

# CAHIER TECHNIQUE

## La fonctionnalisation de surfaces

» RÉALISÉ PAR

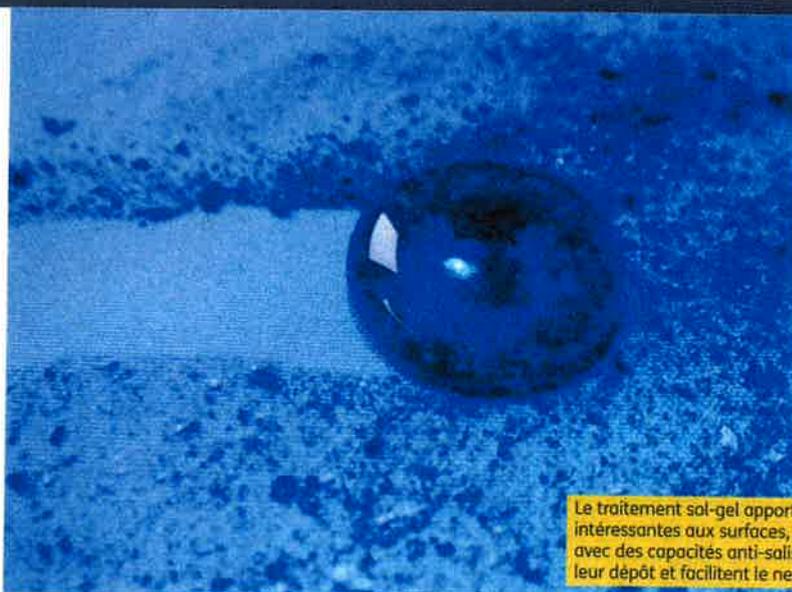


» FLORENT DELIANE

RESPONSABLE DU PÔLE  
SURFACE & REVÊTEMENT  
DE RESCOLL

Ingénieur en sciences des matériaux, Florent Deliane est spécialisé dans la synthèse de matériaux par procédé sol-gel. Après avoir développé cette compétence au sein de l'Institut Charles Coulomb, il a intégré Rescoll pour développer l'activité sol-gel.

Au sein du département R&D, il pilote aujourd'hui l'équipe surface et revêtement, qui intervient sur des projets liés à la fonctionnalisation de surfaces pour améliorer l'adhésion de colle, vernis ou peinture ou apporter de nouvelles propriétés surfaciques aux matériaux.



Le traitement sol-gel apporte des propriétés intéressantes aux surfaces, comme ici avec des capacités anti-salissures qui évitent leur dépôt et facilitent le nettoyage.

**P**our élaborer de nouveaux matériaux, il est désormais possible de leur apporter des propriétés non plus seulement dans leur masse, mais par une simple fonctionnalisation de leur surface. De nouvelles stratégies de synthèse sont donc mises en place pour obtenir des matériaux ayant un faible impact sur l'environnement et qui apportent des propriétés de surface encore jamais atteintes.

Imaginez que l'on puisse déposer des couches minces d'oxydes métalliques comme on peint? Ou fabriquer des verres et des céramiques à basse température? C'est ce que permet la chimie du procédé sol-gel, qui offre aux chimistes la possibilité de synthétiser des réseaux d'oxydes à des températures modérées. Elle ouvre ainsi de nouvelles voies de développement dans la fonctionnalisation de surfaces. x



