#### Université de Nice Sophia Antipolis Licence de physique





Année 2014-2015 Rapport de stage

# Conception et caractérisation des matériaux bio-inspirés

Grunberger Maxime et Tchilinguirian Caroline encadrés par MORTIER Claudio et GUITTARD Frédéric



# Sommaire

1	Intr	Introduction		1
2	Théorie			2
	I	Défin	itions	2
		I.1	Qu'est-ce qu'un matériau hydrophile/hydrophobe?	2
		I.2	Qu'est-ce que la tension de surface ?	2
		I.3	Notions de mouillabilité	2
	II	Théoi	rie de nos expériences	3
	III		eption par électrodéposition	5
3	Expérience 7			
	I		ntation du matériel	7
	II	Préliminaires:		
		II.1	1ère problématique : Montrer qu'il y a une relation entre la rugosité et le	
			taux de mouillabilité	8
		II.2	2ème problématique : Comparaison des tensions superficielles	9
4	Conclusion 1			
	I	Conc	lusion	10
	II		ences	10

### Introduction

Le but de ce rapport est de présenter la conception et la caractérisation de matériaux bioinspirés. Au lieu d'élaborer de nouvelles méthodes totalement innovantes pour obtenir des surfaces avec des caractéristiques spécifiques telles que l'hydrophobie, les chercheurs ont travaillé en s'inspirant de la nature sur des phénomènes communs tels qu'une goutte d'eau qui ne s'étale pas sur un nénuphar. Ils ont observé la structure et la composition qui rendent certaines surfaces naturelles totalement hydrophobes.



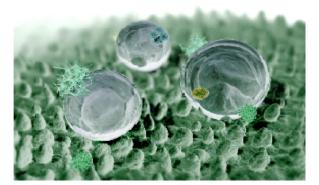


Figure 1.1: Feuille de lotus, exemple naturel d'une surface hydrophobe [3],[4]

Cette recherche a des applications concète, utiles dans la vie de tous les jours.

On peut alors se demander comment la composition chimique de la molécule d'un matériau et ses caractéristiques physique (c'est à dire sa rugosité) influent sur les propriétés de mouillage du matériau.

Afin de répondre à cette problématique, nous avons élaborer différentes surfaces bio-inspirées dont la composition moléculaire change, avec une rugosité plus ou moins importante. Puis nous avons caractérisé ces surfaces en étudiant leurs différentes propriétés. La dernière partie consiste à comparer ces surfaces entre elles, pour connaître les données optimales d'une conception de surface bio-inspirée.

Avant d'aller plus loin, il faut quelques notions de base pour pouvoir poursuivre la lecture de ce rapport avec aisance.

### Théorie

#### I Définitions

#### I.1 Qu'est-ce qu'un matériau hydrophile/hydrophobe?

Du grecque *hudor*: *hydr(o)* eau, *phileô* aimer, qui aime l'eau. L'eau va s'étaler au maximum sur ce type de surface d'où le mot hydrophile. Pour l'hydrophobie, on part aussi des racines grecques, *phobos* peur. L'eau essayera d'avoir le moins de contact possible avec ce type de surfaces. Idem pour oléophile/oléophobe en ce qui concerne l'huile.

#### I.2 Qu'est-ce que la tension de surface?

La tension superficielle est l'énergie à une interface. Dans son état naturel, tout objet va tendre vers son énergie minimale (état d'équilibre). Pour tendre vers cette énergie minimale un liquide va soit s'étaler, soit à l'inverse prendre le moins d'espace possible.La conséquence est qu'à l'interface un liquide va prendre la plus petite valeur possible dans un milieu donné. Elle caractérise également la cohésion d'un liquide, puisqu'il faut vaincre les forces de cohésions internes de celui-ci pour accroître cette surface. Mécaniquement, elle s'exprime comme une force s'opposant à un accroissement de surface et rapportée à l'unité de longueur. L'unité utilisée est le  $\frac{N}{m}$ .

#### I.3 Notions de mouillabilité

Un liquide est un état condensé : les molécules s'attirent. Les molécules au sein d'un liquide bénéficient d'intéractions attractives avec toutes leurs voisines et sont dans un état « optimal ». Au contraire, à la surface du liquide, elles perdent la moitié des intéractions cohésives et sont dans un état «non optimal». C'est pour cette raison que les liquides vont ajuster leur formes pour exposer le minimum de surface. La mouillabilité est le résultat de la façon dont s'étale un liquide sur une surface.

