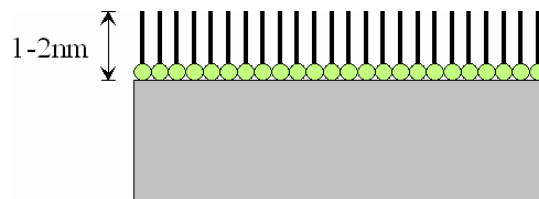


Angles de raccordement et énergie de surface : introduction

Patrick Eggli, mars 2008

1. Introduction

La nature d'une surface est liée aux propriétés chimiques des molécules présentes à la surface et peu ou pas du substrat sous-jacent. Une surface n'est que rarement de la même nature que le constituant présent « dans la masse ». La présence d'un film d'oxyde sur les métaux comme l'aluminium, de molécules d'eau adsorbées, ou de contaminants organiques comme des huiles, des tensioactifs (film lessiviel), des polymères (revêtement) etc. sont significatives.

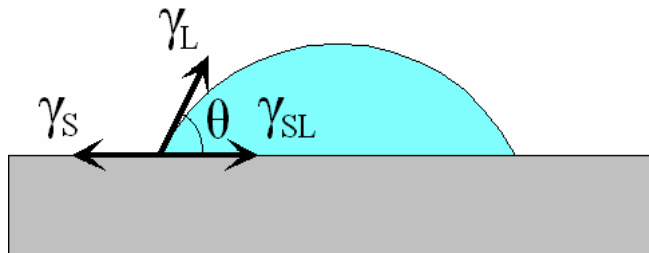


Exemple d'un film de molécules tensioactives (acide ou amine gras). La partie polaire présente une affinité avec la surface et forme une couche monomoléculaire réduisant fortement la tension de surface.

Lorsqu'une goutte d'un liquide assez petite, donc négligeant les forces de gravité, est déposée sur une surface, elle prend la forme d'une calotte sphérique. L'angle au bord de la goutte θ (point triple) est appelé angle de contact ou angle de raccordement. Plus la goutte est bombée, plus l'angle de contact est grand et plus la surface est hydrophobe. Parfois, cet angle dépasse même 90° comme c'est le cas d'une goutte de mercure sur du verre ou de l'eau sur du Téflon^R.

Dans le cas d'une forte affinité avec la surface, le liquide peut complètement s'étaler ; l'angle est alors de 0° et la surface est dite hydrophile : il y a mouillage.

Au niveau des interfaces, la discontinuité des forces moléculaires qui règnent au sein des matériaux implique l'existence d'une énergie de surface, aussi appelées tension de surface. Elle est donnée en $[\text{mN/m}]$ ou en $[\text{mJ/m}^2]$: c'est l'énergie nécessaire en $[\text{mJ}]$ pour accroître la surface de l'interface de 1m^2 . Cela est directement relié à la cohésion des molécules entre-elles.



L'équation d'Young met en relation l'angle de contact d'un point triple aux énergies de surface des trois interfaces (solide-gaz γ_S , solide-liquide γ_{SL} , liquide-gaz γ_L).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos(\theta)$$

L'étude d'une surface par la technique des angles de contact consiste alors à trouver l'énergie de surface du solide γ_S ou de ses composantes à partir de mesures de l'angle de contact de différents liquides dont l'énergie de surface γ_L ou ses composantes sont connues.

L'énergie d'interaction de surface de l'interface solide-liquide γ_{SL} n'est en général pas connue. Des modèles d'interaction ont été développés afin de l'estimer et de rendre la description cohérente.

2. Description des modèles utilisés

a) Modèle de Zisman

Ce modèle consiste à mesurer les angles de contact à l'aide de plusieurs liquides d'énergie de surface différente sur la même surface. Seul des liquides non polaires sont utilisables pour cette technique. L'énergie de surface critique de la phase solide γ_C est un critère empirique calculé par extrapolation à l'aide d'une régression linéaire ; c'est celle correspondant à un étalement complet, soit où $\theta = 0^\circ$ ¹.

