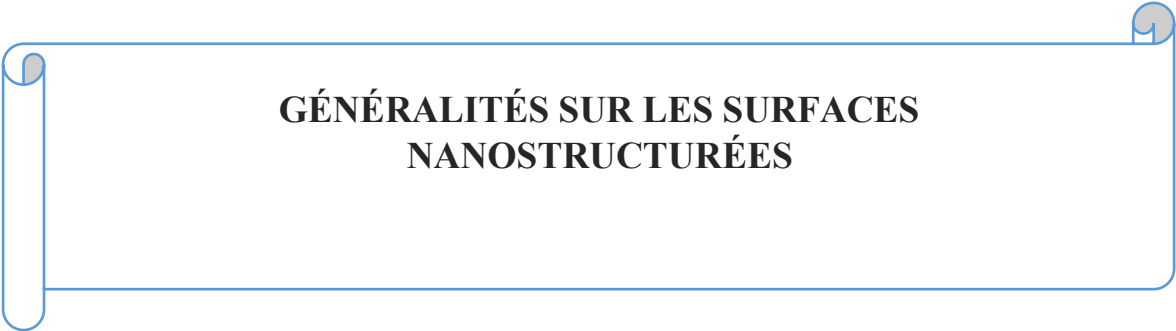




GÉNÉRALITÉS SUR LES SURFACES NANOSTRUCTURÉES

INTRODUCTION

Les surfaces nanostructurées constituent un ensemble de matériaux dont l'une des dimensions peut prendre une taille nanométrique (W1). Certaines d'entre elles, présentent des propriétés anti-mouillantes.

En effet, le phénomène de mouillabilité s'est fortement inspiré du biomimétisme pour se développer. Par la suite des scientifiques armés de modèles mathématiques comme ceux de Young, Wenzel et Cassie-Baxter, ont essayé d'expliquer la géométrie de ces matériaux à mouillabilité particulière. La deuxième partie du chapitre s'intéresse à quelques applications des surfaces anti-mouillantes.

I.1. Les surfaces anti-mouillantes

L'observation des propriétés de surface de certaines espèces végétales et animales a mis en lumière des phénomènes de mouillabilité extrêmes (21) tels que l'anti adhésion de l'eau à la surface de certains matériaux.

I.1.1. Dans le règne végétal

Le phénomène le plus connu de mouillabilité extrême est l'effet auto-nettoyant des feuilles de *Nelumbo Nucifera* aussi connu sous le nom de Lotus (22). En effet, à la surface des feuilles de Lotus, l'eau perle et sous de très faibles angles d'inclinaison, roule sur la feuille entraînant les saletés qui s'y trouvent permettant ainsi de limiter toutes autres contaminations bactériennes. Ce phénomène, qualifié de phénomène extrême de mouillabilité, est communément appelé effet Lotus. Il est dû à la morphologie de la feuille ainsi qu'à sa composition.

L'observation à l'échelle du micromètre de la feuille montre une morphologie sous forme de « plot ». A l'échelle du nanomètre, ces « plots » présentent eux aussi des nanocristaux (22) : la composition de la feuille, faite de cristaux de cire, joue un rôle dans le comportement mouillant de ces plantes. Plus précisément, ce n'est pas la composition de la feuille qui importe réellement mais plutôt la *cuticule*, c'est-à-dire une couche qui protège les organes aériens des végétaux. La *cuticule* est composée successivement de couches de cire et d'acide gras hydrophobes (hydrocarbure aliphatique) appelés *cutine*, cet ensemble est nommé la cire cuticulaire.

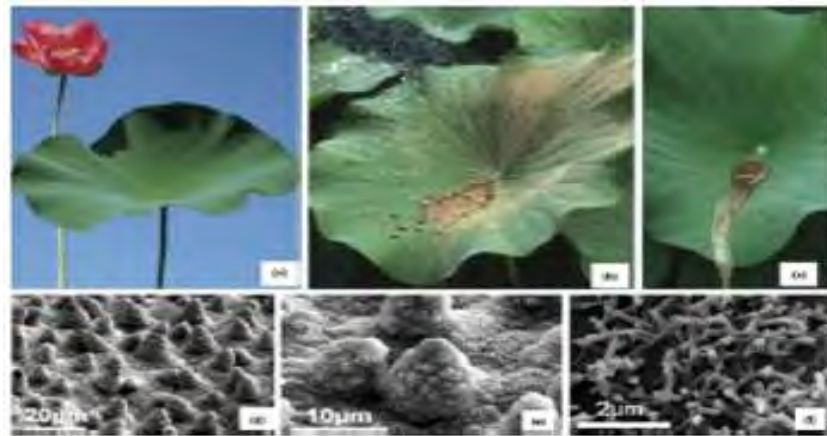


Figure 1 : Photographie et images MEB du Lotus (22)

