

# Développement et caractérisation de surfaces hyper-oléophobes

Ing. S. WAEYENBERGH  
Dr. Ir P. DASCOTTE  
ISICht – Mons

Prof. J. DE CONINCK

*Les surfaces hyper-oléophobes peuvent repousser des liquides normalement mouillants comme les huiles ainsi que certains liquides organiques. Différents traitements permettent de modifier les propriétés physico-chimiques des surfaces telles que la rugosité ainsi que les molécules présentes sur ces dernières. Ces modifications sont effectuées par dépôts successifs et greffages de chaînes moléculaires. Ces étapes se déroulent par cristallisation ou par dépôt chimique en phase vapeur.*

*Mots clés : super-oléophobicité, hydrophobicité, mouillage, angle de contact, rugosité.*

*The hyper-oleophobic surfaces can repel wetting fluids. Different treatments allow to modify the physicochemical properties of the surfaces for exemple the roughness and the molecules present on the top of it. These modifications are made by successive deposits and grafting of molecular chains. These steps take place by crystallization or by chemical vapor deposition.*

*Tags: super-oleophobicity, hydrophobicity, wetting, contact angle, roughness.*

## 1. Introduction

La science des surfaces qu'elle soit chimique ou physique recherche depuis des décennies à créer et caractériser des surfaces aux propriétés bien spécifiques pour des utilisations données. On peut ainsi créer un matériau aux propriétés tout à fait particulières en le recouvrant par un ou plusieurs films relativement fins (de l'ordre du micro ou nanomètre). On peut ainsi modifier la mouillabilité de ces surfaces vis-à-vis de certains liquides par exemple.

Aujourd'hui, ces surfaces, leurs développements et les applications industrielles qui en découlent occupent une place importante dans notre société et sur le marché mondial. Deux concepts gravitent autour de la création de surfaces : d'une part la recherche qui développe, crée et étudie de nouvelles surfaces ou des surfaces naturelles dans le but d'en déduire l'origine de certaines propriétés et d'autre part l'industrie qui se sert des découvertes pour les mettre en applications et les rentabiliser.

Un des domaines majeurs de la recherche sur la physico-chimie des surfaces concerne la possibilité de rendre des surfaces hydrophobes et donc imperméables ou autonettoyantes.

C'est dans ce cadre qu'œuvre le Laboratoire de Physique des Surfaces et Interfaces de l'Université de Mons. Créé en 1997, ce service a fait sa spécialité du mouillage de poudres ou de surfaces polymériques, du traitement du verre, de la modélisation moléculaire, de la préparation de surfaces, de la caractérisation d'interfaces liquide-solide,... Ses travaux portent sur les analyses d'échantillons de produits industriels, les recherches de solutions, les études de faisabilité ainsi que des projets de recherche à plus ou moins long terme.

Ce travail a pour principal objectif de développer une surface hyperoléophobe à partir de données récoltées dans la littérature et confrontées afin de créer une surface aux propriétés nouvelles. Il faut également caractériser ces surfaces à l'aide de différents équipements présents au laboratoire pour proposer des pistes afin d'expliquer les différents facteurs influençant la mouillabilité de ces matériaux. Ces surfaces seront développées à partir de lames de verre dont les propriétés seront modifiées par greffage de

différents composés. Ces lames seront ensuite étudiées et caractérisées à l'aide de deux appareils : un microscope électronique à balayage afin de visualiser et comprendre l'architecture de la surface, et un goniomètre afin d'évaluer l'efficacité de la surface à répondre aux objectifs imposés du point de vue de la mouillabilité.

## 2. Cas pratique

Les différentes applications de ces surfaces traitées peuvent être les vitres autonettoyantes d'un immeuble. En rendant la vitre super-oléophobe, les traces d'eau ou de graisse ne peuvent se déposer dessus. De plus lorsque cette dernière est soumise aux intempéries, l'eau emporte la poussière accrochée à la surface en ruisselant dessus. On peut appliquer ces mêmes propriétés aux panneaux photovoltaïques. Dans le domaine de la chimie industrielle, on peut imaginer un réacteur qui sera autonettoyant par rapport à certains produits et réactifs et qui nécessitera moins de lavage entre deux phases de procédé.

## 3. Principes théoriques

Un composé super-oléophobe est un composé qui repousse ou est repoussé par les liquides huileux. Lorsqu'une goutte de liquide déposée sur une surface solide plane forme un angle  $\theta$  de contact supérieur  $150^\circ$  (fig. 1), et que l'angle de glissance est inférieur à  $10^\circ$  (fig. 2), la surface est alors considérée comme super-oléophobe.



Figure 1 : Angle de contact



Figure 2 : Angle d'avancée et de recul sur une pente inclinée à l'angle de glissance

### Equation d'Young

La forme d'une interface solide-liquide-vapeur est déterminée par l'équation d'Young aussi appelée équation de Young-Laplace. Cette équation représente un équilibre thermodynamique entre les trois phases. L'énergie de surface solide-vapeur est notée  $\gamma_{sg}$ , l'énergie de surface solide-liquide  $\gamma_{sl}$  et l'énergie de surface liquide-vapeur  $\gamma_{lg}$ . L'angle de contact à l'équilibre est noté  $\theta_c$  et peut être déterminé par les trois énergies interfaciales. A l'équilibre, il vient (fig. 3) :

$$0 = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \theta_c$$

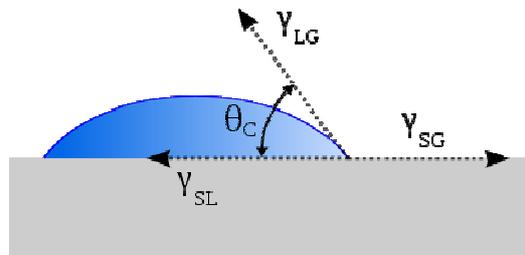


Figure 3 : Angle de contact et énergie interfaciales (sur surface horizontale)

### Effet lotus

L'effet lotus (fig. 4) est dû à un phénomène de super-hydrophobicité causé d'une part par une rugosité à une échelle nanométrique et d'autre part par le recouvrement du matériau par un film développant une faible force d'adhérence avec le liquide.