Une valeur élevée de γ_C correspond à une haute énergie de surface, mais elle n'est pas équivalente à γ_S .

Méthode empirique des liquides CESN

Cette technique est habituellement utilisée dans l'industrie horlogère pour caractériser la propreté d'une surface². Cette technique avait été introduite en 1974 par J.-P. Renaud. (CESN = Contrôle de l'Etat d'une Surface Nettoyée).

On dépose une goutte de chacune des six huiles spéciales de test³ dont la tension de surface est croissante. Ces huiles sont non polaires.

On considère alors l'énergie de la surface comme étant celle du liquide de plus grande tension de surface à s'étaler. Les liquides dont la tension de surface est plus grande que la valeur critique restent sous la forme d'une goutte bombée, même après une durée prolongée.

N°	Couleur	Tension de surface [mN/m] Dispositif JPR ⁴	Remarque
1	Incolore	19,7	Fluorée
2	Orange	21,9	Silicone
3	Rouge	23,1	Silicone
4	Jaune	29,1	-
5	Bleu	34,6	-
6	Vert	41,6	-

¹ W.A. Zisman « Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution », Advances in Chemistry, 43, 1964, pp1-51

² J.-P. Renaud, LSRH « Dispositif CESN », 1974

³ F. Aubert, M. Maillat, Laboratoire Dubois « Caractérisation et test des surfaces fonctionnelles », Oberflächen-Polysurfaces, N°6 décembre 2005

⁴ Commercialisé par le Laboratoire Dubois, la Chaux-de-Fonds

b) Modèle d'Owens-Wendt à deux composantes

Ce modèle permet de caractériser l'énergie de surface, mais aussi la polarité d'une surface. En effet, le modèle de Zisman ne parvient pas à évaluer les interactions entre des substances polaires (métaux, céramiques et des liquides comme l'eau, les alcools etc.). Dans ce modèle, les énergies de surfaces des liquides et du solide ont été séparées en deux composantes, l'une dite dispersive γ^d et l'autre polaire γ^p , avec respectivement pour la phase liquide et solide une énergie de surface totale :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

L'Owens-Wendt se fait par moyenne géométrique⁵.

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}$$

Calcul des composantes polaires et dispersives selon le modèle

Les liquides de test usuels sont les suivants :

Liquide	Tension de surface selon Owen-Wendt [mN/m]		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Décane	23,4	23,4	0,0
Hexadécane	27,1	27,1	0,0
α -Bromonaphtalène	44,4	44,4	0,0
Ethylèneglycol	48,3	29,3	19,0
Iodure de méthylène	50,8	48,5	2,3
Formamide	58,2	39,5	18,7
Glycérine	63,4	37,0	26,4
Eau	72,8	21,8	51,0

Les inconnues sont les composantes polaire et dispersive de la phase solide. Elles sont calculées à partir de mesures d'angle de contact réalisées à l'aide d'au moins deux liquides dont les composantes polaires et dispersives sont connues.

On procède par régression linéaire de la forme :

$$y = ax + b$$

Par transformation de l'équation d'Owen-Wendt, les points en abscisse et en ordonnée se calculent, pour chaque liquide respectif :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$$

La régression conduit directement aux composantes du solide $\gamma_S^p = a^2$ $\gamma_S^d = b^2$

Dans le cas de détermination à deux liquides, l'eau et de l'iodure de méthylène sont habituellement utilisés.

