

# Fluor et mouillabilité de surface

Thierry Darmanin, Guilhem Godeau, Sonia Amigoni et Frédéric Guittard

**Résumé** Cet article décrit les différents principes pour atteindre des propriétés superoléophobes, et en particulier l'importance des chaînes perfluorées.

**Mots-clés** Superoléophobie, superhydrophobie, bioinspiration, mouillabilité, fluor.

**Abstract** Fluorine and surface wettability

This article reports the different principles to reach superoleophobic properties and particularly the importance of the perfluorinated chains.

**Keywords** Superoleophobicity, superhydrophobicity, bioinspiration, wettability, fluorine.

*Le fluor : un ami encore très précieux pour atteindre des propriétés superoléophobes.*

Déposer un liquide pur ou complexe sur une surface revient à étudier sa mouillabilité et ses interactions privilégiées définies par le terme « adhésion ». La fabrication de surface anti-huile (l'huile étant définie ici comme un liquide incompatible avec l'eau) dite oléophobe voire superoléophobe est un challenge important puisqu'il faut générer un matériau possédant une énergie de surface nettement plus faible que la tension superficielle de l'huile. Cette condition est rarement atteinte : l'huile, comme par exemple un hydrocarbure de tension de surface généralement inférieure à 30 mN/m, a tendance à s'étaler ou mouiller la surface de l'ensemble des matériaux. Nous présentons ici des méthodes inspirées de la nature qui permettent d'éviter cet étalement ou même de supprimer les forces d'adhésion afin d'obtenir des matériaux superoléophobes.

## Notions théoriques

Pour atteindre la superoléophobie, c'est comme pour faire un saut en hauteur : il faut de l'énergie pour passer au-dessus de la barrière énergétique entre le liquide considéré et la surface. Pour atteindre cette différence énergétique et pour un liquide donné, il faut donc ajuster les propriétés de surface. Dans le cas de la superoléophobie, il faut minimiser les interactions du matériau avec son milieu [1]. Une surface est dite superoléophobe si elle n'a quasiment pas d'interaction avec de l'huile quand son environnement est l'air ambiant. Cette faible interaction peut être apportée par l'ajustement de la combinaison de deux paramètres : la chimie de surface et la topographie (rugosité) du matériau considéré. La chimie de surface représente l'ensemble des interactions qu'une surface peut avoir avec son milieu. L'angle de contact pour une surface « lisse » ( $\theta^Y$ ) est donné par l'équation de Young [2] :

$$\cos \theta^Y = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

où  $\gamma_{SV}$  est l'énergie de surface du matériau,  $\gamma_{LV}$  la tension de surface du liquide déposé et  $\gamma_{SL}$  la tension de surface entre le solide et le liquide.

Ainsi les matériaux à faible énergie de surface ( $\gamma_{SV}$ ) sont *a priori* les mieux adaptés. Dans ce cas précis, il faut privilégier des matériaux intrinsèquement oléophobes car la « tension » de surface solide-liquide ( $\gamma_{SL}$ ) est également très importante ;

c'est pour cela que les composés hautement hydrocarbonés qui ont une faible énergie de surface sont souvent à proscrire car leurs interactions avec les huiles (de même nature) sont très fortes. Parmi ces matériaux, il y a ceux à la fois intrinsèquement hydrophiles et oléophobes en surface comme certains matériaux inorganiques de synthèse ou ceux présents dans la nature. Il y a également ceux intrinsèquement hydrophobes et oléophobes comme par exemple ceux hautement fluorés ou composés de longues chaînes fluorées ( $C_nF_{2n+1}$ ) qui permettent ainsi d'abaisser significativement l'énergie de surface [3]. L'expérience montre que seule la modification de la chimie de surface conduit uniquement à des matériaux hydrophobes (angle de contact à l'eau  $\theta_{eau} < 130^\circ$ ) mais oléophiles (angle de contact à l'huile  $\theta_{huile} < 90^\circ$ ), même si des produits fluorés sont utilisés [4].