# Améliorer la matière

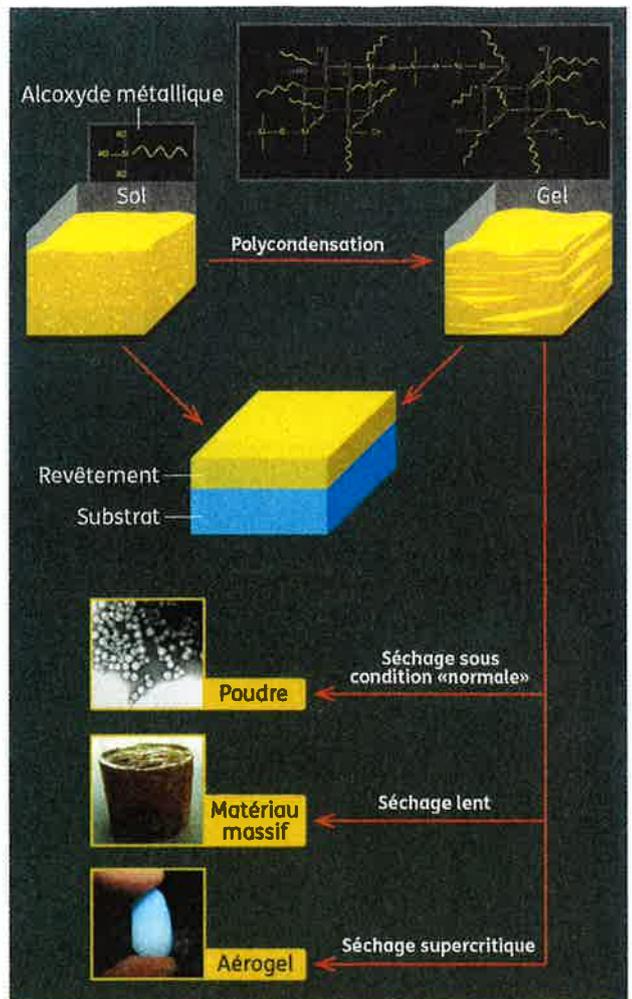
L'innovation dans les matériaux passe dorénavant, entre autres, par l'amélioration des qualités fonctionnelles de leurs surfaces, grâce à de multiples traitements. On retrouve parmi eux toute la gamme des dépôts basés sur la technologie sol-gel. Un procédé chimique à l'impact environnemental minimal. Amélioration des caractéristiques optiques, résistance à la rayure, à la corrosion, à la salissure, meilleure accroche des peintures: les applications sont multiples dans de nombreux secteurs industriels.

**C**'est en s'inspirant de la nature, et plus particulièrement des diatomées et des coccolites, des algues enveloppées par une couche de silice, que des chimistes ont réussi à obtenir des réseaux d'oxydes à des températures inférieures aux températures d'élaboration des verres et des céramiques. Ce manteau de silice qui les protège est fabriqué à des températures proches de 20 °C. Un paradoxe lorsque l'on sait que pour fabriquer un verre, il faut atteindre des températures généralement supérieures à 1 200 °C! Cette chimie dite « douce », car réalisée à température modérée, permet d'obtenir des réseaux d'oxydes métalliques synthétisés à partir d'espèces ioniques ou moléculaires en solution qui polymérisent entre elles. Cette polymérisation d'espèces minérales peut se décomposer suivant des réactions successives d'hydrolyse et de condensation.

## 1. LE PROCÉDE SOL-GEL Une chimie « douce »

Pour faire un parallèle avec la notion de polymérisation utilisée dans le monde des chimistes organiciens, la réaction d'amorçage est initiée par les réactions d'hydrolyse en milieu aqueux des précurseurs d'alcoxydes métalliques. L'étape de propagation de chaîne est ensuite réalisée par des réactions de polycondensation. Cet arrangement réalisé à l'échelle moléculaire permet d'obtenir des réseaux d'oxyde tridimensionnel dont les propriétés peuvent être ajustées en fonction des paramètres de synthèse. Ainsi, les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent être contrôlées à façon en jouant sur le pH, la température de synthèse, la nature du groupement environnant R et la quantité

