinaisons de facteurs à plusieurs niveaux où les expériences sont possibles
Réponse	y	Résultat d'une expérience
Variance	s^2	Mesure permettant de caractériser l'étendu d'un ensemble de données