## Propriétés superoléophobes dans la nature

Cependant, dans la nature, de nombreuses espèces possèdent des propriétés de non-adhérence surprenantes, bien au-delà de ce que la chimie de surface seule peut atteindre [5]. Par exemple, les feuilles de lotus possèdent des propriétés dites superhydrophobes, c'est-à-dire que non seulement les angles de contact à l'eau sont très élevés ( $\theta_{eau} > 150^\circ$ ), mais surtout que l'adhésion des gouttes d'eau (qui peut être mesurée par l'hystérèse de surface) est si faible qu'elles peuvent facilement glisser sur la surface à la manière d'un patineur [6-7]. Il a été démontré que cet effet est dû à une combinaison de cires hydrocarbonées hautement hydrophobes qui cristallisent en surface pour créer des micro- et nanostructures (rugosité adaptée qui diminue les points de contact avec la surface) (figure 1).

Dans ce cas, il est dit également que l'état de Cassie-Baxter [8] est favorisé car de l'air piégé à l'intérieur de ces structurations de surface est responsable de cet effet (figure 2).

Les feuilles de lotus sont-elles pour autant superoléophobes ? Absolument pas ! Elles sont mêmes superoléophiles. En effet, repousser une huile est beaucoup plus difficile que repousser de l'eau pour deux raisons : la tension de surface de l'huile est très faible, et les cires naturelles

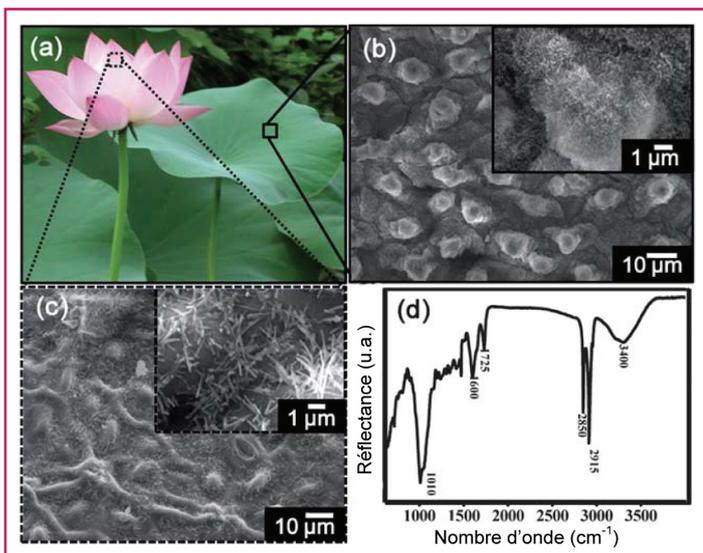


Figure 1 - a-c) Images d'une feuille de lotus à différents échelles ; d) spectre ATR-FTIR du sommet de la feuille (d'après [7] avec permission, © Royal Society of Chemistry, 2001).

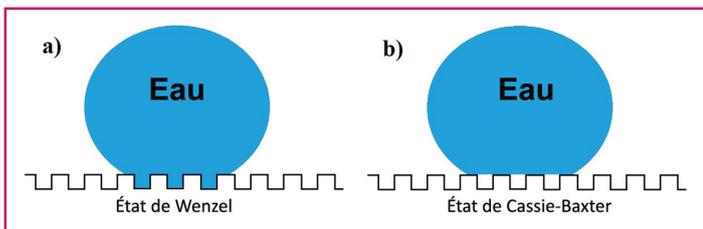


Figure 2 - Représentation schématique d'une goutte d'eau sur une surface rugueuse dans un état (a) de Wenzel (adhésion) et (b) de Cassie-Baxter (non-adhésion).

sont intrinsèquement hydrophobes mais oléophiles et ont donc une très forte compatibilité avec l'huile.