**L'énergie de surface d'un solide** :  $\gamma$  est l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité  $E.L^{-2}$ .

**Paramètre d'étalement**[1]: A partir des trois tensions  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ ,  $\gamma_{AB}$ , on détermine le paramètre d'étalement d'un liquide A sur une surface B.  $S = \gamma_B$ -(  $\gamma_A + \gamma_{AB}$ ).

Si S > 0, le mouillage est total et le liquide s'étale complètement.

Si S < 0, le mouillage est partiel.

La partie suivante est l'étude d'un cas théorique simple pour comprendre comment un matériau peut être hydrophobe.

#### II Théorie de nos expériences

Le mouillage est un paramètre dans la caractérisation d'une surface bio-inspirée. Il dépend de deux composantes : la composante chimique avec la composition du matériau et la composante physique avec la structuration du matériau. Dans le cadre d'une surface lisse, on peut mesurer l'angle de contact  $\theta_C$  d'une goutte d'eau déposée sur cette surface et déterminer si celle-ci est hydrophobe ou non.

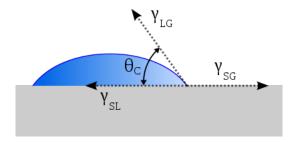


Figure 2.1: Mesure de l'angle de contact comme pour la figure 1.6. [5]

La relation de Young-Dupré [1] permet d'obtenir la valeur de cette angle de contact  $\theta_C$  dans une situation de mouillage partiel où le paramètre d'étalement est négatif :  $\cos\theta_C = \frac{\gamma SG - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$  où  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LG}$  désignent les tensions superficielles des interfaces solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz. Cette angle doit être mesuré au point triple, c'est-à-dire au point où les trois interfaces se rencontrent. Les résultats obtenus permettent de déterminer le caractère hydrophobe de la surface lisse. Si  $\theta_C$ <90° alors la surface est dite hydrophile, si 90°< $\theta_C$ <150° la surface est dite hydrophobe.

Les surfaces utilisées par la relation de Young-Dupré sont des surfaces lisses, sans rugosité. La valeur de l'angle de contact ne dépend que de la composition chimique du matériau. Lorsque l'on souhaite étudier des surfaces avec de la rugosité pour savoir si celle-ci influe sur le mouillage, on doit séparer les résultats obtenus en deux cas qui sont décris par les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter.

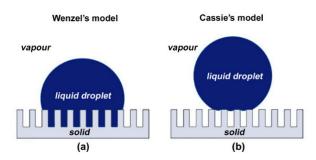


Figure 2.2: Représentation des modèles de Cassie-Baxter et de Wenzel[6]

La goutte d'eau déposée sur la surface rugueuse peut être dans deux états différents.

L'état Wenzel *figure* 4 [2] montre que la goutte d'eau s'infiltre dans les rugosités de la surface. Cet état peut être décrit par la relation suivante :  $\cos(\theta) = r * \cos(\theta_C)$ 

Où r est le paramètre de rugosité définit comme le rapport de l'aire de la surface réelle sur celle de la surface apparente. On voit que  $\theta$  dépend de  $\theta_C$ , l'angle de contact pour la surface possédant la même composition chimique que la surface rugueuse, mais sans la rugosité. La valeur de r est supérieure à 1 dans notre cas et égal à 1 s'il n'y a pas de rugosité. Ainsi on observe deux comportements différents pour des valeurs de  $\theta_C$ . Si  $\theta_C < 90^\circ$  c'est-à-dire si la surface est hydrophile sans la rugosité, alors on aura  $\theta < \theta_C$ . La propriété hydrophile du matériau est accentuée par la rugosité. A l'inverse, si  $\theta_C > 90^\circ$  c'est-à-dire si la surface est hydrophobe sans la rugosité, alors on aura  $\theta > \theta_C$  et le caractère hydrophobe sera accentué par la rugosité.

