

Les surfaces super-hydrophobes

Qu'il s'agisse de limiter la buée, le givre ou le dépôt de salissures, nombreuses sont les situations pratiques où l'on cherche à empêcher les gouttes d'adhérer à leur support. La seule nature chimique des surfaces est, à cet effet, impuissante, et nous décrivons ici quelques stratégies permettant de réaliser des substrats dits super-hydrophobes, presque parfaitement non-mouillants. Une meilleure compréhension des mécanismes de la super-hydrophobie, couplée à l'investigation des dynamiques très inhabituelles qui en résultent, devrait à terme déboucher sur de nouveaux matériaux aux propriétés étonnantes.

De l'hydrophobie à la super-hydrophobie

Un certain nombre de matériaux, comme les cires ou le téflon, sont hydrophobes : des gouttes d'eau posées sur ces surfaces les rejoignent avec un angle de contact (voir l'encadré 1) supérieur à 90° , et souvent compris entre 100 et 120° . La distinction hydrophile/hydrophobe est particulièrement justifiée si l'on s'intéresse à l'imprégnation d'un matériau poreux : mis en contact avec un liquide, seuls les matériaux poreux hydrophiles seront envahis par celui-ci. C'est pour cela que l'on cire les planchers : mis au contact de l'eau, le bois ciré ne la boira plus.

L'angle de contact lui-même est une quantité souvent mal définie : pour un système donné, on observe en général toute une plage d'angles possibles. Cet effet, appelé hystérésis de l'angle de contact (encadré 1), est responsable de l'accrochage des gouttes sur les vitres ou les pare-brise ; si sa cause est connue (il est lié à la présence de défauts physiques ou chimiques à la surface du solide), on ne sait pas en général prédire quantitativement sa valeur, pour une surface d'une déféctuosité donnée. Or dans bien des applications pratiques on cherchera à réaliser des matériaux non-adhésifs pour l'eau. On peut y parvenir par deux moyens différents : soit en supprimant l'hystérésis, soit en réduisant le contact solide/liquide, c'est-à-dire en augmentant l'angle de contact. La première solution est en général inapplicable : elle suppose la réalisation de substrats presque parfaits, qui (au-delà des difficultés à les élaborer) ne conservent que peu de temps leur perfection. Et il se trouve (comme l'a montré Zisman dans les années 60) que la chimie seule ne permet pas de réaliser la seconde : on ne connaît pas de matériau pour lequel l'angle de contact de l'eau dépasse 125° (environ). De ce point de vue, on comprend l'importance des

observations anciennes de Wenzel et de Cassie, qui ont les premiers suggéré qu'un matériau hydrophobe (une cire, par exemple) voit cette hydrophobie renforcée par la présence d'une micro-texture. Cet effet est très remarquable : d'un angle d'environ 120° quand le matériau est plan, on passe à un angle pouvant dépasser 170° quand il est rugueux (figure 1) : une goutte, dès lors, n'adhère pratiquement plus à son support.

Nous nous proposons ici d'analyser les mécanismes de la super-hydrophobie, grâce en particulier à l'utilisation de surfaces rugueuses modèles. Nous montrons aussi que « texturer le liquide » peut être une autre stratégie pour exalter le non-mouillage. Nous explorons ensuite les propriétés dynamiques du non-mouillage, qui lui confèrent son intérêt

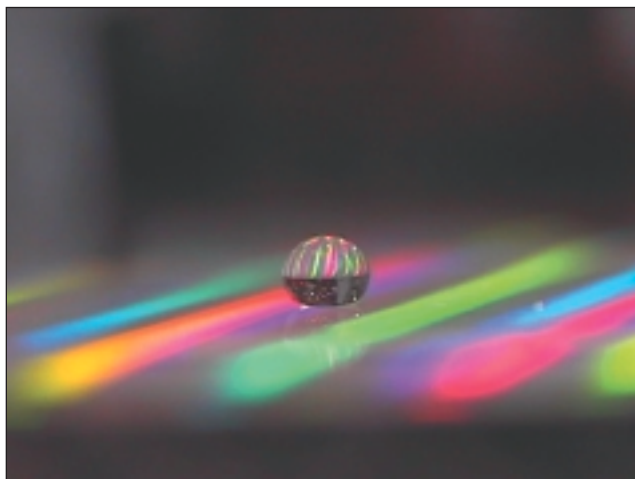


Figure 1 - Goutte d'eau millimétrique sur une surface super-hydrophobe texturée par un réseau de plots micrométriques, qui engendre les irisations visibles sur la photo.