Existe-t-il dans la nature des espèces superoléophobes sans la présence de chaînes ou de matériaux hautement fluorés ? Il a été montré très récemment que des collemboles, des insectes qui vivent sous terre, possèdent cette propriété très spécifique [9-10]. Ces insectes sont capables de repousser des liquides à faible tension de surface et possèdent également des propriétés anti-bioadhésives (figure 3). Afin d'obtenir ces propriétés exceptionnelles, ils ont développé sur leur surface des topographies extrêmement ordonnées avec des courbures dites réentrantes (comme des structures en forme de T ou de champignon) dont il a été démontré

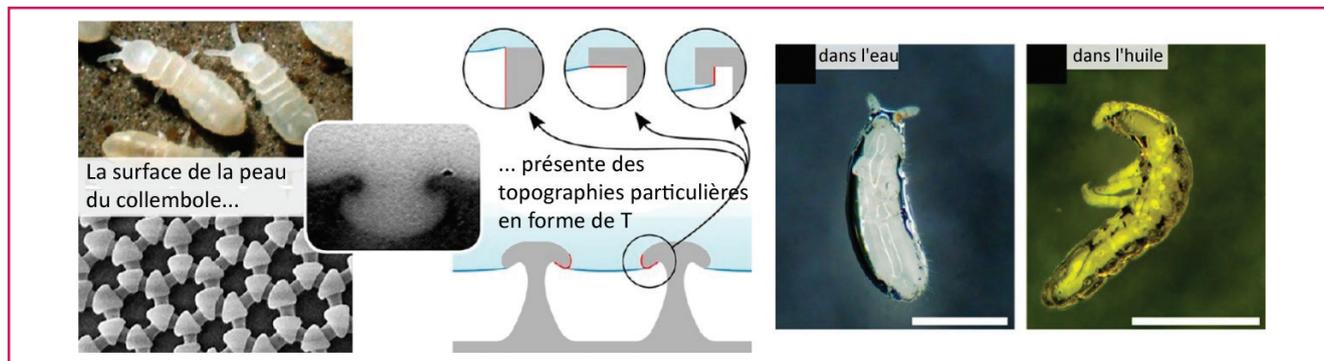


Figure 3 - Topographie de la peau du collembole *Orthonychiurus stachianus* (d'après [9] avec permission, © American Chemical Society, 2013).

qu'elles agissent comme des freins ralentissant le mouillage des huiles [11].

### Fabrication de surfaces superoléophobes

Par exemple, des structures cylindriques en champignon avec des structures « doublement » réentrantes ont été rapportées dans la littérature [12]. Ces structures ont permis de repousser des liquides de tension de surface aussi faible que 11,9 mN/m (perfluorohexane), et cela sans utiliser de produits fluorés (figure 4). Ici, la première structure réentrante permet de repousser des liquides à faible tension de surface avec du fluor, et la seconde de s'affranchir du fluor.

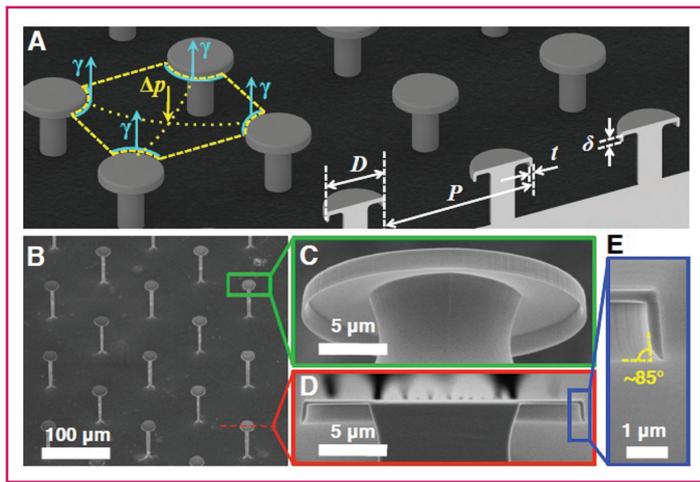


Figure 4 - Fabrication d'arrangements cylindriques avec des structures doublement réentrantes [12] (reproduit avec permission, © American Association for the Advancement of Science).

