



**HAL**  
open science

## Quelques problèmes de dynamique d'interfaces molles

Achod André Aradian

► **To cite this version:**

Achod André Aradian. Quelques problèmes de dynamique d'interfaces molles. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001. Français. NNT : . tel-00001386

**HAL Id: tel-00001386**

**<https://theses.hal.science/tel-00001386>**

Submitted on 7 Jun 2002

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS 6**

Spécialité :  
Physique des Solides

présentée par

**Achod André ARADIAN**

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

*Sujet de la thèse :*

---

**Quelques problèmes  
de dynamique d'interfaces molles**

---

soutenue le 12 novembre 2001

devant le jury composé de :

M. Éric Clément .....	Examineur
M. Costantino Creton .....	Examineur
M. Pierre-Gilles de Gennes .....	Président
M. Jean-François Joanny .....	Rapporteur
M. Élie Raphaël .....	Examineur
M. Howard Stone .....	Rapporteur



# Remerciements

*Ma thèse s'est déroulée au laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France, où j'ai vécu trois très belles années, riches en rencontres scientifiques et humaines.*

*J'ai eu la chance extraordinaire de travailler sous la direction de Pierre-Gilles de Gennes, à qui je voudrais exprimer toute ma gratitude, notamment pour l'attention et la confiance qu'ils m'a accordées au cours de la thèse. Au contact d'un maître aussi exceptionnel, je me suis souvent senti le plus mauvais des disciples; mais l'expérience, à mon échelle, a été passionnante et immensément profitable.*

*Ma profonde reconnaissance va également à Élie Raphaël, qui a encadré ce travail au jour le jour et a ainsi largement contribué à mon apprentissage de la recherche. Sans compter son temps, ni fléchir, il m'a fait bénéficier de son aide tout au long de la thèse et m'a prodigué ses conseils éclairés et ses encouragements. Ses qualités humaines nous ont rendus proches bien au-delà du cadre strictement professionnel.*

*Je souhaite aussi remercier chaleureusement Éric Clément et Costantino Creton qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse, de même que les deux rapporteurs : Jean-François Joanny, à qui je n'ai pas facilité la tâche en lui remettant le manuscrit bien tardivement, et Howard Stone, dont le travail a été démultiplié en raison de l'obstacle de la langue, et qui m'a fait l'honneur de se déplacer tout spécialement, depuis les États-Unis, à l'occasion de la soutenance.*

*Le lieu dans lequel cette thèse a été préparée fut tout aussi important pour moi. Le laboratoire du « Collège » s'est avéré, du fait des personnes qui le peuplent, un endroit totalement enthousiasmant, rempli d'une ambiance chaleureuse où l'on se sent vite comme dans un second chez-soi.*

*Je voudrais remercier Claudine Williams pour m'y avoir accueilli. Je dois aussi des remerciements particuliers à certaines personnes que j'ai constamment sollicitées pendant ces trois ans : je pense à Marie-France Jestin et Françoise David, qui ont reçu mes requêtes diverses et variées avec bonne humeur et trouvent toujours une solution à tout; et à Florence Bonamy et Josette Come-Garry, conservatrices ultra-compétentes et ultra-sympas...je regretterai l'atmosphère de leur bibliothèque, des plus accueillantes qui soient.*

*Mes souvenirs sont indissolublement liés à tous les membres, permanents, postdocs, étudiants, que j'ai côtoyés au sein du laboratoire : ceux qui ont fréquenté le repaire des théoriciens et qui m'ont subi à toute heure du jour — matinées mises à part, bien entendu ; les très chers habitants du premier étage, indispensables compagnons et amis — nos grandes tablées de midi et nos tout aussi grandes discussions me manqueront ; enfin, les éminemment sympathiques occupants du cinquième, alternativement dans les cimes ou dans les souterrains, rencontrés avec grand plaisir lors de leurs migrations... À toutes et tous, je souhaite bonne route.*

*Avant la thèse, il y a toute une longue histoire... Pour tout ce qui a précédé et m'a mené ici, mes remerciements et ma reconnaissance vont naturellement à ma famille : les graines qui fructifient aujourd'hui, c'est elle qui, depuis fort longtemps, s'est employée à les semer. J'espère qu'elle trouvera ici une récompense à ses efforts et son soutien.*

*Je me sens également profondément redevable aux nombreuses personnes, amis de la famille, professeurs, ..., qui ont eu une influence considérable sur mon parcours ; ainsi qu'aux institutions qui ont facilité, voire permis, la poursuite de mes études supérieures : en premier lieu, l'état français, à travers ses diverses bourses, et, successivement, la fondation Gulbenkian et la fondation Georges Besse.*

*Bien sûr, je n'oublie pas mes amis, qui ont partagé les bons et les mauvais moments de ces années — et des autres.*

*Enfin, merci encore et toujours à Émilie, si proche ; insuffleuse de bulle et de tant de choses qui s'ensuivent.*

# Table des matières

<b>Présentation générale</b>	<b>9</b>
------------------------------	----------

## I Gouttes et films sur substrats poreux

---

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
<b>1 Gouttes macroscopiques aspirées</b>	<b>17</b>
1.1 Bord de goutte fortement ancré sous aspiration . . . . .	18
1.1.1 Équation d'évolution du profil . . . . .	18
1.1.2 Résolution de l'équation . . . . .	20
1.1.3 Discussion de la solution . . . . .	24
1.2 Gouttes et flaques en ancrage faible – Travaux de L. Bacri et F. Brochard . . . . .	28
1.2.1 Absorption de gouttes sphériques . . . . .	28
1.2.2 Absorption de flaques gravitaires . . . . .	30
1.3 Lien avec le régime de propagation de l'ancrage . . . . .	31
<b>2 Films de Landau-Levich sur substrats poreux</b>	<b>35</b>
2.1 Film de Landau-Levich classique . . . . .	35
2.1.1 Vitesse critique de formation d'un film . . . . .	36
2.1.2 Épaisseur du film . . . . .	37
2.2 Film de Landau-Levich sous aspiration . . . . .	40
2.2.1 Loi d'imbibition de Washburn . . . . .	41
2.2.2 Profil du film macroscopique . . . . .	42
2.2.3 Discussion . . . . .	44
2.3 Étude du voisinage de la ligne de contact . . . . .	46
2.3.1 Équations hydrodynamiques . . . . .	46
2.3.2 Détermination du profil asymptotique . . . . .	50
2.3.3 Profil d'un film de liquide totalement mouillant . . . . .	52
2.3.4 Profil d'un film de liquide partiellement mouillant . . . . .	60
2.4 Conclusions sur les films de Landau-Levich sous aspiration . . . . .	66

## II Interdiffusion et réticulation aux interfaces polymères

---

<b>Introduction</b>	<b>75</b>
<b>3 Contexte pratique et outils théoriques</b>	<b>77</b>
3.1 Présentation des latex . . . . .	77
3.2 Outils théoriques . . . . .	84
3.2.1 Interdiffusion entre fondus identiques . . . . .	84
3.2.2 Adhésion par connecteurs entre élastomères . . . . .	89
3.2.3 Cinétique de réaction dans les fondus de polymère . . . . .	92
<b>4 Modélisation de la compétition interdiffusion-réticulation</b>	<b>99</b>
4.1 Description du modèle . . . . .	99
4.1.1 Hypothèses du modèle . . . . .	99
4.1.2 Équations d'évolution . . . . .	102
4.2 Résultats : degré de coalescence et énergie d'adhésion . . . . .	108
4.2.1 Degré de coalescence . . . . .	108
4.2.2 Énergie d'adhésion . . . . .	111
4.3 Discussion de quelques points techniques du modèle . . . . .	115
<b>5 Extension du modèle aux fortes concentrations en agent réticulant</b>	<b>119</b>
5.1 « Propriétés de volume » et « propriétés d'interface » . . . . .	119
5.2 Description en lois d'échelle . . . . .	121
5.3 Extension aux fortes concentrations en agent réticulant . . . . .	124
5.3.1 Généralisation du paramètre de contrôle . . . . .	124
5.3.2 Degré de coalescence final . . . . .	124
5.3.3 Énergie d'adhésion interfaciale . . . . .	125
5.3.4 Transitions entre régimes d'adhésion et optimisation . . . . .	131
5.4 Discussion générale du modèle et perspectives . . . . .	133

## III Écoulements superficiels de matériaux granulaires

---

<b>Introduction</b>	<b>143</b>
<b>6 Modélisation des avalanches granulaires</b>	<b>145</b>
6.1 Modèle BCRE . . . . .	146
6.2 Description hydrodynamique – Équations de Saint-Venant . . . . .	151
6.3 Comparaison du modèle BCRE et des modèles hydrodynamiques . . . . .	157

<b>7</b>	<b>Déroulement d'une avalanche dans un système ouvert</b>	<b>163</b>
7.1	General aspects of the problem . . . . .	163
7.2	Unfolding of the avalanche . . . . .	168
7.2.1	Stage I: The avalanche grows to maturity . . . . .	168
7.2.2	Stage II: The static profile reaches its final state . . . . .	171
7.2.3	Stage III: The last grains are evacuated . . . . .	174
7.3	Discussion and simple checks . . . . .	176
7.3.1	Predictions for the maximum amplitude of the avalanche . . . . .	176
7.3.2	A possible experimental check . . . . .	178
7.3.3	Concluding remarks . . . . .	179
	Appendix: Detailed calculations for Stage I . . . . .	181

## IV Drainage des films de savon

---

	<b>Introduction</b>	<b>189</b>
<b>8</b>	<b>Drainage des films de savon</b>	<b>191</b>
8.1	Le drainage des films rigides . . . . .	191
8.2	Le drainage des films mobiles et la régénération marginale . . . . .	195
8.3	Questions ouvertes sur la régénération marginale . . . . .	201
<b>9</b>	<b>Striction marginale d'un film de savon</b>	<b>203</b>
9.1	Approche qualitative du problème . . . . .	203
9.1.1	Description de l'état initial . . . . .	203
9.1.2	Formation d'une striction – Approche qualitative . . . . .	206
9.1.3	Problèmes de drainage apparentés et singularités hydrodynamiques . . . . .	207
9.2	Résolution complète du profil du film . . . . .	210
9.2.1	Équation d'évolution et hypothèses . . . . .	211
9.2.2	Profil du film dans la région de Plateau . . . . .	214
9.2.3	Profil du film dans la région centrale . . . . .	215
9.2.4	Profil du film dans la région de striction . . . . .	221
9.3	Discussion des résultats . . . . .	229
9.4	De la « striction marginale » à la régénération marginale? . . . . .	234

	<b>Bibliographie</b>	<b>241</b>
--	----------------------	------------



# Présentation générale

Ce mémoire de thèse regroupe l'ensemble des travaux théoriques que j'ai effectués entre octobre 1998 et novembre 2001 sous la direction de Pierre-Gilles de Gennes et Élie Raphaël, au laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France. Les différentes thématiques de recherche qui ont été abordées au cours de cette période, et que nous développons dans les pages qui suivent, se rattachent au (vaste) domaine de la *physique de la matière molle* – tout en contenant, pour plusieurs d'entre eux, de larges incursions dans le domaine voisin de l'*hydrodynamique physique*.

La « matière molle » englobe, de manière générique, des matériaux dont les modules mécaniques sont faibles (comparativement à ceux que l'on rencontre par exemple pour les solides cristallins), et dont la forme ou la structure interne sont susceptibles de se modifier significativement sous l'effet d'une action extérieure même modeste. Pour notre travail de thèse, nous nous sommes plus spécifiquement concentrés sur les *interfaces* de tels matériaux – ce que nous appelons les « interfaces molles » – et leur comportement *dynamique*. Nous avons ainsi considéré divers types d'interfaces : interfaces liquide/air (garnies ou non de tensio-actif), interfaces polymères, ou encore surface libre d'un empilement granulaire<sup>1</sup>.

Le mémoire est découpé en quatre grandes parties exposant les différents problèmes que nous avons étudiés. Chacune des parties a été conçue pour pouvoir être lue de manière totalement indépendante des autres, et débute par une brève introduction exposant les motivations pratiques et/ou industrielles qui sous-tendent le sujet abordé.

Nous donnons ci-dessous un rapide résumé de nos travaux, en guise de guide de lecture pour la suite de ce mémoire.

La première partie de la thèse décrit certaines situations de mouillage de gouttes et de films liquides déposés sur un substrat poreux, capable de soumettre le fluide à sa surface à une aspiration ainsi qu'à un ancrage de la ligne de contact. Nous considérons deux situations modèles dans lesquelles nous montrons que cette combinaison d'effets induit des phénomènes de mouillage tout à fait inhabituels : dans une goutte macroscopique, l'influence de l'ancrage au niveau de la ligne de contact se propage progressivement vers l'intérieur du fluide et déforme l'interface avec l'air ; pour un film de Landau-Levich déposé sur une plaque poreuse tirée hors d'un bain de liquide, la hauteur du film est finie en raison de l'aspiration, et une étude détaillée au voisinage de la ligne de contact révèle une dynamique très atypique.

---

<sup>1</sup> Les milieux granulaires ne font certes pas partie, traditionnellement, de la « matière molle », mais leur surface libre, lorsqu'elle est suffisamment inclinée, devient fortement sensible à toute sollicitation extérieure et peut donner lieu à un réarrangement spectaculaire sous la forme d'une avalanche ; c'est pourquoi nous l'incluons ici dans le champ des interfaces molles.

La deuxième partie du manuscrit est consacrée à l'étude de l'interface entre deux pièces de polymère, contenant un certain taux de chaînes mobiles, lorsque s'y produisent à la fois un processus d'interdiffusion de chaînes et une réaction chimique de réticulation. Notre analyse montre que l'état final du film (obtenu après achèvement de la réaction) dépend d'un certain paramètre sans dimension s'exprimant simplement en fonction des grandeurs physico-chimiques essentielles du système (longueur des chaînes, réactivité de l'agent réticulant, etc.). Nous en déduisons alors des prédictions concernant le taux de mélange entre les pièces de polymère et l'énergie d'adhésion interfaciale.

Dans la troisième partie de ce mémoire, nous nous intéressons aux écoulements prenant place à la surface de matériaux granulaires. Dans un premier temps, nous décrivons deux modèles récemment proposés dans la littérature (le modèle « BCRE » et le modèle hydrodynamique de type Saint-Venant) et nous montrons que, sous réserve de quelques hypothèses relativement génériques, ils aboutissent aux mêmes équations du mouvement. Dans un deuxième temps, nous mettons ce jeu d'équations en pratique sur un cas particulier, ce qui nous permet de calculer le scénario analytique du déroulement d'une avalanche lorsque le profil de vitesse dans la couche en mouvement est linéaire, ainsi que certaines de ses grandeurs caractéristiques (épaisseur, débit, durée d'avalanche...).

Enfin, dans la quatrième et dernière partie, nous considérons les mécanismes à l'origine du drainage et de l'amincissement d'un film de savon suspendu dans un cadre (en dehors de toute évaporation de liquide) : dans un grand nombre de cas, ce drainage est beaucoup plus rapide qu'une simple vidange progressive due à la seule gravité ; le mécanisme qualitatif qui est alors classiquement invoqué pour expliquer cette accélération est connu sous le nom de « régénération marginale » et fait appel à une instabilité se produisant aux bordures de film. Nous analysons ici la dynamique qui prend place *avant* le développement de cette instabilité, et montrons qu'une région de film aminci se crée nécessairement près des bordures du film. Cet état précurseur semble constituer une bonne base de départ pour décrire le développement ultérieur de l'instabilité de régénération marginale.

... Bonne lecture !

**Première partie**

**Gouttes et films sur substrats poreux**



# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
<b>1 Gouttes macroscopiques aspirées</b>	<b>17</b>
1.1 Bord de goutte fortement ancré sous aspiration . . . . .	18
1.1.1 Équation d'évolution du profil . . . . .	18
1.1.2 Résolution de l'équation . . . . .	20
1.1.3 Discussion de la solution . . . . .	24
1.2 Gouttes et flaques en ancrage faible – Travaux de L. Bacri et F. Brochard . . . .	28
1.2.1 Absorption de gouttes sphériques . . . . .	28
1.2.2 Absorption de flaques gravitaires . . . . .	30
1.3 Lien avec le régime de propagation de l'ancrage . . . . .	31
<b>2 Films de Landau-Levich sur substrats poreux</b>	<b>35</b>
2.1 Film de Landau-Levich classique . . . . .	35
2.1.1 Vitesse critique de formation d'un film . . . . .	36
2.1.2 Épaisseur du film . . . . .	37
2.2 Film de Landau-Levich sous aspiration . . . . .	40
2.2.1 Loi d'imbibition de Washburn . . . . .	41
2.2.2 Profil du film macroscopique . . . . .	42
2.2.3 Discussion . . . . .	44
2.3 Étude du voisinage de la ligne de contact . . . . .	46
2.3.1 Équations hydrodynamiques . . . . .	46
2.3.2 Détermination du profil asymptotique . . . . .	50
2.3.3 Profil d'un film de liquide totalement mouillant . . . . .	52
2.3.4 Profil d'un film de liquide partiellement mouillant . . . . .	60
2.4 Conclusions sur les films de Landau-Levich sous aspiration . . . . .	66



# Introduction

Dans la présente partie, nous nous intéressons à l'évolution de gouttes et de films de liquide déposés sur des substrats poreux. De fait, nombreux sont les procédés de fabrication industrielle ou de la vie quotidienne qui mettent en jeu les propriétés de mouillage et d'imbibition de matériaux poreux. Citons-en quelques exemples concrets :

- L'action d'étaler de la peinture sur un mur, ou (plus difficile) sur une toile, apparaît pour le physicien une opération d'une redoutable complexité : on assiste au transfert de liquide d'un poreux très perméable et saturé (la brosse) vers un autre substrat poreux (le mur, la toile) dont les propriétés sont *a priori* tout à fait différentes (en termes, par exemple, de structure poreuse, d'affinité pour la peinture, et donc de cinétique d'imprégnation).
- Dans le cas de l'imprimerie quadrichrome, le matériau poreux (le papier) traverse une succession d'étapes telles qu'il peut à un moment donné de la chaîne être recouvert d'un film d'eau. Lorsque le papier passe sous l'un des rouleaux d'impression, l'eau intersticielle doit pouvoir être évacuée suffisamment vite pour ne pas gêner le dépôt de l'encre (hydrophobe). Ce processus de démouillage est alors facilité par l'aspiration de l'eau vers l'intérieur même du papier [1].
- Une autre situation courante se caractérise par le passage rapide d'un ruban (ou d'une plaque, d'une fibre) dans un bain de liquide. Un film de liquide dit de « Landau-Levich » est alors emmené par la surface du matériau à la sortie du bain. Dans le cas d'un substrat non poreux (c'est-à-dire exempt d'imbibition), les principes de cet entraînement sont bien connus et décrits [2–4]. Un substrat poreux, quant à lui, aspire le liquide et modifie donc la morphologie du film de Landau-Levich. Nous consacrons le second chapitre de la présente partie à ce problème.

On pourrait bien sûr citer beaucoup d'autres exemples issus d'activités telles que la récupération assistée du pétrole, la fabrication de textiles, la dissolution des poudres, ou encore la préservation de la pierre des monuments publics.

Si le mouillage [5,6] et le démouillage [7] de liquides sur des surfaces lisses et homogènes sont des phénomènes désormais plutôt bien compris, le comportement d'un liquide sur un matériau poreux reste relativement méconnu, notamment sur le plan théorique. Une description théorique se voulant réaliste se heurte en effet à une combinaison de difficultés : couplage de l'écoulement hydrodynamique à la surface du matériau avec celui se déroulant à l'intérieur de la matrice poreuse, forte hétérogénéité de surface (défauts rugueux ou chimiques, induisant une hystérésis prononcée des angles de mouillage), polydispersité des pores, etc.

Pour simplifier l'étude qui suit, nous adoptons le parti pris de ne retenir de l'action du substrat poreux que les aspects suivants :

- (i) *Aspiration du liquide* : le substrat soumet le liquide à un courant d'aspiration  $J$  (homogène à un volume par unité de surface et par unité de temps, c'est-à-dire à une vitesse), que nous supposerons faible et uniforme sur la surface du poreux.
- (ii) *Ancrage de la ligne de contact* : l'hétérogénéité de la surface poreuse produit un ancrage (plus ou moins fort) de la ligne de contact, origine d'une hystérésis de l'angle de contact formé par le liquide avec la surface.

Nous discutons dans ce qui suit deux situations modèles où un film ou une goutte déposés à la surface du poreux se voient prélever du liquide en continu, ce qui entraîne un « démoillage induit par l'aspiration » [8] aux propriétés parfois particulières. Le chapitre 1 est consacré à l'évolution de gouttes et de flaques sous aspiration. Le chapitre 2 présente une étude complète du problème de Landau-Levich « modifié » (c'est-à-dire avec un substrat poreux), à l'échelle macroscopique puis microscopique.

# Chapitre 1

## Gouttes macroscopiques aspirées

**N**ous nous intéressons dans ce chapitre à l'évolution de gouttes (ou de « flaques ») de taille macroscopique, posées sur un substrat poreux, et soumises *conjointement* à une aspiration d'ensemble et un ancrage de la ligne de contact [8].

En l'absence d'ancrage, et lorsque la ligne de contact est au repos, l'angle de contact  $\theta_0$  entre le liquide et le solide adopte une valeur égale à l'angle d'équilibre  $\theta_e$  donné par la classique relation de Young [5, 9], qui traduit (pour un liquide partiellement mouillant) la nullité de la résultante horizontale des tensions interfaciales  $\gamma_{SG}$  (solide/gaz sec),  $\gamma$  (liquide/gaz), et  $\gamma_{SL}$  (solide/liquide) à la ligne triple :

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma}. \quad (1.1)$$

En présence de défauts et d'hétérogénéités sur la surface poreuse, la ligne de contact est « ancrée », et l'on observe alors, plutôt qu'une seule valeur possible  $\theta_0 = \theta_e$ , un *intervalle* d'angles au repos  $\theta_0$  possibles, limité par l'angle de reculée  $\theta_r$  (en deçà duquel la ligne peut reculer) et l'angle d'avancée  $\theta_a$  (au-delà duquel la ligne peut avancer) :  $\theta_r \leq \theta_0 \leq \theta_a$ . Nous distinguerons dans la suite deux catégories d'ancrages, classées selon leur opposition plus ou moins forte à la reculée du liquide (qui est la situation d'intérêt pour le démouillage) :

- (i) *Ancrage fort*. L'angle de reculée  $\theta_r$  est nul, *i.e.*  $\theta_r = 0$ . La ligne de contact est piégée de sorte que les forces de Young ne peuvent la déplacer, et il est dans ce cas impossible au liquide de se rétracter.
- (ii) *Ancrage faible*. L'angle de reculée  $\theta_r$  est strictement positif, *i.e.*  $\theta_r > 0$ . En dessous de cet angle, la résultante des forces de Young dépasse en module la force d'ancrage et parvient à faire reculer la ligne.

Pour étudier la réponse du liquide à la double contrainte d'aspiration et d'ancrage, nous nous intéresserons à l'évolution du bord d'une goutte soumis à un ancrage fort sur le substrat (section 1.1). Nous présenterons ensuite une étude théorique et expérimentale menée par L. Bacri et F. Brochard [10] sur le comportement d'ensemble de gouttes aspirées en régime d'ancrage faible (section 1.2). Enfin, dans la dernière section (section 1.3), nous discuterons le lien entre notre étude et celle de Bacri et Brochard.

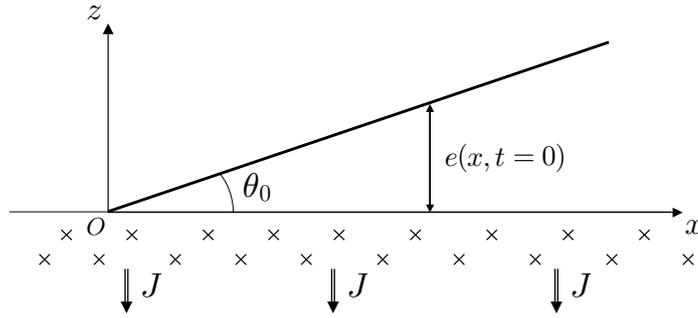


FIG. 1.1 – Bord de goutte ancré formant initialement un dièdre d'angle  $\theta_0$ .

## 1.1 Bord de goutte fortement ancré sous aspiration

Considérons une goutte posée sur la surface horizontale d'un substrat poreux. Nous nous intéressons à l'évolution du *bord de la goutte*, que l'on approxime par un dièdre (fig. 1.1). On suppose que le bord de goutte est invariant dans la direction perpendiculaire au plan du schéma, de sorte qu'on ne modélise le profil que dans le plan  $xOz$ . Dans l'état initial (à l'instant  $t = 0$ ), le dièdre de liquide présente un angle au sommet  $\theta_0$ , compris entre l'angle de reculée et d'avancée. De plus, nous supposons que nous sommes dans un régime de fort ancrage ( $\theta_r = 0$ ): la ligne de contact est alors totalement immobilisée et nous y plaçons l'origine  $x = 0$  de l'axe  $x$ . Pour simplifier, nous présumons que le courant  $J$  d'aspiration de liquide par le substrat est uniforme, et surtout, qu'il est constant dans le temps. Une telle situation n'est pas très réaliste pour la succion spontanée d'un fluide dans un poreux, et correspond plutôt à un cas d'aspiration « forcée », pour laquelle la dépression dans le poreux est créée artificiellement par une pompe travaillant à flux constant.

La question que l'on souhaite résoudre est la suivante : comment évolue le profil du dièdre sous l'effet simultané de l'ancrage et de l'aspiration ?

### 1.1.1 Équation d'évolution du profil

Nous étudions le problème en se plaçant dans l'approximation de lubrification. On note  $e(x, t)$  l'épaisseur de liquide à l'abscisse  $x$  et au temps  $t$ . La première équation correspond à la conservation du liquide, et traduit le fait que la variation d'épaisseur à un endroit est due à l'aspiration<sup>1</sup>  $J$  et à la variation spatiale du débit de liquide  $Q(x, t)$  :

$$\frac{\partial e}{\partial t} + J + \frac{\partial Q}{\partial x} = 0. \quad (1.2)$$

Le champ de pression dans le dièdre est donné par la pression de Young-Laplace, et ne dépend pas de la coordonnée verticale  $z$  (en négligeant la pression hydrostatique) :

$$p = p_g - \gamma \frac{\partial^2 e}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

<sup>1</sup> On rappelle que le courant d'aspiration, noté  $J$ , et supposé uniforme et faible, représente la quantité de liquide pompée par unité de surface et par unité de temps, et est donc homogène à une vitesse.

(dans l'approximation des faibles courbures), avec  $p_g$  la pression du gaz environnant. Le gradient (selon  $x$ ) de cette pression entraîne un écoulement de vitesse horizontale  $v(x, z, t)$  donnée par l'équation de Stokes<sup>2</sup>

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial x} = -\gamma \frac{\partial^3 e}{\partial x^3}, \quad (1.4)$$

avec  $\eta$  la viscosité du liquide. Cette équation nous indique que la dérivée seconde du champ de vitesse est indépendante de  $z$  (car  $e$  ne dépend que de  $x$  et  $t$ ), ce qui entraîne que le profil de vitesse est parabolique dans une section verticale. On utilise pour déterminer les constantes d'intégration du champ de vitesse une condition aux limites de surface libre à  $z = e(x, t)$  (contrainte tangentielle nulle) et une condition de non-glissement à la surface solide  $z = 0$  :

$$\left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{z=e} = 0 \quad \text{et} \quad v|_{z=0} = 0. \quad (1.5)$$

Le profil de vitesse obtenu à partir des équations (1.4) et (1.5) s'écrit après intégration

$$v(z) = \frac{1}{2} V^* \frac{\partial^3 e}{\partial x^3} (z^2 - 2ez), \quad (1.6)$$

où l'on a introduit la notation  $V^* = \gamma/\eta$  pour la « vitesse capillaire » (de l'ordre de 70 m/s pour l'eau). En vertu de l'éq. (1.6), le débit de liquide  $Q = \int_0^e v(z) dz$  prend la forme

$$Q(x, t) = \frac{1}{3} V^* e^3 \frac{\partial^3 e}{\partial x^3}, \quad (1.7)$$

qui, insérée dans l'équation de conservation (1.2), nous fournit l'équation d'évolution de l'épaisseur  $e(x, t)$  :

$$\frac{\partial e}{\partial t} + J + \frac{1}{3} V^* \frac{\partial}{\partial x} \left( e^3 \frac{\partial^3 e}{\partial x^3} \right) = 0. \quad (1.8)$$

Pour un faible courant d'aspiration  $J$ , on s'attend à ce que la déformation reste faible, et l'on s'autorise en conséquence à linéariser l'équation (1.8) autour du profil initial  $e(x, t)|_{t=0} = \theta_0 x$ , ce qui conduit à l'équation d'évolution linéarisée

$$\frac{\partial e}{\partial t} + J + \frac{1}{3} V^* \theta_0^3 \frac{\partial}{\partial x} \left( x^3 \frac{\partial^3 e}{\partial x^3} \right) = 0. \quad (1.9)$$

Chercher à résoudre cette équation aux dérivées partielles de manière explicite est une tâche ardue, et il est plus aisé de s'appuyer préalablement sur des considérations physiques, afin de restreindre les recherches à la classe de solutions pertinente. Suffisamment loin de la ligne de contact, l'ancrage ne doit plus se faire ressentir, si bien que l'on doit retrouver le profil que l'on aurait eu en absence d'ancrage. Ce profil « sans ancrage » correspondrait à une translation d'ensemble (sans déformation) du dièdre initial vers le bas, puisque dans ce cas le champ de vitesse dans le liquide serait strictement vertical et uniformément égal à  $J$ . L'expression analytique du profil sans ancrage serait donc  $e(x, t) = \theta_0 x - Jt$ . En présence d'ancrage, il semble alors intuitif de rechercher la solution  $e(x, t)$  de l'éq. (1.9) sous la forme

$$e(x, t) = \theta_0 x - Jt \cdot F(x, t), \quad (1.10)$$

<sup>2</sup> On se place dans un régime purement visqueux. On peut vérifier facilement que le nombre de Reynolds du problème reste tout à fait petit.

dans laquelle on fait intervenir une fonction  $F$  qui traduit les modifications dues à l'ancrage, et est telle qu'aux grands valeurs de  $x$ , on ait  $F \sim 1$ . Enfin, on recherche  $F$  elle-même sous la forme d'une fonction auto-similaire  $f(u)$  de la variable  $u = C^{\text{ste}} \cdot x/t^\alpha$  :

$$F(x, t) = f(u) = f(C^{\text{ste}} \cdot \frac{x}{t^\alpha}). \quad (1.11)$$

En substituant cette expression dans l'équation d'évolution linéarisée (1.9), on trouve, d'une part, que l'exposant  $\alpha$  est égal à l'unité, ce qui amène

$$u = \frac{3}{V^* \theta_0^3} \frac{x}{t}, \quad (1.12)$$

et d'autre part, que l'équation différentielle (ordinaire) portant sur la fonction auto-similaire s'écrit

$$-f(u) + u f'(u) + 1 = \frac{d}{du} (u^3 f'''(u)). \quad (1.13)$$

On notera que le préfacteur introduit dans l'expression (1.12) définissant  $u$  a été choisi de manière à faire disparaître tout paramètre physique de l'équation (1.13).

Avant de passer à la résolution de l'équation (1.13) proprement dite, il faut encore nous munir de conditions aux limites. Loin de la ligne de contact, on spécifie

$$f(u) \rightarrow 1 \quad \text{pour } u \gg 1, \quad (1.14a)$$

$$f^3 f''' \rightarrow 0 \quad (\text{idem}), \quad (1.14b)$$

tandis qu'à la ligne de contact,

$$f(u) = 0 \quad \text{en } u = 0, \quad (1.14c)$$

$$f^3 f''' = 0 \quad (\text{idem}). \quad (1.14d)$$

La première de ces conditions [éq. (1.14a)] rappelle que le profil avec ancrage doit rejoindre au loin le profil sans ancrage. La deuxième condition [éq. (1.14b)] assure que le débit s'annule au loin. Les deux dernières conditions fixent, respectivement, la position de la ligne de contact à l'origine [éq. (1.14c)] et la nullité du débit en ce même point [éq. (1.14d)].

### 1.1.2 Résolution de l'équation

La résolution que nous donnons ici de l'équation (1.13) se fonde sur deux développements analytiques distincts, l'un valable au voisinage de la ligne de contact ( $u = 0$ ), l'autre dans le champ lointain ( $u \gg 1$ ). Ces deux comportements sont raboutés ensuite par une procédure numérique dite de « tir ».

#### Forme analytique au voisinage de l'origine

Si l'on transforme l'équation différentielle (1.13) afin de rendre unitaire le coefficient devant la dérivée d'ordre quatre, on obtient

$$f^{(4)} + \frac{3}{u} f''' - \frac{1}{u^2} f'' + \frac{1}{u^3} f' - \frac{1}{u^3} = 0, \quad (1.15)$$

ce qui prouve que l'origine  $u = 0$  est un point où la fonction  $f$  présente une singularité. On montre alors, en appliquant les critères de classification des singularités d'une équation linéaire [11], que cette singularité est de type « singulier régulier », ce qui signifie que le comportement de  $f$  peut au voisinage de  $u = 0$  s'exprimer comme une combinaison de logarithmes et de puissances de  $u$ . Il est plus commode pour déterminer ce comportement de travailler avec la fonction auxiliaire  $\hat{f}(u)$ , définie comme l'écart de  $f(u)$  à sa valeur limite :

$$\hat{f}(u) = f(u) - 1. \quad (1.16)$$

L'équation différentielle et les conditions aux limites vérifiées par  $\hat{f}$  sont énumérées ci-dessous :

$$\hat{f}^{(4)} + \frac{3}{u}\hat{f}''' - \frac{1}{u^2}\hat{f}' + \frac{1}{u^3}\hat{f} = 0, \quad (1.17)$$

$$\hat{f}(u) \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \hat{f}^3 \hat{f}''' \rightarrow 0 \quad (\text{pour } u \gg 1), \quad (1.18)$$

$$\hat{f}(u) = -1 \quad \text{et} \quad \hat{f}^3 \hat{f}''' = 0 \quad (\text{pour } u = 0). \quad (1.19)$$

L'utilisation de la méthode systématique de Frobenius [11] pour rechercher le développement de  $\hat{f}$  à l'origine montre que celui-ci s'écrit comme une superposition linéaire de quatre séries, notées  $p_1(u), \dots, p_4(u)$  :

$$\hat{f}(u) = a_1 p_1(u) + a_2 p_2(u) + a_3 p_3(u) + a_4 p_4(u), \quad (1.20)$$

où les constantes multiplicatives  $a_1, \dots, a_4$  seront déterminés ultérieurement. Ces séries s'écrivent

$$p_1(u) = u \quad (1.21a)$$

$$p_2(u) = u^2 + \frac{u^3}{18} + \frac{u^4}{864} + \dots \quad (1.21b)$$

$$p_3(u) = 1 - \frac{7u^3}{432} - \frac{u^4}{1728} + \dots + (\log u) \cdot \left( u + \frac{u^2}{4} + \frac{u^3}{72} + \frac{u^4}{3456} + \dots \right) \quad (1.21c)$$

$$p_4(u) = 1 + \frac{13u^3}{576} + \frac{305u^4}{331776} + \dots \quad (1.21d)$$

$$+ (\log u) \cdot \left( \frac{1}{2} - \frac{u^2}{4} - \frac{19u^3}{864} + \dots \right) + (\log u)^2 \cdot \left( \frac{u}{4} + \frac{u^2}{16} + \frac{u^3}{288} + \dots \right).$$

On note que la « série »  $p_1$  est réduite à un seul terme : c'est de fait une solution exacte de l'éq. (1.17).

Imposons maintenant les conditions aux limites pour déterminer les coefficients de la combinaison linéaire (1.20). La condition  $\hat{f}(0) = -1$  [éq. (1.18)] entraîne d'une part  $a_4 = 0$  (car la série  $p_4$  diverge en  $u = 0$ ) et, d'autre part,  $a_3 = -1$ . La condition de flux nul en  $u = 0$  [éq. (1.18)] n'apporte aucune information supplémentaire. Il nous reste donc dans le développement de  $\hat{f}(u)$  près de  $u = 0$  deux coefficients libres  $a_1$  et  $a_2$ , qui ne prendront leur valeur qu'à la suite du raccord numérique. En transposant la combinaison linéaire (1.20) en terme de  $f = \hat{f} + 1$ , on obtient la forme analytique (à l'ordre trois) de  $f$  près de l'origine :

$$f(u) \sim -u \log u + a_1 u - \frac{1}{4} u^2 \log u + a_2 u^2 - \frac{1}{72} u^3 \log u + \left( \frac{a_2}{18} + \frac{7}{432} \right) u^3 \quad (u \ll 1). \quad (1.22)$$

C'est cette expression qui servira d'amorce aux petits  $u$  à la procédure numérique de tir.

### Forme analytique en champ lointain

Pour trouver la forme analytique de  $f$  en champ lointain ( $u \gg 1$ ), nous utilisons cette fois la méthode dite « WKB » [11]. À l'issue des calculs, on trouve encore une fois que  $\hat{f}$  est *a priori* le résultat de la superposition linéaire des quatre comportements asymptotiques fondamentaux  $q_1(u), \dots, q_4(u)$  :

$$\hat{f}(u) \sim b_1 q_1(u) + b_2 q_2(u) + b_3 q_3(u) + b_4 q_4(u), \quad (1.23)$$

avec les expressions ci-dessous pour les  $q_j(u)$  :

$$q_j(u) = \left( \frac{2}{9} \omega_j^2 u^{1/3} + \frac{5}{27} \omega_j u^{-2/3} + \dots \right) \cdot \exp(3 \omega_j u^{-1/3}) \quad \text{pour } j = 1, 2 \text{ ou } 3, \quad (1.24a)$$

$$q_4(u) = u. \quad (1.24b)$$

Dans l'éq. (1.24a), les  $\omega_j$  représentent les racines triples de l'unité dans le plan complexe :

$$\omega_1 = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i, \quad \omega_2 = -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i, \quad \omega_3 = 1. \quad (1.25)$$

Dans la fonction  $q_4(u)$ , on reconnaît bien entendu la même solution exacte qu'auparavant [éq. (1.21a)].