Article proposé par :

David Quéré, david.queré@college-de-france.fr

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS/Collège de France.

Ont participé à ces travaux J. Bico, D. Richard, P. Aussillous, A.-L. Bianco et M. Callies (Thèses), A. Lafuma et F. Chevy (post-doctorats) ainsi que C. Clanet (IRPHE, Marseille) et K. Okumura (Ochanomizu University, Tokyo) au travers de nombreuses collaborations.

Les bases du mouillage

Sur un solide plan et homogène, l'angle de contact d'une goutte est indépendant de la taille de cette goutte. Young a compris en 1805 que cet angle est fixé par l'équilibre de trois tensions de surface (comme indiqué sur la figure) : une énergie de surface est aussi une force par unité de longueur qui tire l'interface pour en réduire l'aire. Ces forces s'appliquent en particulier sur la ligne de contact (point d'arrêt des interfaces) et leur équilibre mécanique, exprimé suivant la direction du plan solide, donne l'angle de contact θ :

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

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont les tensions solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur des trois interfaces en présence. On voit que pour un solide hydrophobe ($\cos \theta < 0$), le solide a une énergie de surface plus faible sec que mouillé ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$). Si le substrat ressemble à de l'air (l'indice S tend alors vers l'indice V), l'angle de contact tend vers 180° . C'est ce qui se passe pour des gouttes de liquide volatil posées sur des plaques très chaudes (caléfaction) : de la vapeur s'intercale entre la goutte et le solide, ce qui conduit bien au mouillage nul.

La relation de Young prédit qu'un solide, un liquide et une vapeur donnés définissent un angle de contact unique. Or en pratique, on observe toute une plage d'angles, entre deux valeurs extrêmes appelées angles de reculée et d'avancée. On appelle hystérésis de l'angle de contact ce phénomène, dû aux inévitables imperfections de la surface solide qui permettent l'accrochage de la ligne de contact. Sur une surface banale (du plastique, un métal), la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée vaut typiquement de 10 à 60° . Une conséquence bien connue de cet effet est l'accrochage des gouttelettes sur les surfaces en pente, l'asymétrie d'angle de contact entre l'avant et l'arrière de cette goutte engendrant une force capable de s'opposer au poids

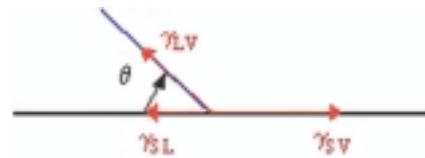


Figure - Equilibre de la ligne triple.

pratique : les gouttes alors, et de façon très inhabituelle, glissent, virevoltent ou rebondissent – propriétés potentiellement intéressantes, si l'on cherche à déplacer presque sans résistance des liquides ou à mettre au point des solides qui, comme on le dit parfois, « repoussent l'eau ».

Gouttes fakir et gouttes empalées

On a très tôt avancé deux hypothèses pour comprendre l'effet super-hydrophobe (voir l'encadré 2). D'abord, une rugosité augmente la surface d'un solide. Si nous supposons que le liquide suit les accidents de la surface (figure 2a), une goutte va se contracter pour éviter un contact trop développé avec son support, lorsque ce dernier est hydrophobe : l'angle augmente (modèle de Wenzel). Mais il existe un autre point de vue : le substrat est une sorte de poreux (bidimensionnel) dans lequel l'eau pourrait bien ne pas pénétrer, puisqu'il est constitué d'un matériau hydrophobe. Une goutte repose alors sur un mélange de solide et d'air (figure 2b), ce qui a pour effet de renforcer l'hydrophobie (modèle de Cassie) : l'angle de contact sera intermédiaire entre celui sur le solide plan et 180° , l'angle sur de l'air. L'idéal est alors de minimiser (par un design adéquat de la texture) la surface de contact solide/liquide, la goutte « flottant » ainsi sur son support comme le fakir sur son tapis de clous.

De ces deux interprétations, quelle est la bonne ? Sur une surface peu rugueuse et modérément hydrophobe, l'énergie associée à l'interface solide-liquide (figure 2a) n'est pas trop



Figure 2 - Les deux états super-hydrophobes : dans l'état de Wenzel, le liquide épouse la surface solide (a) ; dans l'état de Cassie, il repose sur le sommet de ses aspérités (b).