Cependant, ces structures sont extrêmement complexes à synthétiser et d'autres méthodes ont été développées afin d'atteindre des propriétés superoléophobes. C'est ici que les composés fluorés interviennent. Pour fabriquer des surfaces superoléophobes, les stratégies utilisées dans la littérature consistent souvent à structurer des surfaces en utilisant des composés fluorés pour leurs propriétés potentiellement hautement oléophobes et pour abaisser l'énergie de surface. Une des méthodes les plus utilisées est de structurer des surfaces puis d'ajouter une monocouche fluorée en extrême surface [13-14]. Par exemple, la première méthode reportée dans la littérature consistait en l'anodisation de substrats d'aluminium suivie de la modification de l'extrême surface avec un

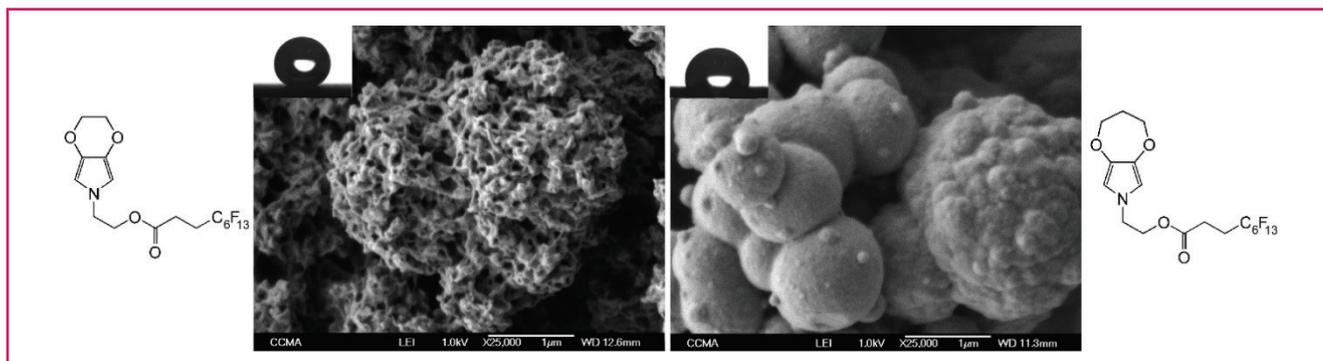


Figure 5 - Morphologie de surface et oléophobie de polymères conducteurs fluorés obtenus par électropolymérisation à partir de dérivés de l'EDOP (à gauche) et de dérivés du ProDOP (à droite) [18]. En encart : une goutte d'hexadécane en contact avec ces surfaces.

phosphate fluoré. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour structurer des surfaces comme l'anodisation, des attaques chimiques, le traitement plasma, le laser, le dépôt chimique en phase vapeur, l'électrodéposition de métaux, les procédés hydrothermes ou encore l'utilisation de nanoparticules. Selon la nature du substrat à modifier en extrême surface, différents composés fluorés sont disponibles comme des thiols, phosphates, acides ou composés silylés. Une des méthodes les plus répandues consiste à utiliser des nanoparticules fluorées, par exemple des nanoparticules de silice ( $\text{SiO}_2$ ) [15]. Des silsesquioxanes (POSS), qui sont des molécules chimiquement proches de  $\text{SiO}_2$  mais en forme de cage, ont également été utilisées pour atteindre des propriétés superoléophobes après greffage de molécules hautement fluorées [11]. Par ailleurs, des matériaux fluorés structurés peuvent également être obtenus en attaquant un matériau intrinsèquement fluoré (PVDF, PTFE...) initialement lisse par traitement plasma ou laser [16]. Une autre méthode consiste en la déposition de matériaux fluorés structurés en utilisant différentes techniques comme les méthodes d'enduction, le spray, l'électrospinning, les dépôts en phase vapeur ou encore l'électropolymérisation [17].

Cette dernière technique peut s'appliquer parfaitement à l'électrodéposition de polymères conducteurs permettant la modulation ou la régulation des propriétés oléophobes à superoléophobes par le contrôle de la forme des nano-/microstructures. En effet, en contrôlant la nature chimique du monomère et les paramètres électrochimiques, il a été possible d'obtenir des structurations de surface très variées comme des particules sphériques, des nanofibres, des nanotubes ou encore des nanofeuillets. Le greffage de chaînes fluorées a permis d'atteindre des propriétés superhydrophobes mais également superoléophobes « en une étape ». À titre d'exemple, les dérivés fluorés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) ont montré les meilleures performances superoléophobes dues à la présence de microstructures et nanoporosités (figure 5) [18]. Sur ces surfaces, les angles de contact à l'hexadécane sont très élevés (jusqu'à  $150^\circ$ ) tout en ayant une faible adhésion.