L'application des conditions aux limites (1.19), valables à grand  $u$ , nous amène à écarter d'emblée les comportements asymptotiques  $q_3(u)$  et  $q_4(u)$ , divergents. Il ne reste donc plus pour  $\hat{f}$  qu'une combinaison linéaire des séries  $q_1(u)$  et  $q_2(u)$ . En n'en retenant que les termes exponentiels (dominants), on peut la faire apparaître comme une somme d'oscillations (capillaires) exponentiellement amorties, qui traduit le comportement asymptotique de  $f(u)$  aux grandes valeurs de  $u$  :

$$f(u) \sim 1 + \left[ c_1 \cos\left(\frac{3\sqrt{3}}{2} u^{1/3}\right) + c_2 \sin\left(\frac{3\sqrt{3}}{2} u^{1/3}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} u^{1/3}\right) \quad (u \gg 1). \quad (1.26)$$

Dans cette équation,  $c_1$  et  $c_2$  sont des paramètres libres qui seront déterminés par la procédure de raboutage numérique que nous présentons dans le paragraphe qui suit.

### Construction de la solution complète

Nous sommes maintenant en position d'établir, numériquement du moins, l'allure complète du profil par une méthode de tir bilatéral.

Nous exposons brièvement ici le principe de la méthode, qui repose sur une succession d'essais et d'erreurs, jusqu'à convergence vers une solution acceptable :

- (i) On commence, par exemple, par le voisinage de l'origine, pour lequel on connaît un développement analytique de  $f(u)$  [éq. (1.22)]. On souhaite, à partir de cette région, lancer une procédure d'intégration numérique de l'équation différentielle (1.13) en direction des  $u$  croissants. Pour cela, on commence par fixer des valeurs arbitraires aux paramètres  $a_1$  et  $a_2$  intervenant dans l'expression analytique. L'équation différentielle que l'on veut intégrer étant du quatrième ordre, on a besoin de valeurs initiales pour la fonction  $f$  et ses trois premières dérivées au point de départ  $x_p$  de l'intégration numérique. Ce quadruplet de

valeurs est naturellement donné par les valeurs correspondantes du développement analytique et de ses dérivées (et dépend du choix précédent des paramètres  $a_1$  et  $a_2$ ). On peut alors effectuer l'intégration numérique, qu'on arrête à un certain point  $r$  (choisi arbitrairement) que nous nommerons point de raccord ou de raboutage.

- (ii) On procède de manière symétrique pour les grandes valeurs de  $u$ . On dispose dans cette région du comportement asymptotique donné par l'éq. (1.26), pour lequel on fixe, arbitrairement, deux valeurs d'essai pour les paramètres  $c_1$  et  $c_2$ . On effectue alors depuis un point  $x_g$  une intégration numérique en direction des  $u$  décroissants, en initiant le processus grâce aux valeurs en  $x_g$  de la forme asymptotique (et de ses dérivées). La résolution numérique est ensuite menée jusqu'au point de raboutage  $r$  choisi précédemment.
- (iii) Au point  $r$ , on compare les valeurs prises par la fonction  $f$ , obtenues par l'intégration issue des petits  $u$ , avec celles obtenues en procédant depuis les grandes valeurs. Pour que ces deux fragments de solution numérique correspondent à une seule et même solution physique (qui doit être valable, elle, sur tout l'intervalle des  $u$ ), il faut que les valeurs de la fonction  $f$  à gauche et à droite du point de raccord soient égales. De surcroît, puisque l'équation différentielle portant sur  $f$  est du quatrième ordre, il faut que ce raccord soit continu jusqu'à la dérivée *troisième*. Si ces quatre conditions (raboutage continu de  $f$ ,  $f'$ ,  $f''$  et  $f'''$  en  $r$ ) ne sont pas remplies, on réitère la démarche depuis le point (i) en choisissant de nouvelles valeurs (plus plausibles<sup>3</sup>) pour les paramètres  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $c_1$ , et  $c_2$ .
- (iv) Lorsque le raccord dans les conditions énoncées ci-dessus est enfin obtenu, c'est qu'on a déterminé les valeurs numériques des quatre paramètres  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $c_1$ , et  $c_2$  caractérisant la solution physique recherchée. On dispose alors d'une solution complète en juxtaposant les formes analytiques aux petits et grands  $u$  et les résultats de l'intégration numérique dans l'intervalle restant.

Nous avons appliqué cette méthode numérique à notre problème<sup>4</sup>. Pour  $r = 1$ ,  $x_p = 0,01$  et  $x_g = 40$ , on trouve finalement les valeurs suivantes des paramètres libres :

$$a_1 = 0,27 \quad a_2 = 0,57 \quad c_1 = -0,08 \quad c_2 = -1,19. \quad (1.27)$$

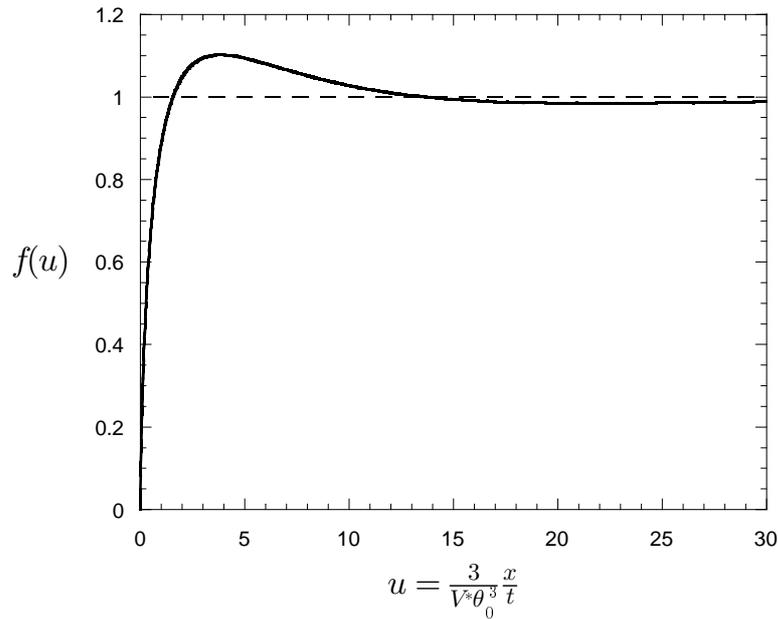
Nous présentons sur la figure 1.2 le graphe de la fonction  $f$  ainsi déterminée.

Avant de passer à la discussion physique du résultat, il est utile de faire deux remarques sur la qualité de cette résolution numérique :

- Tout d'abord, les valeurs numériques données dans l'éq. (1.27) comportent deux décimales. Il serait *a priori* possible de faire mieux, mais cela se révèle difficile (*i.e.* coûteux en temps de calcul). La limitation principale en précision provient du choix du point  $x_g$  à partir duquel l'intégration numérique vers les  $u$  décroissants est menée (pour les résultats présentés ci-dessus,  $x_g = 40$ ). En effet, l'amortissement des oscillations capillaires dans le

<sup>3</sup> Si le choix des toutes premières valeurs des paramètres libres est affaire d'intuition et de chance, les valeurs suivantes sont choisies par un algorithme (type méthode de Newton ou de la sécante) qui cherche à minimiser progressivement l'écart entre les valeurs à droite et les valeurs à gauche en  $r$ .

<sup>4</sup> La procédure a été implémentée en utilisant les fonctionnalités de résolution numérique du logiciel *Mathematica*.

FIG. 1.2 – Tracé de la fonction  $f(u)$ .

champ lointain est caractérisé par une puissance  $u^{1/3}$  dans l'exponentielle de l'éq. (1.26), et est par conséquent relativement lent. Il faudrait pour obtenir une meilleure précision aller chercher  $x_g$  nettement plus loin, ou bien faire intervenir beaucoup plus de termes dans le développement aux grands  $u$ . Dans les deux cas, la convergence de l'algorithme numérique ralentirait significativement.

- Pour que la solution trouvée par la méthode de tir soit une bonne approximation de la solution physique du problème, il est nécessaire que les résultats ne dépendent que peu du choix du point de raccord. Nous avons vérifié que c'est bien le cas dans une gamme de choix de  $r$  allant de 0,1 à quelques unités<sup>5</sup>.

### 1.1.3 Discussion de la solution

#### Longueur de cicatrisation

La caractéristique essentielle de la fonction  $f$  que nous avons calculée dans la section précédente est qu'après une première « bosse », elle atteint (à de petites oscillations près) son asymptote pour  $u \simeq 15$ . Cela se traduit physiquement, puisque  $u = 3x/(V^*\theta_0^3t)$ , par l'apparition d'une distance caractéristique  $\xi$  dépendant du temps, égale à

$$\xi(t) = V^*\theta_0^3t \quad (1.28)$$

(nous omettons ici le préfacteur numérique, de l'ordre de  $15/3$ ). Au-delà de cette distance, la fonction  $F(x, t)$ , définie par l'éq. (1.10), devient de l'ordre de l'unité, c'est-à-dire que le profil

<sup>5</sup> Idéalement, le résultat ne devrait pas dépendre *du tout* du choix de  $r$ , et c'est probablement le cas ici. En revanche, la *rapidité* (la « cinétique ») avec lequel l'algorithme converge en dépend fortement. C'est pourquoi une vérification dans une gamme plus large de valeurs de  $r$  s'est révélée techniquement difficile.

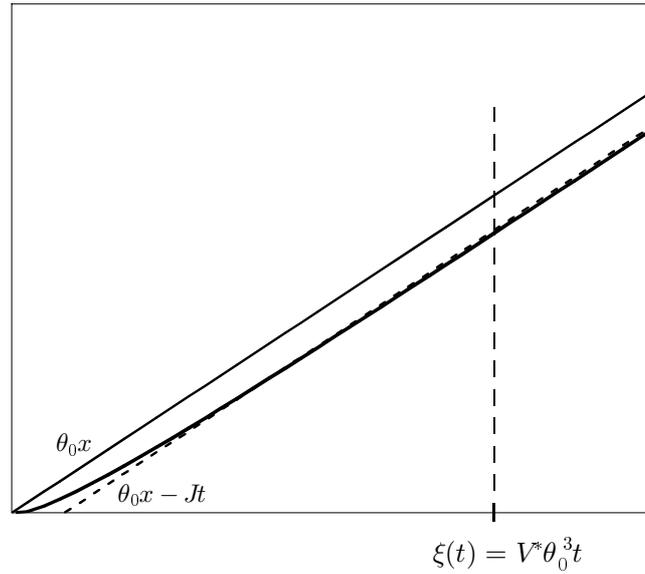


FIG. 1.3 – Profil du dièdre ancré sous déformation. Les deux droites représentent respectivement le profil initial  $\theta_0 x$  (trait plein) et le profil sans ancrage  $\theta_0 x - Jt$  (trait pointillé). La courbe représente le profil  $e(x, t)$  calculé. Cette figure est valable à tout instant  $t$  en raison de l'auto-similarité (*N.B.* : la figure a été tracée avec une valeur de  $J$  plutôt élevée  $J/(V^*\theta_0^4) \simeq 0,1$  afin de la rendre lisible).

du dièdre ancré rejoint le profil sans ancrage. C'est le comportement montré sur la figure 1.3. Ainsi, la distance  $\xi(t)$  représente une *longueur de cicatrisation* : plus près de la ligne, l'effet de l'ancrage se fait ressentir et déforme le dièdre ; plus loin, l'effet n'est pas encore perçu.

### Angle apparent et critère sur le courant d'aspiration

Il est possible de définir un angle de contact « apparent » pour le profil du liquide sous aspiration comme suit. À la distance  $x \simeq \xi(t)$  de la ligne de contact, le profil rejoint le profil sans ancrage. On peut alors calculer l'angle « apparent »  $\theta_{\text{app}}$  entre le substrat, et la droite passant par l'origine et le point de jonction  $x \simeq \xi$ . Or on a approximativement  $e(x = \xi, t) \simeq \theta_0 \xi - Jt$ , et l'angle de contact  $\theta_{\text{app}}$  est donc donné par  $\theta_{\text{app}} \simeq e(x = \xi, t)/\xi$ , soit

$$\theta_{\text{app}} \simeq \theta_0 - \frac{J}{V^*\theta_0^3}. \quad (1.29)$$

Ce résultat mérite d'être souligné : contrairement à ce que l'on pourrait croire, le profil près de la ligne ne s'aplatit pas de plus en plus avec le temps ; au contraire, l'angle du bord de goutte se bloque à une valeur *constante* (inférieure à la valeur initiale). La variation relative de cet angle de contact avant et après pompage est de l'ordre de

$$\frac{\theta_0 - \theta_{\text{app}}}{\theta_0} \simeq \frac{J}{V^*\theta_0^4}. \quad (1.30)$$

Cette équation nous fournit par la même occasion un critère au sujet de la linéarisation employée pour obtenir l'éq. (1.9) : cette linéarisation est valable tant que la variation relative de

l'angle (équation précédente) reste faible, c'est-à-dire tant que le courant  $J$  respecte le critère

$$J \ll V^* \theta_0^4. \quad (1.31)$$

Cette fenêtre de valeurs est expérimentalement tout à fait accessible. Ainsi, pour  $\theta_0 = 20^\circ$  et  $V^* = 70$  m/s, il faut  $J \ll 1$  m/s. Notons que dans les expériences de pompage forcé de Bacri et Brochard [10], les valeurs de  $J$  atteintes sont de l'ordre du  $\mu\text{m/s}$ .

### Effet de transport de soluté

On peut se faire l'image intuitive suivante de la dynamique du système. La ligne de contact étant ancrée, son voisinage doit en permanence être réalimenté en liquide (faute de quoi la ligne reculerait à cause de l'aspiration). Il doit donc exister un courant venu des régions plus épaisses. Mais, au fur et à mesure que le temps avance, il faut pour maintenir un tel courant mobiliser le liquide de régions de plus en plus lointaines, ce qui implique que le profil doive se *déformer* de plus en plus loin : celui-ci doit se départir de sa forme initiale linéaire, qui ne présente pas de gradient de pression capillaire, pour engendrer un écoulement horizontal. Ceci explique pourquoi la distance de cicatrisation  $\xi(t)$  augmente continuellement avec le temps (on aurait pu, à la lumière de ce raisonnement, baptiser  $\xi(t)$  *longueur de mobilisation* du liquide).

C'est une dynamique très similaire qui est à l'origine des auréoles formées par une tache colorée sur un vêtement ou une nappe, comme l'a montré une équipe de Chicago [12, 13] qui a étudié la formation de ces auréoles sous l'effet de *l'évaporation* et de l'ancrage. Nous transposons ici leur raisonnement au cas de l'aspiration par le substrat. Prenons l'exemple d'une tache de café : dans la goutte initiale, le café est réparti de manière *a priori* homogène. Si la goutte était absorbée par un écoulement uniquement vertical, la portion de solide sous le centre de la goutte, recouverte par la plus grande épaisseur de liquide, verrait se déposer un plus grand nombre de particules de café et devrait donc être la plus sombre. C'est l'inverse qui est observé, avec la formation d'une *auréole* plus sombre que le centre. L'explication est à chercher dans l'existence du courant de liquide que nous venons de décrire, dirigé du centre de la goutte vers la ligne de contact : ce courant transporte dans son mouvement le café vers les bords et l'y concentre<sup>6</sup>.

### Validité de la solution

Un examen attentif de la solution que nous proposons montre que, tout près de la ligne de contact, doit nécessairement apparaître une zone où l'épaisseur  $e(x, t)$  devient *négative* à cause du démarrage singulier de la fonction  $f(u)$ . En effet, pour que l'épaisseur  $e(x, t) = \theta_0 x - JtF(x, t) = \theta_0 x - Jt f(u)$  reste positive, il faut  $f(u) \leq \theta_0 x / (Jt)$ , soit encore, en utilisant la définition de  $u$  [éq. (1.12)] :

$$f(u) \leq \frac{3V^* \theta_0^4}{J} u. \quad (1.32)$$

Évaluons l'étendue de la zone sur laquelle cette condition est mise en défaut. Tout près de la ligne de contact, on a  $f(u) \sim -u \log u$  [d'après l'éq. (1.22)], ce qui permet, en remplaçant dans

---

<sup>6</sup> Parallèlement la force de l'ancrage de la ligne de contact augmente, du fait de la sédimentation de particules qui augmente localement l'hétérogénéité du substrat.

la condition que nous venons d'énoncer, de montrer que la négativité de la solution se produit pour

$$u \leq \exp\left(-\frac{3V^*\theta_0^4}{J}\right). \quad (1.33)$$

Mais la condition sur l'intensité de  $J$  donnée par (1.31) nous assure que l'argument de l'exponentielle est fortement négatif<sup>7</sup>. Par conséquent, nous avons la garantie que cette zone d'incohérence de la solution est extrêmement restreinte, et n'invalide pas l'ensemble de la résolution.

L'origine de cette incohérence doit peut-être être imputée à la linéarisation de l'équation d'évolution, simplification fortement sujette à caution au voisinage de la ligne de contact. Pour que la linéarisation de  $e(x, t) = \theta_0 x - Jtf(u)$  près de  $\theta_0 x$  soit valable, il faut  $Jtf(u) \ll \theta_0 x$ , c'est-à-dire après transformation :

$$u \gg \exp\left(-\frac{3V^*\theta_0^4}{J}\right). \quad (1.34)$$

Quand on approche par trop de la ligne de contact, cette inégalité n'est plus respectée : on pénètre dans un domaine [incluant la région négative définie par l'éq. (1.33)] où la linéarisation devient abusive. Cependant, l'argument de l'exponentielle étant comme auparavant fortement négatif, on peut en déduire que la linéarisation est, finalement, correcte partout (pour ainsi dire).

Nous ajoutons qu'il n'en est pas nécessairement de même dans une situation de succion *spontanée*, pour laquelle le courant  $J$  dépend du temps. Aux débuts de l'imprégnation, le courant  $J$  peut devenir relativement grand (et même singulier si l'on suit par exemple la loi de Washburn  $J \sim t^{-1/2}$  [14]). Dans ce cas, d'après l'éq. (1.33), la région non-linéaire devient d'ordre unité, et le problème requiert alors une résolution plus raffinée.

Enfin, on peut s'interroger sur la pertinence de l'utilisation d'équations de lubrification dans la modélisation des écoulements de fluide. On peut montrer que la vitesse horizontale moyenne vaut  $\bar{V} \simeq J/\theta_0$ , à comparer avec la vitesse verticale, d'ordre  $J$ . Ainsi, l'écoulement est d'autant plus « horizontal » (et les équations de lubrification d'autant plus valides) que l'angle  $\theta_0$  du dièdre initial est petit.

### Effet de la taille finie de la goutte

Nous avons montré qu'au cours du temps un « signal d'ancrage » se propage le long du liquide à la vitesse  $V^*\theta_0^3$  et en déforme le profil, créant un écoulement interne vers la ligne de contact. Une des propriétés les plus remarquables de cette solution est que l'angle de contact apparent  $\theta_{\text{app}}$  reste constant tout au long du processus ; mais ceci n'est possible que parce que des régions de plus en lointaines du dièdre sont mobilisées. Par suite, cet état de choses ne peut se pérenniser dans un système de taille finie comme une goutte. Le régime de « propagation de l'ancrage » que nous avons décrit doit donc s'achever lorsque la distance de cicatrisation  $\xi(t)$  devient de l'ordre de la taille du système, ce qui lui donne un temps de vie  $\tau^*$  de l'ordre de

$$\tau^* \simeq \frac{R}{V^*\theta_0^3} \quad (1.35)$$

<sup>7</sup> Cela se vérifie aussi avec les valeurs expérimentales de la réf. [10]. Pour  $\theta_0 = 20^\circ$ ,  $V^* = 70$  m/s,  $J = 5$   $\mu\text{m/s}$ , on trouve que l'argument de l'exponentielle vaut environ  $-6 \cdot 10^5$  !

où  $R$  est le rayon de la goutte. Nous reviendrons de manière plus approfondie sur ce temps  $\tau^*$  dans la section 1.3. Une fois ce temps dépassé, on peut prévoir que de nouveaux régimes doivent prendre place : ils font l'objet de la section suivante.

## 1.2 Gouttes et flaques en ancrage faible – Travaux de L. Bacri et F. Brochard

Dans cette section, nous décrivons les régimes postérieurs au régime de propagation de l'ancrage qui nous a intéressé jusqu'ici. L'étude théorique et expérimentale de ces régimes a été effectuée par L. Bacri et F. Brochard dans un article récent [10]. Nous avons estimé utile de présenter ces travaux ici, pour le lien évident qu'ils présentent avec notre étude.

Lorsque l'on dépose un volume fini de liquide sur le substrat, on peut distinguer des gouttes, qui adoptent la forme d'une calotte sphérique, et des flaques, aplaties par la gravité. En comparant les forces capillaires à la gravité, on construit la *longueur capillaire*

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.36)$$

(où  $\gamma$  représente, comme précédemment, la tension interfaciale liquide/gaz,  $\rho$  la densité du liquide et  $g$  le champ de pesanteur), marquant la transition entre gouttes et flaques : pour un rayon  $R < \kappa^{-1}$ , on a affaire à des gouttes, et, pour  $R > \kappa^{-1}$ , à des flaques.

Enfin, la situation considérée est celle d'un ancrage faible, c'est-à-dire où l'angle de recul  $\theta_r$  est non nul, laissant la possibilité au liquide de reculer sur la surface. Nous rappelons aussi que ces auteurs se sont intéressés au cas de l'imbibition forcée, c'est-à-dire où le courant d'aspiration  $J$  est imposé de manière externe au poreux, et reste constant au cours du temps.

### 1.2.1 Absorption de gouttes sphériques

Nous commençons par décrire les régimes observés pour les gouttes sphériques. Dans les expériences décrites, le liquide est déposé sur le substrat en l'expulsant d'une seringue. En conséquence, dans l'état initial, l'angle de contact de la goutte avec le support est proche de l'angle d'avancé  $\theta_a$ . Bacri et Brochard observent alors deux régimes successifs dans l'évolution de la goutte (figure 1.4) :

- (i) *Régime bloqué*. L'angle de contact reste supérieur à  $\theta_r$ , et la goutte est aspirée à surface de contact et rayon constants.
- (ii) *Régime de rétraction*. L'angle de contact devient proche de  $\theta_r$ . La ligne de contact commence à reculer, et la goutte se rétracte sous l'effet du pompage.

#### Régime bloqué

La diminution du volume  $\Omega$  de la goutte s'écrit par conservation du liquide :

$$\frac{d\Omega}{dt} = \Pi R^2 J, \quad (1.37)$$

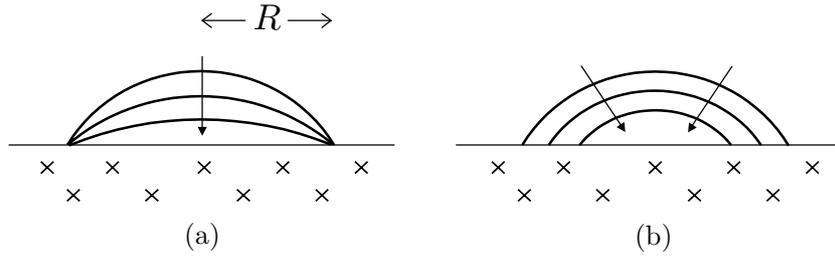


FIG. 1.4 – Régimes d'aspiration d'une goutte. (a) Régime bloqué. (b) Régime de rétraction.

avec  $R$  le rayon (constant) de la goutte bloquée. D'autre part, la goutte conservant un aspect de calotte sphérique tout au long du processus, le volume peut être calculé en fonction de l'angle au bord  $\theta$  par la relation géométrique (valable aux petits angles)  $\Omega = \frac{\pi}{4}R^3\theta(t)$ , qui, substituée dans l'éq. (1.37), fournit une équation différentielle pilotant l'évolution de  $\theta(t)$ . Après intégration, il ressort que l'angle de contact diminue linéairement avec le temps, en suivant la loi

$$\theta(t) = \theta_a - 4\frac{J}{R}t. \quad (1.38)$$

Par ailleurs, pour une calotte sphérique, il existe une autre relation géométrique, qui lie la hauteur  $h(t)$  au centre de la goutte à l'angle de contact  $\theta(t)$  selon

$$h = R \tan(\theta/2) \simeq R\theta/2. \quad (1.39)$$

En s'aidant de l'éq. (1.38), on aboutit à une diminution là encore linéaire :

$$h(t) = h|_{t=0} - 2Jt. \quad (1.40)$$

Ces prédictions théoriques simples sont clairement confirmés par l'expérience [10].

Puis, l'angle de contact diminuant au cours du temps, il vient un moment où l'angle de recul est atteint : la ligne de contact commence alors à reculer et on entre dans le régime de rétraction.

### Régime de rétraction

Dans ce régime, la ligne de contact recule au fur et à mesure que le pompage progresse. Les vitesses de recul étant suffisamment lentes, on constate [10] que l'angle dynamique formé par la goutte reste très proche de l'angle de recul  $\theta_r$  : ce régime-ci se déroule donc à angle de contact  $\theta \simeq \theta_r$  fixé et rayon  $R(t)$  variable (à l'inverse du régime « bloqué » précédent).

Il suffit pour calculer l'évolution du rayon au cours du temps de reprendre l'équation de conservation (1.37) et de la combiner à nouveau avec la relation géométrique  $\Omega = \frac{\pi}{4}R(t)^3\theta_r$ , mais cette fois avec  $R(t)$  pour variable. L'équation différentielle sur  $R$  ainsi obtenue s'intègre facilement, et donne une diminution linéaire du rayon

$$R(t) = R|_{t=0} - \frac{4}{3}\frac{J}{\theta_r}t. \quad (1.41)$$

Ce régime « de rétraction » se poursuit jusqu'à absorption complète de la goutte.

### 1.2.2 Absorption de flaques gravitaires

Les flaques présentent une succession de régimes tout à fait similaires à ceux que nous venons de décrire. Néanmoins, la différence de morphologie des flaques vis-à-vis des gouttes sphériques entraîne des modifications dans le détails des lois.

#### Régime gravitaire bloqué

Le volume de la flaque  $\Omega$  s'écrit  $\Omega = \Pi R^2 e(t)$ , où  $e$  est l'épaisseur dans la partie plane (et  $R$  est constant). En insérant cette formule dans l'équation de conservation du volume  $d\Omega/dt = \Pi R^2 J$  [éq. (1.37)], et en intégrant, on trouve que l'épaisseur au centre diminue linéairement

$$e(t) = e|_{t=0} - Jt. \quad (1.42)$$

Pour faire ensuite le lien entre cette épaisseur et l'angle de contact, Bacri et Brochard proposent l'argument suivant [10]. Dans le cas d'une flaque *statique* sur un substrat sans hystérésis, il existe une relation entre l'épaisseur au centre et l'angle d'équilibre :  $e = \kappa^{-1}\theta_e$ , obtenue en équilibrant forces capillaires et pression hydrostatique (voir la réf. [15]). Or ici, l'aspiration étant faible, la flaque garde une forme quasi-statique, et les auteurs proposent de généraliser la relation statique en l'appliquant aux grandeurs dynamiques correspondantes<sup>8</sup> :  $e(t) = \kappa^{-1}\theta(t)$ . On a alors simplement  $\theta(t) = e(t)/\kappa^{-1}$ , ce qui permet en utilisant l'équation (1.42) d'en déduire la loi

$$\theta(t) = \theta_a - J\kappa t, \quad (1.43)$$

où il a été tenu compte du fait que l'angle est initialement proche de  $\theta_a$ . L'angle de contact décroît, et lorsqu'il atteint l'angle de reculée, la flaque transite vers le régime de rétraction.

#### Régime gravitaire de rétraction

Dans ce régime, la surface de contact de la flaque avec le support diminue. La rétraction étant, ici encore, lente, l'angle de contact reste proche de  $\theta_r$ , auquel il sera pris égal. Par conséquent, l'épaisseur de la flaque reste aussi fixée, à  $e_r = \kappa^{-1}\theta_r$ . Le volume de la flaque s'écrit par suite  $\Omega = \Pi R(t)^2 e_r$ , que l'on substitue dans (1.37), pour obtenir l'équation différentielle

$$\frac{\dot{R}}{R} = -\frac{J}{2e_r}. \quad (1.44)$$

Ceci s'intègre en une loi de rétraction exponentielle

$$R(t) = R|_{t=0} \exp\left(-\frac{t - t_r}{\tau_r}\right), \quad (1.45)$$

où  $t_r$  représente le temps auquel le régime de rétraction s'enclenche (nous y reviendrons plus loin), et  $\tau_r = 2e_r/J$  est une constante de temps caractéristique.

<sup>8</sup> Les auteurs ne présentent pas dans leur article de justification de cette relation généralisée. Notons que la référence [15] montre qu'une relation identique existe pour l'étalement d'une flaque sous l'effet de la gravité, en équilibrant la dissipation due à l'étalement et l'énergie de gravité récupérée. Mais la flaque a un volume constant et repose sur un substrat sans hystérésis pour lequel la loi angle dynamique-vitesse est connue. La transposition de ce résultat au cas qui nous occupe ne semble donc pas immédiate.

Enfin, lorsque le rayon  $R(t)$  en diminuant passe en dessous de la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ , la flaque retrouve une forme de goutte sphérique : la dynamique du système entre alors dans le régime de rétraction de goutte (§ 1.2.1), et le rayon  $R(t)$  transite vers une décroissance linéaire [éq. (1.41)].

### 1.3 Lien avec le régime de propagation de l'ancrage

Nous discutons dans cette section comment s'opère la transition entre le régime de propagation de l'ancrage, que nous avons analysé dans la section 1.1, et les régimes de Bacri et Brochard, puis comment on peut envisager de mettre en évidence, sur le plan expérimental, l'existence du régime de propagation.

#### Transition entre le régime de propagation de l'ancrage et le régime bloqué

Considérons, par exemple, une goutte en forme de calotte sphérique. Aux temps courts, le régime de propagation de l'ancrage prend place. Son étude nous a appris que des écoulements horizontaux de liquide apparaissent (afin de maintenir la ligne de contact en place) dans une couronne s'étendant de la ligne de contact jusqu'à une distance  $\xi(t) = V^* \theta_0^3 t$  vers l'intérieur de la goutte. Au-delà de  $\xi(t)$ , le liquide « ignore » complètement ce qui se passe aux bords, et se comporte comme un film infini sous aspiration, en présentant un champ de vitesse uniformément vertical et égal à  $J$ . Cependant, après le temps  $\tau^*$  défini par l'éq. (1.35), ce régime de propagation de l'ancrage trouve une fin, car *toute* la goutte est « avertie » de l'ancrage de la ligne. Durant le régime de propagation de l'ancrage, l'angle de contact était resté constant [éq. (1.29)] grâce à l'apport continu de fluide de l'intérieur ; lorsque ce régime cesse, cet équilibre se rompt, et l'angle de contact doit commencer à diminuer sous l'effet de l'aspiration. Dès lors, *l'ensemble* de la goutte doit s'y adapter, et l'épaisseur au centre  $h(t)$ , jusqu'alors indifférente aux effets de bord, devient dictée par la valeur de l'angle de contact [relation géométrique (1.39)] : on transite alors vers le *régime bloqué*, premier des régimes décrits par Bacri et Brochard (§ 1.2.1).

#### Mise en évidence expérimentale du régime de propagation de l'ancrage

Le régime de propagation de l'ancrage que nous avons prédit théoriquement n'a pas pu être observé dans le cadre des expériences de Bacri et Brochard. Nous formulons ici deux propositions qui pourraient peut-être aider à sa détection.

L'observation directe de la déformation du profil au bord de la goutte, due à l'ancrage, semble irréaliste. En effet, si l'on cherchait par exemple à mesurer l'angle de contact  $\theta_{app}$  (qui dévie de l'angle initial  $\theta_0$ ), l'application de la formule (1.30) nous montre qu'il faudrait expérimentalement une précision relative sur l'angle de  $10^{-4}$  degrés (avec  $\theta_0 = 20^\circ$ ,  $V^* = 70$  m/s,  $J = 5$   $\mu\text{m/s}$ )... Il faut donc se replier sur des signes *indirects* témoignant de l'existence du régime de propagation de l'ancrage.

La première voie possible repose sur l'observation de gouttes sphériques. On remarque, dans ce cas, que la transition entre régime de propagation de l'ancrage et régime bloqué s'accompagne

pour l'évolution temporelle de l'épaisseur au centre  $h(t)$  d'une rupture de pente : dans le premier régime, l'écoulement au centre est uniquement vertical avec une vitesse  $J$ , ce qui entraîne  $dh/dt \sim -J$ , alors que dans le deuxième, l'écoulement au centre est plus complexe et l'on a  $dh/dt \sim -2J$  [éq. (1.40)]. Il serait peut-être possible expérimentalement de suivre avec précision l'évolution temporelle de l'épaisseur  $h(t)$  au centre de la goutte, pour laquelle on chercherait si une rupture de pente se produit peu après le début de l'expérience. Sa présence serait alors un signe de la réalité du régime de propagation de l'ancrage.

Une deuxième difficulté s'interpose néanmoins : le régime de propagation de l'ancrage n'a en général qu'un temps de vie  $\tau^*$  très court [éq. (1.35)]. Pour une goutte d'eau de rayon  $R = 1$  mm, on trouve  $\tau^* \simeq 0,3$  ms (ce qui explique que ce régime ne soit pas observable dans les expériences de Bacri et Brochard). Pour remédier à cela, on peut jouer principalement sur la viscosité du liquide : en prenant un mélange eau/glycérol 1:4, on abaisse  $V^*$  jusqu'à  $V^* = 1,1$  m/s [10], ce qui ramène  $\tau^*$  dans une gamme plus raisonnable :  $\tau^* \simeq 2 \cdot 10^{-2}$  s. Il doit être certainement possible de faire mieux encore.

On peut aussi envisager une seconde voie pour les expériences, en travaillant avec des flaques plutôt qu'avec des gouttes sphériques. En effet, les flaques étant plus étendues, on peut espérer gagner du temps pour la durée de vie  $\tau^*$  du régime de propagation de l'ancrage. Il n'est cependant pas trivial d'évaluer ce gain, car on ne connaît pas la vitesse de propagation du « signal d'ancrage » dans la zone plate de la flaque : faire  $\theta_0 = 0$  dans la formule  $V^*\theta_0^3$  donne une vitesse nulle, ce qui n'a pas grand sens ; par conséquent, la durée de vie  $\tau^*$  n'est plus donnée par la relation (1.35). Pour éviter toute confusion, nous noterons le temps de vie  $\tau_{\text{flaque}}^*$  dans le cas d'une flaque.

Si à présent  $\tau_{\text{flaque}}^*$  devient suffisamment grand pour rejoindre les gammes temporelles accessibles à l'expérience, la quantité à suivre expérimentalement ne devrait plus être l'épaisseur  $e(t)$  au centre, car, pour une flaque, on n'attend plus de rupture de la pente  $de/dt$  [l'équation (1.42) montre que dans le régime bloqué, la pente reste égale à  $-J$  comme dans le régime de propagation]. L'espoir dans le cas d'une flaque se situe plutôt du côté des temps d'enclenchement des différents régimes. On attend en effet successivement le régime de propagation de l'ancrage, le régime bloqué, puis le régime de rétraction. Ce dernier régime est le seul des trois pour lequel le rayon de la flaque change, et on peut espérer détecter cet événement avec assez de sensibilité expérimentale pour déterminer précisément le temps  $t_r$  [défini dans l'éq. (1.45)] auquel il démarre. Or, comme ce démarrage n'a lieu qu'une fois le régime de propagation et le régime bloqué achevés, on peut écrire

$$t_r = \tau_{\text{flaque}}^* + \tau_b, \quad (1.46)$$

où  $\tau_b$  désigne le temps de vie du régime bloqué. On peut d'autre part estimer théoriquement  $\tau_b$ , qui est le temps nécessaire pour que l'angle de contact diminue de sa valeur initiale (proche de  $\theta_a$ ) jusqu'à l'angle de reculée  $\theta_r$  : d'après l'éq. (1.43), on trouve

$$\tau_b = \kappa^{-1}(\theta_a - \theta_r)/J. \quad (1.47)$$

Ainsi, en comparant la valeur de  $t_r$  mesurée expérimentalement à la valeur de  $\tau_b$  calculée ci-dessus, on peut espérer d'après (1.46) constater un écart dû au temps de vie  $\tau_{\text{flaque}}^*$  du régime de propagation de l'ancrage (s'il existe). Bien sûr, il faudrait alors choisir un liquide suffisamment visqueux et une flaque suffisamment étendue pour rendre cet écart temporel plus facilement observable.



## Chapitre 2

# Films de Landau-Levich sur substrats poreux

Dans ce chapitre, nous nous consacrons à l'étude de films de Landau-Levich déposés sur un substrat poreux lors du passage dans un bain de liquide [8]. L'organisation du chapitre est la suivante. Dans la section 2.1, nous rappelons les propriétés des films de Landau-Levich classiques. Dans la section 2.2, nous présentons les modifications attendues, du point de vue macroscopique, pour un film déposé sur un substrat le soumettant à un pompage. Nous constaterons que cette description laisse quelques questions en suspens quant à la structure du film à l'approche de la ligne de contact. Nous tentons d'y répondre dans la section 2.3, en étudiant les détails du film dans le voisinage de la ligne de contact, d'abord pour un liquide totalement mouillant, puis partiellement mouillant. Enfin, la dernière section (sect. 2.4) présentera une discussion des résultats obtenus, et proposera une démarche simple pour inclure certains effets des défauts de surface.

### 2.1 Film de Landau-Levich classique

La déposition de films sur des surfaces, par entraînement de liquide lors du passage dans un bain, a été étudiée expérimentalement par Goucher et Ward [16] dès 1922 et théoriquement par Landau et Levich [2] en 1942. L'importance industrielle du phénomène a donné lieu à de nombreuses études, qui en ont révélé de multiples variantes (ensimage des fibres [4], induction de la paroi interne d'un capillaire par une goutte [17], entraînement d'eau par un rouleau [18, 19], etc.) et ont étendu la gamme des régimes explorés, notamment en ce qui concerne la vitesse d'entraînement et la nature du liquide (pour ce dernier cas, voir par exemple [20]).

Nous décrivons ici la situation classique d'une plaque, dans le régime pour lequel les éléments essentiels sont la viscosité et la capillarité (régime dénommé « visco-capillaire » dans la réf. [4]), et dont nous préciserons les limites d'application plus bas.