En plus les feuilles de *lotus*, la flore présente d'autres surfaces superhydrophobes, par exemple la feuille de taro. Une structuration de surface et une propriété de mouillabilité similaire aux feuilles de *lotus* ont également été observées sur la feuille de taro. L'épiderme de ces feuilles présente une superhydrophobie avec une structuration hiérarchique unique comme le montre la figure 2. Sur le dessus de la surface de nombreuses bosses elliptiques avec un diamètre moyen d'environ 10 nm sont uniformément réparties dans leurs grottes correspondantes, semblables à des nids, formant une microstructure sur la feuille. À l'échelle nanométrique, la surface présente de nombreuses broches harmonieusement disséminées sur toute la surface pour augmenter la quantité d'air emprisonné dans la surface (23).

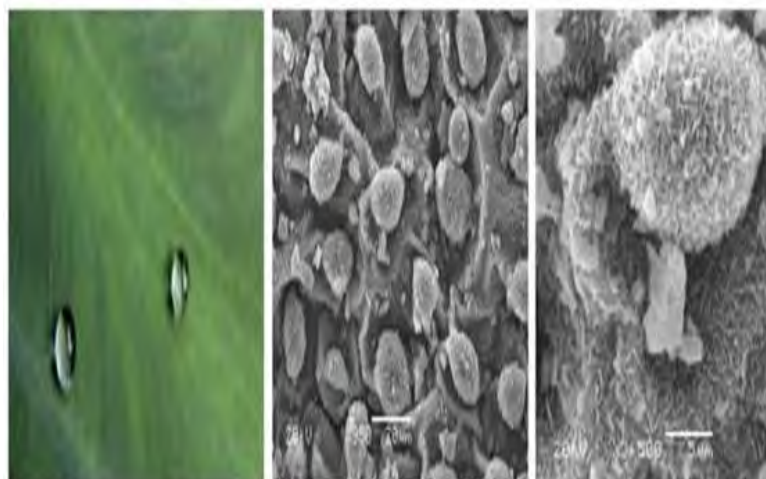


Figure 2 : Photographie et images MEB à différents grossissements de la surface d'une feuille de taro(23).

I.1.2. Dans le règne animal

Les propriétés superhydrophobes ne se trouvent pas exclusivement chez les végétaux mais également dans la faune. A ce niveau, certains animaux et insectes possèdent des propriétés anti-mouillantes. En effet, le canard possède des plumes avec des propriétés extraordinaires. Contrairement aux exemples vus précédemment, la superhydrophobie des plumes de canard ne réside pas de la structuration ou de la morphologie de surface des plumes mais plutôt à une glande qu'il possède. Cette glande appelée glande uropygienne sécrète une substance lipophile (24). Avant d'entrer en contact avec l'eau, ils recouvrent leurs plumes de cette substance huileuse qui a pour activité de repousser l'eau.



Figure 3 : Photographie d'un canard sur l'eau et d'une goutte d'eau sur sa plume.

On observe également le phénomène de « *effet Lotus* » sur de nombreuses autres espèces animales. Le gecko est l'une des rares espèces de reptile vivant dans le désert possédant une peau hautement hydrophobe. Des études de morphologie étudiées sur la surface de ces pattes ont montré de petites bosses recouvertes de poils microscopiques bien alignés (25) appelés soies (voir figure 4). La microstructuration de ces pattes se termine par des centaines de pointes de diamètre nanométrique (100-200 nm), ce qui permet au gecko de développer une surface de contact immense et donc des forces de Van der Waals suffisantes pour défier la gravité dans toutes les positions.