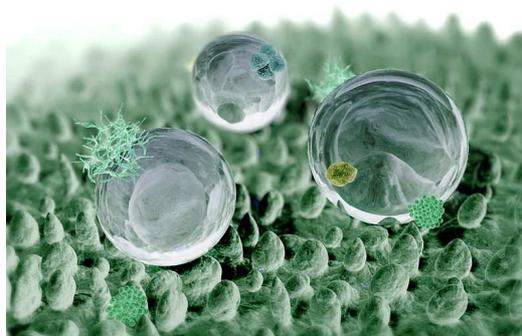


Figure 4 : Image représentant l'effet lotus avec des gouttes d'eau posées sur des microstructures.

A cause de l'action du film, cela engendre une plus grande tension superficielle au liquide, les gouttes ont donc tendance à réduire leur surface et à s'agglomérer en grosses gouttes. L'architecture de la surface présente généralement des pics espacés à une échelle microscopique (fig. 4). De cette façon le liquide ne peut pénétrer jusqu'au cœur de la surface et a pour conséquence que les points de contacts entre liquide et solide se retrouvent diminués de façon significative. Des poches d'air peuvent alors se présenter entre la surface et le liquide ce qui contribue à faciliter le décrochage et la glissance des gouttes.

### Types de mouillages

En fonction de la pénétration d'un liquide au sein d'une surface rugueuse, deux modèles peuvent se distinguer : la loi de Wenzel et celle de Cassie-Baxter. Le modèle de Wenzel (fig. 5) modélise l'angle de contact apparent  $\theta^*$  pris par un fluide qui pénètre complètement la surface tandis que le modèle de Cassie-Baxter (fig. 6) prévoit un angle apparent lorsqu'il y a une présence de poches d'air entre la surface et le liquide. [1] L'angle apparent est l'angle vu à une échelle macroscopique tandis que l'angle réel entre la surface et le liquide ne peut se voir qu'à une échelle microscopique.

### Modèle de Wenzel

Le modèle de Wenzel définit la rugosité  $r$  comme :

$$r = \frac{\text{Surface réelle}}{\text{Surface apparente}} \geq 1$$

La surface apparente étant la valeur de la surface créée par la projection de la surface réelle dans sur un plan. L'angle de contact  $\theta_c$  satisfait la loi de Young. On obtient la relation de Wenzel :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_c$$

La relation de Wenzel ayant un facteur de rugosité supérieur à 1, cette loi montre que le caractère hydrophilique et hydrophobe sera renforcé par la présence de rugosité. Dans le cas hydrophobe, cet effet n'est généralement pas observé car comme l'angle de contact est grand, les interfaces liquide-gaz entre deux pics de la surface ont tendance à se

rejoindre en emprisonnant une petite poche de gaz entre le liquide et la surface solide. On se retrouve alors dans le modèle de Cassie-Baxter.

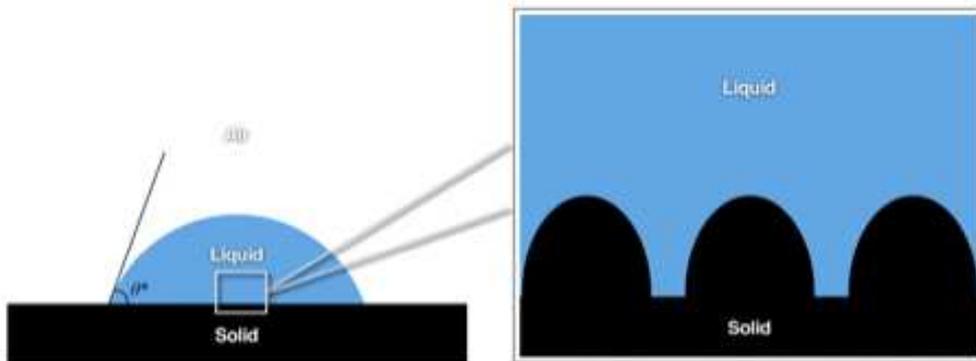


Figure 5 : Modèle de Wenzel.

### Modèle de Cassie-Baxter

Le modèle de Cassie ou Cassie-Baxter explique pourquoi l'angle de contact apparent  $\theta^*$  est plus grand pour des surfaces rugueuses et hydrophobes. Cette loi est basée sur le fait que la surface solide n'est pas composée de un mais de deux solides distincts occupant chacun une partie de l'aire de la surface. Les proportions de ces aires notées  $a_1$  et  $a_2$  sont telles que  $a_1 + a_2 = 1$ .