En utilisant des longs espaceurs alkyles et/ou des connecteurs polaires (comme des amides) entre le polymère et les chaînes fluorées, il a même été possible d'atteindre des propriétés superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées ( $\text{C}_4\text{F}_9$ ) afin de réduire la bioaccumulation potentielle des matériaux développés [19]. Des propriétés superoléophobes ont aussi été obtenues en utilisant cette stratégie à partir de dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT), ce qui est dû à la présence de nanofibres de surface (figure 6) [20]. Ces propriétés peuvent également être amplifiées en électropolymérisant

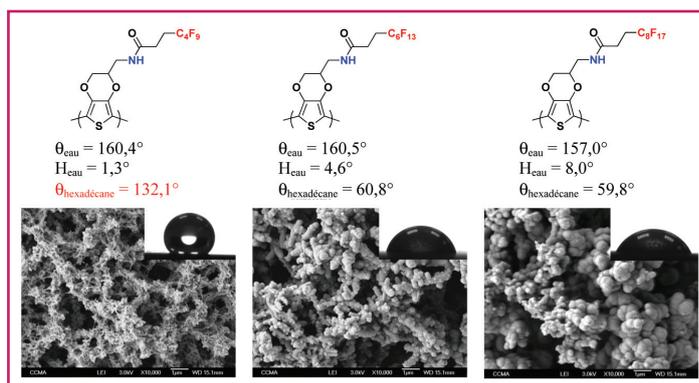


Figure 6 - Surfaces superoléophobes obtenues par électropolymérisation de dérivés de l'EDOT avec un connecteur amide [20].

ces monomères sur des surfaces déjà structurées comme des surfaces micro-plottées ou des grilles métalliques [21].

En copolymérisant avec des monomères contenant des motifs sensibles à des stimuli comme des fonctions acide carboxylique (sensibles au pH) ou des ammoniums quaternaires (sensibles à l'échange d'ions), il a également été possible d'obtenir des surfaces superoléophobes réversibles en fonction de ces stimuli [22].

Dans les approches précédemment citées, la chimie de surface est contrôlée initialement lors du choix du monomère et la morphologie de surface est contrôlée lors de la polymérisation. Cette méthode efficace nécessite la synthèse d'autant de monomères que de surfaces. Il s'agit donc d'une tâche fastidieuse. Pour parer à cet inconvénient, des approches alternatives ont été décrites. Dans ces nouvelles stratégies, un unique monomère est électropolymérisé en vue de développer des surfaces structurées plateformes susceptibles d'accepter, *a posteriori*, une grande variété de modifications. Dans cette approche, la fonctionnalisation (ici le passage de la propriété hydro- et oléophobe) intervient après la polymérisation : on parle alors de *post-fonctionnalisation*. Cette approche a connu une forte expansion ces dix dernières années, notamment avec l'avènement de la chimie clic [23]. Si la *post-fonctionnalisation* est aujourd'hui largement employée pour la fonctionnalisation de polymère conducteur, son utilisation pour l'élaboration de surfaces oléophobes est moins connue. Deux réactions ont tout particulièrement été étudiées : la réaction de Huisgen et celle de Staudinger Vilarassa (figure 7) [24].

Considérée par beaucoup comme le fer de lance de la chimie clic, la réaction de Huisgen [25] est aujourd'hui incontournable dans le domaine de la *post-fonctionnalisation*

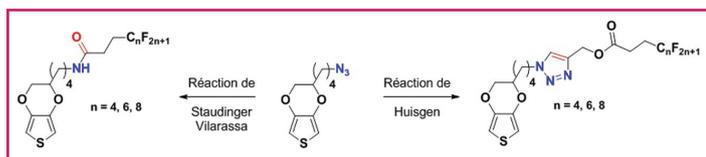


Figure 7 - Synthèse de monomères par réaction de Huisgen et de Staudinger-Vilarassa [24].