**Fig. 1**  
Le procédé sol-gel



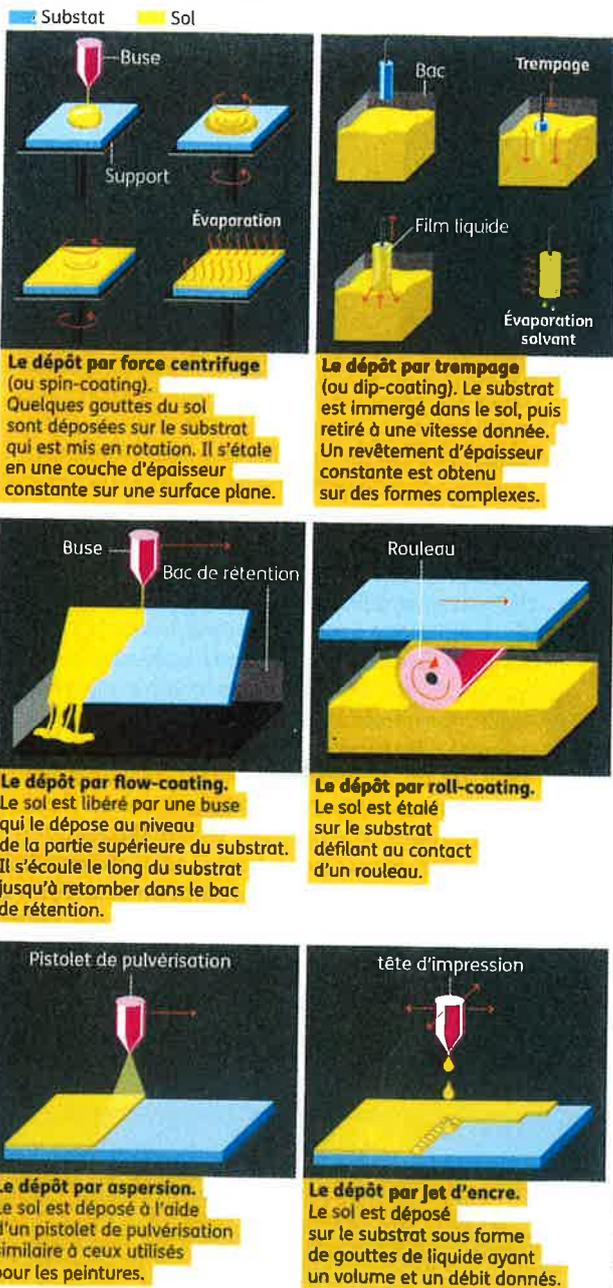
La transformation d'une solution de précurseurs d'alcoxydes métalliques en milieu aqueux en une structure colloïdale en 3D formant un gel est réalisée par polycondensation. Ce gel est alors déposé sur un substrat ou séché suivant des procédures permettant d'obtenir une poudre, un matériau massif ou un aérogel.

d'eau. Le ratio des espèces hydrolysées et condensées peut ainsi être ajusté suivant les propriétés visées. Lors des étapes successives d'hydrolyse et de condensation, les espèces moléculaires grossissent progressivement en se liant les unes aux autres et en formant des espèces intermédiaires. Ces particules colloïdales, état intermédiaire de la matière entre la solution et le solide, caractérisent l'état de « Sol »: soit des solides dispersés dans un liquide. C'est en se liant entre elles et en se condensant que ces particules passent alors dans l'état de « Gel »: soit des liquides dispersés dans un solide; d'où le nom de procédé sol-gel. Une fois le gel obtenu, ce dernier subit une étape de séchage, qui permet au matériau final de pouvoir se présenter sous des formes différentes telles que des

F. ROBERT, D.R.



**Fig. 2**  
**Les différentes techniques de dépôt en voie liquide**



» CE QU'IL FAUT RETENIR

- » **Le procédé sol-gel** est une polymérisation minérale, permettant la synthèse et la mise en œuvre de matériaux par voie liquide.
- » **La synthèse en conditions de chimie douce** des réseaux d'oxydes inorganiques ouvre la voie à la combinaison des chimies inorganique et organique pour obtenir des propriétés « à la carte ».
- » **Les matériaux** ainsi obtenus sont utilisés dans de nombreux secteurs comme revêtements apportant des caractéristiques fonctionnelles supplémentaires aux surfaces.

vent élevés. Les applications les plus matures se trouvent donc aujourd'hui dans le domaine des revêtements pour l'optique, l'aéronautique, le médical ou la protection des surfaces. Le procédé sol-gel offre désormais de nouvelles voies de développement dans la fonctionnalisation de surfaces via la création de nouvelles générations de matériaux.

## 2. LES TECHNOLOGIES LIQUIDES

### Une mise en œuvre simple

Le procédé sol-gel permet de fabriquer des réseaux d'oxydes métalliques et plus particulièrement des couches minces vitreuses d'une très grande pureté optique. C'est donc dans ce domaine qu'il trouve ses principales applications et, par conséquent, peut entrer en compétition avec les techniques de dépôt sous vide.

Les principaux avantages de ce procédé sont sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre, l'obtention de revêtements sur des formes complexes et la possibilité de réaliser des systèmes multicouches. Pour cela, les techniques de mise en œuvre en voie liquide sont des plus adaptées pour les vernis sol-gel (Fig. 2). Une fois déposés, ces revêtements subissent alors une étape de séchage, qui peut se faire par traitement thermique, insolation Ultra-Violet ou irradiation Infrarouge.