La description de Cassie-Baxter est la suivante :

$$\cos \theta^* = a_1 \cos \theta_1 + a_2 \cos \theta_2$$

où  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles de contact des surfaces 1 et 2 prises séparément. Si on remplace une de ces surfaces par de l'air, l'angle de contact vaut alors  $180^\circ$  et l'équation se simplifie pour donner :

$$\cos \theta^* = a_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1$$

Cette formule montre qu'avec des angles  $\theta_1$  grands et des aires  $a_1$  petites, il est possible de créer une surface où l'angle de contact apparent  $\theta^*$  peut être très grand. On parle alors de super hydrophobicité.

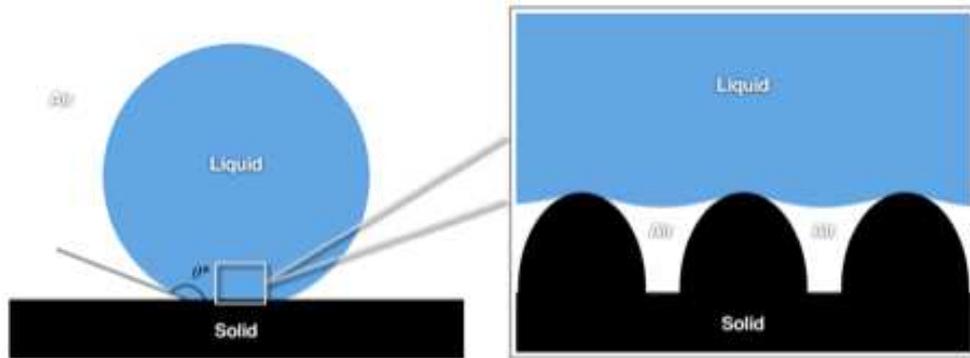


Figure 6 : Modèle de Cassie Baxter.

#### 4. Supports traités

Dans le cadre de cette étude, les supports traités seront des lames de verre telles que celles utilisées en microscopie optique. Elles ont l'avantage d'être parfaitement planes et exemptes de défauts. De plus elles ont les dimensions requises pour pouvoir être facilement analysées par la suite.

#### 5. Caractérisation : matériel

##### 5.1. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est utilisé pour obtenir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électron balaye la surface de l'échantillon et en réponse ce dernier réémet des particules qui peuvent être analysées par des détecteurs spécifiques. Les appareils pouvant détecter l'émission secondaire d'électron ont une sensibilité de l'ordre de 0,5 à 20 nm.

Un microscope optique présente une sensibilité pouvant aller jusqu'à 0,2  $\mu\text{m}$ . Au-delà, la longueur d'onde des photons devient limitative ; c'est pourquoi on utilise, pour augmenter le pouvoir de résolution des microscopes, des électrons dont la longueur d'onde peut être bien plus faible. Le signal sera amplifié afin de restituer une image de la surface. A chaque point de la surface touchée par un électron correspond un signal électrique. Celui-ci dépend de la nature de l'échantillon et de la topographie

de ce dernier. En balayant la surface, il est ainsi possible d'obtenir une cartographie détaillée.

Dans le cadre de cette étude, le microscope est un Hirox SH 3000 présentant une résolution de l'ordre de 30 nm.

## 5.2. Goniomètre

Le goniomètre Kruss DSA 100 permet de mesurer, en fonction de sa configuration, des angles de contact statiques, dynamiques, des angles d'avancée, de recul, ou des angles de glissance.

Un faisceau lumineux passe parallèlement juste au-dessus de la surface à analyser et est capté par une caméra. Une aiguille pilotée par ordinateur vient déposer ou aspirer une goutte de liquide sur cette surface. Les images de la goutte sont captées par la caméra en temps réel, pour obtenir comme base de travail soit une image bien précise soit un film. Le plateau sur lequel est posé l'échantillon peut se mouvoir dans les trois coordonnées X, Y, et Z de l'espace tandis que la seringue peut se mouvoir de haut en bas et délivrer ou aspirer un volume précis à une vitesse et une température contrôlée. Tout l'appareil peut également tourner sur lui-même de 0 à 90° afin d'incliner la surface de l'échantillon sans pour autant modifier sa position par rapport aux appareils de mesure.

On obtient une image où par analyse informatique, un programme peut tracer les tangentes à la goutte et déterminer ainsi les différents angles exploitables entre ces tangentes et une ligne de base correspondant à la surface de l'échantillon (fig. 7).

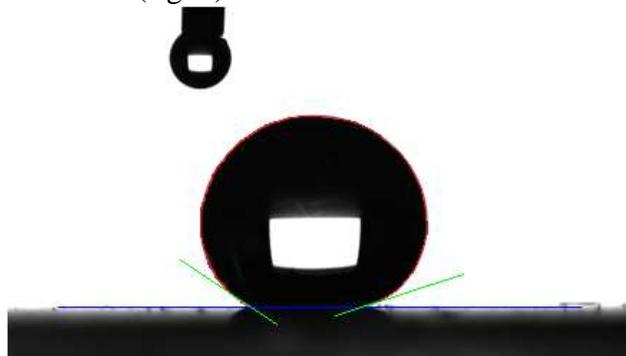


Figure 7 : Image d'une goutte de 10µl avec ses 2 tangentes.