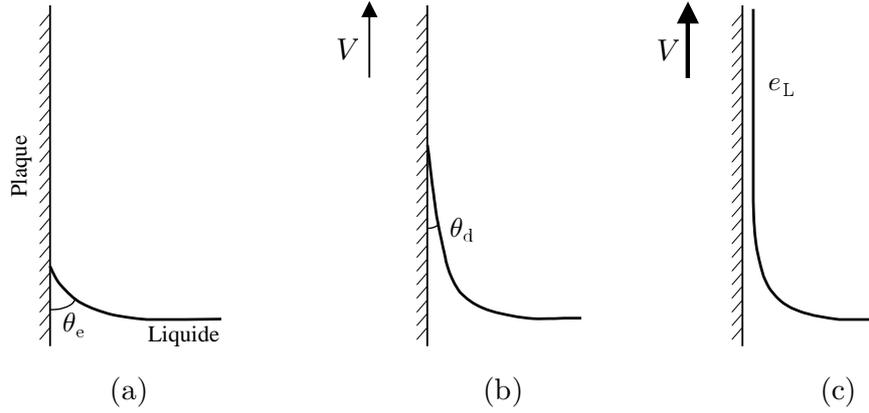


FIG. 2.1 – Tirage d’une plaque hors d’un bain de liquide partiellement mouillant. (a) Situation statique ( $V = 0$ ). (b) Tirage à une vitesse  $V < V_c$ . (c) Déposition d’un film d’épaisseur  $e_L$  pour  $V > V_c$ .

### 2.1.1 Vitesse critique de formation d’un film

Tirons une plaque solide (plane, non-poreuse, sans hystérésis) à une vitesse  $V$  hors d’un bain de liquide. Plusieurs situations peuvent être observées suivant la valeur de la vitesse de tirage et le signe du paramètre d’étalement  $S$  défini par

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma). \quad (2.1)$$

La figure 2.1 dépeint les trois possibilités correspondant à un liquide partiellement mouillant (*i.e.*  $S < 0$ ).

La situation limite  $V = 0$  correspond à la situation statique : le liquide forme un ménisque qui se hisse à une hauteur de l’ordre de  $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/(\rho g)}$  (exprimant l’équilibre entre pression capillaire et pression hydrostatique), et rejoint la surface avec un angle égal à l’angle  $\theta_e$  donné par la loi de Young [éq. (1.1)].

Lorsque la vitesse de tirage  $V$  est non-nulle, mais demeure en-dessous d’un certain seuil  $V_c$ , il se forme un « ménisque dynamique » se raccordant à la surface avec un angle  $\theta_d$  inférieur à l’angle d’équilibre  $\theta_e$ . Cette situation a été décrite théoriquement par de Gennes [21] : les forces capillaires (forces de Young) luttent contre l’entraînement du liquide (qui tend à créer des interfaces défavorables) et maintiennent la ligne de contact *fixe* dans le référentiel du laboratoire. Dans le référentiel de la plaque, cela revient à faire *reculer* le ménisque, ce qui montre qu’il existe un écoulement visqueux, dissipatif, dans le liquide. La puissance dissipée doit être compensée par la puissance des forces motrices de l’écoulement, c’est-à-dire la puissance fournie par la résultante des forces de Young. Pour un angle de contact  $\theta_d$ , la puissance des forces de Young s’écrit  $\mathcal{W}_Y = V(\gamma \cos \theta_d + \gamma_{SL} - \gamma_{SG}) = V(\gamma \cos \theta_e - \gamma \cos \theta_d)$  [en utilisant la relation de Young (1.1)], que l’on peut approximer aux petits angles par  $\mathcal{W}_Y \simeq \frac{1}{2}V\gamma(\theta_e^2 - \theta_d^2)$ . La dissipation  $\mathcal{W}_{\text{diss}}$  peut, elle, se calculer par le travail de la force de friction visqueuse sur la paroi [21] : en notant  $z$  la distance à la ligne de contact le long de la paroi solide, et  $x$  la distance perpendiculaire à la paroi, on a  $\mathcal{W}_{\text{diss}} = V \int_{z_{\text{min}}}^{z_{\text{max}}} \eta (\partial v / \partial x)_{\text{paroi}} dz$ , où l’intégrale est prise entre deux longueurs de coupures ( $z_{\text{min}}$  microscopique, et  $z_{\text{max}}$  macroscopique). La viscosité du liquide y est désignée par le symbole  $\eta$ , et la dérivée partielle représente le gradient de vitesse pris à la paroi. Ce gradient

peut être calculé facilement pour un dièdre d'angle  $\theta_d$  petit [21] :  $(\partial v/\partial x)_{\text{paroi}} = 3V/(\theta_d z)$ . On a alors  $\mathcal{W}_{\text{diss}} = 3(\eta V^2/\theta_d) \int_{z_{\text{min}}}^{z_{\text{max}}} \frac{dz}{z} = 3L(\eta V^2/\theta_d)$  avec  $L = \log(z_{\text{max}}/z_{\text{min}})$ , qui représente dans la pratique un facteur de l'ordre de 10. En égalant les deux puissances  $\mathcal{W}_Y$  et  $\mathcal{W}_{\text{diss}}$ , on obtient finalement la relation [21]

$$\frac{1}{2}\gamma(\theta_e^2 - \theta_d^2)V = L\frac{3\eta V^2}{\theta_d}. \quad (2.2)$$

De cette égalité, on tire alors la loi donnant l'angle dynamique  $\theta_d(V)$  adopté par le ménisque lorsque la plaque est déplacée à la vitesse  $V$ , ou, réciproquement, la loi donnant la vitesse de reculée  $V(\theta_d)$  de la ligne de contact en fonction de l'angle dynamique :

$$V(\theta_d) = V^* \frac{(\theta_e^2 - \theta_d^2)\theta_d}{6L}, \quad (2.3)$$

où la vitesse capillaire est définie selon  $V^* = \gamma/\eta$ .

On constate alors facilement que cette loi  $V(\theta_d)$  admet une vitesse maximum, de l'ordre de  $V^*\theta_e^3$  [21]. Lorsque l'on tire la plaque plus rapidement que cette vitesse maximum, les forces capillaires ne peuvent plus fournir l'énergie nécessaire au maintien de la ligne de contact et l'égalité (2.2) devient incorrecte. La ligne de contact est alors entraînée à l'infini, déposant derrière elle un film de liquide, dit « film de Landau-Levich ». La vitesse critique  $V_c$  au-delà de laquelle un film est déposé sur la plaque est ainsi assimilable à la vitesse maximale de la courbe de fonctionnement  $V(\theta_d)$  :

$$V_c \simeq V^*\theta_e^3 \quad (S < 0). \quad (2.4)$$

Dans le cas du mouillage total ( $S \geq 0$ ), la situation est plus simple. La formation d'un film étant toujours énergétiquement favorable, le liquide est entraîné sur la plaque dès que la vitesse de tirage est non-nulle. En terme de vitesse critique, on a donc

$$V_c = 0 \quad (S \geq 0). \quad (2.5)$$

Dans le cas d'une surface présentant une hystérésis de l'angle de contact, on ne sait à ce jour qu'assez peu de la loi liant la vitesse à l'angle dynamique [l'équivalent de l'éq. (2.3)], ce qui rend une extension des calculs précédents hasardeuse. Néanmoins, les expériences menées [22,23] ont permis de proposer empiriquement de déduire la vitesse critique  $V_c$  pour un substrat avec hystérésis de l'expression sans hystérésis (2.4) en y remplaçant simplement l'angle de Young  $\theta_e$  par l'angle de reculée  $\theta_r$  :

$$V_c \simeq V^*\theta_r^3 \quad (2.6)$$

On notera que cette vitesse est inférieure à celle calculée en l'absence d'hystérésis, car  $\theta_r < \theta_e$  : puisque la ligne de contact est soumise à des forces d'ancrage, elle est plus facilement entraînée par le mouvement de la surface. Dans le cas d'un liquide totalement mouillant, on avait déjà  $V_c = 0$  sans hystérésis, on peut déduire suite à la remarque précédente que cette valeur reste valable en présence d'hystérésis.

### 2.1.2 Épaisseur du film

Connaissant les conditions requises pour l'apparition d'un film, on cherche maintenant à connaître l'épaisseur du film déposé sur la plaque dans le régime de tirage  $V > V_c$ . Nous présentons une approche très simplifiée, en lois d'échelle ; on pourra consulter notamment l'article

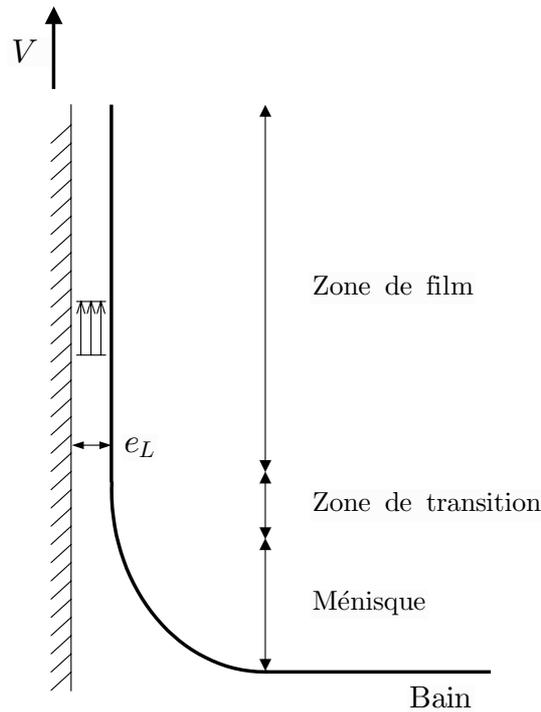


FIG. 2.2 – Structure d'un film de Landau-Levich classique, en trois zones. Dans la zone de film, d'épaisseur  $e_L$ , les lignes de courant sont parallèles à la plaque. *Note* : les dimensions relatives des différentes zones n'ont pas été respectées par souci de lisibilité.

original de Landau et Levich [2] ou les réfs. [3,4] pour des présentations plus complètes, ainsi que la réf. [24] pour une approche mathématiquement rigoureuse (valable à faible vitesse de tirage), basée sur la théorie des raccords asymptotiques.

La morphologie d'un film de Landau-Levich peut être séparée en trois zones (voir figure 2.2) :

- (i) *La zone du film* proprement dit. Son épaisseur est constante et égale à  $e_L$ , où l'écoulement se fait avec un profil de vitesse uniforme dans l'épaisseur.
- (ii) *Le ménisque* formé par le liquide, depuis le bain jusqu'à la plaque. Pour une faible vitesse de tirage, le profil du ménisque se confond avec le profil d'un ménisque statique, tronqué cependant peu avant la naissance du film, où doit s'insérer une troisième zone décrite ci-dessous.
- (iii) *Une zone de transition* dans laquelle le film se forme, située entre le ménisque statique et la zone du film. Cette zone s'étend sur une distance que nous noterons  $\sigma$  et présente une épaisseur proche de celle du film  $e_L$ .

Ce sont les circonstances de l'écoulement dans la zone de transition, où naît le film, qui contrôlent l'épaisseur finale du film  $e_L$ . Pour écrire les équations hydrodynamiques dans cette zone, nous adoptons pour système de coordonnées, un axe  $z$  parallèle à la plaque (verticale), et un axe  $x$  perpendiculaire à la plaque. Le niveau du bain de liquide loin de la plaque correspond à  $z = 0$ , et le plan de la plaque à  $x = 0$ . Enfin, Le profil de la surface libre du film est repéré par la fonction  $e(z)$ .

L'équation de Stokes s'écrit  $\eta \partial^2 v / \partial z^2 = \partial p / \partial x = -\gamma \partial^3 e / \partial x^3$ , en utilisant pour la pression

l'expression (1.3). En raisonnant aux dimensions, ceci se réécrit

$$\eta \frac{\bar{v}}{e^2} \simeq \gamma \frac{e}{\sigma^3}, \quad (2.7)$$

où la notation  $\bar{v}$  exprime la vitesse moyenne du liquide dans la zone de transition.

La seconde équation vient naturellement de la conservation du débit  $Q$  entre la zone de transition et le film proprement dit. Dans la zone du film, on a simplement  $Q = e_L V$ . Dans la zone de transition, l'épaisseur est au premier ordre aussi de l'ordre de  $e_L$ , ainsi l'on a aussi  $Q \simeq e_L \bar{v}$ . On déduit, en égalant ces deux expressions du débit, l'égalité de la vitesse moyenne dans la zone de transition et de la vitesse de tirage de la plaque :

$$\bar{v} \simeq V. \quad (2.8)$$

Enfin, la dernière équation provient du raccord entre la zone de transition et le ménisque statique dont les courbures doivent être égales. La courbure dans le ménisque statique est d'ordre  $\kappa$  (l'inverse de la longueur capillaire), tandis que du côté de la zone de transition, elle s'écrit  $\partial^2 e / \partial z^2 \simeq e / \sigma^2$ . La condition de raccord s'écrit donc

$$\frac{e}{\sigma^2} \simeq \kappa. \quad (2.9)$$

En combinant les trois équations (2.7), (2.8) et (2.9), on obtient l'expression de l'épaisseur du film de Landau-Levich que l'on cherchait :

$$e_L \simeq \kappa^{-1} \left( \frac{V}{V^*} \right)^{2/3}. \quad (2.10)$$

On reconnaît dans cette formule le *nombre capillaire*  $Ca$ , défini par le rapport entre la vitesse typique de l'écoulement et la vitesse capillaire  $V^*$  :

$$Ca = \frac{V}{V^*}. \quad (2.11)$$

On peut ainsi réécrire l'épaisseur de Landau-Levich sous sa forme usuelle

$$e_L \simeq \kappa^{-1} Ca^{2/3}. \quad (2.12)$$

En insérant cette dernière expression dans l'éq. (2.9), on peut aussi déduire la taille de la zone de transition

$$\sigma \simeq \kappa^{-1} Ca^{1/3}. \quad (2.13)$$

Lorsque le raccordement (2.9) est effectué sur les véritables profils (et non en lois d'échelle), on trouve qu'un préfacteur numérique modifie légèrement l'équation (2.12), qui devient [3, 4]

$$e_L = 0,94 \kappa^{-1} Ca^{2/3}. \quad (2.14)$$

Les résultats que nous venons d'énoncer dans les équations (2.12) et (2.13) sont en réalité valables dans la limite des *faibles nombres capillaires*  $Ca$  (régime « visco-capillaire »), pour deux raisons principales.

D'une part, nous avons dans nos calculs négligé l'influence du drainage gravitaire du film, qui a tendance à l'amincir. Or, une telle simplification est valable tant que la pression hydrostatique

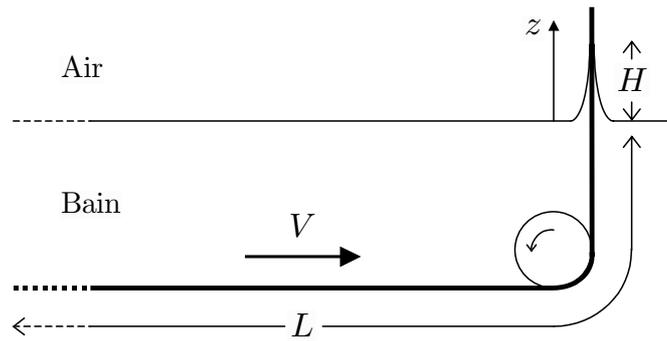


FIG. 2.3 – Défilement d’un ruban poreux dans un bain de liquide, avec entraînement d’un film à la sortie. La distance  $L$  représente la longueur totale du trajet dans le bain, et  $H$  donne la hauteur du film.

est faible devant la pression de Laplace dans la zone de transition, c’est-à-dire tant que l’on a  $\gamma e/\sigma^2 \gg \rho g \sigma$ . En utilisant les résultats (2.12) et (2.13) pour  $e_L$  et  $\sigma$ , cette condition se traduit en un critère sur le nombre capillaire,

$$Ca^{1/3} \ll 1, \quad (2.15)$$

ce qui montre que le nombre capillaire doit rester petit.

D’autre part, nous avons occulté l’inertie du fluide, qui devient de plus en plus importante quand la vitesse de tirage augmente. L’inertie tend elle à *épaissir* le film (régime « visco-inertiel » [4]). Les nombres sans dimensions pertinents qui doivent être utilisés pour évaluer la portée des effets inertiels sont le nombre de Reynolds (construit avec l’épaisseur de Landau-Levich du film) et le nombre de Weber (qui compare la pression cinétique à la pression de Laplace). Nous nous contenterons simplement de remarquer que d’un point de vue pratique, les effets inertiels restent en général négligeables en-dessous de  $Ca \simeq 10^{-2}$ .

Enfin, les expériences menées [4] avec des fibres [pour lesquelles il faut dans la loi (2.12) remplacer  $\kappa^{-1}$  par le rayon de la fibre] confirment que la loi de Landau-Levich est très bien suivie pour des nombres capillaires allant jusqu’à environ  $10^{-2}$ .

## 2.2 Film de Landau-Levich sous aspiration

Nous cherchons maintenant à calculer comment le film de Landau-Levich « classique » décrit ci-dessus doit être modifié lorsque le substrat est poreux. L’approche que nous exposons ici est due à É. Raphaël et P.-G. de Gennes [25]. La motivation du travail est d’origine pratique : comme nous l’avons écrit dans l’introduction de la présente partie, de nombreux procédés industriels impliquent le passage d’un ruban poreux dans un bain de liquide, à la sortie duquel un film est emporté selon le mécanisme de Landau-Levich (figure 2.3). Toutefois, le ruban continue à pomper du liquide après sa sortie, de sorte que le film externe mincit en s’élevant : la question est de savoir sur quelle hauteur il persiste après le bain.

### 2.2.1 Loi d'imbibition de Washburn

La première étape est de modéliser l'imbibition spontanée du matériau : on utilise pour cela la classique loi de Washburn. Nous ne présentons pas une démonstration complète de cette loi [14] par souci de concision, mais en rappelons ci-dessous le principe et les résultats importants.

L'idée est de modéliser un matériau poreux comme une collection de capillaires. Plaçons-nous à un instant  $t$  donné après qu'une couche de liquide a été déposée à la surface du poreux (initialement sec), et notons  $h(t)$  la profondeur du matériau imprégné à cet instant. À l'intérieur d'un pore, on suppose que l'écoulement peut se modéliser comme un écoulement de Poiseuille, si bien que le débit  $q$  (pour ce pore) prend la forme usuelle

$$q = \frac{d_p^4}{\eta} \frac{\partial p}{\partial z}, \quad (2.16)$$

où  $d_p$  est le diamètre du pore. Le gradient de pression  $\partial p/\partial z$  mesuré le long du pore est égal à la perte de charge  $\Delta P = 2\gamma/d_p$  (due à la pression de Laplace<sup>1</sup>) entre la surface du poreux et le front de liquide dans le pore, divisée par la longueur sur laquelle la perte de charge s'applique, c'est-à-dire la longueur de la colonne  $h(t)$ . Ainsi, on obtient en remplaçant dans (2.16)

$$q = \frac{d_p^4}{\eta} \left( \frac{2\gamma}{d_p} \frac{1}{h} \right) = \frac{2\gamma d_p^3}{\eta} \frac{1}{h}. \quad (2.17)$$

En multipliant ce courant  $q$  (pour un pore) par le nombre de pores par unité de surface, on obtient l'expression du courant  $J$  d'aspiration :  $J = (\phi/d_p^2) q$ , où la *porosité*  $\phi$  représente l'aire effectivement occupée par les pores sur une portion de matériau poreux d'aire unité, et où  $d_p^2$  est l'aire d'un pore. La conservation du liquide impose en outre que le liquide aspiré à la surface (courant  $J$ ) est stocké au fur et à mesure dans les pores, ce qui a pour conséquence d'augmenter la profondeur d'imprégnation  $h(t)$  selon l'équation

$$J = \frac{\phi}{d_p^2} q = \phi \frac{dh}{dt}. \quad (2.18)$$

En substituant (2.17) dans (2.18), on aboutit à l'équation différentielle  $h dh/dt = 2V^* d_p$ , qui se résout en

$$h(t) = \sqrt{2D_p t}, \quad (2.19)$$

avec

$$D_p = 2V^* d_p. \quad (2.20)$$

Ainsi, l'épaisseur de matériau imprégnée suit une loi diffusive, avec un coefficient de diffusion  $D_p$  dépendant à la fois des caractéristiques du fluide et du poreux<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> On néglige ici la gravité, et on suppose que le gaz présent initialement dans le pore ne crée pas de pression antagoniste. Cela suppose que le gaz ne subit pas de compression significative au cours de l'invasion, soit parce que la longueur sèche est encore grande, soit parce qu'il existe des voies d'échappement.

<sup>2</sup> L'expression donnée ici pour  $D_p$  ne dépend que de deux paramètres grâce à la simplicité du modèle spécifique de poreux choisi. On peut toutefois lui donner un caractère plus universel en faisant appel aux paramètres semi-empiriques génériques en usage pour les matériaux poreux : on écrit alors plutôt  $D_p = 2V^* K \Sigma / \phi$ , où  $K$  est la *perméabilité* du milieu et  $\Sigma$  son *aire spécifique*. Pour le modèle décrit dans le texte, on a, en fait,  $K \simeq \phi d_p^2$  et  $\Sigma \simeq 1/d_p$ .

En revenant maintenant à l'éq. (2.18), on déduit la loi d'évolution du courant d'aspiration  $J$  :

$$J(t) = \phi \sqrt{\frac{D_p}{2t}}. \quad (2.21)$$

Le courant d'imbibition diminue donc au cours du temps.

### 2.2.2 Profil du film macroscopique

Nous retournons maintenant à la géométrie de la fig. 2.3, et cherchons à décrire, aux petits nombres capillaires et à une échelle macroscopique, le profil adopté par le film entraîné à la sortie du bain de longueur  $L$ . On place pour cela un axe  $z$  vertical le long du ruban, dirigé vers le haut, dont l'origine  $z = 0$  repère le niveau de la surface du liquide au repos.

L'intensité de l'aspiration  $J$  en une portion donnée du ruban dépend de la « durée d'imbibition »  $t_{\text{imb}}$  qu'elle a passé en présence du liquide et durant laquelle elle a pu s'imbiber. Ainsi la durée d'imbibition de la portion de ruban située (à l'instant que l'on considère) à la hauteur  $z$  au-dessus du bain peut être évaluée à  $t_{\text{imb}} \simeq (L + z)/V$ . Par conséquent, d'après (2.21), le courant d'aspiration le long du ruban dépend de l'altitude  $z$  selon  $J(z) = \phi \sqrt{VD_p/2} (L + z)^{-1/2}$ , ce qui s'écrit encore

$$J(z) = J_0 \left( \frac{L}{L + z} \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad J_0 = J(0) = \phi \sqrt{VD_p/(2L)}. \quad (2.22)$$

Nous commençons par considérer le cas où  $J$  est pratiquement indépendant de  $z$  sur l'étendue du film. Il faut pour cela que la hauteur de persistance du film  $H_0$  reste modeste par rapport à  $L$ , ce qui permet au premier ordre d'approximer (2.22) par  $J(z) \simeq J_0$ . La structure attendue pour le film, représentée sur la figure 2.4, est tout à fait similaire à celle d'un film de Landau-Levich classique. Elle comprend, en partant du bas, le ménisque statique, de courbure  $\kappa^{-1}$ , la zone de transition, d'épaisseur  $e \simeq \kappa^{-1}Ca^{2/3}$  et d'extension  $\sigma \simeq \kappa^{-1}Ca^{1/3}$ , et enfin la zone de film. C'est cette dernière zone qui est principalement modifiée par l'aspiration.

En l'absence de pompage, les particules de fluide se meuvent dans la zone de film parallèlement à la surface du ruban, avec une vitesse égale à sa vitesse de défilement  $V$ . En présence d'un pompage  $J$ , que l'on suppose faible ( $J \ll V$ ), une vitesse normale à la plaque, égale à l'aspiration  $J$ , s'ajoute à la vitesse parallèle  $V$ , de sorte que les particules prennent une trajectoire inclinée vers le ruban, et finissent par s'engouffrer dans le matériau poreux. Ainsi, l'écoulement dans la région du film reste uniforme (et non-dissipatif), mais avec des lignes de courant inclinées selon un angle

$$\theta = \frac{J_0}{V} \ll 1. \quad (2.23)$$

Cet angle  $\theta$  demeure petit, c'est pourquoi on a présumé que le reste de la structure (ménisque et zone de transition) ne sont pas affectés outre mesure par l'aspiration, et gardent les dimensions qu'ils prennent habituellement sans aspiration.

Au raccord entre zone de transition et zone de film, l'épaisseur de la couche de liquide est égale à l'épaisseur classique  $e_L \simeq \kappa^{-1}Ca^{2/3}$ , puis le film s'incline ensuite de l'angle  $\theta$ . Nous en déduisons donc que la hauteur  $H_0$ , sur laquelle le film persiste au-dessus du bain, s'écrit simplement

$$H_0 = \frac{e_L}{\theta} = e_L \frac{V}{J_0}. \quad (2.24)$$

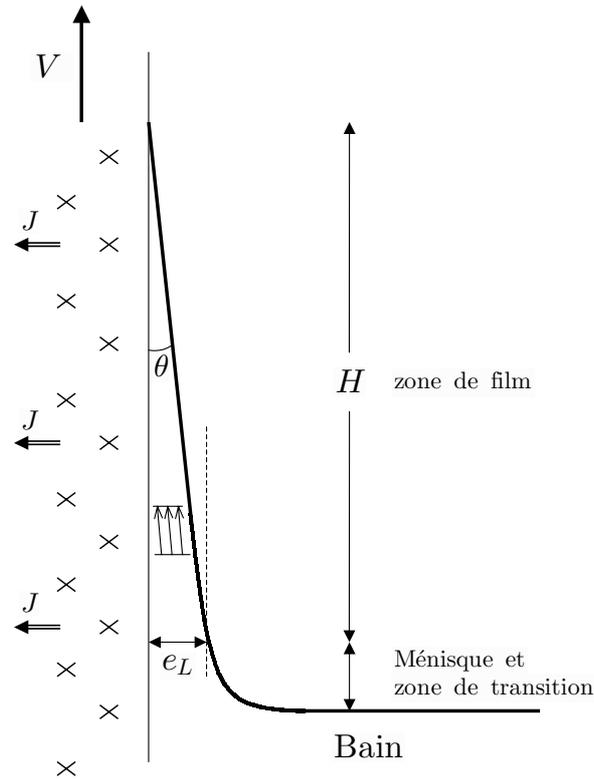


FIG. 2.4 – Aspect d'un film de Landau-Levich sous aspiration.

En utilisant les équations (2.12), (2.20) et (2.22), on arrive finalement à

$$H_0 = \left( \frac{2L}{d_p} \right)^{1/2} \frac{\kappa^{-1}}{\phi} Ca^{7/6} \quad (Ca \ll 1). \quad (2.25)$$

Avec des valeurs typiques ( $2L/d_p = 10^{-4}$ ,  $\kappa^{-1} = 1$  mm,  $\phi = 0,1$ ), cette formule nous fournit l'ordre de grandeur numérique suivant :  $H_0 \simeq (1 \text{ mètre}) \times Ca^{7/6}$ .

Si maintenant la hauteur de persistance du film n'est plus négligeable devant la longueur du bain  $L$ , il nous faut tenir compte de la formule (2.22) donnant  $J(z)$  sans la simplifier. L'angle  $\theta$  d'inclinaison des lignes de courant devient alors local et prescrit la pente du profil :

$$\theta(z) = -\frac{de}{dz} = \frac{J(z)}{V}. \quad (2.26)$$

En y substituant l'expression de  $J(z)$  [éq. (2.22)] et en intégrant, on trouve un profil d'épaisseur de la forme

$$e(z) = e_L - 2 \frac{J_0}{V} \left( \sqrt{L(L+z)} - L \right). \quad (2.27)$$

On peut extraire de ce profil la nouvelle hauteur  $H$  de persistance du film :

$$H = H_0 \left( 1 + \frac{H_0}{4L} \right), \quad (2.28)$$

qui est, comme on s'y attend, supérieure à la hauteur  $H_0$  trouvée avec  $J = C^{\text{ste}}$  (en effet, l'aspiration diminue à présent avec l'altitude). Dans le cas où  $H \gg L$ , on voit que (2.28) donne

$$H \simeq \frac{H_0^2}{4L}, \quad (2.29)$$

et la dépendance de  $H$  relativement au nombre capillaire devient alors  $H \sim Ca^{7/3}$ .

### 2.2.3 Discussion

La description que nous venons de donner d'un film de Landau-Levich sous aspiration suscite plusieurs questions et remarques que nous discutons ci-dessous.

#### Hauteur réelle du film

Ainsi qu'on peut le constater sur la figure 2.4, la hauteur de persistance  $H$  calculée précédemment [eqs. (2.25) et (2.28)] ne correspond pas exactement à la hauteur réelle à laquelle se situe la ligne de contact par rapport au niveau du bain. Pour obtenir cette dernière, il faut en fait y ajouter la taille de la zone du ménisque ( $H_1 \simeq \kappa^{-1}$ ), ainsi que la taille (plus modeste) de la zone de transition ( $H_2 = \sigma \simeq \kappa^{-1}Ca^{1/3}$ ). Dans certains cas favorables, la hauteur de persistance  $H$  peut devenir plus grande que les autres, mais elle sera souvent comparable à elles et il faudra effectivement tenir compte des deux autres hauteurs précitées.

#### Saturation du poreux

La loi de Washburn, utilisée pour décrire l'imbibition du poreux, n'est pas valable pour les temps trop longs, car elle ne prend pas en compte que le poreux finit par se saturer de liquide, et que l'aspiration tombe alors à zéro. Que se passe-t-il dans un tel cas, c'est-à-dire si le ruban poreux n'est pas très épais et sature au cours du processus<sup>3</sup> ?

Si la saturation se produit dès l'intérieur du bain, il n'y a pas d'aspiration au niveau du film entraîné et on retrouve la situation classique décrite par Landau et Levich. Si la saturation se produit plutôt au niveau du film, nous tendons à penser qu'au-dessus de la cote du point de saturation, le profil du film redevient parallèle à la plaque ( $\theta = J/V \rightarrow 0$ ) et garde l'épaisseur qu'il a atteinte au point de saturation.

#### Courbure du profil

Ainsi qu'on peut le voir dans l'éq. (2.27), le profil  $e(z)$  proposé pour le film présente une courbure non nulle, et crée donc nécessairement des écoulements dont il n'a pas été tenu compte dans la description précédente. Nous devons vérifier que cette omission n'est pas invalidante. Pour cela, on commence par calculer le gradient de pression capillaire effectivement engendré par le profil (2.27) :

$$\left| \frac{\partial p}{\partial z} \right| = \gamma \left| \frac{\partial^3 e}{\partial z^3} \right| = \gamma \frac{3}{4} \frac{\theta L^{1/2}}{(L+z)^{5/2}} \leq \gamma \frac{\theta}{L^2}. \quad (2.30)$$

On prend comme ordre de grandeur de ce gradient la borne supérieure donnée dans l'éq. (2.30). L'application de l'équation de Stokes nous permet ensuite de connaître la variation de vitesse moyenne  $\delta V$  attendue à cause de ce gradient de pression :  $\eta (\partial^2 \delta V / \partial x^2) = \partial p / \partial z$ , soit en ordre

---

<sup>3</sup> Cette question est due à H. A. Stone.

de grandeur,  $\eta(\delta V/e_L^2) \simeq \gamma\theta/L^2$ . Nous trouvons donc une variation relative de vitesse<sup>4</sup>

$$\frac{\delta V}{V} \simeq \frac{V^*}{V} \frac{\theta}{L^2} e_L^2. \quad (2.31)$$

Avec l'aide des équations (2.12) et (2.23), et avec  $Ca = V/V^*$ , cette dernière expression se transforme en

$$\frac{\delta V}{V} \simeq \left(\frac{\kappa^{-1}}{L}\right)^2 \frac{J_0}{V^*} Ca^{-2/3}. \quad (2.32)$$

De plus, grâce à (2.20) et (2.22), on sait que

$$\frac{J_0}{V^*} = \phi\left(\frac{d_p}{L}\right)^{1/2} Ca^{1/2}, \quad (2.33)$$

que l'on peut remplacer dans (2.32) pour obtenir en fin de compte

$$\frac{\delta V}{V} \simeq \phi\left(\frac{\kappa^{-1}}{L}\right)^2 \left(\frac{d_p}{L}\right)^{1/2} Ca^{-1/6}. \quad (2.34)$$

Il est facile de voir qu'avec les valeurs usuelles  $\phi = 0,1$ ,  $\kappa^{-1}/L = 10^{-3}$  et  $d_p/L = 10^{-4}$ , la perturbation  $\delta V/V$  ci-dessus est tout à fait négligeable pour toute valeur physique de  $Ca$ , validant par là le profil proposé.

### Ligne de contact

Une dernière question, beaucoup plus épineuse, réside dans la compréhension de la structure fine du film près de la ligne de contact à  $z = H$ .

Nous avons montré que la surface du liquide adopte un angle  $\theta(z)$  dicté *uniquement* par la composition des vitesses d'aspiration  $J$  et de tirage  $V$  [éq. (2.26)]. Mais à l'approche de la ligne de contact, l'angle du profil devrait rejoindre l'angle de contact dicté par l'équilibre (à supposer que l'on sache l'écrire) des forces capillaires, visqueuses, et d'ancrage sur les défauts de la surface. Or, l'angle du profil à la ligne de contact vaut  $\theta(z)|_{z=H} = J(H)/V$ , valeur *a priori* sans rapport avec l'angle de contact requis. Il semble donc qu'il y ait ici une incompatibilité, au moins locale, entre notre solution et les restrictions sur l'angle de contact imposées par la physique de la ligne de contact<sup>5</sup>.

Plus problématique encore que l'angle à la ligne de contact, *l'existence* même d'une ligne de contact semble parfaitement paradoxale : si un film se dépose sur le ruban, c'est que la vitesse de défilement  $V$  est nécessairement supérieure à la vitesse critique  $V_c$  de formation d'un film [éqs. (2.4), (2.5) et (2.6)]. Or au-delà de cette vitesse, nous avons justement montré que la ligne de contact ne peut plus être retenue par les forces capillaires (et d'ancrage), et c'est pourquoi elle est emportée à l'infini et qu'un film se dépose. Donc, dans la situation que nous avons étudiée, une telle ligne de contact ne devrait pas pouvoir exister ; pourtant l'aspiration du liquide par le poreux en force l'existence en annulant l'épaisseur du liquide.

Nous nous devons d'essayer de lever ce paradoxe en étudiant plus précisément le profil du film au voisinage de cette ligne de contact atypique : c'est ce à quoi nous nous employons dans la section qui suit.

<sup>4</sup> L'expression de la variation de vitesse que nous donnons ici diffère quelque peu de l'expression originale donnée dans la réf. [25] :  $|\partial^3 e/\partial z^3|$  y était estimée en « moyennant » sur l'ensemble du film, *i.e.*  $|\partial^3 e/\partial z^3| \simeq e_L/H^3$ , et non en dérivant l'équation (2.27).

<sup>5</sup> Cette remarque a été faite aux auteurs par J.-F. Joanny.

## 2.3 Étude du voisinage de la ligne de contact

Nous nous concentrons dans la présente section sur la structure fine du film de Landau-Levich auprès de la ligne de contact, dans le but de résoudre les difficultés soulevées dans la section précédente.

### 2.3.1 Équations hydrodynamiques

Nous traitons le problème dans une approche hydrodynamique *continue* où la taille des pores  $d_p$  est très petite. La surface solide sera donc considérée comme parfaitement homogène, et nous omettrons toutes les complications de l'écoulement du liquide au voisinage d'un pore [26]. Nous reviendrons toutefois sur l'effet de la taille réelle des pores à la fin de la section.

En outre, les phénomènes qui nous intéresseront ici étant restreints au très proche voisinage de la ligne de contact (comme nous le verrons plus bas), nous considérons en première (et très bonne) approximation que le courant d'aspiration reste *constant* dans la région étudiée, avec une valeur que nous notons simplement  $J$  [égale à  $J(z = H)$  dans la formule (2.22)].

Nous supposons pour l'heure que la surface solide n'ancre pas la ligne de contact et que l'on n'a pas d'hystérésis de l'angle de contact. Une fois la résolution du problème sans hystérésis effectuée, nous énoncerons dans la section 2.4 une proposition pour incorporer de manière simple les effets d'ancrage de la ligne.

Enfin, pour la détermination des équations hydrodynamiques qui gouvernent l'écoulement du fluide près de la ligne de contact, nous adoptons le repère suivant : l'axe  $z$  est vertical (parallèle à la surface solide), orienté *vers le bas*, et la cote  $z = 0$  repère la position de la ligne de contact<sup>6</sup>. L'axe  $x$  est quant à lui perpendiculaire à la surface solide, sur laquelle il prend son origine  $x = 0$ .

La première étape pour écrire les équations hydrodynamiques est de connaître le champ de pression régnant dans le fluide.

#### Champ de pression

La pression dans le fluide contient deux contributions : la pression de Laplace, et la *pression de disjonction* due aux forces de van der Waals, qui doivent intervenir dans notre discussion à petite échelle<sup>7</sup>. En effet, lorsque le film devient suffisamment fin (approximativement, en-dessous de 1000 Å), les interfaces solide/liquide et liquide/air ne sont plus indépendantes (à travers le film, la surface solide et l'atmosphère deviennent capables d'interagir), si bien que les tensions interfaciales (qui sont définies pour des milieux *semi-infinis*), et la pression de Laplace, ne suffisent plus à traduire les interactions dans le fluide. L'expression complète de la pression dans le fluide s'écrit alors [5]

$$p(x, z) = p_g - \gamma e''(z) + \Pi(x) - \Pi(e), \quad (2.35)$$

où le premier terme représente la pression dans le gaz, le second la pression usuelle de Laplace, avec  $e(z)$  l'épaisseur de la couche de fluide, et les deux derniers termes, la pression additionnelle

<sup>6</sup> On notera que, par rapport à la section précédente, le sens et l'origine de  $z$  sont changés.

<sup>7</sup> Nous supposons qu'aucun autre type de forces à longue portée (double couche électrique, etc.) ne s'ajoute aux forces de van der Waals.

induite par les forces microscopiques. La fonction  $\Pi$  est appelée « pression de disjonction » et a été initialement introduite par Derjaguin [27–30]. Son expression est donnée par

$$\Pi(x) = \frac{A}{6\pi x^3}, \quad (2.36)$$

dans laquelle la constante  $A$  est la constante de Hamaker effective associée au système triple solide-liquide-gaz. Dans la limite où l'on néglige la polarisabilité du gaz,  $A$  s'exprime comme la différence de la constante de Hamaker  $A_{SL}$  caractérisant l'interaction entre solide et liquide, et de la constante  $A_{LL}$  caractérisant l'interaction du liquide avec lui-même :

$$A = A_{SL} - A_{LL} > 0. \quad (2.37)$$

Le signe positif prêté ici à la constante  $A$  correspond au cas (usuel) d'un milieu solide plus polarisable que le milieu liquide. La valeur numérique de  $A$  est habituellement de l'ordre de  $10^{-20}$  joules.

