
Introduction

La capillarité est l'étude des interfaces entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et l'air ou entre un solide et un liquide. Ces interfaces sont capables de se déformer, voire de se déplacer pour minimiser l'énergie du système.

Cette science a pris son essor au début du XIX^e siècle avec les pères fondateurs que sont Laplace et Young. Plus récemment, différentes écoles se sont illustrées dans ce domaine. On peut citer, sans être exhaustif, l'école russe avec Derjagin, l'école belge avec Defay et Prigogine, l'école française avec Lippmann, Bouasse et de Gennes, l'école américaine avec Fowkes, Van Oss-Good et Israelachvili.

Les deux dernières décades ont vu un développement important des études de mouillabilité, tant sur le plan expérimental que théorique en raison des applications dans différents domaines technologiques. On peut citer la problématique de l'adhésion-collage dans la réalisation d'interfaces métal/polymères, la microélectronique avec le développement du collage moléculaire, les piles à combustible avec le problème de la gestion de l'eau dans un milieu poreux, le développement d'une approche raisonnée de la nettoyabilité de matériaux comme le verre ou les aciers inoxydables, l'intérêt de l'électromouillage dans le développement des applications « Lab. on chips ». Le champ couvert est maintenant considérable.

Ce livre est une généralisation d'un cours de 3^e cycle que l'un des auteurs a développé depuis une quinzaine d'années auprès d'élèves ingénieurs et de doctorants de l'école Phelma de l'Institut Polytechnique de Grenoble. Les exemples présentés correspondent à un choix subjectif des auteurs, guidé toutefois par l'importance et l'originalité des applications sous-jacentes.

De nombreux domaines sont ignorés comme ceux portant par exemple sur la cinétique d'étalement d'un liquide ou l'élasticité de la ligne triple. De même les aspects

expérimentaux liés à la détermination des tensions superficielles ne sont pas présentés en détail et renvoyés à des ouvrages existants très complets, indiqués dans la bibliographie.

Après un rappel des fondamentaux de la mouillabilité concernant les surfaces idéales et réelles, nous nous sommes intéressés à l'étude des différentes composantes de la tension interfaciale. Une revue de la littérature et de son évolution, éclairée par des analyses de mécanique quantique, permet une compréhension des formulations de Fowkes d'une part et de Van Oss et Good d'autre part.

L'exploitation de ces relations est ensuite présentée sur le plan expérimental par la mise en œuvre d'expériences de mouillabilité (méthode à un liquide et méthode à deux liquides) et illustrée par des exemples.

Différentes méthodes expérimentales sont ensuite présentées permettant d'évaluer les propriétés acide-base des surfaces solides, à l'échelle macroscopique (mesure globale moyenne) ou à l'échelle atomique ou moléculaire (identification de la nature acide ou basique des différents sites présents en surface).

Enfin le problème des charges existant à l'interface solide-liquide, qui est peu développé dans la littérature, est abordé de façon assez détaillée en s'appuyant sur les notions de double couche électrochimique. Ce problème important est à l'origine du concept de point de charge nulle c'est-à-dire du pH de la solution aqueuse en contact conduisant à une charge globale de surface nulle.

La situation au point de charge nulle est également caractérisée par une tension interfaciale solide-liquide maximale.

En s'appuyant sur ces résultats, les mesures de mouillabilité effectuées en fonction du pH de la solution aqueuse permettent de définir le point de charge nulle de différentes surfaces (le plus souvent des oxydes). Des exemples de surfaces modèles et industrielles sont présentés.

Ces mêmes notions permettent de comprendre aisément comment l'injection de charges par l'action d'un potentiel va entraîner la diminution de la tension interfaciale solide-liquide et conduire à une diminution de l'angle de contact à l'origine de l'électromouillage.

Ce dernier aspect est à l'origine de développements récents importants dans le domaine de la microfluidique. Les configurations génériques utilisées sont présentées et illustrées par des travaux récents issus de la littérature.

Structure de l'ouvrage

Le plan du livre est articulé en 8 chapitres dont le détail est donné ci-après.

Chapitre 1. Mouillabilité d'une surface idéale : généralités

- 1.1. *Angle de mouillage* : relation de Young.
- 1.2. *Travail d'adhésion* : définition de Dupré, coefficient d'étalement.
- 1.3. *Tension superficielle et énergie libre de surface* : tension, contraintes superficielles et énergie libre de surface.

Chapitre 2. Surfaces réelles

- 2.1. *Modèle de Wenzel. Défauts topologiques* : angle apparent et rugosité topologique.
- 2.2. *Modèle de Cassie-Baxter. Défauts chimiques* : angle apparent et inhomogénéités chimiques.
- 2.3. *Surfaces très hydrophiles* : surface rugueuse très hydrophile et développement d'un film d'imprégnation. Définition d'un angle critique séparant un régime type Wenzel et un régime type Cassie-Baxter avec poches d'eau.
- 2.4. *Surfaces très hydrophobes* : surface très hydrophobe avec un régime de poches d'air. Rugosité limite séparant un régime de Wenzel d'un régime type Cassie-Baxter avec poches d'air.
- 2.5. *Application* : mouillabilité d'une couche poreuse (couche de diffusion gazeuse d'une pile à combustible) : la méthode de la lame de Wilhelmy permet d'observer à l'avancé un régime de poches d'air et au retrait le dégagement des bulles d'air.