## 6. Traitement

Lavage de la lame de verre afin de la débarrasser de ses impuretés: plonger la lame une minute dans de l'acide sulfochromique dilué puis la rincer à l'eau déminéralisée. Plonger ensuite cette lame dans de l'éthanol absolu (pur à 99,99%) dans un bain à ultrasons durant cinq minutes. Rincer la lame à l'eau milli-Q et la sécher sous flux d'azote.

Déposer sur cette lame une couche aussi uniforme que possible de suie à l'aide d'une bougie. Il faut tenir la lame suffisamment proche de la flamme pour que cette dernière produise de la suie suite à la combustion incomplète de la paraffine (fig. 8). [2] [3] [4] [5]



*Figure 8 : Suies sur une lame de verre*

L'épaisseur de la couche de suie devra atteindre  $20\mu\text{m}$ . Seule une analyse au microscope confocal permet d'évaluer l'épaisseur de la couche de suie et de prédire combien de temps il faut laisser la lame au-dessus de la bougie.

Dans le cas qui nous occupe, il faut maintenir la lame au-dessus de la flamme entre 30 et 40 secondes et s'assurer qu'elle devienne opaque. Cette étape permet de créer une structure à double rugosité et de se placer dans un modèle idéal de Cassie-Baxter car la suie se dépose en petites sphères assemblées en spirales.

Afin de greffer la silice sur la charpente de suie, la lame de verre sera ensuite placée dans un dessiccateur entre deux coupelles en verre ou en aluminium contenant, dans l'une, 2 ml de tétraéthoxysilane à 98% et dans l'autre, 2ml d'ammoniaque à 28% en masse dans l'eau. Le couvercle du

dessiccateur est fermé pour une période de 24h, afin qu'un dépôt de 20nm de silice puisse prendre forme suite à une réaction de Strober.

Les lames sorties du dessiccateur sont maintenant recouvertes de silice ( $\text{SiO}_2$ ) mais totalement opaques suite au dépôt de suie présent en dessous de celle-ci. Pour rendre ces lames translucides, elles séjourneront durant 2h dans un four à  $600^\circ\text{C}$ .

Il est recommandé de faire monter et diminuer la température des lames de manière progressive afin d'éviter les fractures. Au bout de 2h la suie présente en dessous de la silice s'est oxydée et le  $\text{CO}_2$  résultant de la combustion s'est échappé.

La lame devenue translucide est nettoyée des petits bouts de silice qui auraient pu casser durant le passage au four à l'aide d'un flux d'air comprimé, et est ensuite transférée dans un petit réacteur de deux litres dans lequel ont été aménagées des terrasses pour pouvoir y déposer plusieurs lames et un verre de montre ou un bécher en téflon destiné à recevoir le réactif. Ce réacteur comporte un bouchon en caoutchouc permettant l'injection par seringue du réactif (1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane), une entrée d'azote également reliée à une pompe à vide par le biais d'une vanne trois voies. Le joint entre le corps du réacteur et le couvercle sera enduit de glycérine afin de favoriser l'étanchéité.

Une fois le bécher et la lame en place dans le réacteur, il faut y créer le vide puis le remplir d'azote et cela trois fois afin d'éliminer un maximum d'oxygène pouvant réagir avec le chlorosilane. Cette opération faite, on remet le réacteur sous azote.

On prélève  $100\mu\text{l}$ , à l'aide d'une seringue munie de son aiguille, de 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote afin d'éviter toute réaction entre le réactif et l'air atmosphérique (plus précisément l'oxygène). Une fois le réactif injecté dans le réacteur, il faut refaire le vide afin de favoriser l'évaporation du réactif pour créer une phase vapeur. Cette réaction durera 4 heures.

Après cela, la pression atmosphérique est rétablie à l'aide de l'azote et le bécher est retiré. Le vide est ensuite à nouveau imposé pour retirer les réactifs n'ayant pas réagi.

### Caractérisations

Les caractérisations des surfaces ont été effectuées au microscope électronique à balayage à chaque étape du processus de création de la surface afin de s'assurer de la conformité avec la littérature avant de passer à l'étape suivante.

Lors du dépôt de suie, un premier échantillon a donné le résultat suivant (fig. 9) :

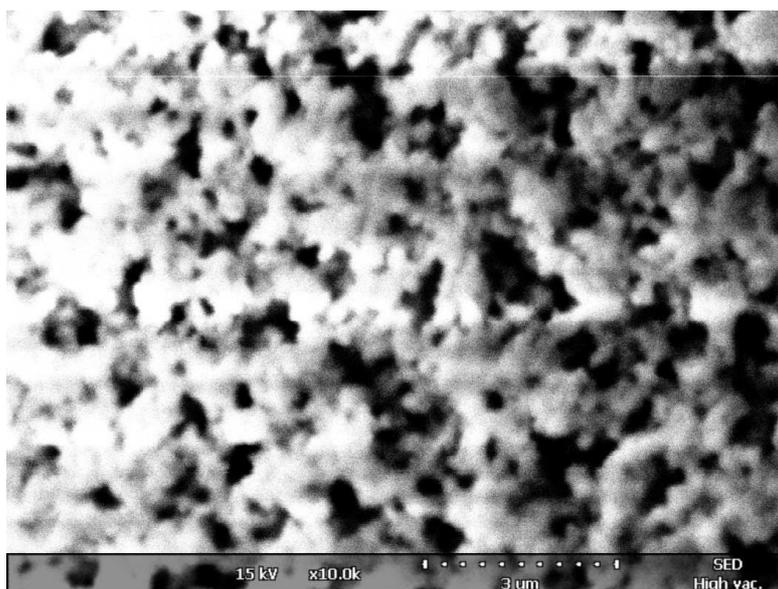


Figure 9 : Dépôt de suie à 20kV (zoom x 15000)

L'image zoomée 15000 fois nous montre une double rugosité : les pics représentés en blanc sont également pourvus d'excroissances formant la deuxième échelle de rugosité.