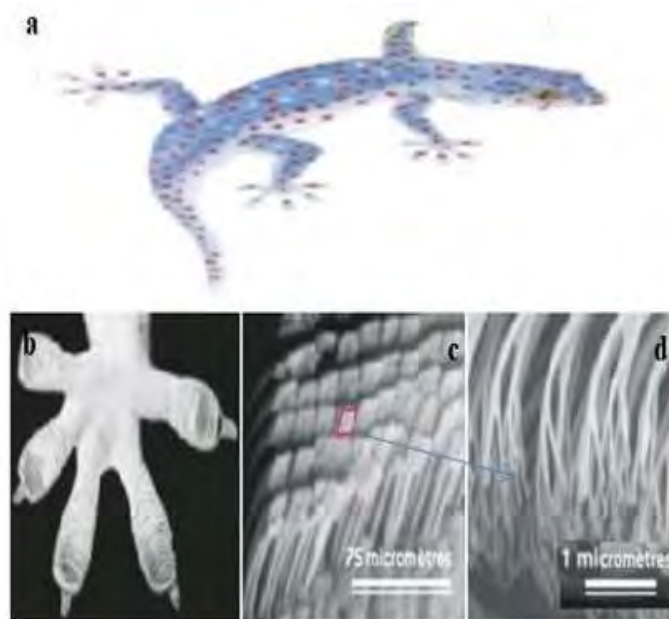
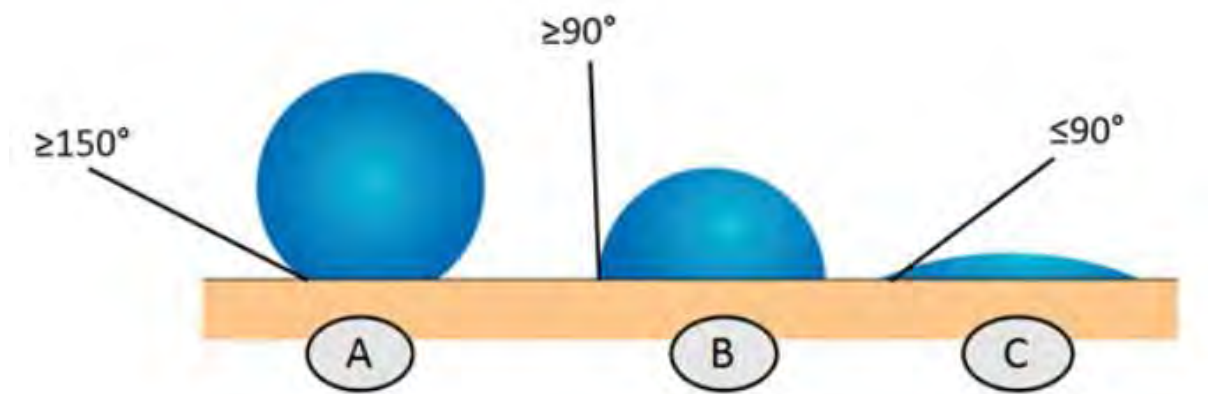


Figure 4 : Photographie d'un gecko (a) ainsi que sa patte (b) et son image MEB à différent grossissement (c et d) (25).

Les scientifiques en général et chimistes en particuliers se sont inspirés de ces surfaces antimouillantes naturelles pour élaborer des théories de la mouillabilité.

I.2. Les théories de la mouillabilité

La mouillabilité peut être définie comme l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide (W1). L'aspect identique entre toutes les surfaces naturelles anti-mouillantes est leur rugosité. Et dans la plupart des cas, en dehors de la dimension micrométrique les surfaces sont en plus composées d'une seconde échelle de rugosité, de dimension nanométrique. Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface solide horizontale, elle adopte à l'équilibre une forme particulière de tel sorte qu'un angle peut se former entre : le plan de la surface et la tangente à la goutte au point d'intersection (solide/liquide). Cet angle est défini comme l'angle de contact θ . En pratique, l'angle de contact θ prend des valeurs variées. Si on pose une goutte d'eau sur un matériau (surface solide) et que l'angle de contact est supérieur ou égal à 90° , ce matériau est hydrophobe. Si l'angle de contact est supérieur ou égal à 150° , alors le matériau est superhydrophobe. Si l'angle de contact est inférieur à 90° , alors le matériau est considéré comme hydrophile (W2).