## 3. LES MATÉRIAUX HYBRIDES

### Ils combinent organique et minéral

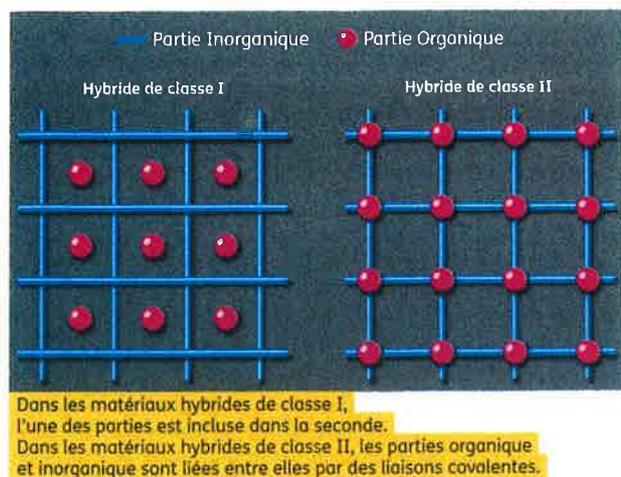
Les réseaux d'oxydes inorganiques étant synthétisés en condition de chimie douce, les températures de service peuvent être compatibles avec certains composés organiques. C'est ainsi que naquit le concept de matériau organo-minéral, ou hybride. D'après Clément Sanchez, directeur du Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (Collège de France et Jussieu), qui introduit ici le concept de nanocomposite, un système



matériaux massifs (monolithe de verres ou céramiques, réforme pour fibres), une poudre, un gel poreux, une membrane, une couche mince, un revêtement ou encore des aérogels obtenus par séchage supercritique sous pression et température contrôlées (Fig. 1).

Outre le fait que la fabrication de matériaux massifs ou l'aérogels demande une grande maîtrise du procédé de fabrication, ces matériaux nécessitent également un long temps d'élaboration et des coûts résultants sou-

**Fig. 3**  
**Les matériaux hybrides de classe I et II.**



organominéral est un système « dans lequel l'une au moins des composantes organique ou inorganique se situe dans un domaine de taille allant du dixième de nanomètre à la dizaine de nanomètres ».

Cette combinaison de parties organique et inorganique permet à ces matériaux hybrides de bénéficier des qualités des matériaux organiques et minéraux, tout en limitant l'influence des inconvénients de chacun. Ainsi, en ajustant les proportions de chacune des parties, il est possible d'ajuster les propriétés optiques, mécaniques ou encore chimiques à façon.

Il est à noter que, suivant la nature des interactions ou liaisons existantes entre la partie organique et inorganique, il est possible de classer les matériaux hybrides suivant deux classes différentes (Fig. 3).

#### 4. LES APPLICATIONS

##### De multiples revêtements fonctionnels

Connu depuis un siècle, le procédé sol-gel a pour première retombée industrielle connue un brevet de 1939 déposé par la société Schott pour des applications optiques. Ce n'est que depuis une trentaine d'années que les universitaires et les industriels s'intéressent réellement à ce procédé et à ses applications pour les domaines des films minces ou revêtements sur de nombreux supports dont l'aluminium, le verre, les plastiques, les céramiques, le titane, les textiles ou le bois (Fig. 4).

##### a. Éviter reflets et rayures

La majorité des applications en optique nécessite un grand degré de transparence ou de réflectance dans certaines zones du spectre lumineux, mais aussi des matériaux d'une grande pureté. C'est donc dans ce contexte

que les revêtements synthétisés par voie sol-gel ont trouvé leur première utilisation. À titre d'exemple, citons les recherches menées par le Commissariat à l'énergie atomique (CEA), qui a développé des vernis antireflets et réfléchissants pour les optiques du laser Mégajoule. Outre le fait de présenter des propriétés optiques exceptionnelles, ces revêtements présentent une forte tenue au flux laser. Cette fonction est apportée par un revêtement poreux d'oxyde de silicium (Fig. 5).

Une autre application des revêtements sol-gel est leur utilisation comme revêtement de protection pour les matériaux polymères utilisés en optique. À titre d'exemple, de par ses bonnes propriétés optiques et de résistance aux chocs, le polycarbonate est utilisé pour des applications optiques à haute technicité. Ainsi, plus léger, il a pu remplacer le verre dans la fabrication de « verres » pour lunettes. Mais, un de ces inconvénients est qu'il a une très mauvaise tenue à l'abrasion. Le dépôt d'un revêtement optique de protection pallie ce désavantage (Fig. 6).