L'état Cassie-Baxter *figure* 4 [2] affirme que la goutte d'eau reste au sommet de la rugosité de la surface. Il s'agit alors d'une surface composite, avec deux milieux différents. Dans le cas du schéma (b), la surface est composée du matériau et de l'air présent dans les rugosités sous la goutte. L'angle de contact  $\theta$  mesuré est en général supérieur à l'angle de contact du model de Wenzel, car la goutte garde au maximum sa forme sphérique. L'équation décrivant l'état Cassie-Baxter [2] est la suivante :  $\cos \theta = \phi 1 * \cos \theta 1 + \phi 2 * \cos \theta 2$ 

Avec  $\theta_1$  l'angle de contact du substrat 1 occupé par une surface  $\phi_1$  et  $\theta_2$  l'angle de contact du substrat 2 occupé par une surface  $\phi_2$ . Dans le cas de créneaux analogues comme montré sur le schéma (b), la somme de  $\phi_1$  et  $\phi_2$  vaut 1. De plus l'un des milieux étant l'air, l'angle de contact associé à ce milieu vaut  $180^\circ$ . Son cosinus vaut donc -1. On peut simplifier :  $\cos\theta = -1 + \phi_S * (\cos\theta_C + 1)$ 

Où  $\phi_S$  est la fraction de surface occupée par le matériau. La condition qui permet de determiner si la goutte d'eau sera dans l'état Wenzel ou Cassie-Baxter est la suivante :  $\cos(\theta_C) > (1-\phi_S)/(r-\phi_S) = \cos(\theta_F)$ . Lorsque  $\theta_C < \theta_F$  la goutte d'eau imprègne la texture et se trouve dans l'état Wenzel où elle est le plus stable. A l'inverse si  $\theta_C > \theta_F$ , alors l'état le plus stable est celui de Cassie-Baxter. Ces deux modèles permettent ainsi de modéliser l'angle de contact apparent  $\theta$  pris par un fluide sur une surface. Dans le cas du modèle de Wenzel, le fluide est sur une surface rugueuse et pénètre dans ses rugosités. Dans le cas du modèle de Cassie-Baxter, le fluide est sur une surface composite.

On peut également parler de surfaces composites dans certains cas particuliers. Les fractions de surfaces  $\phi_1$  et  $\phi_2$  dépendant de l'angle de contact  $\theta_C$ . La ligne de contact s'ajuste localement de manière à vérifier la relation de Young-Dupré. Dans le cas de picots hémisphériques, la ligne de contact s'ajuste entre la base et le sommet des picots :

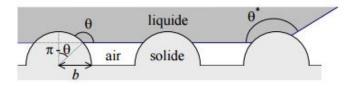


Figure 2.3: Représentation de surface hydrophile; hydrophobe et super-hydrophobe. [2]

Si  $\phi_B$  est la fraction de surface occupée par la base des picots de rayon b, le rapport entre la surface solide recouverte de liquide et la surface projetée est donné par :

$$\phi_S = (1 + \cos \theta_C) * \phi_B$$

On obtient cette relation en multipliant l'aire d'une calotte recouverte de liquide par le nombre de picots par unité de surface. La fraction de surface occupée par l'air est donnée par :

$$\phi_{Air} = 1 - \phi_B * \sin^2 \theta_C$$

Dans ce cas, l'équation de Cassie-Baxter peut s'écrire :

$$\cos \theta = -1 + \phi_S * ((\cos \theta_C) + 1)^2$$

On voit ainsi que dans le cas de picots hémisphériques, l'angle de contact apparent  $\theta$  tend encore plus vite vers  $180^{\circ}$ . Il s'agit alors de surfaces dont la rugosité permet d'obtenir un caractère super-hydrophobe.

#### III Conception par électrodéposition

La molécule que l'on cherche à étudier dans le cas de la conception de matériaux bio-inspirés est illustrée ci-dessous :

Molécule cible : 3,4-ethylenedioxypyrrole

n = longue chaîne d'unité -CH2-

m = Petite, moyenne et longue chaînes carbonés portant des atomes de Fluor

Figure 2.4: Composition chimique de la molécule étudiée

Cette molécule est un monomère composé d'une base de chaînes carbonées et de chaînes fluorées. La longueur de la chaîne carbonée influe sur le caractère hydrophobe de la surface, tandis que la longueur de la chaîne fluorée influe sur le caractère oléophobe. On peut donc jouer sur la longueur de ces chaînes et observer leur impact sur les propriétés d'une surface, ce qui est l'objectif de nos travaux.

L'électrodéposition est un moyen de conception de surfaces, qui permet d'exploiter un monomère obtenu précédemment par diverses réactions chimiques. L'électrodéposition permet ainsi de synthétiser les monomères en polymères et de les déposer sur une plaque d'or pour en faire un matériau.