L'expression de la pression donnée dans l'éq. (2.35) peut être retrouvée de la façon suivante. On part de l'énergie libre du film (donnée par unité d'aire et pour un film sans courbure)

$$F(e) = \gamma_{SL} + \gamma + P(e), \quad (2.38)$$

où le terme  $P(e)$  correspond à l'action des forces microscopiques. Pour  $e$  de l'ordre des dimensions moléculaires, la forme précise de  $P(e)$  est mal connue, mais est telle que  $P(e)|_{e \rightarrow 0} = \gamma_{SG} - \gamma - \gamma_{SL}$ , afin de recouvrir l'énergie du solide nu  $\gamma_{SG}$  dans la formule (2.38). Pour  $e$  plus grand que les dimensions moléculaires (cas d'intérêt pour nous),  $P(e)$  est dominé par les forces de van der Waals et s'écrit<sup>8</sup> [27–30]

$$P(e) = \frac{A}{12\pi e^2} \quad (2.39)$$

(cette énergie se calcule en intégrant les interactions entre paires de particules des trois milieux). Les forces de van der Waals ont ainsi un effet *épaississant* sur le film.

Considérons maintenant un petit élément de fluide situé à une distance  $x$  de la paroi solide. On peut déduire de l'énergie globale  $P(e)$  l'énergie potentielle  $W(x)$  (par unité de volume) de cet élément : la relation  $P(e) = \int_0^e W(x) dx$  entraîne  $W(x) = dP(x)/dx$ , soit

$$W(x) = -\frac{A}{6\pi x^3} = -\Pi(x). \quad (2.40)$$

La force (volumique)  $\mathcal{F}$  exercée par les forces de van der Waals sur l'élément considéré s'écrit comme l'opposé du gradient de cette énergie potentielle  $W(x)$  :  $\mathcal{F} = -dW/dx$ . L'élément de fluide étant à l'équilibre (dans la direction  $x$ ), la résultante des forces de pression doit contrebalancer la force  $\mathcal{F}$ , ce qui amène

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{dW}{dx} = \frac{d\Pi}{dx}. \quad (2.41)$$

---

<sup>8</sup> Nous ne tenons compte dans cette expression que des forces de van der Waals non-retardées. Les forces retardées sont omises parce que nous n'aurons à faire qu'à des épaisseurs petites (où les forces non-retardées dominent), et que, dans les zones asymptotiques plus épaisses, nous n'attendons pas qu'elles produisent d'effet qualitatif.

Il suffit d'intégrer cette relation entre  $x$  et la surface  $e(z)$  pour obtenir le champ de pression

$$p = p_s + \Pi(x) - \Pi(e), \quad (2.42)$$

où la constante d'intégration a été choisie de sorte que  $p_s$  représente la pression dans le fluide juste sous la surface. L'expression de  $p_s$  se déduit, à son tour, de l'égalité des contraintes normales à la surface (qui fait intervenir une contribution de la tension de surface) :

$$p_g = p_s + \gamma e''(z). \quad (2.43)$$

En remplaçant (2.43) dans (2.42), on retrouve bien la structure annoncée dans l'éq. (2.35).

Le champ de pression régnant dans le fluide étant ainsi établi, nous sommes en mesure d'écrire les équations hydrodynamiques.

### Équations hydrodynamiques

Dans le cadre de l'approximation de lubrification, la composante de vitesse parallèle à la plaque, notée  $v_z$ , adopte un profil (semi-) parabolique de Poiseuille, de la forme :

$$v_z(x) = -V + \frac{V_1}{e^2}(x^2 - 2ex), \quad (2.44)$$

dans lequel  $-V$  est la vitesse de tirage de la surface solide et  $V_1$  la vitesse typique de l'écoulement (égale, à un facteur près, à la vitesse moyenne)<sup>9</sup>. Ce profil de vitesse respecte, d'une part, la condition de contrainte nulle à la surface libre ( $\partial v_z / \partial x|_{x=e} = 0$ ), et, d'autre part, la condition de non-glissement à la surface solide ( $v_z|_{x=0} = 0$ )<sup>10</sup>.

La vitesse typique  $V_1$  de l'écoulement de Poiseuille résulte du gradient de pression dans le fluide :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} = \frac{2\eta V_1}{e^2} \quad (2.45)$$

[d'après (2.44)].

Nous recherchons enfin une solution de régime stationnaire, dans laquelle l'épaisseur  $e$  ne dépend pas du temps. Par conséquent, la conservation du liquide impose qu'à une altitude  $z_0$  donnée, l'apport de liquide vers le haut (égal à  $-\int_0^e v_z(x) dx$ ) soit exactement compensé par le volume  $Jz_0$  qui est pompé entre  $z = z_0$  et la ligne de contact. La relation de conservation s'écrit donc (pour  $z = z_0$  quelconque)

$$Jz = - \int_0^e v_z(x) dx = e \left( V + \frac{2}{3} V_1 \right). \quad (2.46)$$

En rassemblant les relations (2.35), (2.36), (2.45) et (2.46), et en réarrangeant, on aboutit finalement à l'équation maîtresse gouvernant le profil du film :

$$1 - \frac{\theta z}{e} = \frac{e^2}{3\eta V} \left[ \gamma e''' + \frac{d}{dz} \left( \frac{A}{6\pi e^3} \right) \right], \quad (2.47)$$

<sup>9</sup> Notons que  $e$  comme  $V_1$  sont dans cette expression des fonctions de la cote  $z$ .

<sup>10</sup> L'utilisation d'une telle condition de non-glissement peut prêter à discussion pour une surface poreuse, mais reste cohérente dans la limite de très petits pores.

où, comme auparavant,  $\theta = J/V$  est un angle petit ( $\theta \ll 1$ ). Il est commode d'introduire la longueur  $a$ , de taille moléculaire<sup>11</sup>, définie par [5]

$$a = \left( \frac{A}{6\pi\gamma} \right)^{1/2}, \quad (2.48)$$

ce qui mène à une nouvelle forme équivalente de l'équation maîtresse :

$$1 - \frac{\theta z}{e} = \frac{V^*}{3V} \left( e^2 e''' - 3a^2 \frac{e'}{e^2} \right). \quad (2.49)$$

Comme l'on pouvait s'y attendre, l'équation maîtresse rappelle [sous sa forme (2.47) ou (2.49)] celle du film précurseur qui, en mouillage total, précède une goutte en étalement sur une surface solide [5,31–33], ou encore l'équation décrivant l'avancée d'un front de liquide partiellement mouillant [34]. On peut cependant relever deux différences :

- (i) le pompage de liquide introduit un nouveau terme  $\theta z/e$  dans le membre de gauche ;
- (ii) la direction de la vitesse du liquide inversée (on a à faire ici à un liquide en reculée).

Nous désignerons dans nos usages ultérieurs les différents termes de l'équation maîtresse (2.49) de la manière suivante :

- le terme le plus à gauche, égal à 1, sera appelé « terme dynamique », car il est le reflet du fait que la surface est mobile et entraîne le fluide ;
- le second terme du membre de gauche sera dénommé « terme d'aspiration », parce qu'il fait intervenir le courant  $J$  ;
- le premier terme du membre de droite sera le « terme capillaire » ;
- enfin, il sera fait référence au dernier terme, issu des forces de van der Waals, par l'abréviation « VW ».

Nous établissons maintenant les conditions aux limites que le profil doit respecter.

### Conditions aux limites

Afin de déterminer la solution physique de notre problème, nous spécifions les trois conditions aux limites suivantes :

$$(i) \quad e(z) = 0 \quad \text{pour } z = 0, \quad (2.50a)$$

$$(ii) \quad \lim_{z \rightarrow 0} \left[ \frac{A}{12\pi e(z)^2} - \frac{1}{2} \gamma e'(z)^2 \right] = S, \quad (2.50b)$$

$$(iii) \quad e'(z) \rightarrow \theta \quad \text{pour } z \gg 1. \quad (2.50c)$$

La première de ces conditions fixe la position de la ligne de contact à l'origine de l'axe  $z$ . La troisième condition stipule que, loin de la ligne de contact, le profil doit récupérer l'angle « externe »  $\theta = J/V$  tel qu'il est fixé par la solution macroscopique que nous avons développée dans la section 2.2.

<sup>11</sup> La définition donne, pour  $A = 10^{-20}$  J et  $\gamma = 50$  mN/m, la valeur  $a = 1$  Å.

Enfin, la deuxième de ces conditions retranscrit l'équilibre des forces au niveau de la ligne de contact [33]. On peut la comprendre ainsi<sup>12</sup> : si on fait avancer la ligne sur une distance infinitésimale  $dz$ , les différentes interfaces du système voient leur aire changer, ce qui engendre un gain d'énergie dû aux tensions interfaciales  $(\gamma \cos \psi + \gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SG}}) \cdot dz$ , où  $\psi$  désigne l'angle local de la surface liquide ; aux petits angles  $\psi \simeq e'(z)$ , et le gain d'énergie dû aux tensions interfaciales peut se récrire sous la forme  $(-S - \frac{1}{2}\gamma e'^2) \cdot dz$ . Il existe d'autre part une contribution énergétique des forces de van der Waals, car le film voit son aire augmenter de  $dz$  (au premier ordre)<sup>13</sup> : il gagne donc aussi une énergie  $P(e) \cdot dz = A/(12\pi e^2) \cdot dz$ . Pour que la ligne de contact soit en équilibre, il faut que l'énergie du système soit stationnaire vis-à-vis de ce déplacement. Par conséquent, le gain total d'énergie (obtenu en sommant les deux contributions ci-dessus) doit être nul, ce qui redonne la relation (2.50b).

Munis des conditions aux limites, nous pouvons maintenant passer à la résolution proprement dite de l'équation du profil (2.49).

### 2.3.2 Détermination du profil asymptotique

La condition aux limites (2.50c) impose que la solution que nous recherchons rejoigne asymptotiquement l'angle  $\theta = J/V$  imposé par l'écoulement macroscopique de la section 2.2. Nous tirons de cette condition le profil asymptotique du film

$$e(z) \sim \theta z + C \quad (z \gg 1), \quad (2.51)$$

où  $C$  est une constante. Il sera important, pour raccorder cette forme asymptotique aux autres parties de la solution qui prendront place plus près de la ligne de contact, de savoir si toutes les valeurs de  $C$  sont autorisées, ou sinon, lesquelles sont interdites.

On s'appuie pour répondre à cette question sur la relation de conservation du fluide (2.46), que l'on peut écrire sous les formes équivalentes

$$e(z) = \frac{Jz}{V} \frac{1}{1 + \frac{2}{3}V/V_1} = \theta z - \frac{\frac{2}{3}V/V_1}{1 + \frac{2}{3}V/V_1}. \quad (2.52)$$

Nous rappelons qu'ici,  $V_1$  dépend de  $z$  et correspond (à un facteur multiplicatif près) à la vitesse moyenne de l'écoulement de Poiseuille dans le film.

La relation (2.52) étant vraie partout, appliquons-la dans la région asymptotique où  $e(z) = \theta z + C + o(1)$ . En égalisant cette forme avec le dernier membre de (2.52), on déduit que

$$\frac{\frac{2}{3}V/V_1}{1 + \frac{2}{3}V/V_1} = C + o(1) \quad (z \gg 1), \quad (2.53)$$

ce qui entraîne après simplification

$$V_1 = -\frac{3}{2} \frac{C}{1 + C} V + o(1) \quad (z \gg 1). \quad (2.54)$$

Cette dernière équation prouve que, si le profil asymptotique admet une constante  $C$  non nulle, il existe au loin un écoulement de Poiseuille ayant une vitesse caractéristique  $V_1$  constante (à

<sup>12</sup> Nous suivons ici un argument similaire développé dans la réf. [5] pour démontrer la relation de Young.

<sup>13</sup> Nous rappelons que l'énergie de van der Waals d'un film (par unité d'aire) a été définie dans l'éq. (2.39).

des termes asymptotiquement petits près). Or, l'équation de Stokes (2.45) spécifie que pour qu'un tel écoulement existe, il doit exister un gradient de pression. Pour de grandes épaisseurs où les forces de van der Waals deviennent négligeables, ce gradient de pression ne peut être engendré que par la pression de Laplace associée à une courbure non nulle du profil. Ceci apparaît clairement contradictoire avec le profil asymptotique supposé  $e \sim \theta z + C$ , qui ne comporte aucune courbure<sup>14</sup> ! Il faut donc en conclure que la constante  $C$  doit être *toujours* nulle, et que le profil asymptotique s'écrit nécessairement

$$e = \theta z + o(1) \quad (z \gg 1). \quad (2.55)$$

Pour nous convaincre complètement de cette restriction importante sur le profil asymptotique, nous présentons ci-dessous un deuxième argument, de nature plus formelle.

Supposons que l'asymptote de la solution  $e(z)$  à notre problème soit effectivement de la forme (2.51). Plaçons-nous alors suffisamment loin de la ligne de contact pour que  $e(z)$  soit devenu très proche de cette asymptote, et n'en diffère plus que par un tout petit écart  $\beta(z)$  :

$$e(z) = \theta z + C + \beta(z) \quad (z \gg 1, \beta \ll C). \quad (2.56)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation maîtresse (2.49) dont  $e(z)$  doit être la solution, on obtient

$$\beta + C = \frac{V^*}{3V} e^3 e''', \quad (2.57)$$

où nous avons négligé le terme  $VW$  (van der Waals) en se plaçant à de suffisamment grandes épaisseurs. On peut alors substituer la formule (2.56) dans cette équation différentielle, et, dans la limite asymptotique où nous nous trouvons, linéariser autour de  $\theta z + C$  (en ne gardant que les termes d'ordre 1 en  $\beta$ ) :

$$\beta + C = \frac{V^*}{3V} (\theta z + C)^3 \beta'''. \quad (2.58)$$

Le membre de gauche de cette équation peut être simplifié, puisque  $\beta \ll C$ , de sorte que l'équation différentielle ne comprend plus que  $\beta'''$  et peut se mettre sous la forme

$$\beta'''(z) = C \frac{3V}{V^* \theta^3} \frac{1}{(z + C/\theta)^3}. \quad (2.59)$$

En procédant à trois intégrations successives, on obtient l'expression générale de  $\beta(z)$  :

$$\beta(z) = C \frac{3V}{2V^* \theta^3} \log(z + \theta/C) + a_1 \frac{1}{2} (z + \theta/C)^2 + a_2 (z + \theta/C) + a_3, \quad (2.60)$$

où  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont des constantes.

Le résultat que nous venons d'obtenir nous permet de conclure. En effet, si  $\theta z + C$  est effectivement une asymptote, alors l'écart  $\beta$  doit pouvoir tendre vers zéro quand  $z$  augmente indéfiniment. Si l'on examine l'éq. (2.60), on s'aperçoit que  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  doivent pour cela forcément être nulles, mais il apparaît surtout que pour  $C$  non-nul, il subsiste toujours une divergence logarithmique dans  $\beta$ . Nous en concluons que la constante  $C$  doit nécessairement être nulle, et que l'asymptote au profil  $e(z)$  ne peut être que  $e = \theta z + o(1)$ .

<sup>14</sup> Ou du moins, le profil  $\theta z + C$  ne comporte qu'une courbure asymptotiquement *nulle*, et ne peut par conséquent engendrer un écoulement asymptotiquement *constant*.

En toute rigueur, nous avons trouvé ici comme condition *nécessaire*  $C = 0$  pour l'asymptote de la solution, mais est-ce suffisant ? En d'autres termes, supposant que  $C = 0$ , l'écart  $\beta$  tend-il vraiment vers zéro asymptotiquement ? Il est facile de répondre, mais il faut toutefois être prudent : l'équation (2.60) ne permet pas de conclure directement, car elle perd sa validité quand  $C = 0$ . En effet, elle repose sur l'omission de  $\beta$  devant  $C$  dans le membre de gauche de l'éq. (2.58), ce qui n'est plus possible pour  $C = 0$ . Dans ce dernier cas, l'éq. (2.58) se réduit en fait à

$$\beta = \frac{V^* \theta^3}{3V} z^3 \beta''' . \quad (2.61)$$

La solution générale est cette fois

$$\beta(z) = b_1 z^p + z^{-p/2} \left[ b_2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} p \log z\right) + b_3 \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2} p \log z\right) \right], \quad (2.62a)$$

avec

$$p = \left( \frac{3V}{V^* \theta^3} \right)^{1/3}, \quad (2.62b)$$

et  $b_1, b_2, b_3$  des constantes. L'expression ci-dessus, valable pour  $C = 0$ , montre qu'il existe bien des solutions  $\beta(z)$  qui tendent vers zéro à l'infini (*i.e.* toutes celles telles que  $b_1 = 0$ ).

Ceci achève de montrer que  $e = \theta z + o(1)$  est le seul et unique profil asymptotique de pente  $\theta$  admis par l'équation maîtresse (2.49) du problème.

La propriété que nous venons de démontrer mérite que l'on s'y attarde, car sa signification physique est tout à fait remarquable : d'après ce résultat, si l'on était capable dans une expérience *macroscopique* de déterminer le profil asymptotique (macroscopique) du film avec une précision arbitraire, alors on pourrait connaître la position *rigoureusement* exacte de la ligne de contact par simple extrapolation rectiligne de celui-ci, et ce malgré notre ignorance totale de l'allure précise du film au voisinage de la ligne.

Nous pouvons faire à propos de ce profil asymptotique une remarque finale : si nous remplaçons  $C$  par sa valeur  $C = 0$  dans l'éq. (2.54), nous constatons que la vitesse caractéristique de l'écoulement de Poiseuille  $V_1$  s'annule quand  $z$  devient grand [ $V_1 = o(1) \rightarrow 0$ ]. Cela signifie que les gradients de vitesse disparaissent aussi et qu'on obtient un champ de vitesse uniforme, égale à  $V$  : par conséquent, l'écoulement asymptotique est *non-dissipatif*.

Nous nous engageons maintenant dans la détermination du profil près de la ligne, aux petites épaisseurs.

### 2.3.3 Profil d'un film de liquide totalement mouillant

Nous cherchons ici à résoudre l'équation maîtresse (2.49) sur l'ensemble du film. Nous utiliserons pour cela des méthodes de raccord asymptotique, dont la première application dans le domaine du mouillage a été faite par J.-F. Joanny pour décrire l'étalement de gouttes sur un solide [33, 35].

#### Solution externe

Nous commençons par nous placer dans la zone de champ lointain, où la solution ne s'éloigne pas encore beaucoup du profil asymptotique  $e(z) = \theta z$ . Pour des raisons qui apparaîtront plus loin, nous appelons ce domaine « région externe ».

Nous adimensionnons l'éq. (2.49), en définissant des variables réduites (que nous appellerons « externes ») de la manière suivante<sup>15</sup> :

$$Z_1 = z/\mu_1, \quad (2.63a)$$

$$E_1 = e/\lambda_1, \quad (2.63b)$$

où  $\mu_1$  et  $\lambda_1$  sont des distances caractéristiques, respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface solide, que nous devons déterminer. Dans la mesure où  $e$  n'est pas très loin de  $\theta z$ , il est naturel de supposer que ces distances caractéristiques sont aussi reliées entre elles par l'angle  $\theta$  :  $\lambda_1 = \theta\mu_1$ . En tenant compte de cette relation, (2.49) devient en variables réduites

$$1 - \frac{Z_1}{E_1} = \varepsilon E_1^2 E_1''' - \left(\frac{\ell}{\mu_1}\right)^2 \frac{E_1'}{E_1^2}, \quad (2.64)$$

formule dans laquelle nous avons introduit deux nouvelles quantités qui vont s'avérer essentielles pour le reste de l'étude.

La première de ces quantités, notée  $\varepsilon$ , est sans dimension et se définit selon

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{V^* \theta^3}{V}. \quad (2.65)$$

Il est instructif de s'arrêter sur les valeurs numériques que le paramètre  $\varepsilon$  est susceptible de prendre. Toute notre approche du film de Landau-Levich repose, depuis le début, sur le fait que la vitesse d'aspiration  $J$  est petite devant la vitesse de tirage de la plaque, c'est-à-dire que l'angle d'inclinaison  $\theta = J/V$  reste petit ; cet angle apparaissant au cube dans la définition de  $\varepsilon$ , nous sommes incités à penser que  $\varepsilon$  est petit. Effectivement, en prenant des valeurs typiques  $\theta = 10^{-2}$  et  $Ca = V/V^* = 10^{-3}$ , on trouve la valeur  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-4}$ . Nous supposons donc, dans la suite, que  $\varepsilon$  est un paramètre petit de notre problème<sup>16</sup> :

$$\varepsilon \ll 1. \quad (2.66)$$

La seconde quantité introduite,  $\ell$ , est une nouvelle longueur caractéristique du problème, et s'écrit

$$\ell = a \left(\frac{V^*}{V\theta}\right)^{1/2} = a \left(\frac{V^*}{J}\right)^{1/2}. \quad (2.67)$$

Notons que  $\ell$ , bien que nettement plus grand que  $a$ , reste dans le domaine microscopique. En effet, toujours pour  $\theta = 10^{-2}$  et  $Ca = 10^{-3}$ , on obtient  $\ell \simeq 300 \text{ \AA}$ .

Nous pouvons maintenant revenir à l'éq. (2.64) et finir de déterminer les variables réduites : pour la distance  $\mu_1$ , nous procédons au choix le plus simple, *i.e.*  $\mu_1 = \ell$ . Notre couple de variables externes s'écrit en fin de compte

$$Z_1 = z/\mu_1 \quad \text{avec} \quad \mu_1 = \ell, \quad (2.68a)$$

$$E_1 = e/\lambda_1 \quad \text{avec} \quad \lambda_1 = \theta\ell, \quad (2.68b)$$

<sup>15</sup> Par convention, toutes les grandeurs réduites seront notées en majuscules, tandis que les grandeurs physiques seront en minuscules.

<sup>16</sup> Cette hypothèse de travail peut être battue en brèche si, dans (2.65), le nombre capillaire  $Ca = V/V^*$  devient extrêmement petit (*i.e.* moins que  $10^{-6}$ ); toutefois, ce type de situation n'est pas *a priori* le plus usuel, et c'est pourquoi nous l'excluons. Nous pouvons noter, par ailleurs, que si le liquide est partiellement mouillant (cas que nous traiterons dans la section 2.3.4),  $Ca$  ne peut pas être rendu arbitrairement petit car  $V$  doit rester au-dessus de la vitesse critique de formation du film donnée par (2.4), ce qui garantit alors  $\varepsilon \ll 1$ .

et sont reliées par « l'équation externe »

$$1 - \frac{Z_1}{E_1} = \varepsilon E_1^2 E_1''' - \frac{E_1'}{E_1^2}. \quad (2.69)$$

L'examen de cette équation différentielle montre que, dans la région externe, les trois termes déterminant le comportement de la solution sont le terme dynamique et le terme d'aspiration (à eux deux, ils engendrent le profil asymptotique  $e \sim \theta z$ ), accompagnés du terme VW qui force la solution à s'éloigner de  $\theta z$  au fur et à mesure que l'on s'approche de la ligne de contact. En revanche, le terme capillaire, précédé d'un facteur  $\varepsilon$ , ne compte que pour une faible perturbation de ce comportement dominant.

Cependant, nous remarquons parallèlement que le terme capillaire, bien que négligeable, constitue le terme d'ordre différentiel le plus élevé de l'équation. C'est là la signature d'un problème de *perturbation singulière*, sujet très bien documenté dans la littérature des mathématiques appliquées et de la mécanique des fluides [11, 36–39]. Cette classe de problèmes possède une caractéristique tout à fait particulière : il existe *toujours* un domaine de l'espace, appelé « région interne » (ou « couche limite »), sur lequel le terme d'ordre  $\varepsilon$  ne peut plus être négligé, et s'avère même déterminant. Par conséquent, la solution simple obtenue en négligeant  $\varepsilon$ , n'est en fait valable que dans la région « externe » (c'est-à-dire à l'extérieur de la région interne), et, dans la région interne, la solution adopte un comportement qui en diffère radicalement. En général, la région interne est d'autant plus confinée que la valeur de  $\varepsilon$  est faible, ce qui rend la transition entre solution externe et solution interne de plus en plus brusque.

Un exemple courant de perturbation singulière nous est donné par l'écoulement des fluides à grand nombre de Reynolds<sup>17</sup> : la viscosité, perturbative, est négligeable partout, *sauf* près des parois où réside toujours une couche limite visqueuse.

La cause d'un tel changement qualitatif de la solution dans la région interne devient plus claire, si l'on remarque que lorsque le terme perturbatif est négligé, l'ordre de l'équation différentielle chute : par conséquent, sauf exception, la solution externe est incapable de respecter toutes les conditions aux limites à la fois. Par suite, le terme perturbatif doit redevenir d'ordre unité près du point d'application des conditions aux limites, et une couche limite apparaît<sup>18</sup>. Dans notre cas, la région interne se situe au contact de la ligne de contact, car c'est là que s'appliquent les conditions aux limites (2.50). La région externe, elle, s'étend des confins de la région interne jusqu'à l'infini.

Nous poursuivons pour l'instant la résolution de l'équation (2.69) dans la région externe, où on est en droit de négliger le terme capillaire en prenant<sup>19</sup>  $\varepsilon = 0$ . En utilisant comme fonction

<sup>17</sup> C'est d'ailleurs l'origine même de la théorie des perturbations singulières, qui a vu le jour avec les travaux de Prandtl au tout début du xx<sup>e</sup> siècle.

<sup>18</sup> Il existe cependant des cas plus complexes pour lesquels la couche limite ne se localise pas aux *limites* de l'intervalle physique, mais se place en un lieu quelconque qu'il faut aussi déterminer lors de la résolution du problème.

<sup>19</sup> Cette approximation est l'analogue du « film maximal » construit par de Gennes [31] dans la limite  $\gamma \rightarrow 0$  pour décrire le film précurseur d'une goutte mouillante s'étalant sur une surface, et formalisé dans les termes de la théorie de la perturbation singulière par Joanny [33].

auxiliaire  $F(Z_1) = 1/E(Z_1)$ , on peut transformer (2.69) en

$$1 - Z_1 F = F', \quad (2.70)$$

qui se résout en

$$F(Z_1) = e^{-Z_1^2/2} \left( K + \int_0^{Z_1} e^{u^2/2} du \right). \quad (2.71)$$

Il en résulte en revenant à la fonction initiale  $E(Z_1) = 1/F(Z_1)$  que la solution externe s'écrit<sup>20</sup>

$$E_1(Z_1) = \frac{e^{Z_1^2/2}}{K + \int_0^{Z_1} e^{u^2/2} du}, \quad (2.72)$$

où  $K$  est une constante indéterminée.

On pourrait espérer que  $K$  soit déterminée par l'application de la condition (2.50c) en l'infini (c'est-à-dire en imposant que la solution rejoigne  $\theta z$ ), mais ce n'est pas le cas : quelle que soit la valeur de  $K$  choisie dans (2.72), on vérifie à  $Z_1$  grand que  $E_1 \sim Z_1$ , c'est-à-dire que la condition aux limites est bien respectée. Aucune restriction n'apparaissant de cette manière,  $K$  reste libre pour l'instant et sa valeur ne sera déterminée que plus loin dans la résolution.

### Solution interne

Dans la région interne, le terme capillaire doit redevenir, comme expliqué plus haut, un terme dominant de l'équation différentielle. L'idée est de faire pour cela un changement d'échelle de la *variable* de l'équation différentielle ; dans le cas de l'éq. (2.69), il s'agit de  $Z_1$ . Nous appelons  $\mu_2$  la nouvelle échelle caractéristique dans la région interne, et notons  $Z_2 = z/\mu_2 = Z_1 (\mu_1/\mu_2)$  la nouvelle variable réduite correspondante (on garde en revanche  $E_2 = E_1$ ). Ce changement d'échelle ne peut être quelconque : pour transformer dans (2.69) le coefficient d'ordre  $\varepsilon$  en un coefficient comparable aux autres, il est nécessaire que la nouvelle distance  $\mu_2$  possède une puissance de  $\varepsilon$  en son sein<sup>21</sup>. On pose  $\mu_2 = \delta(\varepsilon) \mu_1$  avec  $\delta$  une puissance de  $\varepsilon$  que l'on veut déterminer. Dans ce but, remplaçons  $Z_1$  par  $Z_2$ , et  $E_1(Z_1)$  par  $E_2(Z_2)$ , dans l'éq. (2.69) :

$$1 - \delta \frac{Z_2}{E_2} = \frac{\varepsilon}{\delta^3} E_2^2 E_2''' - \frac{1}{\delta} \frac{E_2'}{E_2^2}. \quad (2.73)$$

La plupart des choix que l'on peut alors imaginer pour  $\delta$  se révèlent incohérents. Par exemple, si l'on choisit  $\delta = \varepsilon^{1/3}$  afin de rendre directement le coefficient du terme capillaire d'ordre unité ( $\varepsilon/\delta^3 = 1$ ), on observe que le coefficient du terme VW devient alors d'ordre  $\delta^{-1} = \varepsilon^{-1/3} \gg 1$ . Le terme VW est donc dans ce choix le *seul* terme dominant (ce qui n'a aucun sens), et le terme capillaire reste négligeable devant lui (ce qui est l'inverse du résultat escompté !). Pour déterminer l'expression correcte de  $\delta$ , il faut en fait nous laisser guider par la physique du système. Nous savons que la région interne s'étend jusqu'à la ligne de contact, point d'application des conditions

<sup>20</sup> Nous nous sommes limités à une solution externe à l'ordre zéro en  $\varepsilon$ . On pourrait construire un développement avec les ordres successifs en  $\varepsilon$ , mais, tout en accroissant considérablement la difficulté de la résolution, cela n'apporterait aucun éclairage physique supplémentaire.

<sup>21</sup> En effet, si  $\mu_2$  ne contient pas de puissance de  $\varepsilon$ , le changement d'échelle revient à une simple multiplication par une constante qui ne change rien aux ordres de grandeur des différents termes.

aux limites (2.50a) et (2.50b); or cette dernière condition traduit un équilibre de forces où VW et capillarité sont de tailles comparables. Il est donc cohérent que l'éq. (2.73) respecte le même équilibre : nous voulons donc  $\varepsilon/\delta^3 = 1/\delta$ , ce qui nous fournit la forme de  $\delta$

$$\delta(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}. \quad (2.74)$$

Ainsi, nous avons dans la région interne une nouvelle échelle de longueur  $\mu_2 = \delta(\varepsilon)\mu_1 = \varepsilon^{1/2}\mu_1$ .

Les variables réduites  $Z_2$  et  $E_2$  de la région interne s'écrivent finalement

$$Z_2 = z/\mu_2 \quad \text{avec} \quad \mu_2 = \varepsilon^{1/2}\mu_1 = \varepsilon^{1/2}\ell, \quad (2.75a)$$

$$E_2 = e/\lambda_2 \quad \text{avec} \quad \lambda_2 = \lambda_1 = \theta\ell, \quad (2.75b)$$

tandis qu'en injectant la forme (2.74) de  $\delta$  dans (2.73) et en réarrangeant, on obtient « l'équation interne »

$$\varepsilon^{1/2} - \varepsilon \frac{Z_2}{E_2} = E_2^2 E_2''' - \frac{E_2'}{E_2^2}. \quad (2.76)$$

Il apparaît à l'examen de l'équation (2.76) que, comme prévu, le couple VW-capillarité en constitue la balance dominante, mais aussi que le terme dynamique devient négligeable : nous ferons donc une approximation *statique* dans la région interne. De plus, le terme d'aspiration se révèle lui aussi petit, si bien que l'on peut oublier que l'on a à faire à un substrat poreux. En fin de compte, si l'on s'en tient à l'ordre zéro en  $\varepsilon$  (*i.e.*  $\varepsilon = 0$ ), l'équation (2.76) se réduit à

$$E_2^2 E_2''' - \frac{E_2'}{E_2^2} = 0. \quad (2.77)$$

Cette équation différentielle est bien connue : c'est en effet celle qui donne le profil d'équilibre (souvent appelé *crêpe*) d'un liquide en situation de mouillage total sur un substrat « classique » [5, 6].

Les solutions de l'éq. (2.77) ont été étudiées en détail par Joanny, dans les réfs. [33, 35], dont nous suivons ci-dessous la démarche. L'équation peut être intégrée deux fois, ce qui donne

$$\frac{1}{2}(E_2')^2 - \frac{1}{6E_2^2} = cE_2 + d, \quad (2.78)$$

où  $c$  et  $d$  sont deux constantes d'intégration à déterminer. Faisons  $Z_2 \rightarrow 0$  dans cette équation, et appliquons les conditions aux limites à la ligne de contact. La première condition [eq. (2.50a)] permet de calculer la limite du membre de droite :  $\lim_{Z_2 \rightarrow 0} (cE_2 + d) = d$ . La deuxième condition aux limites [eq. (2.50b)], une fois réécrite en variables réduites, donne la limite du membre de gauche

$$\lim_{Z_2 \rightarrow 0} \left( \frac{1}{2}(E_2')^2 - \frac{1}{6E_2^2} \right) = -\frac{1}{3} \frac{V^* J}{V^2} \frac{S}{\gamma} = -\frac{1}{3} \frac{\theta}{Ca} \frac{S}{\gamma}. \quad (2.79)$$

En égalant cette limite avec celle trouvée pour le membre de droite, on déduit la valeur de la constante d'intégration  $d$  :

$$d = -\frac{1}{3} \frac{\theta}{Ca} \frac{S}{\gamma}. \quad (2.80)$$

Notons que dans le cas de mouillage total ( $S \geq 0$ ) que nous décrivons,  $d$  est négative. La constante  $c$ , quant à elle, reste pour l'instant indéterminée.

L'équation (2.78) peut se réarranger en

$$\frac{dE_2}{dZ_2} = \pm \left( 2c E_2 + 2d + \frac{1}{3E_2^2} \right)^{1/2}, \quad (2.81)$$

dont on ne retient que la branche positive (pour préserver la positivité de la solution). On peut de cette expression déduire la valeur de la dérivée inverse  $dZ_2/dE_2$ , puis en intégrant, en tirer le profil du film dans la région interne (sous la forme « inverse »  $Z_2$  fonction de  $E_2$ ) :

$$Z_2(E_2) = \int_0^{E_2} \frac{\tilde{E} d\tilde{E}}{\sqrt{2c \tilde{E}^3 + 2d \tilde{E}^2 + \frac{1}{3}}}. \quad (2.82)$$

Nous pouvons à ce stade faire un bilan de ce dont nous disposons : nous connaissons maintenant la solution à la fois dans la région interne et dans la région externe, mais il nous reste des constantes indéterminées, ce qui signifie que les solutions trouvées restent multiples. Or, la solution physique est unique, et non pas faite de deux tronçons interne et externe indépendants. Il nous faut donc maintenant ajouter une condition de *cohérence globale* de la solution, c'est-à-dire que nous devons *raccorder* solution interne et solution externe.

### Raccord asymptotique

Le raccord que nous allons effectuer est, tout comme nos solutions, de nature *asymptotique*, c'est-à-dire valable *stricto sensu* dans limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ . On peut trouver des présentations détaillées des méthodes de raccord asymptotique dans les ouvrages [11, 36–39], et nous nous limitons ici à en rappeler simplement le principe fondateur : dans la région où la solution interne et la solution externe se *recouvrent*, leurs comportements doivent se *confondre* car la solution physique (unique) ne peut pas avoir deux comportements distincts. Nous devons donc appliquer cette idée à nos solutions.

Du point de vue de la solution externe, on pénètre dans cette « zone de recouvrement » entre région interne et région externe en s'approchant de la ligne de contact, c'est-à-dire en allant vers des valeurs de  $Z_1$  toutes petites ( $Z_1 \rightarrow 0$ ) ; à l'inverse, du point de vue de la solution interne, la zone de recouvrement est trouvée en se rapprochant de la solution externe, c'est-à-dire en prenant des valeurs grandes de  $Z_2$  ( $Z_2 \rightarrow +\infty$ ). À l'ordre le plus bas, exiger la similitude entre les comportements des deux solutions revient alors à demander l'égalité des limites

$$\lim_{Z_1 \rightarrow 0} E_1(Z_1) = \lim_{Z_2 \rightarrow +\infty} E_2(Z_2), \quad (2.83)$$

qui constituera pour nous la condition de raccord asymptotique.

Appliquons cette condition de raccord asymptotique aux solutions (2.72) et (2.82). La limite de la solution externe  $E_1(Z_1)$  pour  $Z_1$  petit se calcule facilement et vaut

$$\lim_{Z_1 \rightarrow 0} E_1(Z_1) = \frac{1}{K}. \quad (2.84)$$

La détermination de la limite de la solution interne à grand  $Z_2$  demande plus d'attention. En effet, il faut pour connaître le comportement de la solution interne étudier l'intégrale figurant dans (2.82), et plus spécifiquement, il faut étudier les racines et le signe du polynôme du troisième

degré sous le radical. Sans entrer dans les détails, on montre alors que lorsque la constante  $c$  dans le polynôme est négative ou nulle, le polynôme n'admet qu'une seule racine (simple, positive), et que cela entraîne, lorsque l'on remonte au profil  $E_2(Z_2)$ , que la solution interne n'a qu'une portée finie (c'est-à-dire ne s'étend pas jusqu'à l'infini). Dans ce cas, il n'existe donc même pas de limite de  $E_2$  pour les grandes valeurs de  $Z_2$ , et le raccord ne peut se faire. Quand  $c$  est en revanche positif, on distingue trois sous-cas en fonction de la valeur de  $c$  par rapport à une certaine valeur  $c_0$  particulière [voir éq. (2.85)] :

- (i) Pour  $c > c_0$ , le polynôme n'a pas de racine positive et la solution interne a une portée infinie. Mais elle n'est pas raccordable car elle n'admet pas de limite *finie* à l'infini :  $E_2(Z_2)$  diverge en effet paraboliquement.
- (ii) Pour  $0 < c < c_0$ , le polynôme admet une racine simple (positive). Comme dans le cas  $c \leq 0$ , la solution ne s'étend pas jusqu'à l'infini, et n'est donc pas raccordable.
- (iii) Pour  $c = c_0$ , le polynôme admet une racine positive *double*. Dans ce cas, la solution a une portée infinie *et* atteint un plafond asymptotique. Cette solution est raccordable à la solution externe, et c'est la seule.