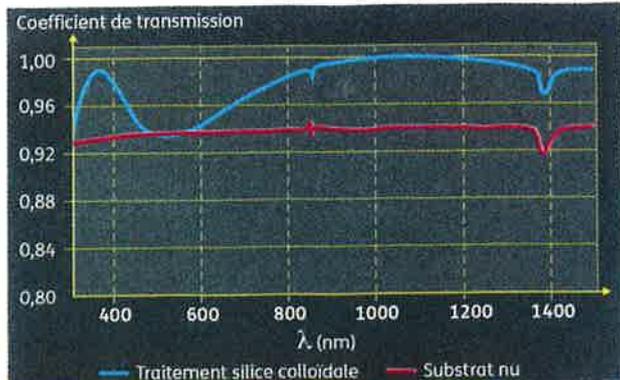
La résistance à l'abrasion ainsi obtenue est mesurée et évaluée à l'aide des mesures optiques du Haze, qui permettent de quantifier dans quelle mesure une surface présentant des défauts apparaît comme recouverte d'une voile qui en trouble la transparence. D'une part, le revêtement n'impacte en rien les propriétés optiques du substrat, ses valeurs de Haze étant comparables à celles du substrat nu. D'autre part, le revêtement remplit bien ses fonctions de protection, puisqu'il n'est affecté par l'essai d'abrasion. Ceci se traduit par la mesure de Haze, qui reste inchangée pour la partie revêtue après abrasion, tandis que la valeur du Haze augmente fortement pour la partie abrasée non revêtue.

**Fig. 4**  
**Des applications diversifiées**



Les revêtements sol-gel sont utilisables sur le bois, les métaux, le textile et les plastiques.

**Fig. 5**  
Exemple d'un traitement sol-gel antireflet



Le traitement, développé par le CEA, d'une lentille à l'aide de silice colloïdale améliore son coefficient de transmission optique en diminuant les reflets dans la gamme de longueurs d'ondes souhaitée pour l'application envisagée, ici entre 950 et 1 300 nm.

### b. Chasser liquides et salissures

Au vu de l'utilisation grandissante d'interfaces tactiles, mais aussi dans le but d'augmenter la visibilité sur des zones de vision (pare-brise, vitrage...), des revêtements sol-gel à caractère hydrophobe, oléophobe ou photocatalytique ont été développés afin de limiter la présence de salissures sur ces systèmes.

Pour atteindre des propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie, les revêtements sol-gel sont formulés et synthétisés de manière à diminuer au maximum leur énergie de surface. Celle-ci représente la faculté d'un liquide à mouiller une surface. Elle est matérialisée par l'angle  $\theta$ , formé par la surface de contact et la tangente intérieure à la goutte déposée (Fig. 7).

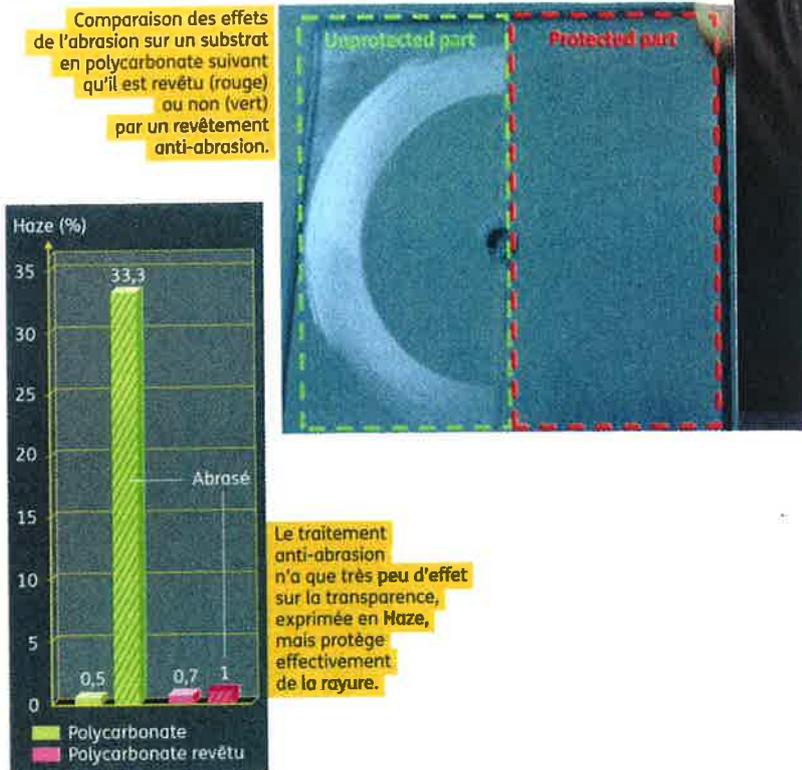
En s'inspirant de cet effet, les saletés, poussières ou liquide gras auront du mal à mouiller la surface et il sera ainsi plus facile de nettoyer une surface revêtue par un vernis sol-gel hydrophobe ou oléophobe.