Chapitre 3. Les différentes composantes de l'énergie de surface

- 3.1. *Généralités* : hypothèse de Fowkes sur l'écriture de la tension superficielle comme une somme de contributions (dispersion et acide-base) ; hypothèse de Van Oss et Good où la tension superficielle est une somme de contributions de Lifshitz-Van der Waals et acide-base.
- 3.2. *Les interactions moléculaires et les composantes de l'énergie* : calculs de type *ab initio* des variations d'énergie des molécules lors de leur interaction.
- 3.3. *La liaison hydrogène* : similitude de la liaison hydrogène avec une réaction acide-base de Lewis.

3.4. *Les interactions acide-base de Lewis* : analyses de Mulliken et de Klopman-Hudson conduisant à une énergie d'interaction somme d'un terme coulombien et d'un terme dit des orbitales frontières.

3.5. *Les composantes effectives de l'énergie d'interaction* : simplification par compensation de termes ; validation de l'écriture de Fowkes.

3.6. *Application* : le collage moléculaire est mis en œuvre dans l'obtention de dispositif silicium sur isolant SOI. Ce collage est obtenu par l'action des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène entre deux surfaces de Si oxydées. La mesure de l'énergie de collage permet de mettre en évidence l'importance des liaisons hydrogène à température ambiante, qui sont remplacées par des liaisons siloxane à haute température.

Chapitre 4. Composantes acide-base du travail d'adhésion

4.1. *Généralités* : évaluation de la composante acide-base du travail d'adhésion par différence à partir de la détermination expérimentale du travail d'adhésion.

4.2. *Exploitation du travail acide-base* : relation de Fowkes entre le travail d'adhésion acide-base et l'enthalpie de réaction. Evaluation de l'enthalpie de réaction à partir de relation empirique du type Drago et Wayland.

4.3. *Approximation de Owens et Wendt* : Règle de la moyenne géométrique étendue. Définition de la composante polaire d'une surface.

4.4. *Description de Van Oss et Good* : définition des paramètres acide et basique de Lewis caractérisant une surface. Ecriture des composantes de Lifshitz-Van der Waals et acide-base de la tension interfaciale entre les substances 1 et 2. Possibilité de valeurs négatives de la composante acide-base pouvant conduire à la solubilisation de 1 dans 2.

Chapitre 5. Déterminations expérimentales par mesure de mouillabilité

5.1. *Méthode dite à un liquide* : cette méthode est bien adaptée aux surfaces de basse énergie superficielle comme les polymères. Application au cas d'une surface non polaire, le polyéthylène et d'une surface polaire, la polyaniline. Résultats de Lavielle.

5.2. *Méthode à deux liquides* : utilisation de liquides immiscibles (alcanes) pour remplacer la phase vapeur. Etablissement de l'équation maîtresse (Schultz).

5.3. *Applications de la méthode à deux liquides*.

5.3.1. *Silice thermique* : la silice est étudiée grâce à deux liquides tests : une phase aqueuse de pH standard (5,8) et une phase aqueuse basique (pH= 11,4). L'augmentation du travail acide-base observée dans ce dernier cas, confirme le caractère acide de la silice (Vittoz).

5.3.2. *Acier inoxydable AISI 304* : la surface de l'acier inoxydable austénitique est étudiée après décapage par plasma Ar à température ambiante ou après un recuit à 200 °C. Le liquide test est une solution aqueuse de pH 10,7. Le faible travail acide-base obtenu pour l'état chauffé est à rapprocher de l'enrichissement de la surface en oxyde de fer (XPS) signant une augmentation du caractère basique de la surface (Dubois).

5.4. *Comparaison des méthodes Owens-Wendt et Van Oss-Good* : les deux méthodes sont appliquées sur une surface d'acier ferritique décapée, étudiée soit à température ambiante soit après un recuit à 800°C. Au-delà des faibles écarts observés sur l'énergie de surface totale déduite des deux méthodes, seule la méthode de Van Oss fait apparaître une augmentation du caractère basique de la surface avec la température, liée à un enrichissement de la surface en oxyde.

Chapitre 6. Acido-basicité des surfaces : approches expérimentales

6.1. *Généralités* : distinction entre méthodes globales (mesure d'acido-basicité macroscopique d'une surface) et méthodes locales (détermination du caractère acide ou basique des sites de surface à l'échelle atomique ou moléculaire).

6.2. *Méthodes globales* : description de quelques méthodes globales avec exemples d'application.

6.2.1. *Mouillabilité* : le lecteur est renvoyé aux chapitres 1 à 5, qui décrivent en détail les bases théoriques de la mouillabilité.