Après le greffage du perfluorotrichlorosilane, la meilleure manière de s'assurer que la surface est fonctionnelle est de venir déposer à l'aide d'une pipette pasteur une goutte de liquide sur cette surface. Dans le cas de cette surface, une goutte d'eau, de diiodométhane, d'huile végétale telle que

l'huile d'olive, de glycérol ou n'importe quel alcane dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à huit, glisse sur cette surface dès qu'elle est légèrement inclinée.



Figure 10 : Goutte d'eau et d'huile d'olive sur une surface créée au laboratoire

Les angles de contact statiques sont mesurés en déposant une goutte de liquide de 10  $\mu\text{l}$  sur la surface. Les protocoles d'expériences recommandent de déposer une goutte ne dépassant pas le volume de 5  $\mu\text{l}$  mais comme celle-ci n'adhère pas à certaines surfaces, il est nécessaire d'augmenter sa taille pour qu'elle puisse se décrocher de la seringue. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Eau	Diiodométhane	Glycérol	Huile d'olive
155,8	139	152	145,3
154,2	142	153,1	147,8
152,3	141	151,4	148,9
149	143	154,2	150,1
150,5	145	152,4	150
150	140	151,9	149,9
150	141,1	150,8	148,8
151	142,5	149,8	148,7
151	143,2	152,3	148,3
152	142,3	152	147,1
Moyenne :	Moyenne :	Moyenne :	Moyenne :
151,6	141,9	152	148,5

Tableau 1 : Angles de contact (en degrés) sur une surface créée avec la suie

Les différentes mesures sont prises en des points différents de la surface. Chaque mesure est une moyenne de 15 mesures prises par le goniomètre. On constate que la surface est bien hyper-oléophobe car  $\theta \geq 150^\circ$ . De plus des tests avec différents alcanes ont montré que cette surface repoussait ceux-ci si leurs chaînes comportaient au moins huit atomes de carbone.

Les angles de glissance sont mesurés en filmant le basculement de la lame de  $0^\circ$  jusqu'au glissement de la goutte. L'angle est lié à la séquence du film qui peut être vu image par image. En trouvant l'image où la goutte commence à se déplacer, on peut lire l'angle de glissance lié à cette image.

Eau	Diiodométhane	Glycérol	Huile d'olive
<1	7,0	4,9	5,0

Tableau 2 : Angles de glissance (en degrés) sur une surface créée avec la suie

Tous les angles de glissance sont inférieurs à  $10^\circ$  ce qui montre qu'une toute petite pente suffit à faire glisser le liquide sur la surface. L'angle de glissance de l'eau est impossible à déterminer car on atteint avec ce liquide la limite de résolution du goniomètre. Certaines gouttes d'eau se déplacent déjà d'elles-mêmes sur une surface horizontale à cause des petites différences d'hydrophobicité en fonction des zones sur la surface.

### Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de cette méthode est sa facilité de mise en œuvre pour des résultats excellents.

Le principal défaut est l'inhomogénéité du dépôt de suie et le fait qu'il n'est pas reproductible sur de grandes surfaces (seulement sur des surfaces de quelques  $\text{cm}^2$  à cause de la méthode manuelle). Par ailleurs, l'objet de cette étude est justement d'essayer d'éliminer ce problème.

## 7. Alternatives de dépôts

L'objectif de ces essais est de trouver une solution à l'irrégularité du dépôt de suie. On cherche donc à remplacer celui-ci par un polymère présentant la même architecture structurale. Ces polymères seront toujours déposés en solution. Celle-ci, en s'évaporant, fera précipiter le polymère qui cristallisera selon une forme précise en fonction des conditions opératoires.

### Dépôt de polypropylène anhydride maléique

200 ml d'une solution de base de polypropylène anhydride maléique de 80g/l est préparée dans un ballon jaugé. Pour ce faire, on incorpore dans ce récipient 16g de polypropylène anhydride maléique et on porte au trait avec du xylène. Le mélange est chauffé dans un erlenmeyer sous agitation magnétique et sous reflux à 120°C jusqu'à dissolution complète du polymère. Cette solution est ensuite refroidie à température ambiante. [6]

Afin de tester différentes concentrations de polymère, il y a lieu, à partir de cette solution primaire, de concevoir cinq solutions de concentrations différentes. Ces solutions auront une concentration comprise entre 10g/l et 30g/l, par pas de 5g/l.

On prépare quatre fois 20ml de chaque solution. On prélève une quantité de la solution primaire que l'on dilue dans du xylène pur.

Quantité de solution primaire (ml)	Quantité de xylène (ml)	Concentration de la solution finale (g/l)
2,5	17,5	10
3,75	16,25	15
5	15	20
6,75	13,75	25
7,5	12,5	30

Tableau 3 : Solutions polypropylène anhydride maléique – xylène.

Ajoutons ensuite pour chaque solution de concentrations différentes 4, 8 ou 12 ml de méthyléthylcétone.