Le second type de revêtement sol-gel facilitant le nettoyage de surfaces repose sur le principe de la photocatalyse du dioxyde de titane. Sous l'action des ultraviolets (UV), ce composé génère un doublet électronique électron/trou qui, par un phénomène d'oxydo-réduction, dégrade tout produit organique en contact avec sa surface.

Le spectre d'absorbance du colorant déposé sur un revêtement sol-gel photo-catalytique (Fig. 8) montre bien que la molécule se dégrade sous l'effet d'une exposition prolongée aux UV. D'après ces tests, le colorant est presque totalement dégradé au bout de 90 minutes. Cette propriété trouve donc des applications dans toute zone exposée aux UV, comme les vitrages ou les murs. À titre d'exemple, le toit en verre du théâtre national de Pékin a été revêtu par cette technologie développée en Chine par Beijing Zhang Saina Glass Technology.

Ces premières applications en optique, mais aussi le

**Fig. 6**  
Effets d'un revêtement anti-abrasion sur un verre en polycarbonate



Le traitement anti-abrasion n'a que très peu d'effet sur la transparence, exprimée en Haze, mais protège effectivement de la rayure.

fait de pouvoir contrôler à façon, en termes de chimie, structure et propriétés, les matériaux que l'on peut synthétiser, ont offert au procédé sol-gel de nouveaux champs d'application.

### c. Faciliter l'adhésion

Les matériaux hybrides définis plus haut offrent de grandes possibilités. Une de leurs applications les plus répandues est leur utilisation comme primaire d'adhésion. Pour cela, les précurseurs de type Organo-Silane offrent un vaste champ d'application en étant utilisés comme agent de couplage.

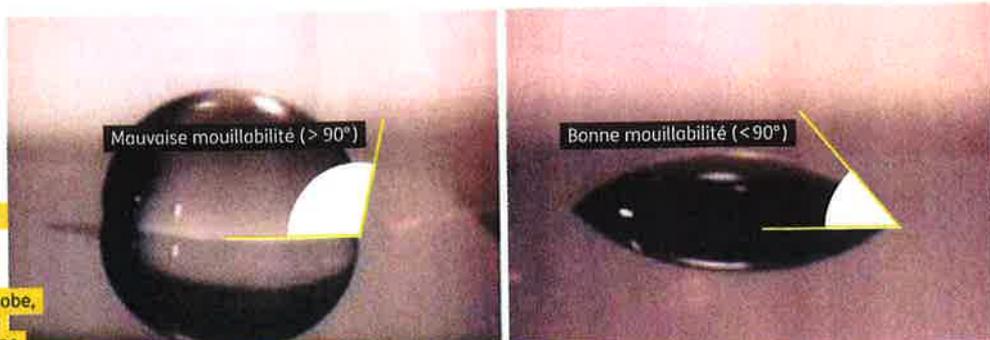
La partie hydrolysable de l'Organo-Silane s'hydrolyse et se condense à la fois sur elle-même, mais aussi sur la surface du substrat. Quant à son groupement fonctionnel (époxyde, amine, isocyanate, vinylique, ou méthacrylate, par exemple), il co-réagit à son tour avec le polymère qui vient se superposer à ce précurseur. Des liaisons covalentes sont alors créées entre le substrat et la partie organique via l'utilisation de cet agent de couplage en tant que primaire d'adhésion (Fig. 9).