A : goutte sur un matériau super-hydrophobe
 B : goutte sur un matériau hydrophobe
 C : goutte sur un matériau hydrophile

Figure 5 : Comportements d'une goutte d'eau sur un matériau superhydrophob(A), sur un matériau hydrophobe(B) et sur un matériau hydrophile(C) (W2).

I.2.1. Surfaces lisses

Dans cette sous partie, on trouve, dans la littérature, deux modèles d'équation permettant de décrire l'influence de la morphologie d'une surface lisse sur le mouillage : le modèle de Young- Dupré et l'hystérésis de l'angle de contact.

I.2.1.1. Equation de Young-Dupré

Le phénomène de mouillabilité observable depuis des siècles ne sera étudié et mis en évidence qu'en 1805 par Young Dupré, qui va démontrer que l'angle de contact de la goutte avec la surface est indépendant de sa taille, mais dépend des tensions superficielles entre les trois interfaces (W2). Il va donc en induire la formule suivante :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Où γ_{SV} , γ_{SL} , et γ_{LV} désignent respectivement la tension superficielle (tension ou énergie qui existe à la surface de séparation de deux milieux) des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur (W2).

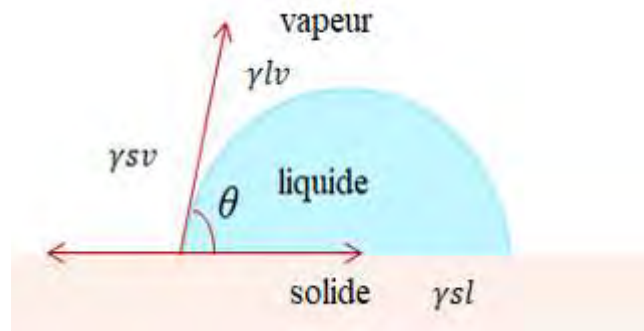


Figure 6 : Représentation de l'angle de contact sur une goutte à l'équilibre.

En réalité, l'équation de Young ne peut s'employer que dans le cas des surfaces parfaitement lisses, sans rugosité et totalement homogènes (26).

I.2.1.2. L'hystérésis de l'angle de contact

La loi de Young définit donc une seule valeur d'angle de contact. Mais d'autres scientifiques ont montré que ce calcul d'angle à valeur unique pose problème car il existe pour chaque matériau toute une plage de valeurs comprises entre l'angle d'avancée θ_a et l'angle de reculée θ_r ($\theta_r < \theta_a$) (figure 7). L'écart entre ces valeurs est appelé hystérésis et est dû aux imperfections du solide. L'hystérésis est la cause de l'accrochage du liquide au solide (W2).

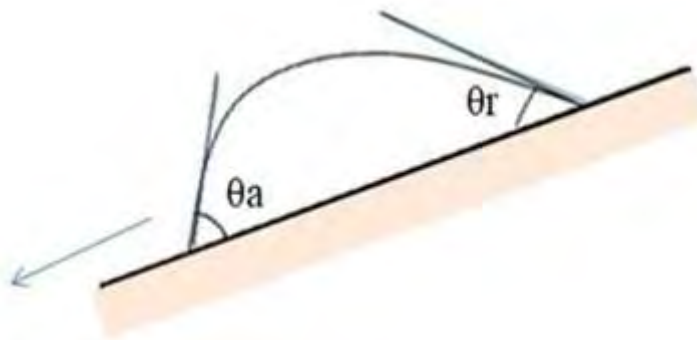


Figure 7 : Angles d'avancée et de reculée d'une goutte sur un plan incliné.

L'hystérésis est caractérisée comme la différence de ces deux angles et est définie :

$$H = \theta_a - \theta_r$$

I.2.2. Surfaces rugueuses

Toujours, d'après la littérature, on trouve deux modèles d'équation permettant de décrire l'influence de la morphologie des surfaces rugueuses sur le mouillage : le modèle de Wenzel (27) qui estime une surface rugueuse imprégnée par le liquide, et le modèle de Cassie-Baxter