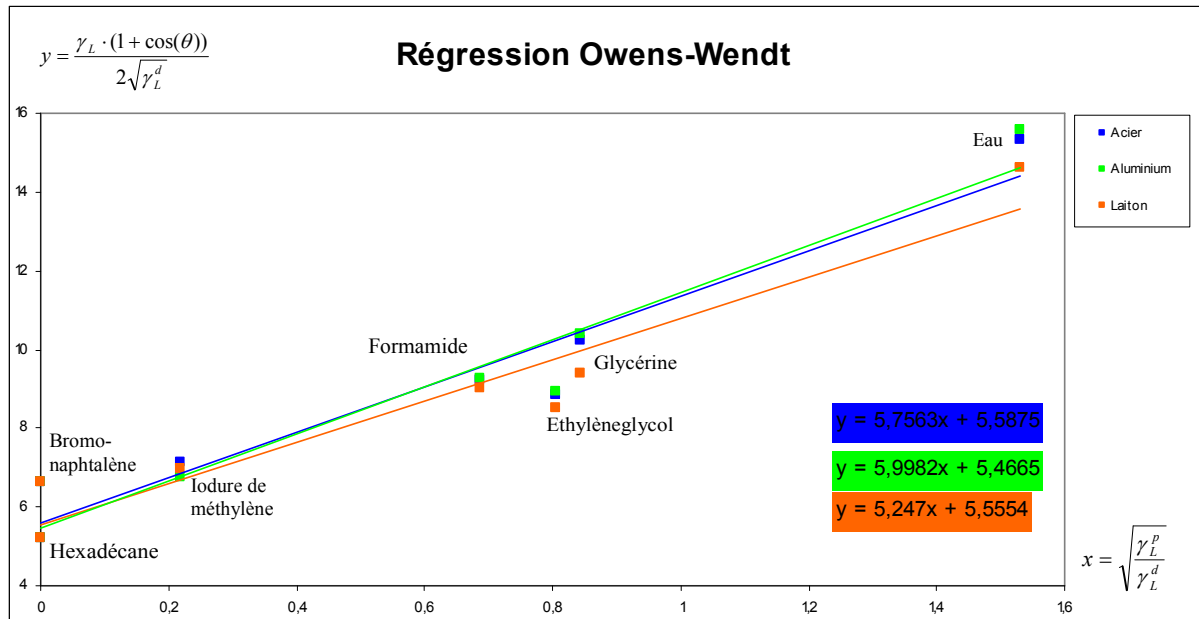
⁵ D.K. Owens, R.C. Wendt « Estimation of the Surface Free Energy of Polymers », J. Applied Polymer Science, 13, 1969, pp1741-1747

Exemple :

Mesures effectuées sur des métaux traités au plasma.

Angles θ mesurés	Acier	Aluminium	Laiton
Hexadécane	1°	1°	1°
1-Bromonaphtalène	6°	6°	7°
Ethylèneglycol	10°	1°	25°
Iodure de méthylène	18°	32°	25°
Formamide	6°	1°	18°
Glycérine	15°	4°	37°
Eau	15°	2°	29°

Les couples abscisse / ordonné sont calculés pour chaque mesure.



Les régressions conduisent aux composantes de tension de surface des solides.

Matériau	$\gamma_S^p = a^2$	$\gamma_S^d = b^2$	$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d$
Acier	33,1 mN/m	31,2 mN/m	64,3 mN/m
Aluminium	36,0 mN/m	29,9 mN/m	65,9 mN/m
Laiton	27,5 mN/m	30,9 mN/m	58,4 mN/m

c) Modèle de Wu à deux composantes

Ce modèle est similaire à celui d'Owens-Wendt mais prends en compte une moyenne harmonique⁶. Cette technique est préconisée pour la détermination des polymères⁷. Les mesures se font avec deux liquides seulement, en général de l'eau et de l'iodure de méthylène.

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 4 \cdot \frac{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + 4 \cdot \frac{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p}$$

Le calcul de γ_S^d et de γ_S^p s'effectue en résolvant un système de deux équations de Wu, une pour chacun des deux liquides.