Le matériel utilisé est composé d'une solution électrolytique dans laquelle on ajoute le monomère, une contre électrode qui permet de guider les ions, une électrode de référence et une électrode de travail, située entre les deux électrodes précédentes, sur laquelle va se déposer le polymère.

Durant la réaction, les monomères vont s'oxyder. Ils vont ensuite se regrouper par deux et former un dimère, puis se réduire pour que ce dimère soit stable. Cette réaction se reproduit à la chaine sur les deux monomères que constituent le dimère et ainsi de suite, pour qu'à la fin on obtienne le matériau sous la forme d'un polymère.

Le but dans un premier temps est de chercher le potentiel d'oxydation pour lequel le monomère s'oxyde, généralement situé entre -1V et +1,75V. Le polymère se dépose alors sur la platine de l'électrode de travail durant la réaction. Pour le monomère étudié il se situe entre -0,2V et +0,8V.

L'électrode de travail peut ensuite être remplacée par de fines plaques d'or sur lesquelles le polymère va se déposer en une certaine quantité. Pour chaque polymère, plusieurs dépots ont été fait en faisant varier l'épaisseur pour voir s'il y a un lien entre la composante physique et la composante chimique du matériau. Un très faible dépôt correspond à une surface lisse. Dans

ce cas, seules les propriétés chimiques de la molécule influent sur le caractère hydrophobe ou oléophobe de la surface. Au contraire à partir d'un certain seuil cela devient moins efficace car il y a infiltration, ce qui fait perdre les caratéristiques hydrophobes/oléophobe.

Suite à l'électrodéposition, la composition moléculaire de la surface est la suivante :

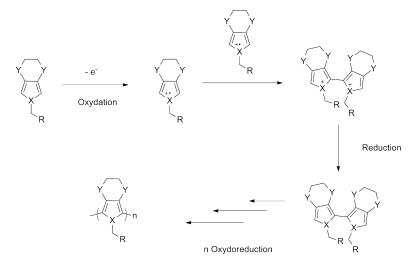


Figure 2.5: Composition moléculaire de la surface

Morphologie de la surface observée au MEB:

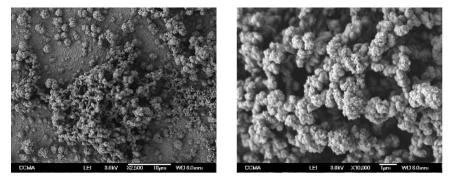


Figure 2.6: Images MEB surface

Sur l'image de gauche on peut observer une morphologie globulaire, voir une structuration en « choux-fleur » lorsque le polymère s'amasse au milieu de l'image. En revanche, l'image de droite montre une double morphologie. On y trouve la morphologie globulaire citée précédemment de l'ordre du micromètre, mais aussi une morphologie de l'ordre du nanomètre qui structure ces globules.

On joue ainsi sur la composition de la molécule finale avec ses chaines carbonées ou fluorées pour influer sur le caractère hydrophobe et oléophobe, mais également sur la rugosité de la surface lors de l'électrodéposition pour accentuer ce caractère. Ces deux critères permettent de moduler les propriétés des surfaces. Dans le cadre de notre projet nous nous sommes interessés à la longueur de la chaine fluorée et à la rugosité des différentes surfaces.

# Expérience

#### I Présentation du matériel

Le goniomètre permet de mesurer avec précision l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface plus ou moins rugueuse. Le profilomètre sert à regarder « les reliefs » de notre surface, à l'instar d'une carte topographique pour les géologues, mais à l'échelle microscopique.

#### II Préliminaires:

Nous avons synthétisé les molécules avec des longueurs de chaînes fluorées différentes. Elles sont présentées de la plus petite chaîne à la plus grande :

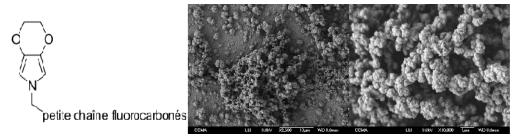


Figure 3.1: Molécule, avec image MEB (petite chaîne)

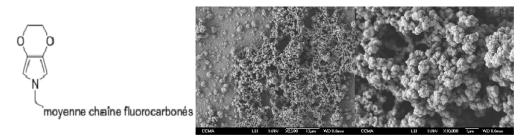


Figure 3.2: Molécule, avec image MEB (moyenne chaîne)