Ainsi, pour que le raccord asymptotique entre solution interne et externe soit possible, la constante  $c$ , qui était jusqu'à présent indéterminée, doit prendre précisément la valeur (reliée à la valeur de la constante  $d$ )

$$c = c_0 = \frac{2\sqrt{2}}{3}(-d)^{3/2}. \quad (2.85)$$

Dans ce cas, comme annoncé, la solution (2.82) admet une limite (qui se calcule simplement car c'est la racine double du polynôme) :

$$\lim_{Z_2 \rightarrow +\infty} E_2(Z_2) = \frac{e_c}{\theta\ell}. \quad (2.86)$$

L'épaisseur  $e_c$  figurant dans cette relation est (sans grande surprise) égale à la classique *épaisseur de crêpe* [5, 6, 40] dont l'expression est

$$e_c = a \left( \frac{3\gamma}{2S} \right)^{1/2}. \quad (2.87)$$

On constate donc, si l'on en revient à l'épaisseur physique  $e = \theta\ell E_2$ , que la solution interne n'est autre qu'un profil de crêpe statique.

Nous pouvons maintenant, en regroupant (2.84) et (2.86), achever le raccord asymptotique de l'éq. (2.83), ce qui fournit la valeur de la dernière constante indéterminée

$$K = \frac{\theta\ell}{e_c}. \quad (2.88)$$

Avec les valeurs de  $c$ ,  $d$  et  $K$  ainsi déterminées [éqs.(2.80), (2.85) et (2.88)], nous sommes assurés que la solution interne est bien en cohérence avec la solution externe.

### Solution globale

Il est possible de construire maintenant une solution globale, *i.e.* valable sur tout l'espace, en effectuant une sorte d'interpolation entre solution interne et solution externe [11, 36–39]. Notons  $e_{\text{int}}(z)$  le profil « réel » dans la zone interne, c'est-à-dire le profil obtenu à partir de

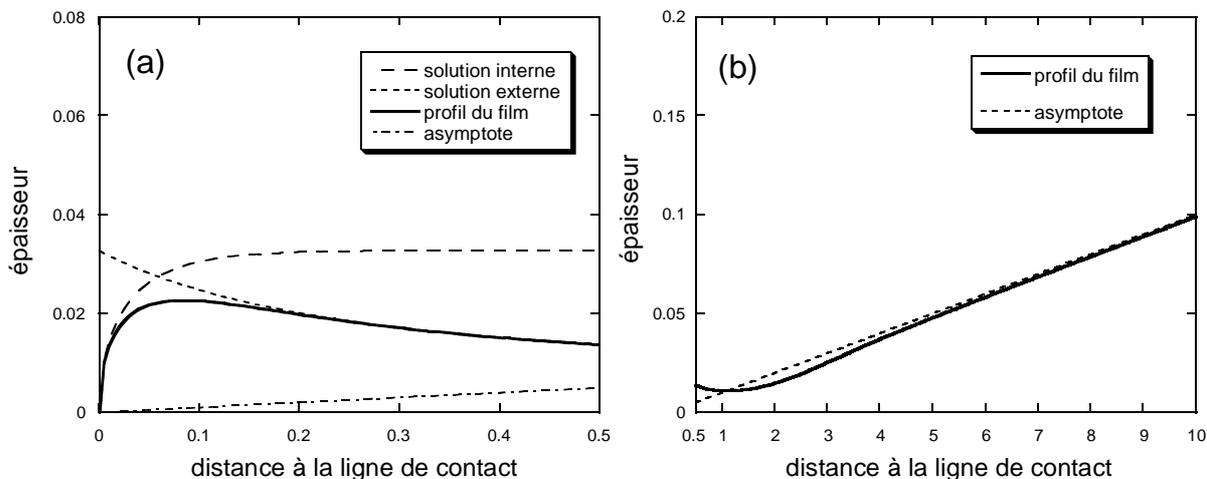


FIG. 2.5 – Profil du film de Landau-Levich sous aspiration, pour un liquide totalement mouillant. (a) Région de la ligne de contact. (b) Région externe. Valeurs des paramètres physiques :  $\varepsilon = 3,3 \cdot 10^{-5}$ ,  $S/\gamma = 0,1$ ,  $Ca = 10^{-2}$ ,  $\theta = 10^{-2}$ . Les distances sur les deux axes sont données en unités de  $\ell$ . Noter la disparité des échelles verticales et horizontales choisies pour le tracé.

la solution interne  $E_2(Z_2)$  en revenant aux variables physiques originales, et  $e_{\text{ext}}(z)$  le profil « réel » correspondant à la solution externe  $E_1(Z_1)$ . Une solution interpolée globale  $e(z)$  peut être obtenue par

$$e(z) = e_{\text{int}}(z) + e_{\text{ext}}(z) - e_c, \quad (2.89)$$

où nous rappelons que  $e_c$  est la limite commune des solutions interne et externe. Lorsque l'on est dans la région interne, la solution interpolée  $e(z)$  est proche de la solution interne  $e_{\text{int}}(z)$ , car la solution externe se rapproche de sa valeur limite [ $e_{\text{ext}}(z) \simeq e_c$ ]. Dans la région externe, au contraire, on a  $e(z) \simeq e_{\text{ext}}(z)$ , car  $e_{\text{int}}(z) \simeq e_c$ . Ainsi, la solution interpolée reproduit fidèlement les comportements attendus aux extrêmes et, de plus, elle constitue en général une bonne approximation dans la zone de « recouvrement ».

Sur la figure 2.5, nous avons tracé la solution [calculée par la formule (2.89)] dans la région de la ligne de contact et dans la région externe. Nous soulignons que pour assurer une bonne lisibilité de la figure, nous avons étiré l'axe vertical : en réalité, le profil apparaît extrêmement plat (surtout dans le croquis de droite).

Nous observons sur le graphe de droite que le profil du film rejoint le profil asymptotique sur une distance typique de quelques  $\ell$  (c'est-à-dire quelques centaines d'angstroms). Ainsi, la longueur  $\ell$  doit être interprétée comme la distance sur laquelle le profil microscopique et le profil macroscopique construit dans la section précédente (sect. 2.2) se fondent. Il est remarquable de constater, puisque  $\ell$  est une distance microscopique, qu'en fin de compte le profil macroscopique est valide jusqu'à de très petites distances de la ligne de contact.

### Validité du raccord asymptotique

Nous discutons ici la validité de la solution que nous avons construite. Tout d'abord, puisque celle-ci se fonde sur des méthodes asymptotiques, elle est naturellement d'autant plus proche de la réalité que le paramètre  $\varepsilon$  est petit. Cette exigence est assez peu stricte, car, comme nous l'avons déjà constaté,  $\varepsilon$  adopte dans la pratique des valeurs facilement petites.

Il existe en revanche une autre limitation, plus sérieuse, au raccord asymptotique tel que nous l'avons mis en application : il faut, pour que l'égalité des limites figurant dans l'éq. (2.83) prenne tout son sens, que la limite  $e = e_c$  de la solution interne soit atteinte sur une distance  $\zeta$  qui ne soit pas excessivement plus grande que la taille de la région interne (qui est de l'ordre de  $\mu_1 = \varepsilon^{1/2}\ell$ ). Or, la longueur d'établissement  $\zeta$  de la crêpe est connue [5,33,35], et vaut  $\zeta = e_c^2/a$ . On peut donc faire une estimation grossière de la condition de validité du raccord, en exigeant  $\mu_1 \gtrsim \zeta$ , c'est-à-dire  $\varepsilon^{1/2}\ell \gtrsim e_c^2/a$ . En utilisant les expressions (2.65), (2.67), et (2.87) de  $\varepsilon$ ,  $\ell$ , et  $e_c$ , on obtient la condition de validité

$$\frac{S}{\gamma} \gtrsim \frac{Ca}{\theta}. \quad (2.90)$$

Bien entendu, cette condition ne donne qu'un ordre d'idée et n'est pas applicable à la lettre. On notera cependant que la figure 2.5 est probablement un cas proche de la limite tolérable<sup>22</sup>.

Que se passe-t-il alors si l'on prend des valeurs de  $S/\gamma$  trop petites ? Nous reportons la discussion de ce point à la page 66. Nous serons en effet mieux armés pour répondre à la question après avoir résolu le profil du film dans le cas d'un liquide *partiellement* mouillant.

### 2.3.4 Profil d'un film de liquide partiellement mouillant

Nous résolvons dans cette section le profil, au voisinage de la ligne de contact, d'un film de liquide partiellement mouillant.

Le raccord asymptotique effectué dans le cas du mouillage total repose sur le fait que, dans la région interne, le film prend la structure d'une crêpe plate dont on conçoit facilement qu'elle soit compatible avec le profil de la région externe, de pente typique  $\theta \ll 1$ .

Dans le cas du mouillage partiel ( $S < 0$ ), on peut prévoir que la résolution ne se fera pas par une simple extension du cas de mouillage total. En effet, de lui-même, le liquide n'a aucune propension à s'étaler sur le solide : le profil statique d'un liquide partiellement mouillant sur une surface n'est pas une crêpe, mais une hyperbole beaucoup plus raide [5, 6, 40]. Comment le liquide réconcilie-t-il alors sa tendance naturelle à s'épaissir rapidement, avec le fait qu'il doit rejoindre le profil asymptotique, quasi-plat ?

### Échec du raccord asymptotique

Pour répondre à cette question, nous suivons la même démarche que pour le cas du mouillage total, en utilisant des variables réduites qui permettant de distinguer termes petits et termes dominants dans chaque zone. Le choix des variables  $Z_1$  et  $E_1$  dans la région externe se fait logiquement de la même manière que précédemment [éqs. (2.68a) et (2.68b)] (la seule hypothèse

<sup>22</sup> On constate d'ailleurs dans ce cas que si l'on prend des valeurs de  $S/\gamma$  plus petites (par exemple,  $S/\gamma = 10^{-2}$ ), les épaisseurs deviennent négatives...

nécessaire pour cela étant que le profil dans cette région reste proche de l'angle  $\theta$ ). L'équation externe reste donc la même [éq. (2.69)], avec la capillarité comme terme perturbatif. Mais ce terme perturbatif doit redevenir dominant près de la ligne de contact, puisque la condition aux limites (2.50b) impose, comme auparavant, qu'il doit à cet endroit contrebalancer la résultante des forces de van der Waals. La solution présente donc toujours une structure de couche limite, avec une région interne au voisinage de la ligne. Les variables réduites  $Z_2$  et  $E_2$  sont exactement semblables à celles du cas de mouillage total [éqs. (2.75a) et (2.75b)], ainsi que la forme interne de l'équation maîtresse [éq. (2.76)]. La résolution des équations mène aux mêmes expressions générales pour la solution externe et la solution interne [éqs. (2.72) et (2.82)].

Toutefois, dans la solution interne (2.82), le signe de la constante  $d$  change : puisque le paramètre d'étalement est maintenant négatif ( $S < 0$ ), la constante  $d = -\frac{1}{3}(\theta/Ca)(S/\gamma)$  devient *positive*. Cela modifie alors sensiblement la discussion des différents comportements possibles pour la solution interne. La solution correspondant à  $c = c_0$  [éq. (2.85)], qui admettait une limite à l'infini, disparaît<sup>23</sup>, tandis qu'aucune nouvelle solution avec des propriétés semblables à l'infini n'apparaît. Dans ces conditions, force est donc de constater que le raccord asymptotique donné par la relation (2.83) n'est plus possible : quelle que soit la valeur de la constante  $c$ , le membre de droite n'admet pas de limite finie ; la solution externe et la solution interne ne sont pas raccordables l'une à l'autre en mouillage partiel<sup>24</sup>.

Pour sortir de cette impasse analytique, nous devons revenir d'abord à quelques considérations d'ordre intuitif. On sait que le liquide, présentant peu d'affinités pour la surface, a pour tendance naturelle d'adopter un profil hyperbolique raide [5, 6, 40] juste après la ligne de contact, afin de gagner rapidement en épaisseur. On pourrait imaginer alors une solution simple respectant cette tendance, composée, au voisinage de la ligne de contact, de l'hyperbole statique (ou quasi-statique), et une fois des épaisseurs suffisamment grandes atteintes, d'un lent raccord (aux épaisseurs macroscopiques) vers le profil  $\theta z$ . On peut cependant se convaincre facilement que, telle quelle, cette construction n'est pas viable. Nous sommes en effet dans une situation où la vitesse de récession ( $-V$ ) du fluide sur le substrat (égale à l'opposé de la vitesse de tirage du ruban hors du bain) est plus grande que la vitesse critique  $V_c$  de dépôt d'un film [voir éq. (2.4)]. Cette vitesse critique a été calculée comme la vitesse au-delà de laquelle la dissipation visqueuse [éq. (2.2)] dans un coin de liquide macroscopique devenait trop forte pour que les forces de Young puissent en payer le prix : le coin est alors entraîné par le substrat et se « transforme » en un film de Landau-Levich *non-dissipatif* (l'écoulement  $y$  est uniforme). Ici, on peut suivre le même argumentaire : l'hyperbole ne peut pas se développer sur une large étendue, comme proposé ci-dessus, car la dissipation augmenterait très rapidement dans un tel profil, de sorte que les forces de Young ne pourraient pas fournir l'énergie nécessaire à son maintien. Le profil doit donc, ici aussi, retourner à une structure non-dissipative ; dans le cas présent, c'est l'écoulement asymptotique<sup>25</sup>, d'équation  $e \simeq \theta z$ . On s'attend donc à ce que le profil du film démarre comme

<sup>23</sup> Cette disparition est tout à fait prévisible puisque nous avons remarqué que c'était en fait le profil d'une crêpe, qui n'existe pas pour un liquide partiellement mouillant.

<sup>24</sup> Des conditions de raccord plus raffinées que celles de l'éq. (2.83) sont envisageables, mais on peut se convaincre qu'elles ne permettent pas davantage de contourner la difficulté, inhérente à la physique du problème.

<sup>25</sup> Nous avons montré que l'écoulement asymptotique était non-dissipatif dans la remarque finale de la section 2.3.2 en page 52.

une hyperbole, mais « décroche » rapidement de celle-ci pour retomber sur le profil asymptotique. Nous devons maintenant essayer de traduire cette intuition dans des termes plus formels, afin de déterminer si une solution de ce type peut effectivement être construite.

### Région intermédiaire

Le raisonnement que nous venons d'énoncer nous indique de fait les ingrédients nécessaires à la résolution du problème. Outre la région interne où les termes dominants sont capillarité et VW, et la région externe où ce sont le terme dynamique, l'aspiration et VW, les considérations intuitives ci-dessus montrent que nous devons envisager une troisième région *intermédiaire*, où prévalent capillarité et VW (qui engendrent l'hyperbole statique) *en même temps* que le terme dynamique (qui est le reflet de la forte dissipation visqueuse obligeant le profil du film à revenir vers la solution externe).

Pour cette région intermédiaire, nous devons donc trouver des variables réduites  $Z_3$  et  $E_3$ , correspondant à des longueurs caractéristiques  $\mu_3$  et  $\lambda_3$  telles que capillarité, VW et terme dynamique soient du même ordre. En partant des longueurs caractéristiques  $\mu_1$  et  $\lambda_1$  de la région externe, on cherche  $\mu_3$  et  $\lambda_3$  sous la forme  $\mu_3 = a\mu_1$  et  $\lambda_3 = b\lambda_1$  (où les facteurs  $a$  et  $b$  pourront être des fonctions de  $\varepsilon$  si nécessaire). L'équation externe (2.69) devient dans ces nouvelles variables

$$1 - \frac{a}{b} \frac{Z_3}{E_3} = \varepsilon \frac{b^3}{a^3} E_3^2 E_3''' - \frac{1}{ab} \frac{E_3'}{E_3^2}. \quad (2.91)$$

Le terme dynamique étant égal à 1, nous devons avoir simultanément

$$\varepsilon \frac{b^3}{a^3} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{1}{ab} = 1 \quad (2.92)$$

ce qui entraîne  $a = \varepsilon^{1/6}$  et  $b = \varepsilon^{-1/6}$ . Dans la région intermédiaire, nous avons finalement pour variables réduites

$$Z_3 = z/\mu_3 \quad \text{avec} \quad \mu_3 = \varepsilon^{1/6} \mu_1 = \varepsilon^{1/6} \ell, \quad (2.93a)$$

$$E_3 = e/\lambda_3 \quad \text{avec} \quad \lambda_3 = \varepsilon^{-1/6} \lambda_1 = \varepsilon^{-1/6} \theta \ell, \quad (2.93b)$$

et « l'équation intermédiaire » s'écrit

$$1 - \varepsilon^{1/3} \frac{Z_3}{E_3} = E_3^2 E_3''' - \frac{E_3'}{E_3^2}. \quad (2.94)$$

Nous pouvons à l'examen de ces formules faire plusieurs remarques. Tout d'abord, nous constatons que l'aspiration est dans cette région négligeable. Ensuite, nous voyons que, dans la limite asymptotique  $\varepsilon \ll 1$ , nous avons  $\mu_3 \ll \ell$ , ce qui signifie que la région intermédiaire est beaucoup plus petite que la région externe. Finalement, nous observons aussi que la distance caractéristique en épaisseur est plus *grande* que son homologue de la région externe ( $\lambda_3 \gg \theta \ell$ ) : nous nous attendons donc à un épaissement du profil dans la région intermédiaire.

Il nous faut maintenant trouver les solutions de l'équation intermédiaire (2.94). Malheureusement, en raison des fortes non-linéarités qui y figurent, il ne nous a pas été possible de les expliciter analytiquement, nous avons donc dû recourir à une forme approximée. L'idée est la

suivante : puisque dans la région interne, la solution est croissante (démarrage de l'hyperbole statique), et qu'ensuite, elle doit redescendre vers le profil quasiment plat de la région externe, il doit exister dans la région intermédiaire un maximum local de la solution. Nous proposons (arbitrairement) de *linéariser* l'équation différentielle (2.94) autour de ce maximum pour extraire une solution analytique (que l'on raccordera ensuite aux solutions des régions adjacentes). Le profil que nous obtiendrons ne sera certainement pas identique au profil exact, mais nous espérons qu'il nous en fournira, à défaut, une idée raisonnable.

### Solution linéarisée

Notons (en variables intermédiaires)  $Z_m$  et  $E_m$  la position et l'épaisseur, inconnues, du maximum local, et linéarisons (2.94), prise pour  $\varepsilon = 0$ , autour de ce point :

$$1 = E_m^2 E_3''' - E_m^{-2} E_3'. \quad (2.95)$$

Cette équation linéaire se résout facilement :

$$E_3(Z_3) = E_m^2 \cdot \left[ a_1 \sinh\left(\frac{Z_3 - Z_m}{E_m^2}\right) + a_2 \cosh\left(\frac{Z_3 - Z_m}{E_m^2}\right) - (Z_3 - Z_m) + a_3 \right], \quad (2.96)$$

où  $a_1$ ,  $a_2$ , et  $a_3$  sont des constantes d'intégration. La solution doit, par construction, admettre le point  $(Z_m, E_m)$  comme maximum, c'est-à-dire qu'il faut  $E_3'(Z_m) = 0$  et  $E_3(Z_m) = E_m$ , ce qui nous donne deux conditions sur les constantes :

$$(i) \quad a_1 = 1, \quad \text{et} \quad (ii) \quad a_2 + a_3 = \frac{1}{E_m}. \quad (2.97)$$

La valeur de  $a_1$  est ainsi fixée, et il ne reste que deux constantes libres  $a_2$  et  $a_3$ .

Nous devons ensuite raccorder cette solution linéarisée avec les solutions externe et interne.

### Raccords interne-intermédiaire et intermédiaire-externe

La solution externe nous est donnée par l'équation (2.72), avec une constante indéterminée  $K$ . La solution interne est, quant à elle, explicitée dans la formule (2.82), et amène deux constantes  $c$  et  $d$ . La constante  $d$  a la valeur figurant dans l'éq. (2.80); de plus, la valeur de  $c$  est fixée de sorte que la solution interne se réduise à une hyperbole statique, c'est-à-dire

$$c = 0. \quad (2.98)$$

Le raccord entre les trois solutions, interne, intermédiaire, et externe, doit donc nous fournir les valeurs des cinq autres constantes qui restent indéterminées, à savoir  $E_m$ ,  $Z_m$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , et  $K$ . Pour accéder aux valeurs de ces constantes, nous disposons de la condition (2.97-ii), additionnée des quatre conditions de raccord suivantes : au point de raccord entre solution intermédiaire et solution externe, ainsi qu'à celui entre solution interne et intermédiaire, nous souhaitons que le profil et sa dérivée première soit continus.

Il nous faut encore choisir les positions  $r_1$  et  $r_2$  des points de raccord, selon l'esprit – à défaut d'en respecter la lettre – des méthodes de raccord asymptotiques. La zone interne s'étend sur des distances typiques de l'ordre de  $\mu_2 = \varepsilon^{1/2}\ell$ , et la région intermédiaire sur  $\mu_3 = \varepsilon^{1/6}\ell$  :

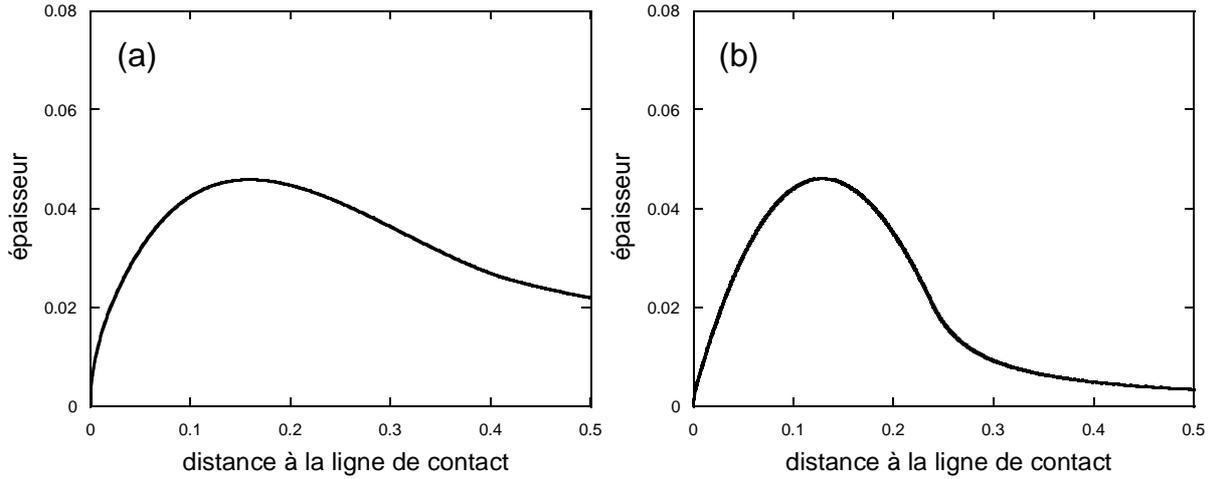


FIG. 2.6 – Formation d’une « bosse » dans un film de Landau-Levich d’un liquide partiellement mouillant sous aspiration (région de la ligne de contact). (a) Valeurs des paramètres :  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-5}$ ,  $\theta = 10^{-2}$ ,  $\theta_e = 0,1$  et  $Ca = 10^{-2}$ . Points de raccord :  $r_1 = 0,03$  et  $r_2 = 0,42$ . (b) Effet accentué quand  $\varepsilon$  diminue ( $\theta = 10^{-3}$ ,  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-8}$ ). Les distances sur les deux axes sont données en unités de  $\ell$ . Noter la disparité des échelles verticales et horizontales.

les solutions propres à ces zones se recouvrent donc pour des distances entre  $\mu_2$  et  $\mu_3$ , par exemple  $\varepsilon^{1/3}\ell$ . C’est la position que nous décidons (arbitrairement) d’attribuer au point de raccord interne-intermédiaire :

$$r_1 = \varepsilon^{1/3}\ell \quad (\text{raccord interne-intermédiaire}). \quad (2.99)$$

De façon analogue, on prend, pour le raccord entre zone intermédiaire et zone externe, un point petit devant  $\mu_1$  mais grand devant  $\mu_3$ , par exemple

$$r_2 = \varepsilon^{1/12}\ell \quad (\text{raccord intermédiaire-externe}). \quad (2.100)$$

La procédure de raccordement a été implémentée sur ordinateur, et permet effectivement de construire le profil du film, en déterminant les valeurs numériques des constantes restées libres. Par exemple, on obtient, pour  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-5}$ ,  $\theta = 10^{-2}$ ,  $\theta_e = 0,1$  et  $Ca = 10^{-2}$ , les valeurs suivantes :  $E_m = 0,758$ ,  $Z_m = 0,547$ ,  $a_2 = -0,969$ ,  $a_3 = 2,288$ , et  $K = -0,006$ . L’allure du film correspondant à ces valeurs a été tracée sur la figure 2.6-a. On observe que le film forme une « bosse » traduisant son peu d’affinité pour la surface. L’effet est d’autant plus prononcé que  $\theta$  devient petit : la fig. 2.6-b a été réalisée dans les mêmes conditions que la précédente, mais avec une valeur  $\theta = 10^{-3}$ , plus faible (ce qui donne  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-8}$ ). Cette tendance se comprend en observant que le liquide, toujours aussi peu enclin à s’étaler, doit se raccorder à un film de plus en plus plat, ce qui implique un affaissement plus rapide de l’hyperbole. Il faut noter cependant, dans ces deux graphes, que la bosse reste de taille tout à fait modeste, et que le profil, s’il est tracé dans un repère orthonormé, apparaît finalement relativement plat. On ne montre sur ces graphiques que le voisinage de la ligne de contact ; plus loin, l’allure du film est tout à fait semblable à celle calculée dans le cas du mouillage total (cf. figure 2.5-b, p. 59), ce qui signifie que dans le cas du mouillage partiel, c’est aussi la longueur  $\ell$  qui caractérise la distance au-delà de laquelle le profil rejoint le profil macroscopique d’angle  $\theta$ .

### Validité de la procédure numérique

On peut s'interroger sur la validité de la procédure que nous avons utilisée pour construire les profils de la figure 2.6, c'est-à-dire la linéarisation et le raccord numérique. Nous n'avons pas de réponse définitive à cette question, mais nous disposons de deux arguments qui nous laissent croire que la solution proposée n'est pas trop mauvaise.

La première vérification que nous avons effectuée concerne la linéarisation du profil dans la région intermédiaire : nous avons comparé la solution linéarisée (2.96), avec la solution obtenue par intégration numérique de l'équation non-linéaire (2.94) (réalisée à partir du maximum  $E_3 = E_m$ , avec des valeurs initiales prélevées sur la solution linéarisée), et avons pu constater que l'écart reste minime.

Notre seconde vérification a eu pour but de quantifier, globalement, la justesse de la solution que nous proposons. Pour ce faire, nous avons défini une fonction-reste

$$R(z) = \frac{\theta z}{e} + \frac{V^*}{3V} \left( e^2 e''' - 3a^2 \frac{e'}{e^2} \right). \quad (2.101)$$

D'après l'équation maîtresse (2.49) gouvernant le profil, la solution exacte est telle que  $R(z) = 1$  partout. Nous avons, pour vérifier nos résultats, tracé cette fonction-reste en utilisant les valeurs de  $e$  et de ses dérivées données par notre solution. On constate que  $R$  vaut  $1 \pm 0,2$  partout, sauf dans la région interne (où il est proche de la valeur nulle) et juste après le raccord interne-intermédiaire  $r_1$  (où se produit un saut de plusieurs unités, après quoi le reste retourne vers 1). La solution est donc bonne sur l'ensemble du domaine, à part ces deux zones d'écart, que nous commentons ci-dessous.

Dans la région interne, il est en fait parfaitement logique que le reste ne soit pas égal à 1, car nous avons résolu l'équation interne à l'ordre zéro en  $\varepsilon$  [éq. (2.77)], en négligeant le terme dynamique (égal à 1 dans l'équation maîtresse du profil) et le terme d'aspiration. La résolution à cet ordre suppose donc l'égalité entre le terme capillaire et le terme VW apparaissant dans la définition du reste  $R$  [deuxième et troisième termes de (2.101)], ce qui implique  $R = \theta z/e \simeq 0$ . Il nous aurait fallu résoudre à l'ordre suivant  $\varepsilon^{1/2}$ , pour lequel le terme dynamique devient pertinent, pour que les termes capillaires et VW ne soient plus tout à fait égaux, et que leur différence permette d'obtenir  $R \simeq 1$ . C'est donc en fait le critère choisi  $R = 1$  qui se révèle peu approprié pour jauger la précision de la solution dans la région interne, et c'est pourquoi nous n'accordons que peu d'importance à la déviation du reste  $R$  constatée à cet endroit.

En revanche, le saut de quelques unités observé après le point de raccord  $r_1$  a beaucoup plus de sens, et prouve que la solution n'est pas très bonne à cet emplacement. Une analyse plus détaillée du problème montre que, parmi les termes présents dans la définition (2.101) du reste, c'est de la dérivée tierce (terme capillaire) que provient la discontinuité, et qu'en réalité, cette discontinuité est même déjà présente dans la dérivée seconde du profil. Ce n'est pas vraiment surprenant, étant donné que nous n'avons pas fait de raccord à cet ordre. On peut remédier à ce désaccord en libérant la constante  $c$  figurant dans la solution interne de sa valeur  $c = 0$  [éq. (2.98)] : nous bénéficions alors d'un paramètre libre supplémentaire que l'on peut ajuster pour que le raccord en  $r_1$  soit continu aussi pour la dérivée seconde. Nous avons jusqu'à présent

fixé *a priori* la valeur  $c = 0$ , afin que la solution reproduise l'hyperbole statique usuelle pour les liquides partiellement mouillants ; mais ce n'est pas une nécessité véritable, et le profil correct dans la région interne peut très bien en dévier quelque peu.

### Retour sur le cas du mouillage total

Revenons brièvement sur le cas du liquide en mouillage *total*, étudié dans la section précédente, et pour lequel le profil du film avait été construit en se fondant sur la condition de raccord asymptotique (2.83). Nous avons discuté la validité de ce type de raccord (page 60), et avons alors montré que le rapport  $S/\gamma$  ne devait pas être beaucoup plus petit que  $Ca/\theta$  [condition (2.90)]. Nous sommes maintenant en mesure de proposer une interprétation de ce qu'il advient du profil lorsque  $S/\gamma$  devient trop petit et invalide le raccord asymptotique. Dans ce cas, la longueur d'établissement de la crêpe (solution interne) devient grande (car proportionnelle à  $\gamma/S$ ), et, surtout, *son épaisseur croît* (proportionnellement à la racine carrée de  $\gamma/S$ ). Cela signifie que le profil s'éloigne davantage du profil asymptotique non-dissipatif d'angle  $\theta$ . Il est alors naturel d'imaginer qu'exactly comme dans le cas du mouillage partiel, la dissipation devient vite trop forte, et qu'après le démarrage de la crêpe, le profil ne peut plus subsister et s'écroule vers le profil non-dissipatif. Nous tendons donc à penser que le cas du mouillage total à petit  $S/\gamma$  engendre le même type de de profils « à bosse » que le mouillage partiel, avec apparition d'une région intermédiaire.

## 2.4 Conclusions sur les films de Landau-Levich sous aspiration

Nous présentons quelques remarques conclusives sur l'ensemble de ce chapitre consacré aux films de Landau-Levich sous aspiration.

Nous avons calculé dans la section 2.2 le profil adopté à l'échelle macroscopique par le film de Landau-Levich, et avons montré que l'effet principal de l'aspiration par le poreux est que le film ne persiste que sur une certaine hauteur finie  $H$  au-dessus du bain. Le profil du film macroscopique a aussi été déterminé, et s'est avéré dépendre uniquement de quantités dynamiques (courant d'aspiration  $J$ , vitesse de tirage  $V$ ), au mépris de toute propriété de mouillage du liquide. Nous avons alors pointé (p. 45) les difficultés conceptuelles soulevées par cette description, et avons conclu à la nécessité, pour éclaircir la situation, d'une étude microscopique au voisinage de la ligne de contact, que nous avons menée dans la section 2.3. Nous sommes maintenant en mesure de présenter une vision cohérente du problème à toutes les échelles de longueur.

### Longueur de raccordement, existence d'une ligne de contact

Rappelons les deux interrogations principales que nous avons émises sur la cohérence globale de la construction du film macroscopique (*cf.* page 45). Tout d'abord, en quoi l'angle du profil  $\theta$  à l'approche de la ligne de contact est-il compatible avec l'angle de contact local du liquide avec la surface ? Ensuite, comment une ligne de contact peut-elle exister entre le fluide et le substrat, alors même qu'on se situe à des vitesses de tirage de la surface supérieures à la vitesse critique de formation d'un film ?

Commençons par répondre à la deuxième question : ayant éclairci la nature de la ligne de contact, nous serons plus à même de répondre à la question de l'angle de contact.

La nature de la ligne de contact dans ce problème est tout à fait atypique. Nous nous trouvons dans une situation « fortement hors d'équilibre » pour la ligne de contact, au sens où pour de telles vitesses de tirage, elle est normalement emportée à l'infini et « disparaît », ce qui évacue d'emblée tout questionnement à son propos<sup>26</sup>. La raison en est que, ainsi que nous l'avons vu, la dissipation dans le coin macroscopique qui suit la ligne devient trop forte pour que celle-ci puisse se maintenir. Ici cependant, l'aspiration force la ligne de contact à *réapparaître* à une hauteur finie. L'étude détaillée du voisinage de la ligne de contact montre que, pour comprendre cette situation surprenante, l'élément-clé réside dans le fait que la dissipation est dans le cas présent *limitée à des distances microscopiques*. En effet, nous avons montré que, dans le cas du mouillage total comme dans celui du mouillage partiel, le profil près de la ligne rejoint le profil macroscopique d'angle  $\theta$  après une distance de raccordement de l'ordre de  $\ell$ , donnée par la formule (2.67). Or la distance  $\ell$  reste toujours dans une gamme microscopique (quelques centaines d'angstroms), et le profil asymptotique qui vient au-delà est non-dissipatif : la zone dissipative est donc très confinée (en pratique, sur une distance de quelques  $\ell$ ). En conséquence, la situation d'une ligne de contact « habituelle » reculant sur une surface solide et celle d'une ligne devant son existence, comme ici, à un pompage ne sont pas comparables, car l'écoulement hydrodynamique dans le fluide adjacent y est totalement différent : dans le cas usuel, on a un écoulement visqueux de taille macroscopique rappelant le mouvement des chenilles d'un engin de chantier [44], tandis que dans le cas présent, on a un écoulement certes rapide, mais uniforme et non-dissipatif partout sauf dans une région microscopique.

Avec cette image physique en tête, la réponse à la question de la compatibilité entre l'angle  $\theta$  et l'angle de contact du fluide devient claire. Comme nous venons de le dire, les grandeurs qui caractérisent les propriétés de mouillage du fluide, telles que les forces interfaciales, jouent sur la distance microscopique  $\ell$ , mais pas plus loin. Ces forces sont donc totalement incapables d'imposer un quelconque angle de contact, ou une loi angle-vitesse du type de l'éq. (2.3), qui sont des effets par essence macroscopiques. La preuve la plus frappante en est d'ailleurs que liquides totalement mouillants et partiellement mouillants, d'ordinaire très différents dans leurs comportements, adoptent dans notre problème exactement le même profil au-delà de la distance  $\ell$ .

### Taille finie des pores

L'approche que nous avons adoptée pour l'étude de la structure fine au voisinage de la ligne de contact s'est fondée sur une description continue du substrat, c'est-à-dire en considérant les pores, de diamètre  $d_p$ , comme extrêmement petits ( $d_p \rightarrow 0$ ). Néanmoins, dans la pratique, le diamètre

---

<sup>26</sup> Nous précisons cependant que, si les questions au sujet de de la ligne de contact perdent leur sens *après* que le film soit installé, en revanche comprendre ce qui se produit *au cours* de l'installation ou *juste avant* constitue aujourd'hui un sujet de vif intérêt. Ainsi, R. Golestanian et É. Raphaël [41] ont démontré l'existence d'une profonde modification de la dynamique des modes de relaxation de la ligne à l'approche de la vitesse critique d'entraînement d'un film. H. A. Stone *et al.* [42] ont étudié des singularités se formant à l'arrière de gouttes coulant sur un substrat. Celles-ci ne semblent pas sans rapport avec la morphologie en « dents de scie » de la ligne de contact devant un film en cours de dépôt (expériences de Blake et Ruschak [43]).

des pores  $d_p$  sera souvent bien plus grand que la longueur caractéristique  $\ell$  qui s'est dégagée de notre étude. Dans ce cas, on s'attend à ce que ce soit  $d_p$  qui fournisse, à l'approche de la ligne de contact, la longueur de coupure du profil d'angle  $\theta$ , et non plus la longueur  $\ell$ . Néanmoins, les conclusions générales de l'étude à  $d_p \rightarrow 0$  restent instructives dans le cas de pores finis : non-dissipativité presque totale de l'écoulement, inadaptation des notions habituelles comme l'angle de contact macroscopique ou la relation entre angle et vitesse.

### Altitude précise de la ligne de contact

Dans notre résolution, la position précise, en hauteur, de la ligne de contact sur le ruban n'a pas été déterminée. Nous avons montré, dans la section 2.3.2, que si l'on connaît le profil asymptotique  $e = \theta z$  avec suffisamment de précision, son extrapolation rectiligne aux petites épaisseurs donne la position rigoureuse de la ligne de contact. Si cette droite asymptotique est translatée, alors l'ensemble du profil est translatée de la même distance, sans modification aucune : le profil du film n'est pas sensible à la position absolue. Cependant, physiquement, cette dégénérescence en position n'est pas acceptable. Elle est en fait naturellement levée dès lors que l'on tente de raccorder, à une échelle beaucoup plus grande, le profil asymptotique (et l'ensemble de la solution macroscopique) avec le ménisque de liquide à la sortie du bain (fig. 2.4, p. 43), ce que nous n'avons pas réellement effectué. Nous nous sommes contentés d'écrire que, pour une aspiration et un angle  $\theta$  faibles, l'épaisseur à la naissance du film prend sa valeur classique  $e_L \simeq \kappa^{-1}Ca^{2/3}$ , et que l'effet de l'inclinaison des lignes de courant ne commence à se faire significativement ressentir qu'ultérieurement.

### Ajout des forces d'ancrage dans la description

Nous avons jusqu'ici négligé l'hystérésis de la surface, et notamment les forces d'ancrage dues aux défauts et hétérogénéités de toute nature qui peuvent se trouver sur la surface. Nous proposons dans ce paragraphe une manière simple d'inclure l'ancrage dans notre description.