élevée, alors que la création de poches d'air sous la goutte (figure 2b) le serait plus : on attend alors un comportement de Wenzel. Au contraire, pour un solide très rugueux, il devient énergétiquement plus favorable de créer des poches d'air et l'état « fakir » est privilégié. Ce cas correspond à la plupart des matériaux naturels super-hydrophobes, qui sont décorés de plusieurs structures emboîtées (figure 3) qui leur confèrent une grande rugosité. En revanche, les techniques de microfabrication issues de la microélectronique engendrent le plus souvent des textures simples qui seront souvent peu rugueuses, et donc susceptibles de favoriser plutôt l'état de Wenzel.

Quelle importance, se dira-t-on, puisque ces deux états réalisent des angles de contact élevés ? Certes, mais ils s'opposent sur un point crucial en pratique : leur hystérésis est extrêmement différente. On peut prouver cela en préparant une goutte d'eau de deux manières. Tout d'abord en déposant la goutte sur la surface, comme sur la figure 1 où l'on observe un angle de 160° et une hystérésis de l'ordre de 5° ,

Encadré 2

La super-hydrophobie selon Wenzel et Cassie

L'angle de contact est modifié par la rugosité d'une surface. En général, une texture rend une surface hydrophile plus hydrophile, et une surface hydrophobe plus hydrophobe. Dans ce dernier cas, deux modèles permettent de rendre compte de l'augmentation de l'angle de contact. Le modèle de Wenzel (1936) suppose que la goutte posée épouse la rugosité du solide (figure 2a du texte). Cela revient à considérer que les énergies en jeu pour les surfaces solide/vapeur et solide/liquide sont $r\gamma_{SV}$ et $r\gamma_{SL}$, en notant r la rugosité, rapport de la surface réelle du matériau sur sa surface apparente ($r > 1$). On en déduit que l'angle apparent θ^* de la goutte s'écrit, en fonction de l'angle de Young θ , défini dans l'encadré 1 :

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

Si ce modèle rend bien compte d'une augmentation de l'angle due à la texture ($\theta^* > \theta$) dans le cas hydrophobe ($\theta > 90^\circ$), son application est suspecte dans d'autres cas : il prévoit en particulier la possibilité d'induire des transitions vers le sec ($\theta^* = 180^\circ$) pour des surfaces ultra-rugueuses, ce qui n'a jamais été observé expérimentalement.

Or selon Cassie (1944), le liquide risque de ne pas se conformer à un solide pour lequel il n'a pas d'affinité : il reposera plutôt sur les sommets de ces aspérités, en laissant de l'air sous lui (état fakir, figure 2b du texte). En raisonnant sur le cas simple d'une structure crénelée, on voit que la base d'une telle goutte touchera le solide sur la fraction ϕ_s de surface occupée par le sommet des créneaux, et l'air sur la fraction $(1 - \phi_s)$. Les angles sur ces deux milieux sont θ et 180° , et l'angle observé sera une moyenne entre ces deux valeurs (qui s'obtient via les cosinus de ces angles, comme nous l'apprend la relation de Young). On trouve ainsi pour l'angle apparent sur une telle surface composite :

$$\cos \theta^* = \phi_s \cos \theta - (1 - \phi_s)$$

Cette relation est très différente de celle de Wenzel : si elle prévoit également un accroissement de l'angle de contact ($\theta^* > \theta$), on voit que la valeur ultime $\theta^* = 180^\circ$ ne peut être

atteinte, à cause de la fraction solide supportant la goutte. A l'inverse, la donnée de l'angle de contact renseigne sur ce que vaut cette fraction solide.

Pour comprendre quel est l'état choisi, il est utile de comparer les énergies (de surface) des deux configurations. On trouve ainsi qu'il existe une valeur θ_c de l'angle (donnée par l'égalité des deux expressions, de Wenzel et de Cassie) sous laquelle la configuration de Wenzel devrait être la plus stable. Ceci est résumé sur la figure ci-dessous, où sont tracées en trait plein les équations de Wenzel et de Cassie, qui devraient ainsi être successivement obéies. Mais la vie n'est pas tout à fait aussi simple : de nombreux observateurs ont rapporté un comportement fakir pour une hydrophobie ou une rugosité modérées – dans la partie du diagramme, donc, où on attendrait un comportement de Wenzel. Nous avons indiqué en pointillés sur la figure cette zone où l'état de Cassie est métastable. Nous montrons dans le texte que si les deux états sont super-hydrophobes, ils se distinguent nettement par l'hystérésis de l'angle de contact : très faible dans l'état fakir, elle devient au contraire géante dans l'état de Wenzel, faisant de ce dernier un état hautement adhésif.