⁶ S. Wu « Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems », J. Polymer Science, 34, 1971, pp19-30

⁷ F.K. Hansen, University of Oslo « The Measurement of surface energy of polymer by means of contact angles of liquids on solid surfaces »

Calcul des composantes polaires et dispersives selon le modèle

Le calcul des composantes polaire et dispersive s'effectue sur la base des angles de contact mesurés, des composantes polaires et dispersives de la tension de surface et de la tension de surface totale de deux liquides respectifs :

	Liquide A Eau	Liquide B Iodure de méthylène
Angle de contact mesuré	θ_A	θ_B
Composante polaire	$\gamma_{LA}^p = 51,0mN / m$	$\gamma_{LB}^p = 2,3mN / m$
Composante dispersive	$\gamma_{LA}^d = 21,8mN / m$	$\gamma_{LB}^d = 48,5mN / m$
Totale	$\gamma_{LA} = 72,8mN / m$	$\gamma_{LB} = 50,8mN / m$

Pour plus de lisibilité, des coefficients intermédiaires sont calculés.

$$A_A = \gamma_{LA}(3 - \cos \theta_A) / 4$$

$$A_B = \gamma_{LB}(3 - \cos \theta_B) / 4$$

$$B_A = \gamma_{LA}^p(\gamma_{LA}^d - \gamma_{LA}(1 + \cos \theta_A) / 4)$$

$$B_B = \gamma_{LB}^p(\gamma_{LB}^d - \gamma_{LB}(1 + \cos \theta_B) / 4)$$

$$C_A = \gamma_{LA}^d(\gamma_{LA}^p - \gamma_{LA}(1 + \cos \theta_A) / 4)$$

$$C_B = \gamma_{LB}^d(\gamma_{LB}^p - \gamma_{LB}(1 + \cos \theta_B) / 4)$$

$$D_A = \gamma_{LA}\gamma_{LA}^p\gamma_{LA}^d(1 + \cos \theta_A) / 4$$

$$D_B = \gamma_{LB}\gamma_{LB}^p\gamma_{LB}^d(1 + \cos \theta_B) / 4$$

$$a^p = A_B C_A - A_A C_B$$

$$a^d = A_B B_A - A_A B_B$$

$$b^p = B_B C_A - B_A C_B - D_A A_B + D_B A_A$$

$$b^d = C_B B_A - C_A B_B - D_A A_B + D_B A_A$$

$$c^p = D_B B_A - D_A C_B$$

$$c^d = D_B C_A - D_A C_B$$

Les composantes polaires et dispersives de la surface sont solutions des deux équations du second degré respectives en introduisant les coefficients calculés :

	Résolution de la composante polaire γ_S^p	Résolution de la composante dispersive γ_S^d
Equation	$a^p \cdot \gamma_S^{p^2} + b^p \cdot \gamma_S^p + c^p = 0$	$a^d \cdot \gamma_S^{d^2} + b^d \cdot \gamma_S^d + c^d = 0$
Solution 1	$\gamma_S^p = \frac{-b^p + \sqrt{b^{p^2} - 4a^p c^p}}{2a^p}$	$\gamma_S^d = \frac{-b^d + \sqrt{b^{d^2} - 4a^d c^d}}{2a^d}$
Solution 2	$\gamma_S^p = \frac{-b^p - \sqrt{b^{p^2} - 4a^p c^p}}{2a^p}$	$\gamma_S^d = \frac{-b^d - \sqrt{b^{d^2} - 4a^d c^d}}{2a^d}$

On trouve deux solutions pour chacune des composantes polaires et dispersives du solide. Les solutions positives sont valables. Celles négatives ou complexes n'ont pas de sens.

La tension de surface totale γ_s est la somme des deux composantes :

Exemple :

Mesures effectuées sur des métaux traités au plasma.

Angles θ mesurés	Acier	Aluminium	Laiton
Iodure de méthylène	18°	32°	25°
Eau	15°	2°	29°

On obtient les solutions suivantes :

Matériau	Solution 1		Solution 2		$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$
	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^d	
Acier	36,8 mN/m	-50,8 mN/m	-2,3 mN/m	42,4 mN/m	79,2 mN/m
Aluminium	40,4 mN/m	-49,8 mN/m	-2,3 mN/m	38,0 mN/m	78,4 mN/m
Laiton	34,8 mN/m	-52,9 mN/m	-2,3 mN/m	39,1 mN/m	73,9 mN/m

Les solutions négatives sont écartées.