Les forces d'ancrage s'appliquent sur la ligne de contact, dont elles retiennent le déplacement, et dépendent *a priori* de la vitesse. La ligne de contact étant dans notre cas en reculée vis-à-vis du solide, ces forces sont dirigées vers l'extérieur du liquide, c'est-à-dire dans le même sens que la tension interfaciale solide/gaz  $\gamma_{SG}$ . Nous rassemblons donc par commodité sous une même notation  $F(V)$  la somme de  $\gamma_{SG}$ , et de la résultante des forces d'ancrage à la vitesse  $V$  de déplacement de la ligne. Par suite, nous appelons abusivement « force d'ancrage » cette force  $F(V)$ , bien que la contribution de  $\gamma_{SL}$  ne doive pas y être oubliée.

Plaçons-nous pour commencer dans le cas d'un *ancrage fort* de la ligne, c'est-à-dire que l'angle de reculée du liquide sur la surface est nul :  $\theta_r = 0$ . Dans ce cas, à vitesse nulle, la force d'ancrage  $F(V = 0)$  est plus grande que les forces capillaires qui s'opposent à elles

$$F(V = 0) \geq \gamma_{SL} + \gamma. \quad (2.102)$$

Cette relation est facile à comprendre en considérant l'équilibre statique des forces sur un coin de liquide schématisé sur la figure 2.7 : pour toute valeur non nulle de l'angle de contact  $\theta$ ,

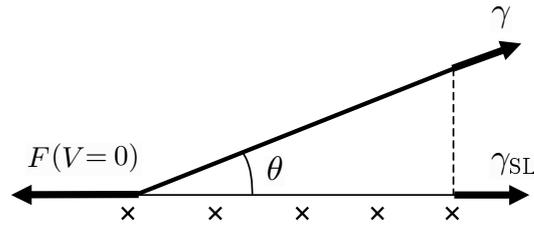


FIG. 2.7 – Équilibre des forces sur un coin de liquide macroscopique, à vitesse  $V$  nulle.

la ligne ne peut pas reculer (car  $\theta > 0$  et  $\theta_r = 0$ ). Autrement dit, pour tout  $\theta \neq 0$ , on a  $F(V = 0) > \gamma_{\text{SL}} + \gamma \cos \theta$ . La relation (2.102) est simplement obtenue dans la limite  $\theta \rightarrow 0$ .

Lorsque la vitesse n'est pas nulle, la forme exacte de la force d'ancrage  $F(V)$  est mal connue, mais nous supposons simplement qu'elle *augmente* avec la vitesse (ce que suggèrent les modèles théoriques à faible vitesse [45, 46]). Nous avons donc, dans cette hypothèse, la relation  $F(V) \geq \gamma_{\text{SL}} + \gamma$  pour *toute* vitesse  $V$ .

Formellement, cette situation est la même que celle d'un liquide totalement mouillant sur une surface sans hystérésis, où on a la relation équivalente  $\gamma_{\text{SL}} \geq \gamma_{\text{SL}} + \gamma$ . Nous proposons donc pour inclure l'effet des forces d'ancrage de simplement définir un paramètre d'étalement *renormalisé*  $\tilde{S}$  selon

$$\tilde{S} = F(V) - (\gamma_{\text{SL}} + \gamma) \geq 0 \quad (\theta_r = 0), \quad (2.103)$$

qui dépend désormais de la vitesse de tirage du substrat. Le paramètre renormalisé  $\tilde{S}$  doit alors remplacer le paramètre d'étalement  $S$  habituel tout au long de la description que nous avons faite dans les sections précédentes, comme par exemple, dans la condition aux limites (2.50b), ou dans l'épaisseur de crêpe  $e_c$ , limite de la solution interne [éq. (2.87)]. On peut alors construire le profil complet du film (incluant l'effet des forces d'ancrage) de la même manière qu'avant, et l'on retrouvera globalement les mêmes propriétés. Ainsi, ce sera toujours  $\ell$  qui donnera la distance sur laquelle le profil asymptotique s'établit.

Nous pouvons traiter similairement le cas de *l'ancrage faible*, c'est-à-dire  $\theta_r > 0$ . Cette fois, la force  $F(V = 0)$  à vitesse nulle est plus petite que la force  $\gamma_{\text{SL}} + \gamma$ . Néanmoins, puisque la plaque est tirée à des vitesses relativement élevées, et que  $F(V)$  augmente avec  $V$ , on doit envisager deux possibilités :

- (i) Si la vitesse  $V$  est telle que  $F(V) < \gamma_{\text{SL}} + \gamma$ , on attend un profil « bossu » comme dans le cas du mouillage partiel ;
- (ii) Si on a au contraire  $F(V) \geq \gamma_{\text{SL}} + \gamma$ , on retrouve un profil de liquide totalement mouillant.

### Profils non-stationnaires

Nous concluons ce chapitre en pointant une dernière limite de notre approche, à savoir d'éventuelles non-stationnarités du profil. Nous nous sommes en effet restreints à des profils stationnaires (indépendants du temps), avec une ligne de contact fixe, comme le symbolise par exemple la relation de conservation (2.46). On peut cependant facilement imaginer au moins deux scénarios non-stationnaires.

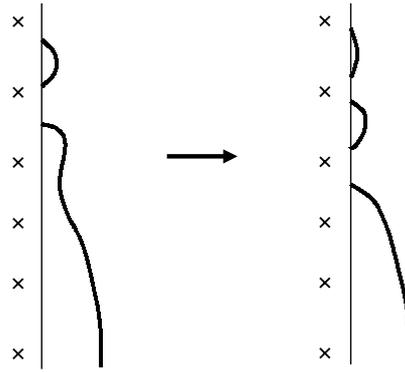


FIG. 2.8 – Émission périodique de micro-gouttelettes par le film. Dans le dessin de gauche, une première gouttelette s'est détachée, et une deuxième commence à se former à la pointe du film. Le second dessin dépeint la situation un peu plus tard : la première gouttelette a été presque entièrement absorbée dans le poreux, tandis que la deuxième s'est séparée du film.

Le premier d'entre eux concerne les films de liquide partiellement mouillant (ou le cas d'une force d'ancrage plus faible que les forces capillaires) : il est connu que ce genre de film est instable vis-à-vis de la nucléation et croissance de trous [47] (on peut penser, par exemple, à une nucléation sur les pores du substrat) ; et, qu'en-dessous d'une certaine épaisseur (qui dépend des détails des forces microscopiques), le film devient même susceptible de se décomposer de manière spontanée [47] (décomposition spinodale). Ce type de phénomènes pourrait donc se produire là où le film devient fin, c'est-à-dire à l'approche de la ligne de contact, et constituer une forte source d'instationnarité.

Un deuxième scénario d'instationnarité possible serait, par exemple, que le film décide d'émettre un train périodique de micro-gouttelettes (figure 2.8), un peu comme un robinet d'eau à très faible débit.

**Deuxième partie**

**Interdiffusion et réticulation aux  
interfaces polymères**



# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>75</b>
<b>3 Contexte pratique et outils théoriques</b>	<b>77</b>
3.1 Présentation des latex . . . . .	77
3.2 Outils théoriques . . . . .	84
3.2.1 Interdiffusion entre fondus identiques . . . . .	84
3.2.2 Adhésion par connecteurs entre élastomères . . . . .	89
3.2.3 Cinétique de réaction dans les fondus de polymère . . . . .	92
<b>4 Modélisation de la compétition interdiffusion-réticulation</b>	<b>99</b>
4.1 Description du modèle . . . . .	99
4.1.1 Hypothèses du modèle . . . . .	99
4.1.2 Équations d'évolution . . . . .	102
4.2 Résultats : degré de coalescence et énergie d'adhésion . . . . .	108
4.2.1 Degré de coalescence . . . . .	108
4.2.2 Énergie d'adhésion . . . . .	111
4.3 Discussion de quelques points techniques du modèle . . . . .	115
<b>5 Extension du modèle aux fortes concentrations en agent réticulant</b>	<b>119</b>
5.1 « Propriétés de volume » et « propriétés d'interface » . . . . .	119
5.2 Description en lois d'échelle . . . . .	121
5.3 Extension aux fortes concentrations en agent réticulant . . . . .	124
5.3.1 Généralisation du paramètre de contrôle . . . . .	124
5.3.2 Degré de coalescence final . . . . .	124
5.3.3 Énergie d'adhésion interfaciale . . . . .	125
5.3.4 Transitions entre régimes d'adhésion et optimisation . . . . .	131
5.4 Discussion générale du modèle et perspectives . . . . .	133



# Introduction

Cette partie de notre travail de thèse est consacrée aux matériaux polymères, et, plus spécifiquement, à l'étude d'interfaces polymères : nous nous attacherons, dans les chapitres qui suivent, à la compréhension et la description théoriques d'interfaces, auxquelles se déroulent, parallèlement, un processus de migration de chaînes (*interdiffusion*), et un processus chimique attachant les chaînes les unes aux autres (*réticulation*).

Il est connu depuis longtemps que, lorsque deux blocs d'un même matériau polymère sont maintenus en contact à une température supérieure à leur température de transition vitreuse, l'interface qui les sépare s'estompe progressivement, et finit par disparaître. De même, une fêlure endommageant une pièce de polymère se referme après un chauffage suffisant. Ce phénomène, baptisé « soudure » ou « cicatrisation », est dû, à l'échelle microscopique, à l'interdiffusion des chaînes de polymère : celles-ci traversent de part et d'autre la jonction et forment comme des points de suture qui la renforcent. Si l'on attend suffisamment longtemps, la jonction finit par ressembler en tous points à n'importe quel autre plan de coupe à travers le volume du matériau, et elle a alors totalement cicatrisé.

Ce phénomène est d'importance pour de nombreuses applications, comme la formation de joints adhésifs, la compatibilisation de mélanges, ou certains procédés de moulage. L'application qui retiendra le plus notre attention, et qui a constitué la motivation pratique essentielle de notre travail<sup>1</sup>, est la formation de films de latex sur des surfaces à partir de suspensions de particules de polymère : on applique sur la surface à traiter la suspension colloïdale (en phase aqueuse) ; lorsque l'eau s'évapore, les particules viennent au contact les unes des autres, et se mettent à coalescer par interdiffusion. À la fin du processus, on obtient (idéalement) un film continu de polymère sur la surface. Une application très similaire, mais à des échelles de taille plus grandes, consiste à fabriquer une pièce d'un seul tenant, en injectant dans le moule des billes de polymères.

Dans les films de latex (et dans d'autres systèmes), il est courant que soit ajouté à la formulation un *agent réticulant*, capable de lier par réaction chimique les chaînes entre elles. L'effet attendu de cette adjonction est, au sens large, d'augmenter la tenue mécanique du matériau final. Cependant, si la réaction est menée sans y prendre garde, on peut au contraire aboutir à un film (ou une pièce) fragilisé. Intuitivement, la raison de cette ambivalence est simple : la création d'un réseau réticulé améliore certes les propriétés mécaniques en volume, mais les processus de branchement consécutifs aux réactions chimiques réduisent la mobilité des chaînes, et

---

<sup>1</sup> Nous remercions à cet égard M. A. Winnik (Université de Toronto) d'avoir donné l'impulsion initiale à cette étude, ainsi que pour les nombreux échanges que nous avons eu avec lui par la suite.

font par conséquent chuter l'interdiffusion, c'est-à-dire la coalescence. Une compétition s'installe ainsi entre réticulation et interdiffusion.

Il apparaît dès lors crucial pour ce type d'application de comprendre, et surtout de pouvoir contrôler, les termes de cette compétition afin d'optimiser les résultats. C'est ce que nous nous proposons de faire dans cette partie. Nous soulignons toutefois que notre démarche [48,49], fondée sur des lois d'échelle, reste foncièrement qualitative, et au vu de la complexité des systèmes réels, n'a d'autre espoir, pour l'heure, que de dégager quelques paramètres fondamentaux et lignes directrices. Nous nous référerons principalement au cas des films de latex dans notre étude, mais, comme nous le verrons, le modèle gardera un caractère relativement général qui n'exclut pas son application dans d'autres situations apparentées.

Nous avons découpé la présentation en trois chapitres. Le premier d'entre eux pose, d'une part, le contexte pratique autour du problème en donnant une présentation rapide des films de latex et de leurs utilisations, et d'autre part, procède à un bref rappel des outils théoriques que nous appliquerons par la suite (interdiffusion, adhésion, réactions dans les fondus de polymères). Le second chapitre abordera le problème proprement dit, en proposant un modèle valable pour de faibles concentrations en agent réticulant. Enfin, le troisième et dernier chapitre étendra ce modèle aux cas de plus forte concentration en réticulant, usuel dans certaines applications comme les vernis ou les peintures.

## Chapitre 3

# Contexte pratique et outils théoriques

**N**ous proposons dans ce chapitre d’esquisser le contexte pratique de notre modèle et de décrire les outils théoriques auxquels nous ferons appel. Nous commençons ainsi (sect. 3.1) par une présentation – sommaire – des films de latex, qui comme nous l’avons annoncé, constituent l’arrière-plan de toute l’étude. Ensuite, nous procédons (sect. 3.2) à quelques rappels portant sur les trois ingrédients théoriques essentiels que nous utiliserons, à savoir la théorie de l’interdiffusion entre matériaux polymères, les modèles d’adhésion par extraction ou scission de chaînes connectrices, et enfin, la cinétique des réactions chimiques dans des fondus.

### 3.1 Présentation des latex

Il existe de nombreuses références générales au sujet des latex. La revue de J.-C. Daniel [50], de laquelle nous nous sommes largement inspirés ici, donne une excellente introduction « grand public » aux applications de ces matériaux. Nous nous sommes en outre appuyés sur deux autres très bonnes revues, à caractère plus technique et comportant de nombreuses références, dues à M. A. Winnik [51] et à P. A. Steward [52]. On pourra aussi se reporter aux réfs. [53, 54].

Les latex synthétiques qui, par définition, sont constitués de particules de polymère synthétique en suspension dans une phase aqueuse, ont fait leur apparition au début du  $xx^e$  siècle, avant de connaître un vif essor dans la seconde moitié du siècle. Aujourd’hui, ils sont utilisés dans des domaines extrêmement variés, dont nous donnons quelques exemples plus loin.

Les particules de polymère dans les latex ont un diamètre de 10 à 1000 nm. La synthèse des particules se fait directement dans l’état dispersé, grâce à la technique de polymérisation radicalaire en émulsion, où les particules croissent autour de « germes » (micelles ou autres) dans la solution aqueuse initiale contenant les monomères. Une fois formées, les dispersions ne sont pas stables par elle-mêmes (en raison des forces attractives de van der Waals), et il faut pour en éviter l’agglomération procéder à une « protection » des particules, soit en adsorbant à leur surface des chaînes (neutres ou chargées électriquement), soit en incorporant dès la synthèse des co-monomères ionisables (ces groupes, en général hydrophiles, se placent préférentiellement à la surface des particules et y font apparaître des charges électriques). Selon l’utilisation que l’on réserve à la dispersion colloïdale, sa teneur en polymère varie dans une gamme de 20 à 50% en

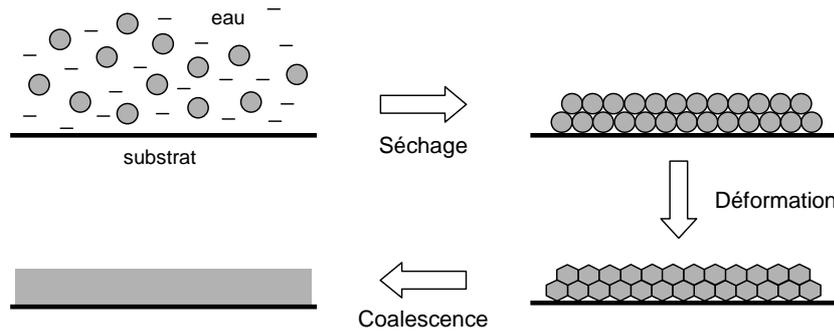


FIG. 3.1 – Les trois grandes étapes de la formation d'un film de latex sur une surface à partir d'une dispersion colloïdale de polymère.

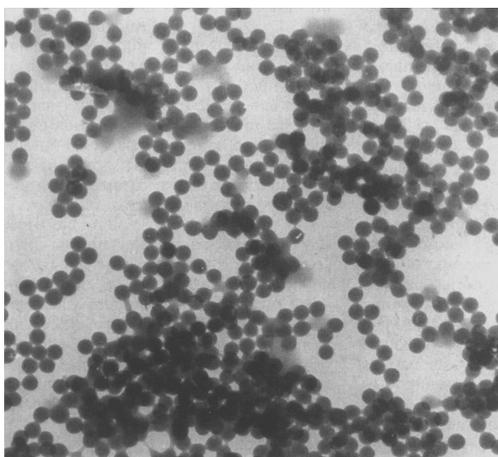
poids.

### Aptitude à la filmification

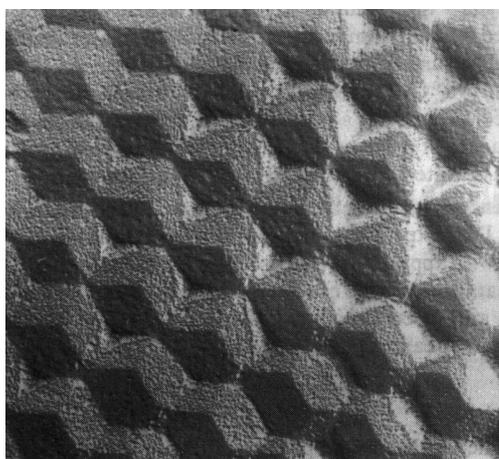
La principale propriété pour laquelle les latex sont recherchés dans les grandes applications industrielles est leur aptitude naturelle à la filmification. En effet, si l'on applique un latex sur une surface, et que l'on observe son évolution, on distingue en simplifiant trois étapes successives (figure 3.1) :

- (i) *Séchage*. L'eau s'évapore, ce qui concentre la dispersion jusqu'à ce que les particules se trouvent au contact les unes des autres. Les expériences montrent que, suivant les conditions et la nature des additifs, le séchage peut-être spatialement homogène ou inhomogène (avec l'apparition dans ce cas d'un front de compaction au-delà duquel le film est totalement sec). La variété des comportements possibles en fait l'étape qui suscite, aujourd'hui encore, le plus de questions irrésolues.
- (ii) *Déformation*. Sous l'effet de différentes forces (capillaires, van der Waals, etc.), les particules au contact se déforment progressivement, et finissent par s'arranger en un empilement remplissant l'espace (*i.e.* sans lacunes). La topologie de l'empilement varie, elle aussi, d'un système à l'autre, mais présente souvent l'aspect d'un réseau ordonné de cellules polyédriques. Cette étape de déformation ne se produit que si le polymère est au-dessus d'une certaine *température minimale de filmification* (TMF). Pour un polymère sans agents plastifiants, la TMF est légèrement supérieure à la température de transition vitreuse du polymère; en présence de plastifiants, la TMF est abaissée et peut devenir largement inférieure à cette température de transition vitreuse.
- (iii) *Coalescence*. Les particules ayant formé de bons contacts, les chaînes de polymère se mettent à diffuser de part et d'autre des jonctions entre particules voisines. Leurs contours s'estompent avec le temps, et finissent à terme par disparaître complètement. On aboutit en fin de compte à un film d'un seul tenant, homogène et continu.

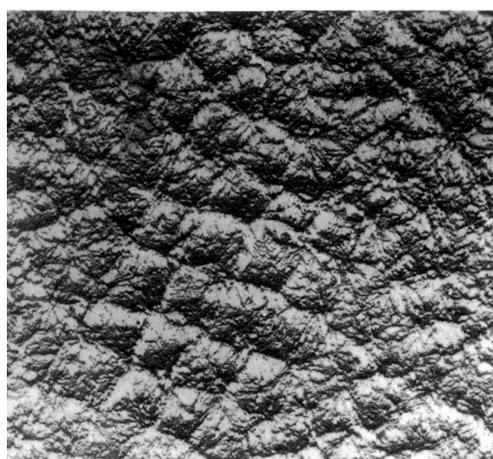
La figure 3.2 présente des photos illustrant quelques-uns des stades dans l'évolution du film. Il faut noter néanmoins que la classification en étapes *distinctes* que nous venons de donner est utile, mais largement idéalisée. Dans la réalité, les démarcations entre ces étapes peuvent



(a)



(b)



(c)

FIG. 3.2 – (a) Une dispersion colloïdale, avec des particules d'environ 100 nm (cliché Rhône-Poulenc, source : réf. [50]). (b) Photo par cryo-fracture de l'empilement ordonné obtenu après déformation des particules. Préparation : 20 h de recuit à 36 °C ; taille des particules : 330 nm (source : réf. [55]). (c) Aspect d'un film similaire au précédent, après coalescence : les frontières des particules initiales ont presque entièrement disparu (et disparaissent complètement si l'on chauffe davantage). Préparation : 2 h de recuit à 90 °C (source : réf. [55]).

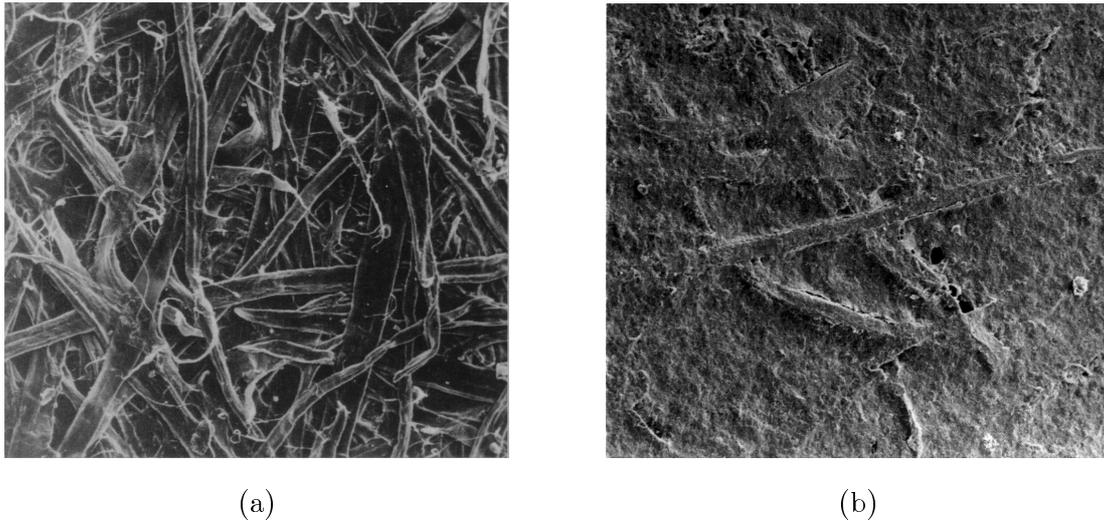


FIG. 3.3 – (a) Surface fibreuse d’une feuille de papier ordinaire (diamètre des fibres : quelques dizaines de microns). (b) Surface lissée par couchage (clichés Rhône-Poulenc, source : réf. [50]).

être flous, avec des chevauchements dans la chronologie (par exemple, dans certains cas, la déformation des particules peut commencer alors qu’une quantité non-négligeable d’eau est encore présente entre les particules, etc.). Dans notre étude, nous concentrerons spécifiquement sur la troisième étape (coalescence), en la supposant pour simplifier indépendante des précédentes.

### Applications industrielles

Les industries de la peinture, des adhésifs, du bâtiment, ainsi que les industries textiles et papetières consomment pratiquement la totalité des latex commerciaux. Dans l’immense majorité de ces applications, les latex jouent, à travers la propriété de filmification que nous avons décrite, le rôle de *liant* entre les composants qui entrent dans une formulation.

Passons en revue quelques-unes de ces applications, en commençant par le couchage du papier. La figure 3.3 montre des photographies prises au microscope électronique de la surface de feuilles de papier ordinaire (c’est-à-dire non couché) et de papier couché. La surface non couchée présente une structure clairement fibreuse. Pour coucher le papier, on lui applique un bain constitué d’une dispersion de latex et d’un pigment (kaolin ou carbonate de calcium), sous forme de petites plaquettes. En coalescant, le film de latex fixe les plaquettes à la matrice fibreuse, qui est ainsi « masquée », et la surface du papier s’aplanit. Cette structure plus homogène favorise lors de l’impression une pénétration de l’encre perpendiculaire au plan de la surface (et non plus le long des fibres), ce qui permet d’obtenir des formes imprimées aux contours plus nets.

Un autre débouché très important est représenté par l’industrie de la peinture. En effet, les réglementations sur la teneur en produits organiques volatils dans les peintures se faisant de plus en plus strictes, elles favorisent les peintures à base de latex qui présentent l’avantage d’utiliser l’eau pour solvant. Dans les peintures, on ajoute un pigment coloré à la dispersion ainsi qu’une série d’additifs (épaississants, opacifiants, biocides, etc.), et le film de latex fait le lien entre la surface à peindre et les particules de pigments. La recherche et développement de nouveaux latex

est très active dans ce domaine, afin de satisfaire au mieux à de nombreuses exigences : résistance à la chaleur, aux solvants organiques, à la rayure. . . Les latex suscitent aussi un intérêt en tant que base de certaines encres de spécialités destinées à l'impression sur des surfaces « difficiles » (marquage d'emballages industriels sales ou humides, marquage des oeufs, etc.).

L'industrie du bâtiment utilise le latex pour modifier les propriétés d'adhérence et de cohésion des mortiers et bétons. Les latex font naturellement aussi de très bons joints entre deux surfaces et sont utilisés dans les adhésifs. Dans l'industrie textile, les latex permettent d'assurer une meilleure cohésion mécanique de certaines matières non tissés, comme les voiles formant l'enveloppe des couches pour bébé, qui doivent allier faible coût et solidité : les fibres textiles sont en quelque sorte engluées dans le polymère (fig. 3.4).

Dans toutes les applications précédentes, il est essentiel pour optimiser les performances du matériau que l'étape de coalescence du film de latex soit la plus complète possible, afin d'obtenir le liant homogène et résistant. Nous pouvons citer, à titre de curiosité, une dernière application [56] pour laquelle on souhaite au contraire que le film garde une structure granuleuse et ouverte. Il s'agit de la biocatalyse : on fait synthétiser des produits par des bactéries, contenues dans un réacteur chimique. Une très bonne solution consiste à emprisonner les bactéries dans une matrice de latex (fig. 3.5). Ainsi stabilisées, elles restent vivantes, mais ne se multiplient pas (ce qui garantit que les nutriments qui leur sont fournis sont principalement utilisés pour la synthèse). D'autre part, elles ne sont pas emportées par le flux traversant le réacteur et n'ont donc pas besoin d'être en permanence remplacées. Il est dans ce cas indispensable, comme on le voit sur la figure, que la matrice garde une structure poreuse (donc un faible degré de coalescence), qui autorise à la fois la diffusion des nutriments vers les bactéries et celle des produits de synthèse vers l'extérieur.

### Suivi expérimental de la coalescence dans les films de latex

Comme nous l'avons signalé, dans la majorité des applications rencontrées, il est important que le film de latex obtenu après séchage et maturation ait la meilleure tenue mécanique possible ; il a été reconnu rapidement [57] que l'élément-clé de la solidité du film était la coalescence interparticulaire. Au niveau microscopique, la quantité fondamentale est ainsi le *degré de coalescence*, que nous définirons comme la quantité de polymère transférée par une particule à chacune de ses voisines au cours du processus de coalescence.

Du point de vue expérimental, il existe deux techniques majeures pour mesurer le degré de coalescence. La première, inaugurée par Hahn *et al.* [58], utilise la diffusion de neutrons aux petits angles : dans la dispersion sont introduites quelques particules « marquées », identiques aux autres à cela près que les chaînes de polymère qui s'y trouvent ont été marquées par deutération. Une fois le solvant évaporé et le processus d'interdiffusion enclenché, on peut obtenir des informations sur la diffusion des chaînes deutérées (plus précisément, on a accès à la taille des zones infiltrées par les chaînes deutérées).

La seconde technique, dite de *transfert non-radiatif*, est due à l'équipe de Winnik [59], et se fonde sur des mesures de type optique : on mélange dans la dispersion deux types de particules, les unes contenant des chaînes marquées par un donneur de fluorescence (capable, après un

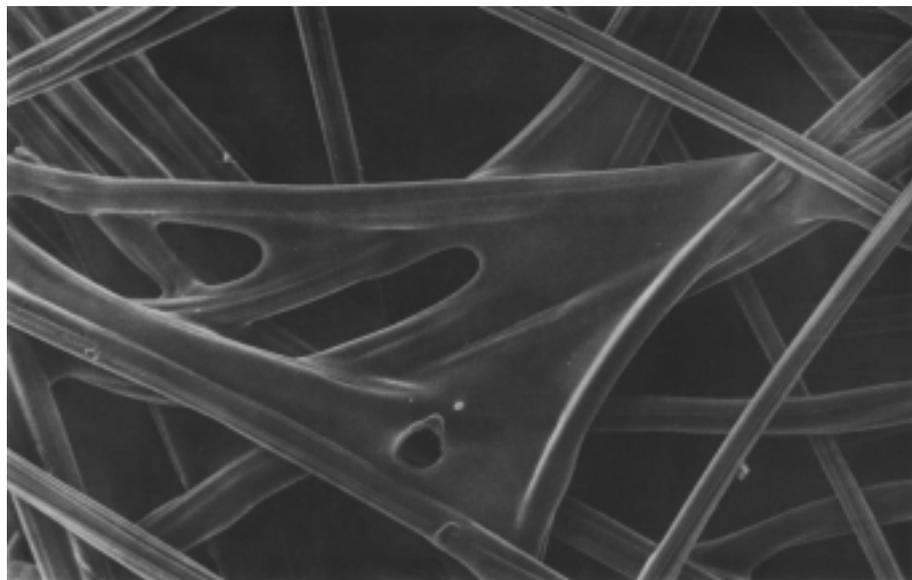


FIG. 3.4 – Aspect d'un tissu non tissé dont les fibres sont maintenues mécaniquement par des « palmures » de polymère (cliché Rhône-Poulenc, source : réf. [50]).

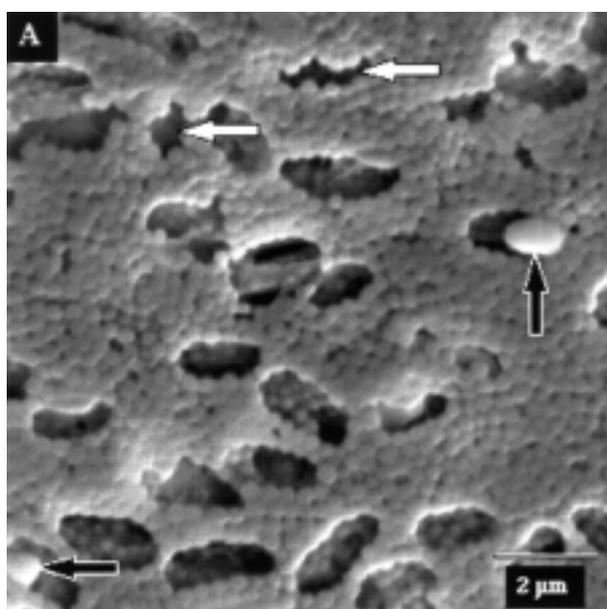


FIG. 3.5 – Bactéries *E. coli* emprisonnées dans une matrice de latex. Les bactéries présentes sont indiquées par des flèches noires, et les trous abandonnés par d'autres bactéries par des flèches blanches. On observe que la structure de la matrice est très poreuse (source : réf. [56]).

flash d'excitation, d'émettre un photon de fluorescence), les autres particules avec des chaînes portant des accepteurs (capables d'absorber un photon). Lorsqu'un donneur est excité, il peut revenir dans son état fondamental par deux issues : soit en émettant un classique photon de fluorescence, soit, s'il se trouve à proximité d'un accepteur, en lui transmettant ce photon (processus de transfert non-radiatif). Ainsi, plus les donneurs et accepteurs au proche contact sont nombreux (c'est-à-dire plus l'interdiffusion est avancée), plus la décroissance de l'intensité de fluorescence suite à un flash est rapide (en raison des transferts non radiatifs). En mesurant les courbes temporelles d'intensité, et en calculant l'aire sous la courbe, on peut remonter à la masse transférée par les particules à leur voisines.

### Utilité de la réticulation pour les films de latex

Les exigences que nous avons émises au sujet des films de latex apparaissent à la réflexion quelque peu contradictoires [51]. Prenons, pour illustrer notre propos, le cas des peintures à base de latex. On souhaite pour avoir de bonnes propriétés mécaniques que le degré de coalescence dans le film soit élevé. La coalescence ne se produit que si les particules de polymère sont suffisamment déformables, c'est-à-dire si la température de travail lors de la formation du film est supérieure à la *température minimale de filmification* (TMF), définie en page 78. Dans une application industrielle, par exemple la peinture des carrosseries de voiture, on peut concevoir de travailler à haute température. D'autres situations imposent en revanche de travailler à température ambiante, comme pour une peinture murale « grand public ». En l'absence d'additifs spécifiques, la TMF est relativement proche de la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère (en fait il faut souvent se situer une trentaine de degrés au-dessus de cette dernière pour avoir une interdiffusion importante). Il faut donc choisir un polymère de  $T_g$  inférieure à l'ambiante. Mais on est alors confronté à une difficulté : bien que les particules coalescent de manière satisfaisante et donnent un film homogène, ce dernier n'a ensuite qu'une tenue mécanique limitée en raison même de sa basse  $T_g$ . . . Pour remédier à cet inconvénient, l'approche traditionnelle consiste à choisir un polymère de haute  $T_g$  et d'ajouter des agents plastifiants dans la formulation. Ceux-ci favorisent la coalescence en abaissant la TMF bien en-dessous de la  $T_g$ , puis se volatilisent, une fois le film formé, en laissant un film dur.

L'adoption de réglementations obligeant les industriels à une réduction progressive des teneurs en produits organiques volatiles de leurs produits compromet ce procédé. Une des méthodes de substitution les plus prometteuses (et les plus étudiées) à l'heure actuelle consiste à partir d'un polymère de basse  $T_g$ , mais en lui ajoutant un agent réticulant : le réseau réticulé engendré par la réaction chimique a de bonnes propriétés mécaniques finales. Si les effets bénéfiques de la réticulation sur les films de latex sont démontrés [60, 61], on sait aussi qu'une addition incontrôlée de réticulant peut produire les effets contraires de ceux que l'on escompte, à cause de la compétition à l'interface entre l'interdiffusion et la réaction chimique (la réaction chimique peut bloquer l'interdiffusion). Il est donc important de comprendre les termes de cette compétition, à laquelle nous nous attaquerons dans le chapitre suivant.

## 3.2 Outils théoriques

Dans cette section, nous rappelons brièvement les résultats principaux des théories qui vont servir d'outils de base pour notre modélisation. Ces outils sont au nombre de trois :

- description théorique de l'interdiffusion entre deux fondus de polymères identiques ;
- modèles d'adhésion par chaînes polymères connectrices ;
- théorie de la cinétique de réaction dans les fondus de polymère.

Nous ne présenterons que des résultats en lois d'échelle, qui seront suffisants pour nos besoins ultérieurs (nous indiquerons cependant les références fournissant les calculs complets).

### 3.2.1 Interdiffusion entre fondus identiques

Nous cherchons à décrire l'interdiffusion qui se produit entre deux fondus identiques mis au contact l'un de l'autre à l'instant  $t = 0$ .

La figure 3.6 dépeint la situation des chaînes proches de l'interface, dans l'état initial, juste avant la mise en contact des fondus : les chaînes ne peuvent pas franchir la frontière de leur fondu respectif et elles s'y « réfléchissent » à chaque fois qu'elles l'atteignent. Lorsque les deux fondus sont mis en contact, les chaînes interfaciales disposent tout à coup, de l'autre côté de l'interface, d'un nouveau volume autorisé. Leurs mouvements aléatoires vont donc les amener à traverser l'interface et à se mélanger peu à peu avec leurs vis-à-vis (fig. 3.6).

Nous cherchons à calculer l'évolution temporelle des quantités principales qui caractérisent le processus d'interdiffusion : la densité surfacique de chaînes pontant l'interface, la distance sur laquelle les deux fondus s'interpénètrent, ainsi que le nombre de monomères transférés au-delà de l'interface. La présentation en loi d'échelle que nous donnons ci-dessous est due à de Gennes [62]. Des calculs plus détaillés donnant la statistique complète de l'interdiffusion ont été publiés par la suite dans plusieurs articles théoriques [63–66] et repris dans l'ouvrage [67], qui traite aussi le versant expérimental. Nous citons aussi la référence [68] qui propose un exposé de qualité de l'état de l'art expérimental sur l'interdiffusion.

#### Dynamique de reptation

Nous supposons, conformément aux cas les plus usuels dans les latex, que nous sommes en présence de chaînes de haute masse moléculaire pour lesquelles le système est dans l'état enchevêtré, c'est-à-dire que les chaînes contiennent plus d'unités qu'un certain nombre critique  $N_e$  (*seuil d'enchevêtrement*). Dans cette situation, la dynamique des chaînes est donnée par la théorie de la reptation (décrite de manière détaillée dans les ouvrages [69, 70]). Les chaînes font subir les unes aux autres de fortes contraintes topologiques qui restreignent leurs mouvements. Le concept de *tube* (dû à Edwards) permet de décrire le résultat de ces interactions de manière effective (figure 3.7) : chaque chaîne est piégée dans un tube de rayon  $R_{\text{tube}} \simeq a\sqrt{N_e}$ , où  $a$  est la taille d'un segment (un « monomère »). Les mouvements d'ensemble de la chaîne perpendiculairement à l'axe du tube sont interdits, de sorte que la seule manière pour la chaîne de sortir de son tube est de s'en dégager par les extrémités, en glissant le long de son propre contour. Ce faisant, elle

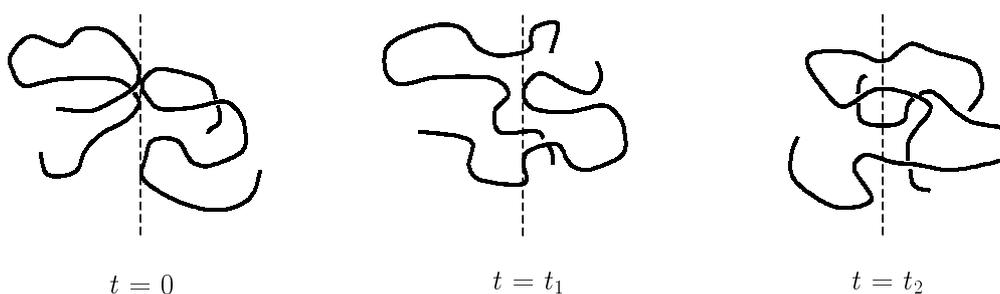


FIG. 3.6 – Situation des chaînes interfaciales durant le processus d’interdiffusion entre deux fondus au contact. Initialement ( $t = 0$ ), les chaînes sont réfléchies par l’interface (en pointillés). Après la mise en contact, les extrémités de chaîne commencent à explorer le nouveau volume à leur disposition ( $t = t_1$ ), et les fondus s’interpénètrent progressivement ( $t = t_2$ ).