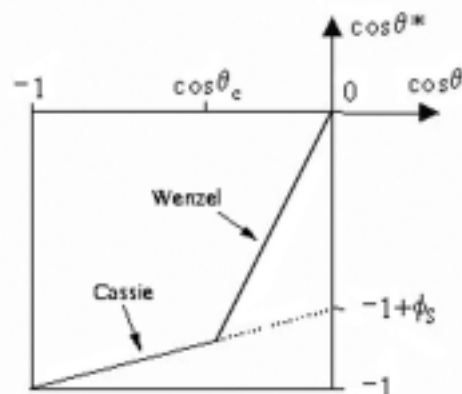


Figure - Somme des états super-hydrophobes

particulièrement faible donc. Ceci est à première vue paradoxal : l'hystérésis est associée à la présence de défauts, et ces surfaces en sont constellées. Mais une faible hystérésis se comprend bien dans l'état « fakir » : la goutte repose principalement sur de l'air, qui « gomme » les défauts de la surface solide. D'un point de vue pratique, et dans la perspective d'un faible accrochage, on voit donc que l'état fakir permet de gagner sur les deux tableaux : non seulement l'angle de contact est élevé, mais l'hystérésis responsable de l'accrochage est fortement réduite, inférieure même à celle mesurée sur les solides plans les plus idéaux.

Condensons à présent sur le même support une vapeur sursaturée, jusqu'à obtenir une goutte d'eau macroscopique.

Quoique le système soit le même, on observe un angle de contact un peu plus faible. Mais surtout, l'hystérésis associée à cet état est amplifiée de façon spectaculaire : au lieu de 5° , on trouve alors typiquement 100° ! On peut interpréter cette expérience en supposant que d'avoir infusé les molécules a permis le remplissage des microtextures : c'est un état de Wenzel que l'on a ainsi construit. S'il reste bien super-hydrophobe (comme l'atteste la valeur élevée de l'angle d'avancée), il est aussi « collant » : en se résorbant, une goutte laisse les microtextures pleines d'eau ; la ligne va s'accrocher sur ces « défauts » mouillants, ce qui engendre un angle de reculée très faible.

On voit ainsi que les deux états super-hydrophobes se distinguent très nettement l'un de l'autre : si l'état fakir a bien la propriété de très faible adhésion attendue, il n'en est pas de même pour l'état de Wenzel, qui favorise l'accrochage des gouttes. On peut mesurer, sur une surface donnée, le volume seuil de décrochage d'une goutte sur un plan faiblement incliné : on trouve moins de $1 \mu\text{l}$ dans l'état fakir contre plus de $200 \mu\text{l}$ dans l'état Wenzel ! On voit donc que pour le praticien, il ne s'agit pas seulement de microtexturer une surface hydrophobe ; il faut aussi que son design favorise un état fakir « robuste », peu susceptible de transiter vers un état de Wenzel. L'idée principale est d'amplifier la rugosité : alors, comme on l'a souligné plus haut (et discuté dans l'encadré 2), l'état de Wenzel devient thermodynamiquement très défavorable – et la plupart des substrats naturels super-hydrophobes (feuilles de tulipe, de gingko biloba, de drosera ou de lotus ; pattes d'araignées d'eau ou plumes de canard) ont bien une rugosité très élevée, dont témoigne la figure 3.

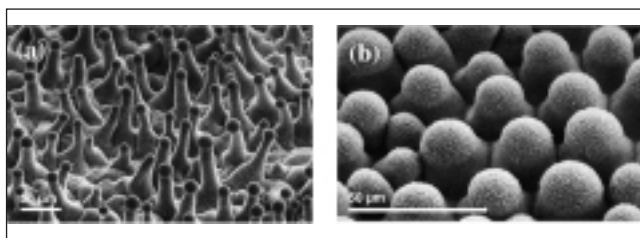


Figure 3 - Deux exemples de substrats naturels super-hydrophobes : (a) feuille de magnolia ou (b) feuille d'oreille d'éléphant (*colocasia esculenta*) observées au microscope électronique. Des textures à l'échelle de la dizaine de microns couvertes de fibrilles submicroniques confèrent à ces surfaces une très grande rugosité (clichés Peter Wagner et Christoph Neinhuis).