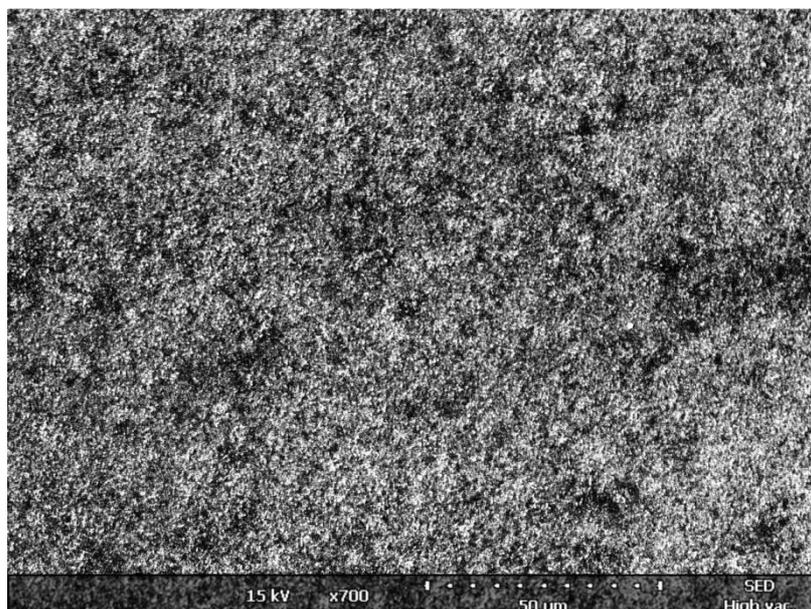
Des lames de verres sont nettoyées comme décrit dans la méthode précédente et déposées dans des cristallisoirs. Elles sont ensuite recouvertes d'un film de chaque solution à l'aide de pipettes pasteur.

Le dépôt de polypropylène se forme au fur et à mesure que le solvant s'évapore.

### Résultats

Les échantillons présentant des caractéristiques super hydrophobes sont analysés au microscope électronique à balayage.

Nous constatons dans l'échantillon qu'en absence de méthyléthylcétone, même si la structure est régulière, il y a un manque de couverture de la surface et il n'y a pas de double rugosité.



*Figure 11 : Echantillon 4b 15 kV (zoom x 700)*

Nous nous rendons compte qu'ici, grâce à l'ajout de méthyléthylcétone, les espaces entre les précipités de polymères se sont resserrés pour entièrement couvrir la lame de verre. Cependant, la structure ne présente aucune double

rugosité. De plus, les pores présents semblent moins profonds que lors des essais avec les dépôts de suie.

Nous pouvons déduire deux grandes tendances qui se dégagent de ces observations

Premièrement, il faut une certaine concentration en polypropylène anhydride maléique pour que la surface présente des caractéristiques hyper hydrophobes. À partir de 16 g/l de polymère par solution, une surface créée par dépôt de cette solution sera hyper-hydrophobe.

Deuxièmement, l'ajout de méthyléthylcétone dans la solution favorise la cristallisation du polymère en une structure rugueuse dont la taille des pores diminue avec l'augmentation de la concentration en méthyléthylcétone. Il s'agit d'ajuster la concentration pour obtenir la taille de pores désirée.

Enfin, il faut noter qu'aucune des surfaces créées par cette méthode ne présente de double rugosité. Il y a donc peu de possibilités que ces surfaces présentent un caractère hyper-oléophile après greffage de silice et de chaînes fluoro-carbonées. Cette hypothèse fut confirmée par expérience en greffant les lames les plus hydrophobes. Les surfaces obtenues gardent leur caractère hyper-hydrophobe mais sont toujours oléophiles. Ces observations confirment également l'hypothèse de la nécessité de la double rugosité pour rendre la surface oléophile.

### **Dépôt de polycarbonate de bisphénol-A**

Dans un ballon jaugé de 100 ml placer 0,5 g de polycarbonate de bisphénol-A et porter au trait avec du diméthylformamide pour former une solution concentrée à raison de 5g/l. Il faut laisser le polymère se dissoudre complètement sous agitation magnétique.

On nettoie une lame de verre que l'on dépose dans un cristalliseur. Ensuite, il faut recouvrir cette lame d'une solution de polycarbonate de bisphénol-A.

On place ensuite la lame et le cristalliseur dans une enceinte dont on peut contrôler le taux d'humidité à l'aide d'un hygromètre. Dans notre cas il s'agit d'un dessiccateur. Le fond du dessiccateur est rempli d'eau. Un tuyau avec une arrivée d'air réglée par une vanne permet un bullage constant et

contrôlé. L'ajustement de l'humidité relative de l'atmosphère au sein de l'enceinte s'effectue en modifiant l'ouverture de la vanne d'air et en décalant le couvercle de sorte à laisser sortir l'air chargé en solvant.

Le dépôt s'obtient après 8 à 10 jours d'évaporation du solvant dans le dessiccateur dans une atmosphère contenant 75% d'humidité relative.

Le dépôt obtenu bien que non uniforme, présente des zones fortement hyper hydrophobes.

La caractérisation de ce dépôt a été effectuée à l'aide du goniomètre KRUSS DSA 100 en déposant des gouttes d'eau de 10 $\mu$ l. L'étude donne un angle de contact moyen dans les zones de la surface hyper-hydrophobe de 152,1°.