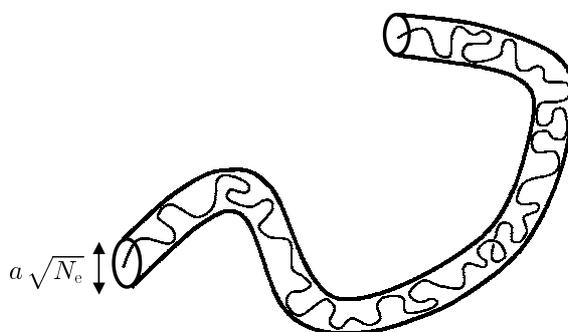


FIG. 3.7 – Représentation d’une chaîne dans son « tube » d’Edwards.

« oublie » les portions de tube qu’elle abandonne, et pénètre dans de nouvelles portions de tube qui correspondent aux contraintes topologiques dans les nouvelles régions explorées.

Les mouvements de la chaîne dans son tube ont été modélisés par de Gennes [71], qui a décrit la succession chronologique des régimes suivis pour la loi de diffusion d’un segment de chaîne. Nous nous concentrerons surtout sur le régime de reptation proprement dite, pour lequel la chaîne effectue un mouvement global de diffusion unidimensionnelle à l’intérieur de son tube. Ce régime prend place pour la gamme temporelle située entre le temps de Rouse de la chaîne

$$\tau_R \simeq \tau_0 N^2, \quad (3.1)$$

et le temps de reptation de la chaîne

$$T_{\text{rep}} \simeq \tau_0 \frac{N^3}{N_e}. \quad (3.2)$$

Dans ces expressions,  $N$  désigne le nombre de monomères par chaîne;  $\tau_0$  représente l’échelle de temps primaire du système, caractéristique des mouvements moléculaires au niveau des monomères, et est de l’ordre de  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  s (pour un fondu)<sup>1</sup>. On note que pour une chaîne

<sup>1</sup> Le temps  $\tau_0$  peut être relié au coefficient de friction monomère-monomère  $\zeta$ , qui est un des paramètres fondamentaux des modèles de dynamique de chaîne, et à l’énergie thermique  $k_B T$  selon [70] :  $\tau_0 \simeq \zeta a^2 / (\pi^2 k_B T)$ .

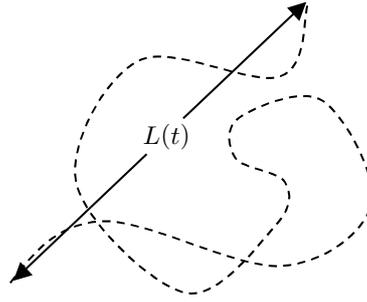


FIG. 3.8 – En pointillés, la trajectoire tortueuse suivie par un segment de chaîne le long du tube, correspondant à une distance curviligne parcourue  $S(t)$ . La flèche correspond à la distance rectiligne  $L(t) \sim \sqrt{S(t)}$  associée [éq. (3.4)].

de longueur usuelle (par exemple  $N \simeq 10^3\text{--}10^4$  unités), et avec  $N_e \simeq 100$ , on a  $T_{\text{rep}} \gg \tau_R$ .

Notons  $S(t)$  la distance quadratique moyenne (mesurée le long du tube) qu'un segment intérieur à la chaîne parcourt durant le temps  $t$ . Puisque la chaîne suit un mouvement de diffusion de type brownien, on a  $S(t) \sim t^{1/2}$ . L'expression complète de  $S(t)$  (avec le préfacteur) se retrouve de la manière suivante : dans la théorie de la reptation, le temps  $T_{\text{rep}}$  ci-dessus [éq. (3.2)] correspond en fait à l'intervalle de temps nécessaire à la chaîne pour se dégager complètement du tube qu'elle occupe à un instant donné. Il faut donc pour cela que le segment de chaîne que nous considérons parcoure une distance (le long du tube) de l'ordre de la longueur du tube (égale à  $Na/\sqrt{N_e}$ )<sup>2</sup>, c'est-à-dire qu'il faut  $S(t = T_{\text{rep}}) = Na/\sqrt{N_e}$ . On obtient alors l'expression complétée

$$S(t) \simeq \frac{Na}{\sqrt{N_e}} \left( \frac{t}{T_{\text{rep}}} \right)^{1/2} \quad (\tau_R < t < T_{\text{rep}}). \quad (3.3)$$

Cette distance parcourue correspond à une trajectoire tortueuse, suivant le contour du tube. Or, dans un fondu, le tube adopte une conformation gaussienne (marche aléatoire). La distance en ligne droite (« à vol d'oiseau »)  $L(t)$  effectivement parcourue par le segment considéré se déduit de  $S(t)$  par une relation similaire à celle liant, pour une pelote gaussienne, la longueur de la chaîne et le rayon de la pelote (voir figure 3.8): en utilisant (3.3) et en introduisant le rayon (gaussien) des chaînes  $R_0 = aN^{1/2}$ , on a

$$L(t) \simeq (Sa\sqrt{N_e})^{1/2} \simeq R_0(t/T_{\text{rep}})^{1/4} \quad (\tau_R < t < T_{\text{rep}}). \quad (3.4)$$

Ainsi, le mouvement d'un segment de chaîne dans le régime de reptation est non-fickien et sous-diffusif. À la fin du régime de reptation ( $t = T_{\text{rep}}$ ), la distance rectiligne parcourue par la chaîne est de l'ordre de son propre rayon<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> La longueur du tube n'est pas égale à la longueur de la chaîne. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.7, la chaîne « ondule » à l'intérieur de son tube.

<sup>3</sup> Après  $T_{\text{rep}}$ , on montre [69–71] que la chaîne change de régime et que son mouvement redevient celui d'une diffusion normale (avec une distance *rectiligne* parcourue en  $t^{1/2}$ ).

### Densité de chaînes pontantes

Nous sommes maintenant en mesure de calculer  $\sigma(t)$ , *densité surfacique des chaînes « pontantes »* (c'est-à-dire enjambant l'interface<sup>4</sup>). Ainsi que nous l'avons vu, le mouvement de reptation des chaînes est emmené par les extrémités, qui « ouvrent la voie ». Les chaînes qui ont pu traverser l'interface sont donc celles dont l'une des extrémités était située suffisamment près de celle-ci pour pouvoir l'atteindre entre la mise au contact et le temps  $t$ . Or la distance parcourue par une extrémité est, à un facteur numérique près, la même que la distance  $L(t)$  parcourue par les segments intérieurs à la chaîne [éq. (3.4)]; par conséquent, les chaînes ayant franchi l'interface entre  $t = 0$  et  $t$  avaient initialement une extrémité à une distance *inférieure* à  $L(t)$  de celle-ci.

Il y alors deux scénarios possibles. Dans le premier scénario, on suppose que les extrémités des chaînes sont initialement réparties de façon uniforme dans le volume de chacun des fondus, avec une densité moyenne  $\rho_0$  par unité de volume [ $\rho_0 = 2/(Na^3)$  pour un fondu]. Au temps  $t$ , les chaînes qui ont pu traverser une section d'aire  $\mathcal{A}$  de l'interface avaient leur extrémité à l'intérieur de la zone de volume  $\mathcal{A} \cdot L(t)$  environnante; elles sont donc au nombre de  $\rho_0 \mathcal{A} L(t)$ , ce qui signifie que la densité surfacique  $\sigma(t) \simeq \rho_0 \mathcal{A} L(t) / \mathcal{A}$  vaut

$$\sigma(t) \simeq \rho_0 L(t) \simeq \rho_0 R_0 \left( \frac{t}{T_{\text{rep}}} \right)^{1/4} \quad (\tau_{\text{R}} < t < T_{\text{rep}}). \quad (3.5)$$

Cette expression est valable tant que l'on se trouve dans le régime de reptation ( $t < T_{\text{rep}}$ ). Lorsque  $t$  devient plus grand que  $T_{\text{rep}}$ , les chaînes continuent de diffuser, mais selon un régime de diffusion normale. Ainsi, certaines chaînes ayant traversé l'interface entre  $t = 0$  et  $T_{\text{rep}}$  continuent leur exploration en s'enfonçant plus profondément dans le fondu, et, puisque la distance parcourue  $L(t)$  devient supérieure à leur rayon  $R_0$ , elles perdent toute intersection avec l'interface et ne doivent plus être comptées au titre des chaînes pontantes (fig. 3.9). Cependant, cette perte en chaînes pontantes est exactement compensée par l'arrivée à l'interface de nouvelles chaînes ayant diffusé depuis des régions plus profondes dans le volume des fondus. Par conséquent, la densité  $\sigma$  sature à une valeur constante, qui est égale à la valeur acquise à  $t = T_{\text{rep}}$  dans la formule (3.5) :

$$\sigma(t) \simeq \rho_0 R_0 \quad (t > T_{\text{rep}}). \quad (3.6)$$

Le deuxième scénario que l'on peut envisager suppose que les bouts de chaînes étaient, initialement, préférentiellement disposés à la *surface* des fondus<sup>5</sup>. Dans ce cas, on peut montrer

<sup>4</sup> Il faut ici formuler une mise en garde : chaque chaîne pontante traverse en fait l'interface plusieurs fois (en raison de sa conformation de marche aléatoire). Selon l'utilisation que l'on compte en faire, deux conventions peuvent être adoptées pour la densité de chaînes pontantes. Ici, nous choisissons de compter chaque chaîne une seule fois, indépendamment du nombre de traversées de l'interface qu'elle effectue. On trouve souvent dans la littérature une autre convention, où l'on compte chaque traversée de l'interface comme un nouveau « pont », ce qui peut être source de confusion, car la loi de  $\sigma$  en fonction de  $t$  est alors différente (bien que la physique soit la même).

<sup>5</sup> Une ségrégation des bouts de chaînes à la surface peut se produire s'ils sont attirés enthalpiquement par la surface. Une autre source de ségrégation est de prendre un matériau polymère et de le briser de manière subite en deux fragments : les surfaces fracturées sont alors enrichies en extrémités créées par la rupture chimique des chaînes qui passaient par le plan de fracture.

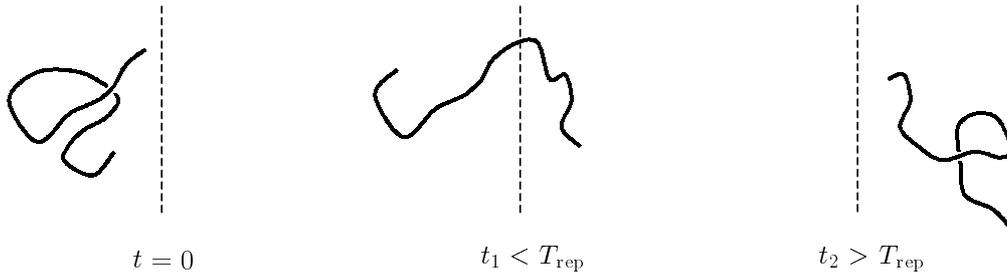


FIG. 3.9 – Exemple d'une chaîne proche, à  $t = 0$ , de l'interface (en pointillés), comptée comme chaîne pontante pour  $t_1 < T_{\text{rep}}$ , mais quittant ultérieurement l'interface en poursuivant sa diffusion ( $t_2 > T_{\text{rep}}$ ).

que la densité de chaînes pontantes atteint immédiatement sa valeur de saturation et reste ensuite constante au cours du temps :

$$\sigma \simeq \rho_0 R_0. \quad (3.7)$$

### Longueur d'interpénétration

Outre la densité de chaînes pontantes, nous pouvons évaluer très facilement la *longueur d'interpénétration*  $\lambda(t)$  entre les fondus : au temps  $t$ , la distance parcourue par les extrémités est en moyenne de  $L(t)$ , et elles ont par conséquent envahi le fondu de l'autre côté de l'interface sur une distance d'ordre  $L(t)/2$ . En omettant le facteur numérique, qui n'a que peu de sens au niveau des lois d'échelle que nous utilisons, nous pouvons en conclure que la longueur d'interpénétration entre les fondus est égale à  $L(t)$ , c'est-à-dire, en utilisant l'éq. (3.4)

$$\lambda(t) = R_0(t/T_{\text{rep}})^{1/4}. \quad (3.8)$$

### Nombre de monomères transférés

Nous pouvons tirer de nos résultats précédents une estimation du *nombre de monomères*  $\nu(t)$  transférés au temps  $t$  d'un fondu à l'autre. Il faut pour cela simplement multiplier la densité  $\sigma(t)$  de chaînes traversant l'interface par le nombre de monomères apportés par chacune de ces chaînes. Puisque ces chaînes insèrent une portion de taille (curviligne) typique  $S(t)$  dans le fondu qu'elles envahissent, elles apportent un nombre de monomères  $S(t)\sqrt{N_e}/a = N(t/T_{\text{rep}})^{1/2}$  (voir note<sup>6</sup>). En utilisant l'identité  $N = R_0^2/a^2$ , il s'ensuit que le nombre total de monomères transférés par unité d'aire vaut (dans le régime de reptation)

$$\nu(t) = \sigma(t) \cdot \frac{R_0^2}{a^2} \left( \frac{t}{T_{\text{rep}}} \right)^{1/2} = \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \left( \frac{t}{T_{\text{rep}}} \right)^{3/4} \quad (\tau_R < t < T_{\text{rep}}), \quad (3.9)$$

en supposant les bouts de chaînes répartis uniformément dans l'état initial [forme (3.5) de  $\sigma(t)$ ]. Si les bouts de chaînes sont fortement ségrégués en surface, on attend plutôt d'après (3.7) :

$$\nu(t) = \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \left( \frac{t}{T_{\text{rep}}} \right)^{1/2}. \quad (3.10)$$

<sup>6</sup> Nous rappelons que  $S(t)$  donne en fait la longueur *de tube* ; la longueur réelle de la chaîne est plus grande (cf. figure 3.7) et est égale à  $S(t)\sqrt{N_e}$ , ce qui correspond à un nombre de monomères  $S(t)\sqrt{N_e}/a$ .

### Autres situations d'interdiffusion

Les quelques quantités caractéristiques dont nous avons calculé l'évolution nous seront utiles pour l'étude de la compétition interdiffusion-réticulation dans le chapitre suivant, mais la présentation schématique faite ici de l'interdiffusion ne rend pas justice à la grande diversité des situations qui existe, au-delà du cas de deux fondus identiques qui nous concerne : les deux paramètres principaux qui peuvent varier sont la compatibilité chimique entre les fondus (quantifiée par le paramètre  $\chi$  de Flory) et la longueur des chaînes dans chacun des fondus.

E. Helfand et Y. Tagami [72–74] ont étudié la structure statique de l'interface entre deux fondus contenant des chaînes de même longueur  $N$  mais *incompatibles* chimiquement ( $\chi > 0$  et  $\chi N \gg 1$ ), et P.-G. de Gennes [75] a décrit la dynamique de la formation d'une telle interface. Un couple de fondus *compatible* ( $\chi > 0$ ) présente quant à lui des propriétés de diffusion particulières (P.-G. de Gennes [76]). Les problèmes à *trois composants* ouvrent un champ plus large encore, et peuvent engendrer des interfaces atypiques : F. Saulnier, É. Raphaël et P.-G. de Gennes [77] ont ainsi analysé la structure et l'évolution de l'interface entre, d'une part, un polymère A, et d'autre part, un mélange de deux polymères B et C peu différents l'un de l'autre ( $\chi_{BC} \simeq 0$ ), en supposant A compatible avec B mais incompatible avec C (c'est-à-dire  $\chi_{AB} < 0$  et  $\chi_{AC} > 0$ ).

Enfin, le cas de la diffusion entre deux fondus chimiquement identiques, mais constitué de chaînes courtes pour l'un et longues pour l'autre, a fait l'objet de controverses et de nombreuses études [78, 79].

#### 3.2.2 Adhésion par connecteurs entre élastomères

Il existe de nombreux ouvrages et revues sur la fracture [80–83] et l'adhésion [84, 85] dans les polymères. Notre ambition dans cette section est, face à la vastitude du sujet, tout à fait restreinte : nous cherchons des outils permettant d'estimer simplement l'ordre de grandeur de l'énergie d'adhésion interfaciale qui se développe, grâce à la coalescence, entre les particules d'un film de latex ; nous contenterons donc d'une présentation réduite aux seuls éléments qui nous seront utiles.

#### Travail thermodynamique d'adhésion

Prenons deux blocs d'un matériau A et d'un matériau B au contact. Supposons que ces matériaux ne contiennent que des molécules ordinaires (*i.e.* pas de macromolécules) : l'interface entre les blocs ne peut alors pas se renforcer par coalescence, car aucune molécule ne peut « ponter » la jonction ; les molécules des matériaux A et B n'interagissent par delà l'interface que par les simples forces moléculaires de van der Waals. Par conséquent, lorsque l'on sépare ces deux blocs, on perd une énergie  $W$  (par unité d'aire) qui correspond simplement aux tensions de surface associées à la création d'interfaces avec l'air et à la disparition de l'interface A/B. Cette énergie  $W$  est souvent appelée *travail thermodynamique d'adhésion* ou *énergie d'adhésion de Dupré* dans la littérature, et vaut

$$W = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}, \quad (3.11)$$

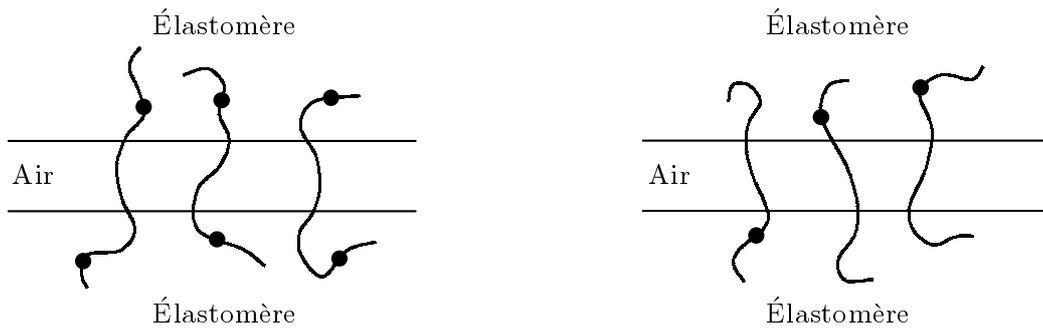


FIG. 3.10 – Adhésion par connecteurs entre deux élastomères. À gauche, les chaînes sont attachées des deux côtés de la fissure (les sites de fixation au réseau sont représentés par des points noirs), et elles devront donc se rompre. À droite, les connecteurs sont extraits du bloc auquel ils ne sont pas fixés, au fur et à mesure de la séparation.

où  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  et  $\gamma_{AB}$  sont respectivement les tensions interfaciales entre le matériau A et l'air, le matériau B et l'air, et entre le matériau A et le matériau B. Cette énergie  $W$  reste faible, de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{mJ}/\text{m}^2$ . Nous notons aussi que cette énergie est *réversible*, c'est-à-dire récupérable en reformant l'interface (d'où son nom de « travail thermodynamique »).

Notre cas est différent : nous cherchons à estimer l'énergie d'adhésion interfaciale entre deux particules de latex (ou deux pièces) constituées d'un matériau *polymère*. Dans ce cas, quand on se place au-dessus de la  $T_g$ , l'interdiffusion crée des ponts ou *connecteurs* qui relient les deux côtés de l'interface. Supposons en outre que le matériau a subi, parallèlement à l'interdiffusion, une réticulation chimique créant un réseau auquel toutes les chaînes participent (c'est-à-dire toutes les particules ont au moins un point d'attache) : on est alors dans la situation de deux élastomères reliés par des chaînes connectrices. Imaginons maintenant que nous les séparions en propageant une fracture dans le plan de l'interface (et en procédant très lentement). Tout comme dans le cas des molécules courtes, nous avons une contribution thermodynamique  $W$  à l'énergie d'adhésion, mais nous constatons aussi qu'il existe une contribution interfaciale due aux connecteurs, si bien que l'énergie globale d'adhésion  $G$  est supérieure à  $W$ . Nous disposons de modèles permettant de calculer l'énergie d'adhésion additionnelle dans deux cas-limites (fig. 3.10):

- lorsque les connecteurs sont attachés au réseau des deux côtés de l'interface, et doivent donc être brisés chimiquement au passage de la fracture (processus de *scission*);
- lorsque les connecteurs ne sont attachés que d'un seul côté de l'interface, et sont alors extirpés de la matrice environnante (processus d'*extraction*).

Nous passons ces deux situations en revue l'une après l'autre.

### Énergie de scission – Modèle de Lake et Thomas

Pour estimer l'énergie due au processus de scission des chaînes « connectrices », nous reprenons l'argument classique de Lake et Thomas [86]. L'article original se consacrait au calcul de l'énergie *cohésive* de fracture d'un élastomère, et non à l'énergie interfaciale due à la scission de connecteurs. Toutefois, le contenu physique du modèle original est tout à fait transposable ici.

L'idée est la suivante : quand une chaîne attachée entre deux points se brise par rupture chimique d'un des monomères, c'est qu'elle avait atteint son extension maximale et que *tous* les monomères entre les points d'attache étaient au seuil de la rupture<sup>7</sup>. Par conséquent, il faut pour propager la fracture interfaciale fournir une énergie de l'ordre d'une énergie de liaison covalente  $U_\chi$  à tous ces monomères. En supposant qu'il y a en moyenne  $\tilde{n}$  monomères entre les points d'attache d'un connecteur, et en multipliant par la densité surfacique  $\tilde{\sigma}$  des connecteurs subissant une scission<sup>8</sup>, on aboutit à l'estimation suivante de l'énergie d'adhésion de scission par unité d'aire

$$G_\chi = U_\chi \tilde{n} \tilde{\sigma}. \quad (3.12)$$

Cette énergie est irréversiblement perdue : lorsque les chaînes rompent, l'énergie est dissipée sous forme de chaleur.

### Énergie d'extraction – Modèle de Raphaël et de Gennes

É. Raphaël et P.-G. de Gennes ont proposé en 1992 une modélisation du processus d'extraction de chaînes au passage d'une fracture à l'interface entre deux élastomères [87, 88]. Leur préoccupation initiale était de calculer l'énergie d'adhésion développée lorsque des « promoteurs d'adhésion » sont greffés à la surface d'un des élastomères et ont interdigité dans le deuxième. Le résultat principal du modèle est que l'énergie de fracture quasi-statique (à vitesse de propagation quasi-nulle) est plus grande que le travail thermodynamique, car lorsque les chaînes sont extraites de la matrice, elles sont exposées à l'air (perdant ainsi une énergie de surface de l'ordre de  $\gamma a^2$  par monomère) et sont étirées (perdant une énergie entropique d'environ  $k_B T$  par monomère). À température ambiante, les deux termes sont comparables et de l'ordre d'une liaison de van der Waals  $U_v$ . En tenant compte de la densité surfacique  $\tilde{\sigma}$  de connecteurs ainsi extraits et de leur longueur  $\tilde{n}$ , on a

$$G_{\text{extr}} = U_v \tilde{n} \tilde{\sigma}. \quad (3.13)$$

On note que cette formule et celle de Lake et Thomas pour la scission présentent la même structure au niveau des lois d'échelles (bien que leurs fondements physiques soient totalement dissemblables). L'énergie  $G_{\text{extr}}$  est, ici encore, perdue irréversiblement : l'énergie fournie aux chaînes est dissipée lorsque celles-ci sortent complètement de la matrice d'accueil et s'affaissent sur la surface de greffage.

Nous supposons par la suite que les conclusions de ce modèle restent valables dans notre situation d'interdiffusion, relativement proche du cas de greffage de connecteurs. Nous notons aussi que dans certains cas, les chaînes interfaciales traversent de multiples fois le plan de fracture entre les élastomères, ce qui incite à les compter chacune comme plusieurs connecteurs distincts. Cette modification du modèle a été étudiée par Ji et de Gennes [89], qui ont montré que pour l'énergie quasi-statique, chaque chaîne doit compter comme un connecteur *unique* indépendamment du nombre effectif de traversées de l'interface<sup>9</sup>.

<sup>7</sup> Comme pour une chaîne macroscopique homogène ne comportant pas de maillon plus faible que les autres.

<sup>8</sup> La densité de connecteurs définie ici, et notée  $\tilde{\sigma}$ , ne doit pas être confondue avec la densité de chaînes pontantes  $\sigma$  [éqs. (3.5) et (3.6)]. Ces deux quantités peuvent selon les cas, être égales ou non.

<sup>9</sup> En revanche, à vitesse de fracture finie, il apparaît une différence entre les situations où les chaînes ne franchissent qu'une fois l'interface et celles où elles font de multiples traversées [89].

### Énergies à vitesse finie

Les énergies que nous avons données ci-dessus sont valables dans la limite d'une fracture interfaciale s'ouvrant très lentement. Dans les situations d'intérêt pratique, les vitesses sont souvent plus élevées, et les énergies de fracture augmentent fortement. Outre la contribution interfaciale d'extraction ou de scission que nous avons décrite (qui varie en fonction de la vitesse de sollicitation), il existe aussi une contribution de volume due à la dissipation visco-élastique dans le matériau. En supposant les caractéristiques physico-chimique du système fixées, l'énergie d'adhésion ne dépend que de la vitesse  $v$  de propagation de la fracture et de la température  $T$  de travail. Sans perte de généralité, on peut écrire cette énergie sous la forme [90,91]

$$G(v, T) = G_0 [1 + f(v, T)], \quad (3.14)$$

où  $G_0$  représente la contribution à vitesse nulle (due aux interactions interfaciales seules) et où la fonction  $f$ , *a priori* quelconque, rend compte à la fois des pertes visco-élastiques de volume et de la dépendance en vitesse de la contribution interfaciale. Certains auteurs proposent de factoriser le terme  $[1 + f(v, T)]$  en une contribution interfaciale et une contribution volumique *découplées* (voir la revue [85]), par exemple en écrivant :

$$G(v) = G_0 [1 + \Psi(v)] [1 + \Phi(v, T)], \quad (3.15)$$

avec  $\Psi(v)$  le terme interfacial (indépendant de la température) et  $\Phi(v, T)$  le terme visco-élastique (dépendant à la fois de  $v$  et de  $T$ , et obéissant à la loi de superposition temps-température [90, 91]). Maugis [92] propose pour sa part d'*additionner* les contributions interfaciales et volumiques plutôt que de les multiplier comme dans la formule ci-dessus. Mais il est tout à fait possible aussi qu'un tel découplage entre terme d'interface et terme de volume soit inadapté [85]. La situation reste, jusqu'à présent, incertaine.

Du point de vue théorique, les pertes visco-élastiques ont été modélisées par un certain nombre d'auteurs, dont de Gennes [93–95]. En ce qui concerne le terme interfacial, Marciano et Raphaël ont étudié la dépendance en vitesse apparaissant dans le modèle de chaînes en extraction [88, 96].

Pour notre étude de la compétition interdiffusion-réticulation, nous nous limiterons cependant aux régimes de très basse vitesse, et nous chercherons simplement à optimiser les énergies quasi-statiques (3.12) et (3.13) données dans le paragraphe précédent. Il faudrait sans doute étendre l'étude en effectuant l'optimisation à vitesse de fracture finie ; notre espoir est toutefois que les indications fournies par l'optimisation « quasi-statique » gardent un sens qualitatif même aux vitesses de fracture non-nulles.

### 3.2.3 Cinétique de réaction dans les fondus de polymère

Nous abordons dans cette section le troisième pré-requis de notre étude, qui est de savoir écrire les lois cinétiques de la réaction chimique dans les fondus de polymère, car nous allons voir qu'il n'est en fait en rien évident que la cinétique chimique « conventionnelle » utilisée pour les réactions entre petites molécules soit applicable aux macromolécules. Nous commençons par rappeler l'hypothèse fondamentale qui sous-tend la cinétique conventionnelle.

### Cinétique chimique conventionnelle – Régime de champ moyen (CM)

La cinétique conventionnelle repose sur une hypothèse de *champ moyen* : pour une réaction chimique élémentaire  $A + B \rightarrow$  (produit), les distributions spatiales de A et B sont supposées *indépendantes* (et uniformes). Par suite, la probabilité de rencontre des partenaires de réaction A et B est simplement proportionnelle au produit de leurs concentrations  $n_A(t)$  et  $n_B(t)$ . Le taux de réaction est alors donné par la formule

$$\frac{d\mathcal{R}(t)}{dt} = k n_A(t)n_B(t), \quad (3.16)$$

où la quantité  $\mathcal{R}(t)$  désigne le nombre, cumulé depuis  $t = 0$ , de réactions se produisant par unité de volume dans le système (et où la dérivée temporelle  $d\mathcal{R}/dt$  donne donc le taux instantané de réaction). La constante  $k$  est dénommée *constante de réaction*, et traduit le fait qu'en raison des barrières d'activation, seule une fraction des rencontres entre A et B est efficace du point de vue réactionnel.

Comme nous allons le voir, cette description n'est pas directement transposable au cas des macromolécules. Le concept-clé qui permet de comprendre physiquement la spécificité des réactions entre macromolécules est celui d'*exploration compacte* et *non-compacte* de l'espace, décrit en premier par de Gennes à la fin du siècle dernier [97,98].

#### Exploration compacte et non-compacte

Nous reprenons ici la présentation de de Gennes [97,98]. Pour illustrer notre propos, considérons la diffusion des monomères en raisonnant dans les termes d'un « gaz sur réseau » : les monomères se déplacent sur les sites d'un réseau carré (de pas égal à la taille  $a$  d'un monomère), en effectuant des sauts entre sites voisins au rythme d'un à chaque unité de temps ; cette unité de temps microscopique est naturellement le temps microscopique  $\tau_0$ , apparu dans l'éq. (3.2). Ainsi, en un temps  $t$ , chaque monomère effectue un nombre de sauts

$$q(t) = t/\tau_0. \quad (3.17)$$

D'autre part, dans un fondu enchevêtré, nous savons que le mouvement des monomères suit différentes lois de diffusion ; par exemple, dans la gamme de temps  $\tau_R < t < T_{\text{rep}}$ , l'équation (3.4) nous indique la distance rectiligne  $\ell(t)$  (quadratique moyenne) parcourue par les monomères en un temps  $t$  est égale à  $\ell(t) = L(t) = R_0(t/T_{\text{rep}})^{1/4} \sim t^{1/4}$ . De manière plus générale, nous écrirons

$$\ell(t) \sim t^u, \quad (3.18)$$

où  $u$  est l'exposant caractéristique de la loi de diffusion, et nous noterons  $d$  la dimension de l'espace. Le volume  $V(t)$  exploré en un temps  $t$  par le monomère est alors

$$V(t) \sim t^{ud}. \quad (3.19)$$

Comparons maintenant le nombre de sites contenus dans le volume  $V(t)$  [éq. (3.19)], et le nombre de sauts  $q(t) \sim t$  [éq. (3.17)]. Si  $q(t) > V(t)$ , *i.e.* si  $t > t^{ud}$  ou encore  $ud - 1 < 0$ , cela signifie que le nombre de sauts effectués par chaque monomère est plus grand que le nombre de

sites différents qu'il a visités, c'est-à-dire que chaque site dans le volume  $V$  exploré a été visité *plusieurs fois* par le monomère : c'est ce que de Gennes a baptisé une exploration *compacte* de l'espace [97]. On constate même que chaque site du volume exploré par un monomère est re-visité un nombre de fois qui devient infini avec le temps (puisque  $q(t)/V(t) \rightarrow +\infty$ ). En revanche, si  $t < t^{ud}$  (*i.e.*  $ud - 1 > 0$ ), le nombre de sites contenus dans le volume  $V$  dépasse le nombre de sauts effectués, ce qui implique qu'une partie des sites dans le volume exploré n'a pas été effectivement visité par le monomère : l'exploration est cette fois *non-compacte* [97]. Les conditions menant aux deux régimes sont regroupées ci-dessous.

$$\begin{aligned} \text{Exploration compacte :} & \quad ud - 1 < 0, \\ \text{Exploration non-compacte :} & \quad ud - 1 > 0. \end{aligned} \tag{3.20}$$

Ainsi, pour un fondu enchevêtré, la diffusion à trois dimensions ( $d = 3$ ) d'un monomère entre  $t = \tau_R$  et  $t = T_{\text{rep}}$ , avec  $\ell(t) \sim t^{1/4}$  ( $u = 1/4$ ), est compacte. À l'inverse, pour une loi de diffusion fickienne, correspondant par exemple au cas des petites molécules ( $u = 1/2$  et  $d = 3$ ), la diffusion est non-compacte. Le cas marginal  $ud - 1 = 0$ , représenté par exemple par la diffusion fickienne de molécules sur une surface ( $u=1/2$ ,  $d=2$ ) ne sera pas abordé plus avant ici, et présente du point de vue de la cinétique de réaction des particularités qui lui sont propres [99].

Nous poursuivons maintenant en montrant en quoi la distinction, d'origine géométrique, entre diffusion compacte et non-compacte est essentielle pour la cinétique de réaction.

### Cas des groupes fortement réactifs – Régime contrôlé par la diffusion (CD)

Considérons un fondu dans lequel se déroule une réaction de type  $A + B \rightarrow$  (produit), et supposons que les groupes ou fonctions présents sur les chaînes sont extrêmement réactifs (nous pouvons penser par exemple à des radicaux ou encore à des groupes exhibant des propriétés photochimiques, comme des couples accepteurs-donneurs de fluorescence). La quantité fondamentale est la « réactivité locale »  $Q$ , que nous définissons comme la probabilité d'observer une réaction entre A et B par unité de temps que les deux partenaires *passent en contact*. Par « contact », nous entendons que les deux partenaires de réaction sont suffisamment près l'un de l'autre pour que la réaction devienne possible ; en simplifiant, il suffit pour cela que la distance entre eux soit inférieure à un certain *rayon de capture* moléculaire  $b$ , proche de la taille  $a$  d'un monomère [97]. Comme il ne peut pas se produire plus d'une réaction par collision, et que la durée d'une collision est  $\tau_0$  (le temps entre deux sauts pour les monomères), la limite de forte réactivité se définit par

$$Q\tau_0 \simeq 1 \quad (\text{forte réactivité}) \tag{3.21}$$

(ce qui traduit simplement que dès que deux partenaires effectuent une collision, la réaction se produit avec certitude).

Nous avons rappelé que l'hypothèse fondamentale qui sous-tend la cinétique chimique conventionnelle [éq. (3.16)] est une hypothèse de champ moyen sur les probabilités de rencontre des partenaires de réaction. Nous nous attachons ci-dessous à montrer pourquoi, lorsque l'exploration de l'espace par les réactifs est *compacte*, cette hypothèse est prise en défaut, et nous cherchons à calculer le taux de réaction qui découle de cette nouvelle situation (les arguments

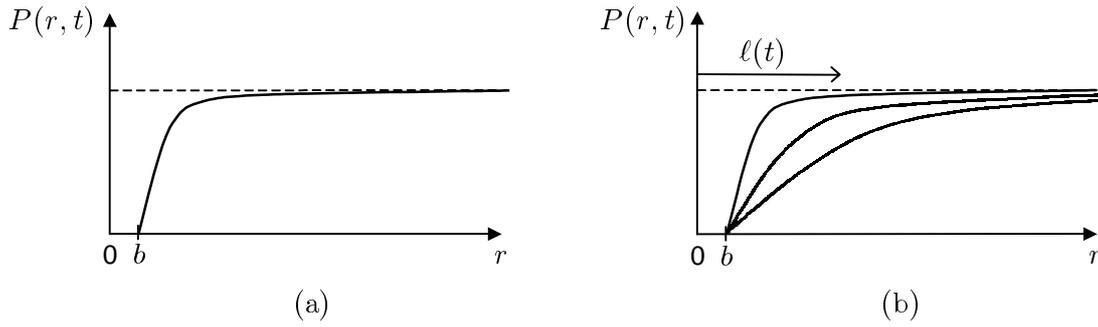


FIG. 3.11 – Allure schématique de la fonction  $P(r, t)$  donnant la distribution des paires A-B. (a) Régime de champ moyen :  $P(r, t)$  atteint rapidement une forme stationnaire, avec une zone de déplétion de taille constante (de l'ordre du rayon de capture  $b$ ) ; au-delà, la distribution est uniforme et les approximations de champ moyen sont valables. (b) Régime contrôlé par la diffusion :  $P(r, t)$  n'est pas stationnaire, la zone de déplétion s'élargit avec le temps [comme  $\ell(t)$ ] et le taux de réaction devient limité par la diffusion.

présentés sont repris d'O'Shaughnessy et Vavylonis [99]). Comme dans l'éq. (3.16), on notera  $\mathcal{R}(t)$  le nombre de réactions par unité de volume qui se sont produites entre  $t = 0$  et  $t$  ; le taux instantané de réaction est alors donné par  $\frac{d}{dt}\mathcal{R}(t)$ .