6.2.2. *Méthode électrocinétique* : après une description des différents modèles proposés pour la double couche électrochimique et la définition des paramètres pertinents (potentiel Zeta, point de charge nulle...), le principe des mesures du potentiel d'écoulement est présenté, illustré par une mesure faite sur un acier AISI 304 (Boulangé-Petermann *et al.*).

6.2.3. *Microscopies à sonde locale* : le principe et la mise en œuvre des deux principales méthodes de mesure d'acido-basicité par microscopie à sonde locale (microscopie à force atomique et microscopie à force interfaciale) sont exposés. Des exemples de courbes force-distance sont présentés, permettant de mesurer le point isoélectrique de surfaces de chrome oxydé (Dubois et Joud) ou le travail d'adhésion entre un échantillon et une pointe fonctionnalisés par des alcanes thiols de terminaisons -COOH et -NH₂ respectivement (Houston).

6.2.4. *Chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie* : bien qu'elle soit essentiellement utilisée pour des solides divisés, la chromatographie à phase gazeuse inverse dans des conditions de dilution infinie peut être appliquée au cas des fibres. Son principe repose sur la mesure de l'enthalpie libre d'adsorption de molécules sondes. Les modèles de descripteurs moléculaires permettant son interprétation sont brièvement exposés et un exemple de détermination des constantes d'acidité et de basicité de l'acétobutyrate de cellulose est donné (Reddi Rani *et al.*).

6.2.5. *Spectroscopie de photoélectrons (XPS)* : la spectroscopie de photoélectrons est très souvent mise en œuvre pour caractériser les propriétés de surface. Son principe est rappelé, ainsi que les corrélations entre structure électronique et acido-basicité, qui permettent d'utiliser cette technique pour étudier le caractère acido-basique des surfaces. Un exemple montrant l'influence de traitements de surface sur l'acidité de surfaces d'aluminium est présenté (Debontridder).

6.2.6. *Autres méthodes* : il existe de très nombreuses méthodes pour classer les surfaces en termes d'acido-basicité. En particulier, plusieurs méthodes dérivées de l'électrochimie sont proposées dans la littérature. Ce paragraphe décrit brièvement l'utilisation de la charge d'espace déduite de mesures de photoélectrochimie comme paramètre d'acido-basicité.

6.3. *Méthodes locales* : cette partie est consacrée à la caractérisation acido-basique des sites de surface, à l'échelle atomique ou moléculaire, grâce à l'utilisation de molécules sondes. Les deux principales techniques qui permettent cette approche (spectroscopie infrarouge et XPS) sont décrites.

6.3.1. *Spectroscopie infrarouge* : après une brève introduction sur la spectroscopie infrarouge, le montage par réflexion-absorption (IRAS) est décrit et illustré par la caractérisation d'un film bidimensionnel d'alumino silicate (Freund).

6.3.2. *Spectroscopie de photoélectrons (XPS)* : ce paragraphe complète la section 6.2.5 sur l'utilisation de l'XPS pour caractériser les propriétés acido-basiques d'une surface. L'accent est mis sur la mise en évidence des interactions entre une molécule sonde et les différents sites de surface. La méthode est appliquée à la caractérisation des sites actifs de tôles d'alliage d'aluminium (Mercier *et al.*).

6.4. *Exemples d'application* : cette section décrit quelques exemples tirés de divers domaines d'application.

6.4.1. *Aptitude au collage de tôles d'aluminium.*

6.4.2. *Mécanisme de formation de l'interphase dans les assemblages collés métal-polymère.*

6.4.3. *Catalyse hétérogène.*

Chapitre 7. Interfaces oxydes-solutions : charges de surface et électrocapillarité

7.1. *Acido-basicité au sens de Brønsted* : relation entre la charge de surface et les adsorptions.

7.2. *Point de charge nulle (PCN)* : définition et relation avec les constantes d'équilibre.

7.3. *L'interface oxyde-solution* : double couche électrochimique. Couche de Helmholtz et couche de Gouy.

7.4. *Electrocapillarité à l'interface oxyde-solution* : évolution de la tension interfaciale solide-liquide avec le pH. Détermination du PCN et de la charge maximale de l'interface.

Chapitre 8. Application de l'électrocapillarité

8.1. *Etude en fonction du pH des surfaces d'oxydes* : cas de surfaces modèles comme SiO_2 et Al_2O_3 . Charges de surface évaluées par AFM sur une silice thermique. Cas d'un alliage Fe-Cr-Si.

8.2. *Etude de la stabilité d'un film de prémouillage à la surface d'un oxyde* : cas d'une surface plane et cas d'une surface rugueuse. Cas d'un oxyde hydrophile rugueux présentant un angle de contact à l'eau très faible et stable dans le temps.

8.3. *Modification de l'angle de contact par un potentiel imposé* : cas d'un contact direct électrode conductrice-solution et cas d'un contact électrode-isolant-solution. Présentation de différentes configurations avec électrode continue ou discontinue ; force motrice pour le déplacement de la goutte liquide.