et il est donc naturel qu'elle ait été étudiée. Particulièrement attractive dans sa version catalysée au cuivre décrite par Meldall puis Sharpless [26], elle permet la formation en une étape d'un motif 1,2,3-triazole à partir d'un groupement azoture et d'un alcyne vrai. Cette réaction a pu être utilisée avec succès pour élaborer des surfaces hautement fluorées aussi bien à partir de surfaces présentant des groupements azoture que des surfaces présentant des motifs alcyne vrai. La *post*-fonctionnalisation de surfaces par de nombreuses chaînes semiperfluorées ou des chaînes mixtes hydrocarbonées/perfluorées a pu être réalisée avec succès. Les surfaces ainsi *post*-fonctionnalisées ont pu être caractérisées pour leur morphologie et leur mouillabilité notamment pour caractériser leur comportement oléophobe (*figure 8*) [27]. Il a été mis en évidence une influence très importante de la *post*-fonctionnalisation par la réaction de Huisgen sur la morphologie de surface et par conséquent sur la mouillabilité.

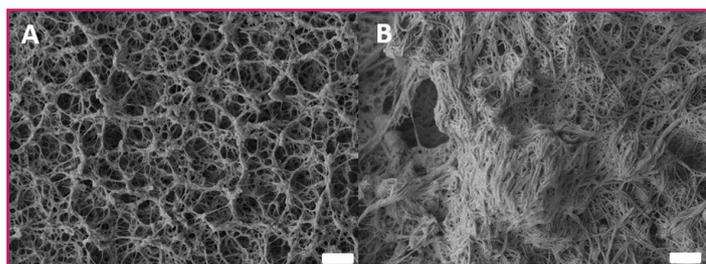


Figure 8 - Surfaces obtenues avant (A) et après (B) *post*-fonctionnalisation par la réaction de Huisgen [27].

Également basée sur la réactivité du motif azoture, la réaction de Staudinger-Vilarassa est moins populaire [28]. Repasant sur les travaux de Hermann Staudinger, elle débute par la formation d'un motif iminophosphorane par réaction entre une phosphine et un groupement azoture. L'imino-phosphorane peut alors réagir sur différents motifs électrophiles, dont la nature induit celle du motif formé. Dans le cas de la réaction de Staudinger-Vilarassa, le centre électrophile est un motif acide carboxylique activé et la réaction conduit à la formation d'un amide. La forme activée de l'acide peut être un anhydride, un chlorure d'acyle, un ester O-succinimide ou simplement un acide carboxylique activé *in situ* par un carbodiimide. L'utilisation d'acides carboxyliques semiperfluorés pour la *post*-fonctionnalisation de surface par la réaction de Staudinger-Vilarassa a conduit à l'obtention de surfaces hautement oléophobes avec des angles de contact dépassant les 130° à l'hexadécane (*figure 9*) [29].

Bien que très efficaces, les réactions de Staudinger-Vilarassa et de Huisgen présentent néanmoins un inconvénient : elles conduisent à la formation de liens irréversibles. L'utilisation de chimie alternative, comme par exemple la chimie du soufre, est intéressante au regard des réactions de *post*-fonctionnalisation plus traditionnelles. Les motifs thiols sont capables de former spontanément des liens disulfures avec d'autres thiols, ces liens pouvant se former ou se rompre selon les conditions oxydoréductrices du milieu.

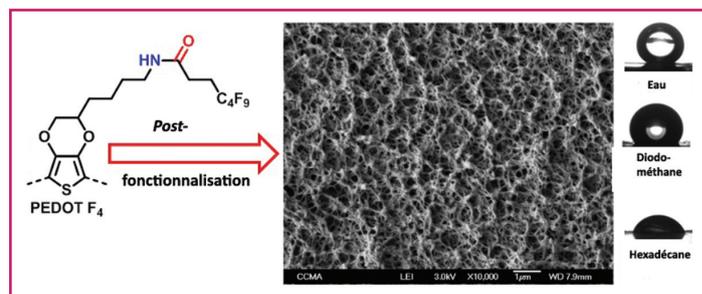


Figure 9 - Surfaces obtenues après *post*-fonctionnalisation par la réaction de Staudinger-Vilarassa [29].