Billes liquides

Une stratégie différente pour obtenir un état ultra-hydrophobe consiste à texturer le liquide, plutôt que le solide. On peut y parvenir en tentant de mélanger une poudre hydrophobe avec de l'eau. La poudre (des microbilles de verre fluoré, des lycopodes ou de la suie) ne s'incorpore pas à l'eau, mais migre à sa surface où elle forme une sorte de peau, constituée d'une monocouche de grains. Si l'on transfère cette goutte enrobée sur un solide quelconque (du verre par exemple, ou un plastique), elle ne touche plus ce support (à cause des grains) et elle y réalise donc un état strictement non-mouillant – avec un angle de contact de 180° , qui ne dépend plus de la nature du substrat (figure 4). On appelle bille liquide un tel objet.

On observe toutefois sur une telle bille une aire de contact non nulle, si l'on qualifie ainsi la région où la base de la goutte est écrasée (figure 4). Ce contact a été décrit par Mahadevan et Pomeau : à cause de son poids, une goutte (même petite) s'écrase un peu, d'une quantité δ . Il en résulte une aire de « contact », dont le rayon ℓ est donné par la relation géométrique de Hertz ($\ell \sim \sqrt{\delta R}$, où R est le rayon de la goutte). Or la tension de surface de la goutte

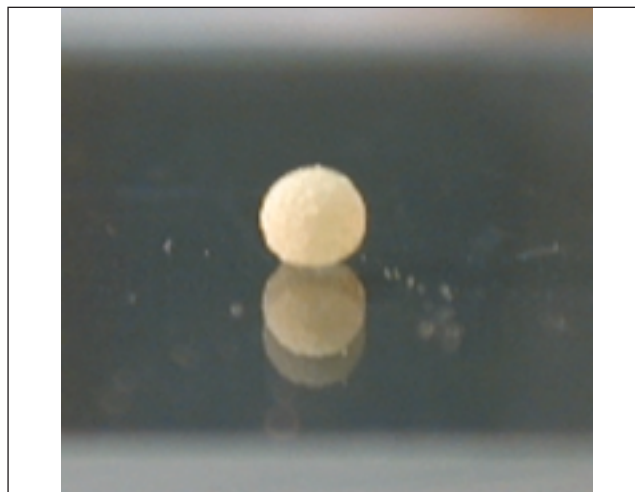


Figure 4 - Bille liquide millimétrique, obtenue en tentant de mélanger de l'eau et une poudre hydrophobe. Cette bille est posée sur du verre (d'où les deux reflets), qu'elle ne mouille absolument pas à cause de la présence d'une monocouche de grains hydrophobes à sa surface. On observe cependant une zone écrasée d'origine gravitaire, dont le rayon est noté ℓ .

s'oppose à la déformation induite par l'écrasement : une goutte est comme un ressort de raideur γ (la tension superficielle γ s'exprime en N/m), si bien que la force de rappel qui en résulte est de l'ordre de $\gamma\delta$. En équilibrant cette force par le poids, on trouve δ . On en déduit que $\ell \sim R^2\kappa$, où κ^{-1} ($\equiv \sqrt{\gamma/\rho g}$, en notant ρ la masse volumique du liquide) est la longueur capillaire qui vaut environ 3 mm pour l'eau. Cette loi, valable tant que R est petit devant κ^{-1} , est très différente de ce qui se passe en mouillage traditionnel : le contact solide/liquide est alors linéaire en R (la goutte est une portion de sphère dont la base croît comme le rayon), et s'annule donc pour les petites gouttes beaucoup moins vite qu'en mouillage nul. Nous verrons que cette propriété a des conséquences dynamiques importantes.

Dévalements et impacts

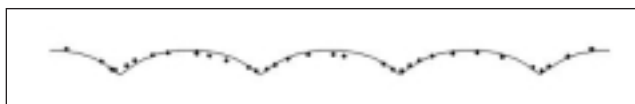


Figure 5 - Position d'un marqueur placé à la surface d'une goutte visqueuse dévalant un plan incliné en mouillage presque nul. Les points expérimentaux s'inscrivent sur une cycloïde (en trait plein), ce qui prouve une rotation solide de la goutte.