Cet angle étant équivalent à l'angle de contact de la surface créée avec la suie alors qu'elle n'est pas encore recouverte de perfluorosilane, permet d'émettre l'hypothèse que ce dépôt pourra peut être remplacer la suie.

Malheureusement la suite de cette piste n'a pas pu être explorée dans le cadre des limites de ce travail, par manque de temps.

Ce dépôt n'ayant pas été greffé par une molécule fluorée, il est encore oléophile. Les mesures seront faites à partir d'eau et de glycérol.

Eau	Glycérol
150,7	142,1
150,6	141,1
149,3	140,1
147	142,6
147,1	141,5
Moyenne :	Moyenne :
148,94	141,48

*Tableau 4 : Angles de contact (en degrés) sur une surface porteuse d'un dépôt de polycarbonate de bisphénol-A*

On constate également une excellente glissance des gouttes sur la surface puisque l'angle de glissance ne dépasse pas 7°.

Eau	Glycérol
7,0	7,0

*Tableau 5 : Angles de glissance (en degrés) sur une surface porteuse d'un dépôt de polycarbonate de bisphénol-A*

### **Co-déposition de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle [7] [8]**

Dans un erlenmeyer, dissoudre le polyméthacrylate de méthyle et le polystyrène dans du tétrahydrofurane. Afin d'élaborer des solutions de concentrations différentes il convient de suivre le tableau suivant :

Proportion de PMMA (%)	Proportion de PS (%)	Masse de PMMA à dissoudre (g)	Masse de PS à dissoudre (g)	Masse de tétrahydrofurane à ajouter (g)
20	80	0,5	2	47,5
30	70	0,75	1,75	47,5
40	60	1	1,5	47,5
30	70	1,5	3,5	45

*Tableau 5 : Concentrations en fonction de l'ajout de méthyléthylcétone*

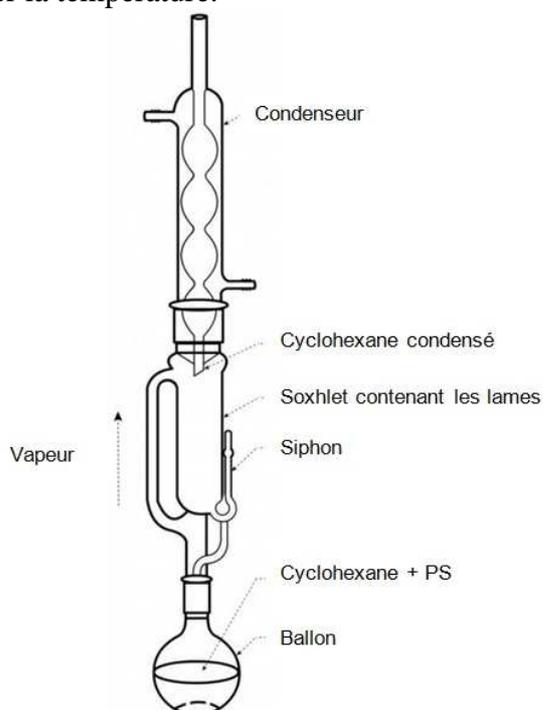
La dissolution s'effectue par chauffage à reflux à 40°C.

Une lame de verre est nettoyée comme décrit précédemment et placée dans un spin-coater.

On vient recouvrir la lame de la solution à l'aide d'une pipette pasteur. On fait tourner la lame à une vitesse de rotation de 2000 tr/min durant 30 secondes. Pour chaque solution, on testera une lame avec un dépôt d'une, deux, ou trois couches de polymères. Ces lames sont ensuite plongées dans un bain de cyclohexane chauffé à 70°C durant 20 minutes afin de dissoudre le polystyrène.

Afin d'éviter une trop grande consommation de cyclohexane, deux systèmes de recyclage ont été testés :

Le premier système est composé d'un ballon chauffé dans lequel est placé du cyclohexane. Ce ballon est surmonté d'un tube de Soxhlet lui-même surmonté d'un condenseur. Les lames sont placées dans le tube et subissent plusieurs lavages au cyclohexane. Un thermomètre est inséré à l'intérieur du tube afin de contrôler la température.



*Figure 12 : Montage avec un tube de Soxhlet*

L'avantage de ce système est que le cyclohexane utilisé sur les lames est toujours pur. L'inconvénient majeur est la difficulté à extraire les lames du dispositif. Un petit porte-lame fut construit pour pouvoir remédier à cela.

L'autre système est un bain de cyclohexane chauffé à  $70^{\circ}\text{C}$  sur une plaque chauffante. Comme la température d'ébullition du cyclohexane est de  $81^{\circ}\text{C}$ , il faut constamment surveiller le bain afin de prévenir toute ébullition. Le cyclohexane est ensuite recyclé par distillation. L'avantage de la méthode est la facilité du bain pour placer les lames. Par contre il faut constamment le surveiller et ensuite transférer le cyclohexane contenant du PS dans un appareillage de distillation, ce qui augmente le temps global de la manipulation.

Les différentes lames obtenues sont testées en déposant une goutte d'eau sur leur surface. Seules les lames dont les concentrations et le nombre de couches de dépôts donnant des surfaces hyper-hydrophobes sont retenues. Nous constatons un optimum pour les lames dont la proportion de mélange est de 30% de PMMA et de 70 % de PS en masse dans la solution de départ pour deux ou trois couches de dépôt.