En faisant appel à des motifs thiols semiperfluorés, cette approche est une voie de *post*-fonctionnalisation efficace et originale pour l'élaboration de surfaces conductrices aux propriétés oléophobes réversibles [30].

## Conclusion

La découverte du fluor a conduit à des matériaux aux propriétés remarquables dans tous les domaines scientifiques et pour de nombreuses applications industrielles, notamment par la mise en évidence de leur propriété de surface hautement hydrophobe. Ces matériaux modèles ont également permis aux scientifiques, par des études conjointes en éco-toxicité et dans les matériaux biomimétiques, de dépasser ces propriétés hydrophobes en (re)découvrant les qualités exceptionnelles déjà présentes dans la nature, c'est-à-dire la superhydrophobie, avec des valeurs d'hystérésis modulables. Ceci a été obtenu avec des matériaux sans fluor ou possédant de faibles longueurs de chaîne fluorée, permettant une écotoxicité favorable.

Cependant, pour atteindre la superoléophobie, la présence du fluor est à ce jour une condition nécessaire. Cette propriété peut être parfaitement atteinte grâce aux développements récents décrits dans cet article.

## Références

- [1] Bellanger H., Darmanin T., Taffin de Givenchy E., Guittard F., Chemical and physical pathways for the preparation of superoleophobic surfaces and related wetting theories, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 2694.
- [2] Young T., An essay on the cohesion of fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1805**, *95*, p. 65.
- [3] Honda K. *et al.*, Effect of surface molecular aggregation state and surface molecular motion on wetting behavior of water on poly(fluoroalkylmethacrylate) thin films, *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 454.
- [4] Genzer J., Efimenko K., Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers, *Science*, **2000**, *290*, p. 2130.
- [5] Darmanin T., Guittard F., Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature, *Mater. Today*, **2015**, *18*, p. 273.
- [6] Koch K., Bhushan B., Barthlott W., Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics, *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, *54*, p. 137.
- [7] Afsal M., Chen L.-J., Anomalous adhesive superhydrophobicity on aligned ZnO nanowire arrays grown on a lotus leaf, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, p. 18061.
- [8] Cassie A.B.D., Baxter S., Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, *40*, p. 546.
- [9] Hensel R. *et al.*, Wetting resistance at its topographical limit: the benefit of mushroom and serif T structures, *Langmuir*, **2013**, *29*, p. 1100.
- [10] Helbig R., Nickerl J., Neinhuis C., Werner C., Smart skin patterns protect springtails, *Plos One*, **2011**, *6*, e25105.
- [11] Tuteja A. *et al.*, Designing superoleophobic surfaces, *Science*, **2007**, *318*, p. 1618.
- [12] Liu T., Kim C.-J., Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids, *Science*, **2014**, *346*, p. 1096.
- [13] Yao X., Gao J., Song Y., Jiang L., Superoleophobic surfaces with controllable oil adhesion and their application in oil transportation, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, p. 4270.
- [14] Li S., Jin M., Yu C., Liao M., Wetting behavior of superhydrophobic surface in the liquid influenced by the existing of air layer, *Colloids Surf. A*, **2013**, *430*, p. 46.