Le dévalement des gouttes non-mouillantes est très différent de celui des gouttes « usuelles ». Ces dernières obéissent (à quelques variantes près) aux lois de la sédimentation : plus une goutte est grosse, plus elle est rapide. Or en mouillage nul, les gouttelettes dévalent d'autant plus vite qu'elles sont petites ! Cette propriété est remarquable parce qu'elle permet d'évacuer (ou de transporter) de très petites quantités de liquide sans subir ce qui habituellement s'oppose au déplacement de tels volumes (forces de surface et

viscosité). En outre, et là encore contrairement à ce qui se passe d'habitude, le mouvement se fait sans fuite : le solide reste sec après que le liquide est passé.

Ce comportement a été compris par Mahadevan et Pomeau. Quand le liquide est visqueux, le mouvement choisi par le système est celui qui minimise la dissipation : une rotation solide. Et c'est bien le cas : ces volumes dévalent la pente en roulant comme des solides, comme le montre la figure 5 où l'on voit que la trajectoire d'un point de la surface est une cycloïde. La base des gouttes frotte néanmoins le support, et Mahadevan et Pomeau ont évalué la force de résistance visqueuse au contact. Le point principal est que le rayon ℓ du contact, comme nous l'avons vu, augmente comme R^2 , et donc sa surface comme R^4 . Cette très forte (et inhabituelle) loi de dépendance explique *in fine* pourquoi, alors que le poids augmente comme R^3 , les gouttes vont d'autant plus vite qu'elles sont petites (vitesse en $1/R$).

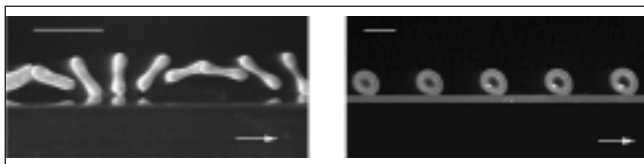


Figure 6 - Forme de billes liquides dévalant des plans inclinés de 30° (les images sont prises à l'aide d'une caméra rapide inclinée du même angle). La barre indique 1 cm, et l'écart entre deux images successives est de 9 ms dans le premier cas, et de 23 ms dans le second.

Si les solides sont plus pentus ou les gouttes moins visqueuses, la vitesse de dévalement devient très élevée, comparable même à la vitesse terminale d'une goutte de pluie dans l'air (quelques mètres par seconde). Si l'on y ajoute la rotation d'ensemble de notre objet, on conçoit qu'il puisse subir des changements de forme appréciables. C'est ce que montre la figure 6 où l'on voit deux états possibles d'une bille liquide après un mètre de descente sur un plan incliné d'une trentaine de degrés. Vue de profil, la goutte ressemble à une sorte de cacahuète ou à un tore, formes qui toutes deux trahissent l'existence d'une centrifugation énergétique du globule. On rejoint là un thème cher aux pionniers de l'astrophysique, qui avaient vu dans l'étude d'une masse liquide en rotation un moyen de comprendre la forme des objets célestes. Si l'on sait depuis Newton qu'une faible rotation peut aplatiser les pôles, Laplace le premier imagina qu'une centrifugation plus efficace pourrait transformer le globule en disque, voire en roue (une idée développée ensuite par Rayleigh). Poincaré suggéra qu'une forme en haltère (cacahuète) pouvait aussi être engendrée, et Chandrasekhar montra que cette forme devait s'imposer (à cause de sa surface moindre) sur les formes « axisymétriques » comme la roue. Le dévalement de billes liquides montre que ces formes peuvent coexister, et que les prétendues instables sont permises dans ce cas par la présence d'un solide sous-jacent.

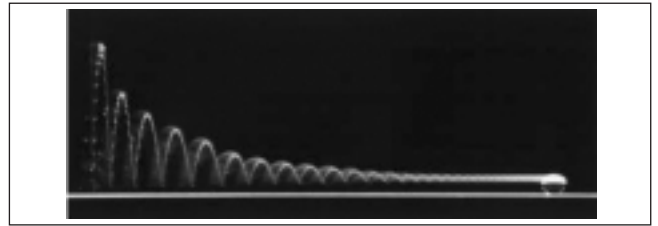


Figure 7 - Trajectoire d'une goutte lâchée sur un plan super-hydrophobe légèrement incliné, obtenue par une photographie à long temps d'exposition : on observe de très nombreux rebonds. La barre montre 1 cm.