### d. Éviter la corrosion

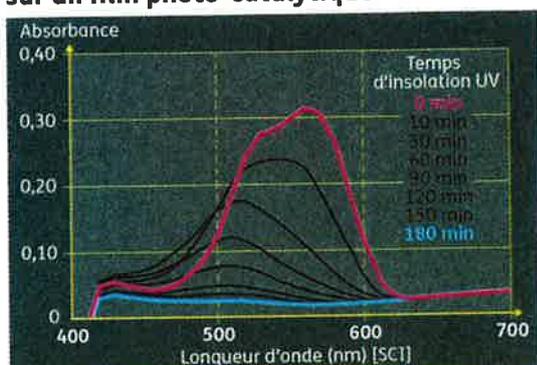
L'une des problématiques qui fait l'objet des investigations les plus poussées à ce jour dans le secteur des matériaux est celle de la corrosion. La définition de nouvelles méthodes pour la limiter constitue un champ de

**Fig. 7**  
**Mesure de l'énergie de surface**

L'énergie de surface qui apparaît à l'interface entre deux milieux denses détermine l'angle de contact que forme une goutte de liquide avec la surface sur laquelle elle se trouve. Sur une surface hydrophobe ou oléophobe, à faible énergie de surface, une goutte a du mal à s'étaler. L'angle qu'elle forme avec la surface est alors supérieur à 90°, contrairement à ce qui se passe sur une surface hydrophile ou oléophile.



**Fig. 8**  
**Photo-dégradation d'un colorant sur un film photo-catalytique**



Évolution de la photo-dégradation dans le temps d'un colorant mis en contact avec un revêtement photo-catalytique par mesure d'absorbance. Le colorant est presque totalement dégradé en 90 minutes.

recherches particulièrement actif. L'une des solutions les plus couramment utilisées est la passivation de pièces métalliques par dépôt de couches à base de Chrome VI. Or les substances utilisées dans ce procédé entrent dans la catégorie des produits cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) que les directives européennes ELV, Reach, ou RoHS imposent de remplacer. C'est dans ce contexte que les revêtements sol-gel prennent tout leur intérêt.

Les revêtements sol-gel, en se condensant sur la surface métallique, créent des liaisons pontantes métal/oxygène/silicium et forment un réseau tridimensionnel dense en surface du substrat. Ceci a pour effet de conférer au revêtement des propriétés barrières dites passives. C'est en combinant des pigments anticorrosion au vernis sol-gel que l'on augmente la tenue à la corrosion et que l'on confère alors au revêtement des propriétés barrières dites actives. Citons à titre d'exemple le projet SMILE porté par Rescoll, qui a pour objectif de développer un revêtement sol-gel de protection anticorrosion des structures d'avion. Ce revêtement est monocouche, de quelques microns d'épaisseur, actif, hybride, multifonctionnel (anticorrosion et antifongique) et

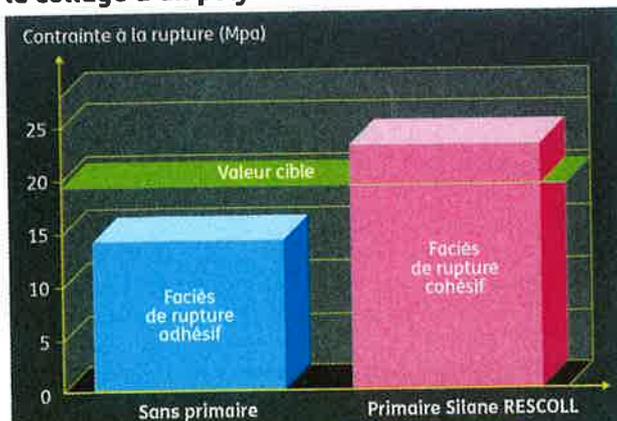
applicable par aspersion. Il satisfait les normes ISO utilisées en aéronautique (ISO 2409, 1518, 1519, 1520, 2812 & 4628 en terme d'adhérence, de résistance à la rayure, de flexibilité, de résistance à l'impact, de résistance à l'eau et au skydrol) et il dépasse les 3 500 heures au test du vieillissement en brouillard salin des ISO 9227 & 7253.