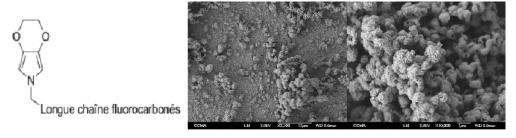
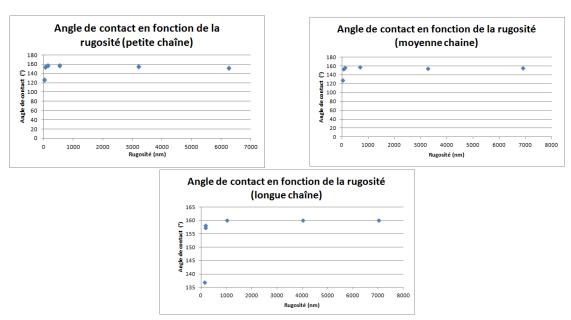


Figure 3.3: Molécule, avec image MEB (longue chaîne)

# II.1 1ère problématique : Montrer qu'il y a une relation entre la rugosité et le taux de mouillabilité.

L'objectif est de montrer qu'il y a un lien entre le caractère hydrophobe et la rugosité des plaques. Il faut également regarder s'il y a des différences de résultats entre les trois surfaces dont la longueur de la chaîne fluorocarbonée change. Des plaques d'or dont la rugosité varie ont été utilisé dans le cadre de l'expérience. La rugosité correspond au profilomètre et l'angle de contact au goniomètre avec une goutte d'eau.



**Figure 3.4:** Courbes des angles de contact en fonction de la rugosité (de gauche à droite : petite, moyenne et longue chaîne).

La rugosité a bien un impact sur l'angle de contact puisque celui-ci varie de  $110^{\circ}$  à  $160^{\circ}$  selon la rugosité de la surface. Lorsque la rugosité augmente, l'angle de contact augmente également pour les trois différentes surfaces traitées dont la composition chimique change. Un seuil est atteint lorsque la rugosité excéde 200nm. L'angle de contact semble alors tendre vers une valeur maximale constante.

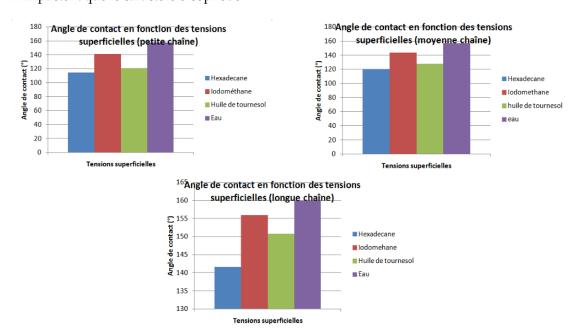
La longueur de la chaine fluorocarbonée influe également sur la mouillabilité du matériau. Dans le cas de la surface avec la chaine fluorocarbonée la plus longue, on observe un angle

de contact supérieur aux deux autres surfaces *Figure 3.4*. La valeur maximale pour l'angle de contact est alors de  $160^{\circ}$ , au lieu de  $150^{\circ}$  dans le cas des autres surfaces.

Une étude des matériaux avec trois huiles dont la tension superficielle varie est effectuée. On peut ensuite comparer les résultats obtenus à l'eau pour voir l'influence qu'ont les tensions superficielles des huiles sur les surfaces.

#### II.2 2ème problématique : Comparaison des tensions superficielles.

 $\gamma_{eau} > \gamma_{huiledetournesol} > \gamma_{iodomethane} > \gamma_{hexadecane}$ . La longueur des chaînes fluorocarbonées n'impactent que le caractère oléophobe.



**Figure 3.5:** Courbes des angles de contact en fonction de la rugosité (de gauche à droite : petite, moyenne et longue chaîne).

On observe des variations de l'angle de contact sur chacune des surfaces pour des tensions superficielles qui varient *Figure 3.5*. Dans le cas de la surface avec une chaîne fluorocarbonée petite, l'eau dont la tension superficielle est la plus grande parmi les fluides étudiés permet d'obtenir un angle de contact d'une moyenne de 156°. Ensuite l'iodométhane avec un angle de contact de 141°. L'huile de tournesol possède un angle de contact d'environ 121° et enfin l'héxadécane possède le plus petit angle de contact avec une valeur de 115°. Le même ordre est observé sur les trois surfaces étudiées.