Dans ces expériences, le caractère inhabituel de la dynamique est lié à l'absence de lignes de contact. En effet, ces lignes, quand elles sont présentes, sont la principale source de dissipation visqueuse, conduisant aux vitesses modérées que l'on observe pour une goutte sinuant sur une vitre. On devine qu'il en sera de même à l'impact : le fort ralentissement d'habitude associé à l'écrasement de la goutte ne se produisant plus en mouillage nul, on pourra observer des comportements dominés par l'inertie, comme des rebonds.

Une séquence caractéristique est montrée sur la figure 7. On y voit la trajectoire d'une goutte d'eau rebondissant sur un substrat super-hydrophobe. L'élasticité du choc est élevée : le coefficient de restitution (rapport des vitesses après et avant le choc) atteint des valeurs supérieures à 0,9. A très faible vitesse (autour de 10 cm/s), la goutte finit par se coller, à cause de l'accrochage malgré tout possible de la ligne de contact sur le support. A plus grande vitesse, l'amplitude et le mode de déformation seront fixés par le nombre de Weber We , qui compare énergie cinétique et énergie de surface ($We = \rho V^2 R / \gamma$). Pour $We \ll 1$, hormis le collage possible de la goutte, on observe de faibles déformations ellipsoïdales, tandis que pour $We > 1$, les déformations sont très marquées (pouvant conduire, au-delà d'un seuil en We , à une fragmentation partielle de la goutte), comme on le voit sur la figure 8. En particulier, dans une fenêtre assez étroite de vitesse, se forme une sorte de pyramide, dont les étages se vident les uns dans les autres avant le décollage – témoignant de l'apparition d'ondes à la surface, comme souvent quand se rencontrent un solide et un liquide peu visqueux.

Un des paramètres liés au choc est le temps de contact du liquide sur le solide, que l'on peut mesurer à la caméra rapide en fonction de la vitesse d'impact V . Alors que le scénario de l'impact dépend fortement de cette vitesse, le temps de contact ne dépend pas de V . Cette propriété diffère du temps de Hertz, mesuré (et calculé) pour des contacts solide/solide, pour lesquels le temps de contact décroît (faiblement) avec V . Cette différence a pour origine le mode de stockage de l'énergie cinétique pendant le choc : au lieu d'être locale comme pour un solide, la déformation affecte dans notre cas toute la surface, comme on le voit sur la figure 8. Les paramètres fixant le temps de contact apparaissent ainsi être *a priori* les quantités ρ , γ , R et V – à partir desquels on peut attendre un temps de contact de la forme $R/V f(We)$. Supposant une loi de puissance pour $f(We) = We^n$, on trouve qu'un temps

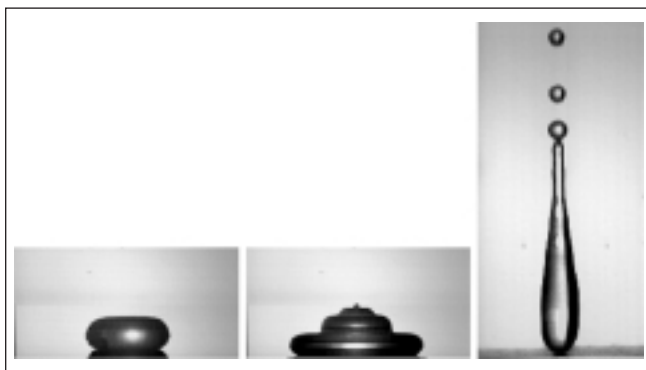


Figure 8 - Formes à l'impact d'une goutte d'eau rebondissante, en fonction de sa vitesse : de gauche à droite, la vitesse vaut 20 cm/s, 40 cm/s et 80 cm/s, ce qui donne des nombres de Weber de 1, 4 et 16.

indépendant de V implique $n = 1/2$. Ceci laisse prévoir un temps fortement dépendant de la taille de la goutte (en $R^{3/2}$), ce que l'expérience confirme. Ce résultat peut finalement se comprendre très facilement : ce temps peut se mettre sous la forme $(M/\gamma)^{1/2}$, en notant M la masse de la goutte, qui exprime la période d'un ressort de masse M (notre goutte) et de raideur γ (sa tension de surface).