**e. Structurer des surfaces en 3D**

Dans la plupart des applications que nous avons développées, les nouvelles propriétés conférées à la matière le sont en surface, en deux dimensions. Mais, depuis quelques années, les recherches menées sur la thématique sol-gel s'orientent vers de la structuration de surface et sur l'obtention de surfaces tridimensionnelles à l'échelle du micromètre. Ainsi, plusieurs thématiques de recherche se sont intéressées à ce concept de fonctionnalisation 3D.

Suite aux recherches menées en photonique, de nouveaux matériaux ont été créés, pour des applications

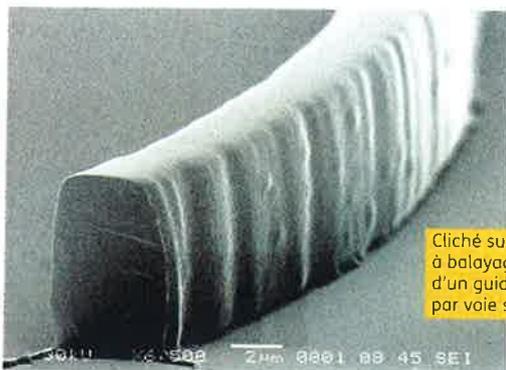
**Fig. 9**  
**Utilisation d'un primaire d'adhésion pour le collage d'un polymère sur un substrat métallique**



Le primaire renforce les propriétés d'adhésion du polymère sur le substrat et permet de passer d'une rupture adhésive à l'interface substrat métallique/polymère à une rupture cohésive dans le substrat polymère.

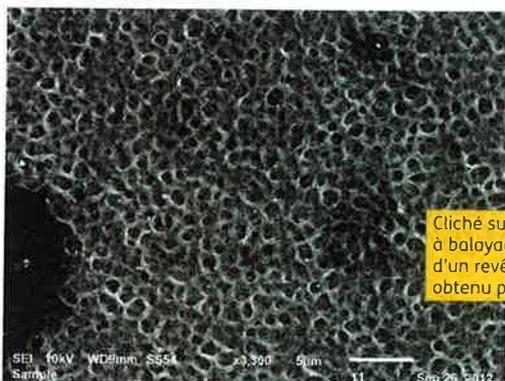
F. ROBERT, D.R.

**Fig.10**  
**Guide d'onde**



Cliché sur un microscope à balayage électronique d'un guide d'onde obtenu par voie sol-gel.

**Fig.11**  
**Revêtement poreux**



Cliché sur un microscope à balayage électronique d'un revêtement poreux obtenu par procédé sol-gel.

comme guide d'onde (Fig. 10). Ces matériaux ont la particularité de présenter un indice de réfraction adapté, qui permet de confiner et de guider la lumière à travers leur réseau.

Cette structuration peut également s'avérer utile pour des applications médicales. En formant un réseau à porosité contrôlée (Fig. 11), on peut parvenir à piéger certaines molécules qui traversent le revêtement ou à réaliser un relargage contrôlé de principe actif.

## 5. LES RETOMBÉES

### Des applications à inventer

Sans être exhaustif quant aux recherches menées sur ces matériaux et produits obtenus par le procédé sol-gel, nous avons cherché à offrir un aperçu de l'ensemble des applications possibles. Parmi les nouvelles techniques de fonctionnalisation de surface, le procédé sol-gel offre d'excellentes perspectives, car il permet d'allier la chimie des matériaux inorganiques à celles des matériaux organiques. Ainsi, de nouvelles propriétés jusqu'alors inatteignables peuvent désormais être envisageables, via la synthèse à la carte de réseaux d'oxydes métalliques. ✕



**FARO**



## Le choix n° 1. FARO Laser Scanner Focus<sup>3D</sup>

Le FARO Focus<sup>3D</sup> est un scanner compact, léger et aussi simple d'utilisation qu'un appareil photo qui permet d'effectuer des relevés intérieurs et extérieurs avec une précision millimétrique en quelques minutes seulement. Les scans capturés s'assemblent automatiquement et permettent de générer un modèle complet de bâtiments et d'usines et de les documenter. Il est ensuite facile de mesurer des distances et des surfaces directement dans le scan ou d'effectuer des analyses.

Contactez-nous au 00 800 3276 7253 pour profiter d'une démonstration gratuite ou rencontrez-nous sur le salon Architect@Work, les 13 et 14 juin à Marseille

Plus d'information sur le Laser Scanner sur : [www.faro.com/focus/fr](http://www.faro.com/focus/fr)



En savoir plus