Ainsi lorsque la tension superficielle du liquide augmente, la valeur de l'angle de contact augmente et donc la mouillabilité diminue.

La longueur de la chaine fluorocarbonée semble de nouveau se répercuter sur la mouillabilité du matériau. Lorsque la longueur de la chaine flurorocarbonée augmente, les valeurs d'angle de contact obtenues pour les trois huiles changent. L'angle de contact augmente proportionnellement avec la longueur de cette chaine. Les résultats observés avec l'eau semble constant pour les différentes surfaces. Ceci prouve bien que la longueur de la chaine fluorocarbonnée influe sur le caractère oléophobe des surfaces.

### Conclusion

#### I Conclusion

Comme il a été dit dans l'introduction, la recherche s'inspire de la nature pour créer des matériaux hydrophobes/hydrophiles. Après déposition par électrochimie, il a été montré que le taux de rugosité a une influence sur l'angle de contact de la surface étudiée. La composition de la molécule utilisée dans la création de la surface a également un impact sur celle-ci, notamment sur son caractère oléophobe. La très faible mouillabilité de la surface confirme également la théorie. La morphologie à picôts hémisphériques de la surface observée au microscope électronique à balayage induit bien un caractère super-hydrophobe.

#### II Références

- [1] Livre: Pierre-Gilles de Gennes; Françoise Brochard-Wyart; David Quéré. Gouttes, bulles, perles et ondes. Belin. 2002
- [2] Thèse: José BICO Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux. 2000 Université de Paris VI (pages 30-31)
- [3] https://www.google.com/search?newwindow=1&biw=1184&bih=555&tbm=isch&sa=1&q=lotus+hydrophobe&oq=lotus+hydrop&gs\_l=img.1.2.0i30j0i8i30j0i24.861.2457.0.6594.7.7.0.0.0.0.415.991.0j4j4-1.
  5.0.msedr...0...1c.1.64.img..2.5.991.\_fZvRCI51j0#imgrc=n4HJ9pFMlxpRIM%253A%3BM5EcGQCIh3qpeM%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.biomimesis.fr%252Fwp-content%252Fuploads%252F2013%252F11%252Flotus.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.biomimesis.fr%252Fbiomimetisme-le-materiau-le-plus-etanche-jamais-realise%252F%3B860%3B558
- [4] https://www.google.com/search?newwindow=1&biw=1184&bih=555&tbm=isch&sa=1&q=lotus+hydrophobe&oq=lotus+hydrop&gs\_l=img.1.2.0i30j0i8i30j0i24.861.2457.0.6594.7.7.0.0.0.0.415.991.0j4j4-1.5.0.msedr...0...1c.1.64.img..2.5.991.\_fZvRCI51j0#imgrc=zL-bpi13m\_DgnM%253A%3BkHsGLIyfbFR3nM%3Bhttp%253A%252F%252Fupload.wikimedia.org%252Fwikipedia%252Fcommons%252F1%252F13%252FLotus3.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fen.wikipedia.org%252Fwiki%252FLotus\_effect%3B1024%3B768
- [5] https://www.google.com/search?q=angle+de+contact&newwindow=1&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=1CtaVc7TLYKiygPNqYLgDg&ved=0CAcQ\_AUoAQ&biw=1184&bih=555#imgrc=nD6W6j5N9cnAUM%253A%3BCARcBfmlvTMRlM%3Bhttp%253A%252F%252Fupload.wikimedia.org%252Fwikipedia%252Fcommons%252Fthumb%252Fe%252Fe4%252FContact\_angle.svg%252F400px-Contact\_angle.svg.png%3Bhttp%253A%252F%252Ffr.wikipedia.org%252Fwiki%252FAngle\_de\_raccordement%3B400%3B215
- [6] https://www.google.com/search?q=cassie+baxter&newwindow=1&source=lnms&tbm=isch&sa=
  X&ei=GjNaVaf1FIbgyQP\_moDIBw&ved=0CAgQ\_AUoAg&biw=1184&bih=555#imgrc=KerX100ZtRqp\_M%253A%3BeecQqinBvIr9BM%
  3Bhttp%253A%252F%252Fwww.intechopen.com%252Fsource%252Fhtml%252F10042%252Fmedia%252Fimage8.
  jpeg%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.intechopen.com%252Fbooks%252Fbiomimetics-learning-from-nature%
  252Fsuperhydrophobicity-learn-from-the-lotus-leaf%3B600%3B299