Perspectives

On comprend aujourd'hui assez bien les mécanismes de la super-hydrophobie, et les dynamiques anormales des gouttes dans un tel état témoignent de l'intérêt pratique de ces matériaux : on peut penser réaliser des vitrages, des bétons ou des tissus super-hydrophobes se fondant sur ces principes. Les principales questions en suspens sont plutôt d'ordre pratique. Ainsi : 1) comment assurer un bon vieillissement à ces matériaux ? Les textures sont susceptibles de se remplir des huiles en suspension dans l'air, et le matériau dès lors non seulement perd ses propriétés, mais il est par construction très difficile à nettoyer ; 2) quel design optimum donner aux microstructures ? Plus d'une centaine de procédés différents de fabrication de surfaces super-hydrophobes ont été publiés ces trois dernières années, avec des dessins de structures très différents conduisant tous à des angles de contact très élevés. Mais on ne sait pas aujourd'hui quel dessin optimise le matériau, en fonction en particulier de l'application recherchée (anti-pluie, anti-buée, anti-givre, anti-salissure) ou des contraintes imposées (transparence du matériau, effet de couleur, etc.) ; on ne sait pas non plus quel dessin minimise l'hystérésis de l'angle, ou contribue le mieux à réaliser un état fakir « robuste », non susceptible de transiter vers un état de Wenzel collant.

La distinction entre les deux états super-hydrophobes pourrait bien être centrale pour une autre raison, riche de promesses. On sait depuis quelques années qu'un glissement est susceptible de se produire sur des surfaces hydrophobes qui se déplacent dans l'eau. Or C. Cottin-Bizonne *et al.* ont montré en 2003 qu'une surface texturée peut amplifier (considérablement) ou réduire (tout aussi considérablement) cet effet : dans l'état Wenzel, on perd presque tout glissement, et on retrouve une friction banale ; au contraire, dans l'état fakir, on amplifie (logiquement) beaucoup cet effet, engendrant ainsi des matériaux à très faible friction. La vérification expérimentale de ces idées est aujourd'hui un thème majeur de l'hydrodynamique aux interfaces, dont les conséquences pratiques sont évidentes (coques de bateaux, maillots de bain, microcanaux glissants pour la microfluidique). Les matériaux super-hydrophobes « fakir » pourraient bien être non seulement non-collants, mais aussi super-glissants.

La distinction entre les deux états super-hydrophobes pourrait bien être centrale pour une autre raison, riche de promesses. On sait depuis quelques années qu'un glissement est susceptible de se produire sur des surfaces hydrophobes qui se déplacent dans l'eau. Or C. Cottin-Bizonne *et al.* ont montré en 2003 qu'une surface texturée peut amplifier (considérablement) ou réduire (tout aussi considérablement) cet effet : dans l'état Wenzel, on perd presque tout glissement, et on retrouve une friction banale ; au contraire, dans l'état fakir, on amplifie (logiquement) beaucoup cet effet, engendrant ainsi des matériaux à très faible friction. La vérification expérimentale de ces idées est aujourd'hui un thème majeur de l'hydrodynamique aux interfaces, dont les conséquences pratiques sont évidentes (coques de bateaux, maillots de bain, microcanaux glissants pour la microfluidique). Les matériaux super-hydrophobes « fakir » pourraient bien être non seulement non-collants, mais aussi super-glissants.

Pour en savoir plus

Textures

- WENZEL (R.N.), *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988, 1936.
 CASSIE (A.B.D.), BAXTER (S.), *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546, 1944.
 ONDA (T.) *et al.*, *Langmuir*, **12**, 2125, 1996.
 NEINHUIS (C.), BARTHLOTT (W.), *Annals of Botany*, **79**, 667, 1997.
 BICO (J.) *et al.*, *Europhys. Lett.*, **47**, 220, 1999.
 COTTIN-BIZONNE (C.) *et al.*, *Nature Materials*, **2**, 237, 2003.
 LAFUMA (A.), QUÉRÉ (D.), *Nature Materials*, **2**, 457, 2003.

Dynamique

- MAHADEVAN (L.), POMEAU (Y.), *Phys. Fluids*, **11**, 2449, 1999.
 PODGORSKI (T.) *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 036102, 2001.
 AUSSILLOUS (P.), QUÉRÉ (D.), *Nature*, **411**, 924, 2001.
 RICHARD (D.) *et al.*, *Nature*, **417**, 811, 2002.
 OKUMURA (K.) *et al.*, *Europhys. Lett.*, **62**, 237, 2003.