Les surfaces formées par le dépôt de la solution de 30% de PMMA et de 70 % de PS en masse ont été greffées suivant la méthode décrite précédemment et caractérisées au goniomètre. Les angles de contact pour ces surfaces sont de l'ordre de 140 à 150° pour de l'eau avec un angle de glissement de l'ordre de 15 à 20°. Lors du test avec de l'huile, nous obtenons un angle de contact de 115° mais la goutte ne glisse pas sur la surface lors de l'inclinaison de celle-ci.

Cette méthode est la plus explorée lors de cette étude. Cependant, il nous est impossible d'atteindre les mêmes résultats que dans la littérature. Cela peut être dû à la différence entre les produits décrits et utilisés. En effet le PMMA utilisé lors de cette étude a une masse molaire de 120 kg/mol contre 94 kg/mol pour celui de la littérature.

### Résultats

Eau	Diiodométhane	Glycérol
122	85	118
122,3	90	117
122,4	91	117,5
124	92	117,3
121	91,5	118,1
<b>Moyenne :</b>	<b>Moyenne :</b>	<b>Moyenne :</b>
122,34	89,9	117,58

*Tableau 6 : Angles de contact (en degrés) d'une surface créée par co-déposition*

Les angles de contact montrent une surface à la fois hydrophobe et oléophobe sans pour autant présenter un caractère hyper-hydrophobe.

Eau	Diiodométhane	Glycérol
70	Ne glisse pas	65

*Tableau 7 : Angles de glissance (en degrés) d'une surface créée par co-déposition*

On se rend compte que même si la surface est oléophobe, les gouttes y restent accrochées et les gouttes d'eau ou de glycérol ne glissent qu'à partir d'angles très élevés.

## **8. Conclusion et perspectives**

L'étude de la physico-chimie des surfaces est un domaine aux multiples facettes où des notions parfois très différentes s'interpénètrent pour donner lieu à des systèmes complexes. Les différentes surfaces étudiées dans le cadre de ce travail montrent à quel point ce domaine est vaste.

Ce travail permet également de se familiariser avec les différents équipements présents au sein d'un laboratoire de recherche tels que le spectromètre électronique à balayage et le goniomètre KRUSS.

La surface développée la plus efficace est la surface de silice appuyée sur une matrice de suie. Toute la difficulté est de reproduire cette matrice à grande échelle soit par grand dépôt uniforme soit en remplaçant la suie par un polymère différent.

On peut également déduire deux grands principes qui émanent de ce travail : pour qu'une surface soit hyper-oléophobe, il faut que cette dernière présente une double rugosité à l'échelle micro et nanométrique et qu'elle soit recouverte d'une substance hydrophobe telle que les chaînes fluoro-carbonées.

Les surfaces développées dans le cadre de ce travail pourront encore faire l'objet d'études ultérieures et montrent qu'il est toujours possible d'aller plus loin dans ce domaine.

Les principales difficultés sont de pouvoir trouver une feuille de route sûre dans l'avancée de cette étude et pouvoir changer de direction à tout moment si une porte se referme devant nous.

Néanmoins, plusieurs hypothèses ont été avancées et vérifiées. Cela permet de créer des bases de travail stables pour les études futures.

On remarque également au fur et à mesure de l'avancée de cette étude à quel point les surfaces présentant des propriétés particulières sont de plus en plus utiles dans nos vies. Cela va de pair avec le lien entre le développement en laboratoire et en industrie. Lorsque l'on développe une surface en laboratoire, il faut garder à l'esprit que cette surface et ses propriétés ne pourront être valorisables que s'il est possible d'y joindre une méthode de développement à l'échelle de l'industrie dans le cadre d'un projet de recherche appliquée.

Il serait intéressant également de poursuivre l'étude du dépôt de polycarbonate de bisphénol-A car même s'il a été très peu développé au cours de cette étude, il offre des perspectives intéressantes.

## 9. Sources

- [1] Xu Deng, Frank Schellenberger, Periklis Papadopoulos, Doris Vollmer et Hans-Jürgen Butt : *Liquid Drops Impacting Superamphiphobic Coatings* Langmuir
- [2] Dean Xiong, Guojun Liu et E.J. Scott Duncan : *Robust amphiphobic coatings from bi-functional silica particles on flat substrates* Polymer 54 (2013)
- [3] Ismail A.M. Ibrahim, A.A.F. Zikry et Mohamed A. Sharaf : *Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica* Journal of American Science, 2010;6(11) <http://www.americanscience.org>
- [4] Xu Deng et al. : *Superamphiphobic Coating Candle Soot as a Template for a Transparent Robust* Science 335, 67 (2012).
- [5] Hans-Jürgen Butt, Ciro Semperebon, Periklis Papadopoulos, Doris Vollmer, Martin Brinkmann et Matteo Ciccottid : *Design principles for superamphiphobic surfaces* soft matter
- [6] Rioboo R, Delattre B, Duvivier D, Vaillant A, De Coninck J. Elsevier : *Superhydrophobicity and liquid repellency of solutions on*

*polypropylene.*

- [7] I. Bernagozzi, S. Torrenzo, L. Minati, M. Ferrari, A. Chiappini, C. Armellini, L. Toniutti, L. Lunelli et G. Speranza : *Synthesis and characterization of PMMA-based superhydrophobic surfaces* Colloid Polym Sci (2012) 290:315–322
- [8] Ying Ma, Xinyu Cao, Xinjian Feng, Yongmei Ma et Hong Zou : *Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°* science direct