- [15] Motlagh N.V., Birjandi F.C., Sargolzaei J., Shahtahmassebi N., Durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion resistant coating on the stainless steel surface using a scalable, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *283*, p. 636.
- [16] Ellinas K. *et al.*, Plasma micro-nanotextured, scratch, water and hexadecane resistant, superhydrophobic, and superamphiphobic polymeric surfaces with perfluorinated monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, p. 6510.
- [17] Choi G.-R. *et al.*, Superamphiphobic web of PTFEMA fibers via simple electrospinning without functionalization, *Macromol. Mater. Eng.*, **2010**, *295*, p. 995.
- [18] Darmanin T., Guittard F., Molecular design of conductive polymers to modulate superoleophobic properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 7928.
- [19] Darmanin T., Guittard F., Highly oleophobic properties of PEDOP polymers with short perfluorobutyl chains separated by long alkyl spacers and amido connectors, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, p. 2036.
- [20] Darmanin T., Guittard F., Superoleophobic surfaces with short fluorinated chains?, *Soft Matter*, **2013**, *9*, p. 5982.
- [21] Darmanin T., Bombera R., Colpo P., Valsesia A., Laugier J.-P., Rossi F., Guittard F., Bioinspired rose petal-like substrates generated by electropolymerization on micropatterned gold substrates, *ChemPlusChem*, **2017**, *82*, p. 352.
- [22] Taleb S., Darmanin T., Guittard F., Superoleophobic/superhydrophobic PEDOP conducting copolymers with dual-responsivity by voltage and ion exchange, *Mater. Today Commun.*, **2016**, *6*, p. 1.
- [23] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B., Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 2004.
- [24] Godeau G., N'Na J., El Kout E., Ben Trad R., Darmanin T., El Kateb M., Beji M., Guittard F., Staudinger Vilarassa reaction versus Huisgen reaction for the control of surface hydrophobicity and water adhesion, *Polymer. Adv. Tech.*, **2016**, *27*, p. 993.
- [25] Huisgen R., *In 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, **1984**.
- [26] Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 2596.
- [27] Godeau G., Darmanin T., Guittard F., Hydrocarbon/perfluorocarbon mixed chain azides for surface post-functionalization, *J. Fluorine Chem.*, **2016**, *184*, p. 8.
- [28] Burés J., Martín M., Urpí F., Vilarrasa J., Catalytic Staudinger-Vilarrasa reaction for the direct ligation of carboxylic acids and azides, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, p. 2203.
- [29] Godeau G., Darmanin T., Guittard F., Ante versus post-functionalization to control surface structures with superhydrophobic and superoleophobic properties, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, p. 63945.
- [30] Godeau G., Ben Taher Y., Pujol M., Guittard F., Darmanin T., Perfluorinated ProDOT monomers for superhydrophobic/oleophobic surfaces elaboration, *J. Fluorine Chem.*, **2016**, *191*, p. 91.



T. Darmanin



G. Godeau



S. Amigoni



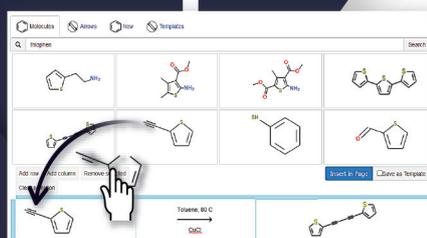
F. Guittard

Thierry Darmanin (auteur correspondant), Guilhem Godeau et Sonia Amigoni sont maîtres de conférences, et Frédéric Guittard, professeur des universités, à l'Université Côte d'Azur\*.

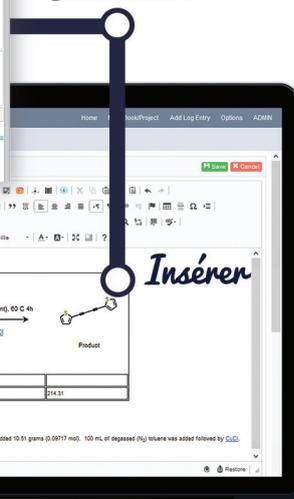
\* Université Côte d'Azur, NICE Lab, IMREDD, F-06200 Nice.  
Courriel : thierry.darmanin@unice.fr

LabCollector  
www.labcollector.com

Trouver



Construire



Insérer



## SOLUTION MODULAIRE DE CAHIER ET DE GESTION DE LABORATOIRE

CENTRALISE LA GESTION DE VOTRE INVENTAIRE  
gestion de stocks, système de code barres intégré

OPTIMISE LA TRAÇABILITÉ DE VOS ÉCHANTILLONS  
emplacement, historique des entrées/sorties

RÉPERTORIE VOS RÉSULTATS GRÂCE AU CAHIER  
DE LABORATOIRE ÉLECTRONIQUE (ELN)  
signature électronique, partage sécurisé



Scientists to Scientists



AgileBio Paris, 01 41 79 15 85  
contact@agilebio.com

Solution adoptée dans plus de 600 laboratoires dans le monde !