À l'instant initial  $t = 0$  où démarre la réaction, on suppose que les réactifs A et B sont répartis de manière uniforme dans le milieu, avec des concentrations respectives  $n_A(0)$  et  $n_B(0)$ . Par conséquent, au démarrage de la réaction,  $\frac{d}{dt}\mathcal{R}(t)$  est simplement donné par la densité volumique de A, *i.e.*  $n_A(0)$ , multiplié par le nombre de B situés à l'intérieur de la « sphère de capture » de chacun de ces groupes A, *i.e.*  $n_B(0)b^3$ , et multiplié par la probabilité de réaction par unité de temps  $Q \simeq 1/\tau_0$ , ce qui amène  $\frac{d}{dt}\mathcal{R}(t) \simeq (b^3/\tau_0) n_A(0)n_B(0) = C^{\text{ste}}$ . Par conséquent, initialement, le nombre de réactions croît de manière linéaire avec le temps :  $\mathcal{R}(t) \sim t$ . Si l'on considère la distribution de paires  $P(r, t)$ , qui donne le nombre de paires A-B « survivantes » (*i.e.* n'ayant pas réagi), dont les membres sont séparés d'une distance  $r$  au temps  $t$ , on constate alors qu'une petite zone de déplétion (de taille égale au rayon de capture  $b$ ) se forme, dans la fonction, autour de  $r = 0$  (puisque toutes les paires dont les membres étaient en contact, *i.e.* séparées de moins de  $b$ , ont réagi). Mais la diffusion des réactifs a naturellement tendance à homogénéiser la distribution de paires, et à combler la zone de déplétion en mettant de nouvelles paires au contact. Ainsi, les membres de paires étant parvenus à diffuser pour se mettre en contact au temps  $t$  ayant nécessairement dû être séparés d'une distance initiale plus petite que  $\ell(t) \sim t^u$  [éq. (3.18)], on déduit que le nombre total de paires mises en contact entre le début de la réaction et le temps  $t$  est d'ordre  $\ell^d n_A(0)n_B(0) \sim t^{ud}$ . On voit alors que, dès que  $t > 1$  (l'unité de temps étant  $\tau_0$ ), ce réapprovisionnement en paires au contact dû à la diffusion est suffisant pour compenser le nombre de réactions  $\mathcal{R}(t) \sim t$  seulement si  $t^{ud} > t$ , c'est-à-dire si l'on est en diffusion non-compacte [d'après (3.20)]. Dans ce cas, le « trou » observé dans la distribution de paires  $P(r, t)$  reste de taille  $b$  et aucune corrélation ne se développe (figure 3.11-a). La distribution restant uniforme pour  $r > b$ , l'approximation de champ moyen pour la probabilité de rencontre entre A et B, et par conséquent la cinétique conventionnelle, sont valables. En revanche, si on est dans un cas d'exploration compacte ( $t^{ud} < t$ ) – ce qui est le cas pour un fondu enchevêtré jusqu'à  $t = T_{\text{rep}} -$ , la diffusion ne suffit pas, dans la distribution  $P(r, t)$ , à remplacer les paires

consommées par réaction : la zone de déplétion autour de  $r = 0$  se met à grandir [avec une taille de l'ordre de  $\ell(t)$ ], et la distribution de paires n'a plus rien d'uniforme (figure 3.11-b). Il devient dans ce cas totalement injustifié de faire une approximation de champ moyen pour calculer le nombre de paires A-B qui réagissent, et les équations habituelles de la cinétique chimique deviennent inexactes.

Dès lors que la zone de déplétion se développe dans la fonction de paires (c'est-à-dire que des corrélations apparaissent dans les positions des réactifs), c'est la *diffusion* des monomères qui devient limitante pour le taux de réaction. Le nombre de réactions  $\mathcal{R}(t)$  est alors simplement égal au nombre de paires A-B dont les membres ont été mis en contact par diffusion entre  $t = 0$  et  $t$  (dans la limite de forte réactivité où nous nous trouvons, toute rencontre engendre une réaction) : on a donc  $\mathcal{R}(t) \simeq \ell^d n_A(0) n_B(0)$ . On peut alors facilement tirer le taux de réaction  $d\mathcal{R}/dt$  en dérivant cette expression : en supposant le temps  $t$  assez petit pour que la diminution de la concentration globale des réactifs soit négligeable, *i.e.*  $n_A(t) \simeq n_A(0)$  et  $n_B(t) \simeq n_B(0)$ , on peut écrire

$$\frac{d\mathcal{R}(t)}{dt} \simeq \frac{d(\ell^d)}{dt} \cdot n_A(t)n_B(t). \quad (3.22)$$

Le bref argument que nous avons utilisé ici n'est valable qu'aux temps courts [à cause notamment de l'approximation faite sur  $n_A(t)$  et  $n_B(t)$ ], mais les calculs plus complets [97] montrent que l'expression (3.22) reste en fait valable jusqu'à  $T_{\text{rep}}$ .

On peut mettre cette dernière expression sous la forme (3.16) usuelle pour les équations de la cinétique chimique :

$$\frac{d\mathcal{R}(t)}{dt} \simeq k(t)n_A n_B, \quad (3.23)$$

mais on voit alors que la « constante » de réaction

$$k(t) = \frac{d(\ell^d)}{dt} \sim t^{ud-1} \quad (3.24)$$

devient *dépendante du temps*.

Ce résultat montre de manière éclatante la différence radicale entre la cinétique conventionnelle de champ moyen et le cas de groupes fortement réactifs, explorant l'espace de manière compacte, pour lequel la « constante » de réaction décroît avec le temps ( $ud - 1 < 0$ ). Dans le cas qui nous intéresse le plus (*i.e.* le régime de reptation dans le tube, avec  $u = 1/4$  et  $d = 3$ ), on obtient ainsi  $k(t) \sim t^{-1/4}$ .

Ce nouveau régime de réaction est communément dénommé *régime contrôlé par la diffusion* (régime CD) par opposition au régime classique de champ moyen (régime CM). Le choix de cette appellation renvoie à l'éq. (3.22) dans laquelle le terme de diffusion  $d(\ell^d)/dt$  contrôle le taux de réaction.

Nous avons étudié dans ce paragraphe la cinétique de groupes fortement réactifs ( $Q\tau_0 \simeq 1$ ). Dans la pratique, ce cas concerne principalement le cas des réactions radicalaires, mais pour l'immense majorité des autres types de réaction, la réactivité est en réalité beaucoup plus faible : nous examinons dans le paragraphe qui suit ce cas de « faible réactivité ».

### Cas des groupes faiblement réactifs – Transition entre régimes CM et CD

Nous nous consacrons à présent au calcul du taux de réaction pour des réactions entre groupes faiblement réactifs. Les résultats ci-dessous sont dus à B. O’Shaughnessy [100, 101]. La classe de « faible réactivité » rassemble en réalité la quasi-totalité des réactions usuelles en chimie (hors réactions radicalaires ou photo-chimiques). En effet, en raison des barrières d’activation, l’efficacité réactionnelle des collisions est en général extrêmement faible, et on a ainsi très facilement

$$Q\tau_0 \leq 10^{-6}. \quad (3.25)$$

Dans les faits, les valeurs observées sont souvent de plusieurs ordres de grandeurs plus faibles encore [102, 103].

Pour que deux partenaires A et B réagissent effectivement avec une si faible réactivité, il faut qu’ils se rencontrent un très grand nombre de fois. Il nous faut dans ce cas revoir le raisonnement du paragraphe précédent sur l’allure de la fonction de distribution de paires  $P(r, t)$ , qui nous avait amené à conclure à l’existence d’une zone de déplétion de taille  $\ell(t)$ . En effet, dans le cas présent, le nombre de réactions est très réduit par rapport au cas de forte réactivité, si bien que « l’homogénéisation » de  $P(r, t)$  due à la diffusion, même compacte, parvient à compenser la disparition des paires par réaction dans la zone  $r \leq b$  (du moins dans un premier temps). En conséquence, la zone de déplétion dans  $P(r, t)$  reste moléculaire (de taille  $b$ ), et la distribution garde son caractère uniforme. Ainsi, dans le cas d’une faible réactivité, l’hypothèse de champ moyen *reste valable*, tout au moins dans une première phase du processus de réaction. La cinétique de réaction est alors donnée par l’équation usuelle (3.16).

Mais aux temps longs ( $t \rightarrow +\infty$ ), le régime de diffusion-contrôlée finit nécessairement par réapparaître. En effet, nous avons vu que pour une diffusion compacte, le nombre de rencontres entre deux groupes séparés d’une distance plus petite que le rayon de diffusion augmente indéfiniment avec le temps : il vient donc un moment où, aussi faible soit la réactivité de ces groupes, la réaction entre eux finit inévitablement par se faire. Parallèlement, le taux instantané de l’apport *via* la diffusion de nouvelles paires en contact diminue ( $d\ell^d/dt \sim t^{ud-1} \rightarrow 0$ ). Par conséquent, après un certain temps, le taux de réaction en  $r \leq b$  finit par dépasser le réapprovisionnement diffusif, et la zone de déplétion  $P(r, t)$  se met inéluctablement à croître : la distribution n’est plus uniforme, et on retourne à une cinétique CD [éqs. (3.23) et (3.24)].

En résumé, on peut dire que pour une diffusion compacte, la cinétique du système est *intrinsèquement* CD, mais que dans les cas (communs) de faibles réactivités, le régime CD est précédé d’un temps de latence (qui peut être très long) pendant lequel le régime CM domine.

À quel moment  $t^*$  se produit la transition entre régime CM et CD? On peut estimer ce temps de la manière simple suivante [100] : si  $k_{\text{CM}}$  et  $k_{\text{CD}}$  sont les constantes de réaction que l’on attendrait respectivement pour le régime CM et CD, c’est en fait *le plus lent* des processus qui est limitant pour le taux de réaction et impose le type de cinétique, c’est-à-dire que la véritable constante  $k$  est donnée par

$$k^{-1} = k_{\text{CM}}^{-1} + k_{\text{CD}}(t)^{-1}. \quad (3.26)$$

D’après cette équation, nous voyons que la transition a lieu pour  $t^*$  tel que  $k_{\text{CM}} \simeq k_{\text{CD}}(t^*)$  et que

le régime observé au temps  $t$  dans le système par les comparaisons suivantes

$$\begin{aligned} \text{Si } k_{\text{CM}} \lesssim k_{\text{CD}}(t) & : && \text{Régime CM dominant au temps } t ; \\ \text{Si } k_{\text{CD}}(t) \lesssim k_{\text{CM}} & : && \text{Régime CD dominant au temps } t . \end{aligned} \tag{3.27}$$

Nous utiliserons ces critères à la fin du chapitre suivant pour valider certaines hypothèses de calcul.

### Cinétiques de réaction dans les systèmes autres que les fondus

Pour conclure cette brève présentation (théorique) de la cinétique de réaction des polymères, nous insistons sur le fait que nous n'avons décrit que le cas particulier qui nous intéresse, c'est-à-dire les réactions dans les fondus. S'appuyant sur l'analyse initiale de de Gennes, O'Shaughnessy et ses collaborateurs ont, au cours de la dernière décennie, développé un formalisme général fondé sur les techniques de théorie des champs. Leurs calculs (toujours assortis d'une représentation simplifiée en lois d'échelle) ont permis de couvrir une large partie de l'éventail des réactions macromoléculaires. Outre l'extension de la théorie pour des fondus faiblement réactifs, les réactions dans les solutions (diluées, semi-diluées, concentrées), donnant lieu à des complications dues aux effets de volume exclu, ont aussi été étudiées [100,104,105]. Le cas des réactions interfaciales se produisant à l'interface stationnaire entre des fondus immiscibles a été ensuite décrit [106,107] (en concomitance avec des travaux similaires de Fredrickson et Milner [108,109]), et récemment réexaminé de manière plus complète [99,110–112]. L'ensemble des résultats de ces travaux a été résumé de manière très accessible dans la réf. [101].

Un cas qui reste à ce jour non élucidé est celui de réactions entre les chaînes de deux fondus *miscibles* : la zone interfaciale, instationnaire, s'élargit en même temps que la réaction s'y produit. Pour les molécules de petite taille, ce type de problème, dit de « réaction-diffusion », a fait l'objet de nombreuses études de physique statistique (voir par exemple [113,114]) qui ont prédit des cinétiques de réactions tout à fait inédites. La généralisation aux macromolécules semble cependant impliquer des difficultés supplémentaires.

## Chapitre 4

# Modélisation de la compétition interdiffusion-réticulation

**L**e chapitre précédent était consacré à rappeler brièvement les bases préalables à notre étude. Le présent chapitre s'attaque au problème lui-même : nous cherchons ici à construire un modèle de la compétition entre interdiffusion et réticulation prenant place à l'interface entre deux blocs de matériau ou entre deux particules de latex [48]<sup>1</sup>.

Le chapitre s'organise ainsi : dans la section 4.1, nous présentons le modèle, avec ses hypothèses fondamentales et les équations d'évolution qui en découlent. Dans la section suivante (sect. 4.2), nous présentons les résultats du modèle, en discutant deux régimes-limites pour lesquels nous calculons le degré de coalescence obtenu, ainsi que des prédictions pour l'énergie d'adhésion interfaciale, critère-clé pour optimiser le système. Enfin, la dernière section (sect. 4.3) se consacre à une discussion de quelques difficultés, d'ordre plutôt « technique », qui apparaissent dans le modèle<sup>2</sup>.

### 4.1 Description du modèle

#### 4.1.1 Hypothèses du modèle

Dans les situations pratiques, il existe une variété d'interfaces polymères pouvant présenter une compétition entre un processus de diffusion interfaciale et une réaction chimique (interfaces chimiquement symétriques ou asymétriques, réactions ne se produisant qu'à l'interface ou aussi dans le volume, etc.). Nous nous concentrons ici sur le cas le plus simple, c'est-à-dire celui d'une interface où ce sont deux matériaux *identiques* en tout point qui se font face, et pour lesquels la réaction de réticulation se produit à la fois à l'interface et dans le volume<sup>3</sup>. L'étude qui suit décrit *a priori* aussi bien l'évolution d'une interface entre deux pièces macroscopiques au contact, que la coalescence dans un film de latex, qui en est quelque sorte la réplique avec une surface de

---

<sup>1</sup> Signalons par anticipation que l'approche que nous donnons ici sera complétée dans le chapitre suivant, afin d'inclure une plus grande partie des cas rencontrés dans la pratique.

<sup>2</sup> Nous réservons une discussion plus globale de notre modèle et de ses limites au chapitre suivant.

<sup>3</sup> Là encore, nous discuterons des autres cas envisageables à la fin du chapitre suivant.



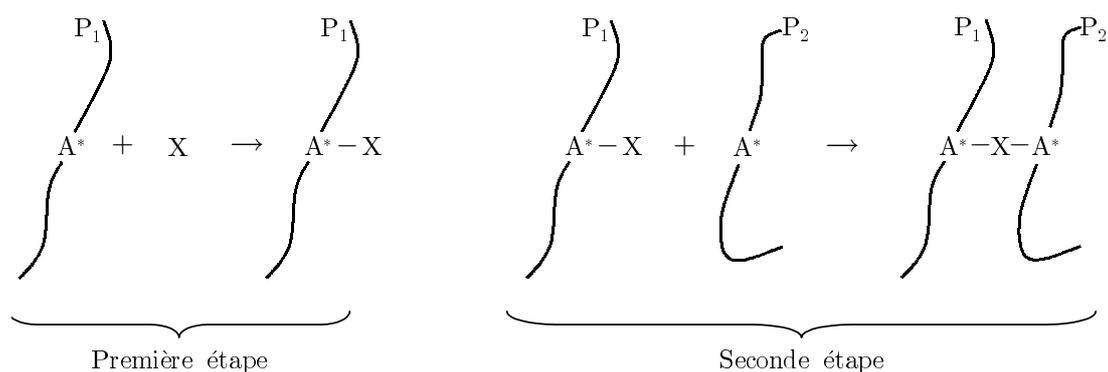


FIG. 4.2 – Les deux étapes de la réaction de réticulation. NB : sur les chaînes, seuls les sites  $A^*$  engagés dans la réaction ont été explicitement représentés. Première étape (rapide) : attachement des molécules de réticulant aux chaînes de polymère. Seconde étape (lente) : réaction entre macromolécules.

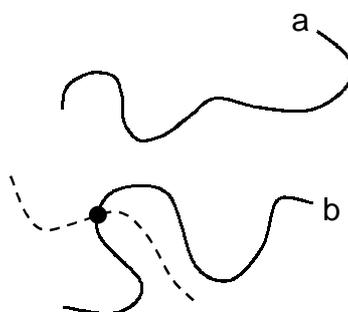


FIG. 4.3 – Deux types de chaînes différents: la chaîne « a » est mobile, tandis que la chaîne « b » est considérée comme fixe car elle a formé un point de réticulation (point noir) avec une autre chaîne (en pointillés).

Ceci a de lourdes conséquences sur la diffusion, car il est connu que de tels objets ont dans un fondu enchevêtré une mobilité extrêmement réduite : par rapport à une chaîne linéaire, leur temps de reptation est typiquement démultiplié d'un facteur  $e^{-C^{ste} \cdot N_{bras}}$ , où  $N_{bras}$  donne l'ordre de grandeur de la longueur des bras [69, 70, 115]. Le processus d'interdiffusion se ralentit donc considérablement au fur et à mesure de la réaction. Tenir compte de cet état de fait de manière rigoureuse est difficile, car nous avons à faire à des objets disparates (pour ce qui est du nombre de bras, de leur longueur, de leur positionnement, etc.) qui ont chacun leur propre cinétique de diffusion. En conséquence, nous nous contenterons de l'hypothèse simplificatrice suivante : dès qu'une chaîne libre subit une réaction avec une autre chaîne libre, on considérera que l'objet résultant est *fixe* et reste à l'emplacement qu'il occupait au moment de la réaction (figure 4.3). De cette manière, à un instant  $t$  quelconque, les seuls objets *mobiles* participant au processus d'interdiffusion dans le système sont les chaînes linéaires initiales qui ont survécu.

Enfin, nous restreignons le champ de nos investigations aux *faibles* concentrations en agent réticulant, c'est-à-dire telles qu'on ait environ *une* molécule  $X$  par chaîne. Cette hypothèse permet d'éviter un certain nombre de complications, et d'autre part, nous savons par les travaux classiques de Gent et ses collaborateurs que l'adhésion interfaciale est d'autant meilleure que le

réseau final est peu serré [91, 116, 117]. Nous nous plaçons donc ici volontairement à la limite inférieure en réticulant, correspondant au réseau le plus lâche<sup>5</sup>.

### 4.1.2 Équations d'évolution

Sous l'ensemble d'hypothèses que nous venons de formuler, nous cherchons maintenant à décrire l'évolution du système soumis à l'action conjuguée de l'interdiffusion et de la réticulation. Nous nous occupons ici uniquement de mettre en place l'ensemble des équations d'évolution. L'application de ces équations et l'obtention des résultats qui en découlent sera faite dans la section 4.2 (p. 108).

#### Densités de chaînes fixes et mobiles

Si l'on examine l'état du système à un instant donné, on constate que parmi les chaînes qui traversent l'interface, certaines sont fixes, car elles ont subi une réticulation, et contribuent donc de manière permanente à la résistance interfaciale. D'autres ne font que passer là et, au cours de leur trajet, s'éloigneront. C'est là une contribution transitoire à la résistance. D'autre part, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de réticulation, les chaînes mobiles sont progressivement converties en chaînes fixes : la contribution transitoire est donc appelée à disparaître, au profit de la contribution permanente. Nous définissons le *degré de coalescence*  $\Gamma(t)$  comme le nombre de monomères transférés d'une particule à l'autre (par unité d'aire interfaciale), en ne comptant que les monomères qui appartiennent à des chaînes pontant effectivement l'interface au temps  $t$ <sup>6</sup>. Celui-ci comprend donc deux contributions : une permanente, notée  $\Gamma_f(t)$  (due aux chaînes fixes), et une transitoire, notée  $\Gamma_m(t)$  (due aux chaînes mobiles). C'est naturellement la contribution permanente qui détermine les propriétés finales du matériau, et ce sera surtout à elle que nous nous intéresserons.

Nous avons vu dans le dernier chapitre que le déplacement des chaînes lors de l'interdiffusion est en fait entraîné par le mouvement des bouts de chaînes. Disposant un axe  $x$  perpendiculaire à l'interface (située en  $x = 0$ ), nous définissons  $\rho_f(x, t)$  et  $\rho_m(x, t)$  comme les densités volumiques de ces bouts de chaînes (respectivement fixes et mobiles) ayant pénétré de l'autre côté de l'interface, et se situant au temps  $t$  à une distance  $x$  de cette dernière. Notre première relation vient de la conservation du nombre total d'extrémités de chaînes, qui ne peuvent être que mobiles ou fixes :

$$\frac{d\rho_m}{dt}(x, t) = -\frac{d\rho_f}{dt}(x, t). \quad (4.1)$$

Il nous faut ensuite tenir compte de la réaction de réticulation. Il est important de reconnaître que, du point de vue de la réaction, le milieu est spatialement *homogène*. En effet, si les chaînes

<sup>5</sup> Nous ajoutons cependant que disposer d'une bonne adhésion interfaciale n'est pas la seule exigence que l'on puisse formuler pour le système ; pour cette raison, nous serons amenés à lever cette restriction au chapitre suivant en proposant une extension de notre modèle aux plus hautes concentrations en agent réticulant.

<sup>6</sup> Notre définition correspond à un degré de coalescence *effectif*, dans le sens où ne sont comptés que les monomères participant réellement à la résistance de l'interface. En cela, nous nous démarquons d'autres définitions courantes dans la littérature expérimentale, où c'est en fait le taux de mélange entre particules voisines qui est mesuré, comprenant *tous* les monomères ayant traversé l'interface, y compris ceux appartenant à des chaînes qui ont poursuivi leur périple et ne pontent plus l'interface.

au voisinage de l'interface ont des configurations initiales légèrement distordues, différentes des configurations des chaînes du volume, en revanche les modes de diffusion segmentaux (c'est-à-dire à l'échelle des monomères) sont – en première et très bonne approximation – insensibles à ces petites variations de la conformation globale des chaînes qui les portent, et par conséquent, sont identiques partout dans le système<sup>7</sup>. Comme ce sont ces modes de diffusion segmentaux qui déterminent, intrinsèquement, le taux de réaction, nous pouvons en déduire pareillement que ce dernier est le même partout : ainsi, tous les éléments de volume dans le système voient se dérouler le même nombre de réactions, quelle que soit leur position vis-à-vis de l'interface.

Pour suivre l'avancement de la réaction, nous définissons ainsi la quantité  $r(t)$ , que nous appellerons « fraction réagie », et qui comptabilise la fraction des chaînes initialement libres qui a réagi entre  $t = 0$  et  $t$  (on a ainsi  $r = 0$  au début de la réaction et  $r = 1$  à la fin). Puisqu'à chaque fois qu'une chaîne réagit, elle devient un objet fixe, on peut considérer que  $r(t)$  donne aussi la fraction des chaînes initialement mobiles et devenues fixes par réaction<sup>8</sup>. Il est alors facile d'écrire en fonction de  $r(t)$  la loi d'évolution de la densité en chaînes mobiles :

$$\rho_m(x, t) = \rho_m(t) = \rho_0 [1 - r(t)] . \quad (4.2)$$

On remarquera que cette densité est en fait indépendante de  $x$  : ceci est à relier avec le fait que la distribution initiale des bouts de chaînes est spatialement uniforme. En utilisant la relation (4.1), on obtient

$$\rho_f(x, t) = \rho_f(t) = \rho_f|_{t=0} - \int_0^t \frac{d\rho_m}{dt} dt = \rho_f|_{t=0} + \rho_0 r(t) , \quad (4.3)$$

où  $\rho_f|_{t=0}$  est la densité initiale en chaînes fixes (réseau initial).

Nous faisons maintenant intervenir l'interdiffusion dans nos équations, en commençant par les temps  $t < T_{\text{rep}}$ . Considérons une tranche de matériau à l'intérieur de l'une des deux particules (ou pièces) au contact, parallèle à l'interface et située à une distance  $x$  de celle-ci. À quel moment les chaînes (ou plutôt leurs extrémités) arrivant de la particule voisine atteignent-elles cette tranche (figure 4.4) ? Nous avons établi lors de notre bref rappel sur l'interdiffusion entre deux fondus (p. 84) que la distance parcourue  $L(t)$  par les extrémités de chaînes vaut  $L(t) = R_0(t/T_{\text{rep}})^{1/4}$  pour  $t \lesssim T_{\text{rep}}$  [éq. (3.4)]. En inversant cette relation, on en déduit que les premières chaînes issues de la particule voisine n'arrivent à la tranche située en  $x$  qu'au temps

$$t_x = T_{\text{rep}} \left( \frac{x}{R_0} \right)^4 , \quad (4.4)$$

temps nécessaire pour que les extrémités initialement toutes proches de l'interface parcourent la distance  $x$ . Ces premières extrémités (et les suivantes) entraînent derrière elles des chaînes qui

<sup>7</sup> On suppose que la densité du milieu est la même à l'interface que dans le volume.

<sup>8</sup> Cette assertion est en fait inexacte. Lorsqu'un site réagit, *deux* chaînes peuvent devenir fixes (si les deux partenaires qui ont réagi étaient des chaînes mobiles), ou *une* seule (si les partenaires étaient une fixe et une mobile), ou encore *zero* (réaction entre deux chaînes déjà fixes). Dans les débuts de la réaction, on assiste plutôt à des réactions entre chaînes mobiles, tandis que la fin est naturellement dominée par les réactions entre chaînes fixes. Nous avons effectué un calcul probabiliste un peu plus détaillé qui donne le nombre moyen de chaînes immobilisées suite à la réaction d'un site au temps  $t$  ; cependant, au niveau des lois d'échelle qui nous intéressent, il suffira amplement de considérer, comme nous l'avons fait, qu'en moyenne *une* réaction entraîne l'immobilisation d'*une* chaîne mobile.

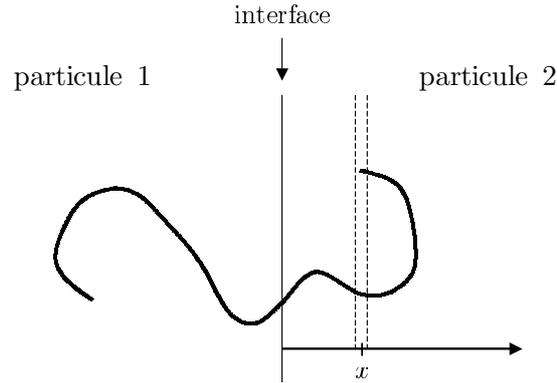


FIG. 4.4 – Une chaîne pontante, issue de la particule 1, ayant envahi la particule 2, et dont l'extrémité se trouve dans la tranche d'abscisse  $x$ .

pontent l'interface, dont certaines des chaînes seront arrêtées là par réaction, tandis que d'autres poursuivront leur chemin. Nous estimons la densité  $\rho_f^{\text{pont}}(x, t)$  de chaînes pontantes fixes ayant leur extrémité dans la tranche  $x$ , au temps  $t$ , de la manière suivante :

$$\rho_f^{\text{pont}}(x, t) = \begin{cases} \rho_f(t) - \rho_f(t_x) & \text{pour } t > t_x, \\ 0 & \text{pour } t \leq t_x. \end{cases} \quad (4.5)$$

Cette expression traduit le fait que la densité en chaînes fixes pontantes est la même à la loi générale (4.3) décrivant la « stratification » des chaînes (pontantes ou non), mais tient compte du fait que les chaînes s'étant fixées là *avant* le temps  $t_x$  ne sont pas *pontantes* car ne provenant pas de la particule située de l'autre côté de l'interface (elles ne s'étendent donc pas des deux côtés de l'interface), et doivent donc être soustraites du décompte. Bien entendu, l'expression (4.5) n'est pas exacte : elle simplifie grossièrement le profil de densité engendré par le processus d'interdiffusion (avant  $t_x$ , aucune chaîne n'est pontante, après  $t_x$ , toutes les chaînes le sont). Néanmoins, la forme proposée ici devrait retenir les traits principaux du profil exact.

De la même manière, on peut calculer la contribution en chaînes pontantes *mobiles* (c'est-à-dire ne pontant l'interface que de manière transitoire). En utilisant des notations semblables aux précédentes, on a simplement

$$\rho_m^{\text{pont}}(x, t) = \begin{cases} \rho_m(t) & \text{pour } t > t_x, \\ 0 & \text{pour } t \leq t_x. \end{cases} \quad (4.6)$$

Cette expression traduit, comme la précédente, qu'avant  $t_x$  les chaînes mobiles présentes dans la tranche  $x$  ne sont pas pontantes, et qu'après  $t_x$  arrive le front d'invasion des chaînes de la particule voisine.

### Expression du degré de coalescence

Nous en venons maintenant au calcul de l'expression du degré de coalescence, tel qu'il a été défini un peu plus haut (*i.e.* comme le nombre de monomères transférés d'une particule à l'autre, par unité d'aire interfaciale). Il nous faut donc connaître combien chacune des chaînes pontantes

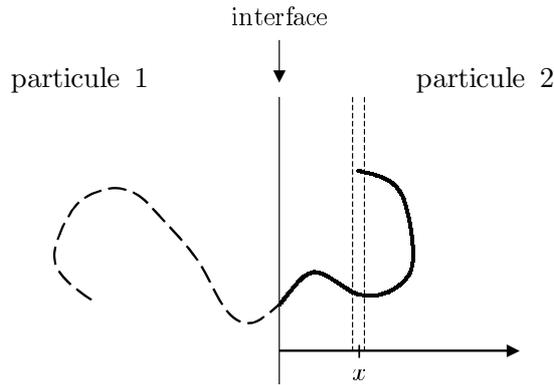


FIG. 4.5 – Pour cette chaîne dont l’extrémité se trouve dans la tranche d’abscisse  $x$ , seule la portion effectivement insérée dans la seconde particule (trait plein) est prise en compte pour le calcul du degré de coalescence. La statistique classique des chaînes gaussiennes nous indique que la longueur de cette portion est d’ordre  $x^2/a$ , et qu’elle contient donc  $x^2/a^2$  monomères.

« importe » de monomères dans la particule envahie. Ceci est facile à estimer : les chaînes, lors de leur invasion, effectuent des marches aléatoires. Donc une chaîne dont l’extrémité est située dans la tranche d’abscisse  $x$  (distance « rectiligne ») importe  $x^2/a^2$  monomères (nombre obtenu en divisant la distance « curviligne » correspondante par la taille d’un monomère, voir figure 4.5). Pour connaître le degré de coalescence, il faut sommer les contributions de toutes les chaînes sur l’ensemble des tranches du matériau, ce qui s’écrit

$$\Gamma_f(t) = \int_0^\infty \rho_f^{\text{pont}}(x, t) \cdot \frac{x^2}{a^2} dx. \quad (4.7)$$

Il s’agit ici de la contribution permanente (due aux chaînes fixes) au degré de coalescence ; le calcul de la contribution transitoire sera donnée plus bas. En utilisant l’expression de  $\rho_f^{\text{pont}}$  [éq. (4.5)], on obtient l’expression

$$\Gamma_f(t) = \int_0^{L(t)} [\rho_f(t) - \rho_f(t_x)] \frac{x^2}{a^2} dx, \quad (4.8)$$

soit<sup>9</sup> finalement, en explicitant  $\rho_f$  [éq. (4.3)] :

$$\Gamma_f(t) = \frac{\rho_0}{a^2} \int_0^{L(t)} [r(t) - r(t_x)] x^2 dx \quad (t \lesssim T_{\text{rep}}), \quad (4.9)$$

où nous avons précisé que cette expression n’est en fait valable que pour les temps inférieurs à  $T_{\text{rep}}$  (voir plus loin).

La contribution transitoire au degré de coalescence se calcule de la même manière, grâce aux expressions de  $\rho_m^{\text{pont}}$  [éq. (4.6)] et  $\rho_m$  [éq. (4.2)] :

$$\Gamma_m(t) = \int_0^\infty \rho_m^{\text{pont}}(x, t) \cdot \frac{x^2}{a^2} dx = \frac{\rho_0}{a^2} \int_0^{L(t)} [1 - r(t)] x^2 dx, \quad (4.10)$$

<sup>9</sup> Le passage de l’intégrale infinie dans (4.7) à l’intégrale finie dans (4.8) se justifie par le fait que  $\rho_f^{\text{pont}}(x, t)$  est nul pour  $t \leq t_x$ , c’est-à-dire spatialement pour  $x \geq L(t)$ .

ou encore (en omettant les facteurs numériques)

$$\Gamma_m(t) = \frac{\rho_0}{a^2} [1 - r(t)] L(t)^3 \quad (t \lesssim T_{\text{rep}}). \quad (4.11)$$

Nous disposons avec les éqs (4.9) et (4.11) des expressions du degré de coalescence pour  $t \lesssim T_{\text{rep}}$ . Aux temps plus grands que  $T_{\text{rep}}$ , l'interdiffusion se poursuit, et certaines chaînes mobiles qui pontaient l'interface perdent finalement tout contact avec elle (voir la figure 3.9, p. 88). De manière concomitante, de nouvelles chaînes venues de régions plus profondes dans le volume des particules s'installent à l'interface, et compensent la perte des précédentes. Ainsi, même si le *mélange* entre les particules continue de croître, le degré de coalescence (qui ne tient compte que des monomères appartenant à des chaînes *pontant l'interface*) se met lui à saturer. Pour tenir compte de ce phénomène, il faut dans les équations (4.9) et (4.11) saturer la longueur  $L(t)$  à  $L(t) = R_0$  (qui est la valeur qu'elle acquiert à  $t = T_{\text{rep}}$ ). Par suite, les expressions, valables après  $T_{\text{rep}}$ , du degré de coalescence s'écrivent :

$$\Gamma_f(t) = \frac{\rho_0}{a^2} \int_0^{R_0} [r(t) - r(t_x)] x^2 dx \quad (t \gtrsim T_{\text{rep}}), \quad (4.12)$$

et

$$\Gamma_m(t) = \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} [1 - r(t)] \quad (t \gtrsim T_{\text{rep}}). \quad (4.13)$$

### Expression de la fraction réagie

Pour clore le système d'équations d'évolution que nous avons présentées, il nous faut maintenant calculer l'expression de la fraction réagie  $r(t)$ . Nous devons décrire pour cela la cinétique de la réaction chimique de réticulation, dans laquelle nous rappelons qu'un site  $A^*-X$  porté par une chaîne réagit avec un site  $A^*$  porté par une autre chaîne, c'est-à-dire  $A^*-X + A^* \rightarrow A^*-X-A^*$  (pour alléger l'écriture, nous avons omis les chaînes porteuses P). La concentration volumique initiale en monomères  $A^*$  est notée  $A_0^*$ , et la concentration initiale en agent réticulant est égale à  $X_0$  [et est par hypothèse d'une molécule par chaîne, *i.e.*  $X_0 \simeq (Na^3)^{-1}$ ]. On suppose que le système n'est pas saturé en agent réticulant, c'est-à-dire  $A_0^* \geq X_0$ , et on définit  $\eta$  comme le rapport de ces deux concentrations initiales :

$$\eta = \frac{X_0}{A_0^*} \leq 1. \quad (4.14)$$

D'après nos hypothèses, à  $t = 0$ , tous les X introduits dans le système se sont attachés sur une chaîne, créant des groupes  $A^*-X$ ; par conséquent, la concentration en sites  $A^*-X$  au début de la réaction de réticulation entre macromolécules est égale à  $X_0$ . L'application des lois de la cinétique chimique [éqs (3.16) ou (3.23) selon le régime réactionnel] permet de trouver l'équation différentielle gouvernant l'évolution de  $\xi(t)$ , défini comme la concentration en ponts  $A^*-X-A^*$  entre macromolécules formés par la réaction :

$$\frac{d\xi}{dt} = k(X_0 - \xi)(A_0^* - \xi), \quad (4.15)$$

où  $k$  est la constante de réaction (dépendante ou indépendante du temps) . Pour  $\eta < 1$  (*i.e.*  $A_0^* > X_0$ ), cette équation s'intègre en

$$\xi(t) = A_0^* \cdot \frac{1 - \exp[-(A_0^* - X_0) \int_0^t k dt]}{\frac{A_0^*}{X_0} - \exp[-(A_0^* - X_0) \int_0^t k dt]} \quad (\eta < 1). \quad (4.16)$$

Pour le cas très particulier où l'on a  $\eta = 1$ , c'est-à-dire que  $A_0^*$  est exactement ajusté à la valeur de  $X_0$ , l'intégration de l'équation différentielle (4.15) donne une loi faisant intervenir des lois de puissance plutôt que des exponentielles. Néanmoins, nous ne donnons pas le détail de cette loi, car d'une part, cette situation est tout à fait marginale du point de vue expérimental, et d'autre part, tous les résultats que nous démontrerons plus loin dans le cas général  $\eta < 1$  restent au niveau des lois d'échelle parfaitement valables pour  $\eta = 1$ .

De l'expression de  $\xi(t)$ , on peut facilement déduire celle de la fraction réagie  $r(t)$ , que nous avons définie plus haut comme la fraction des chaînes initialement libres qui a réagi entre  $t = 0$  et  $t$ . Puisque  $X_0 \simeq (Na^3)^{-1}$  est égal<sup>10</sup> à la concentration initiale en chaînes libres  $\rho_0$ , on a simplement

$$r(t) = \frac{\xi(t)}{\rho_0} \simeq \frac{\xi(t)}{X_0} \simeq \frac{1 - \exp[-(1 - \eta)A_0^* \int_0^t k dt]}{1 - \eta \exp[-(1 - \eta)A_0^* \int_0^t k dt]} \quad (\eta < 1). \quad (4.17)$$

Comme nous l'avons montré dans notre rappel sur la cinétique des réactions chimiques dans les fondus de polymère (p. 92), la constante de réaction  $k$  peut dépendre du temps. Nous supposons ici que la réticulation se fait par une réaction non-radicalaire, ce qui signifie que nous sommes dans un régime de faible réactivité (voir p. 97), pour lequel la cinétique commence par un régime de champ moyen (CM), avec une constante de réaction indépendante du temps, avant de transiter aux temps longs vers un régime contrôlé par la diffusion (CD). Nous présumerons que dans notre cas, le régime CM se maintient pendant pratiquement toute la durée de la réaction et que la transition vers le régime CD ne se fait qu'à des temps très longs, sans importance physique (la validité de cette hypothèse sera vérifiée dans la discussion). Par suite, nous prenons pour  $k$  la forme de champ moyen  $k = Qb^3$  [100, 101], où il est rappelé que  $Q$  est la réactivité locale (probabilité de réaction par unité de temps passé en collision) et  $b$  le rayon de capture (distance en-dessous de laquelle la réaction devient possible, et du même ordre de grandeur que  $a$ , la taille des monomères). En intégrant cette forme pour  $k$  dans l'équation (4.17), et en y faisant apparaître le temps de reptation  $T_{\text{rep}} = \tau_0 N^3 / N_e$ , on obtient finalement :

$$r(t) = \frac{1 - \exp[-(1 - \eta) \alpha (t/T_{\text{rep}})]}{1 - \eta \exp[-(1 - \eta) \alpha (t/T_{\text{rep}})]}. \quad (4.18)$$

Dans cette dernière équation figure un nouveau paramètre noté  $\alpha$ , dont l'expression est donnée par

$$\alpha = Q\tau_0 A_0^* b^3 \frac{N^3}{N_e}. \quad (4.19)$$

Ce paramètre va se révéler par la suite de toute première importance : nous montrerons que c'est en effet lui qui contrôlera la compétition interdiffusion-réticulation, et pour cette raison, nous l'appellerons désormais le *paramètre de contrôle* du système.

Nous sommes maintenant en possession de toutes les équations régissant l'évolution du système. Nous passons dans la section suivante à l'énonciation des résultats qui en découlent.

<sup>10</sup> Ce n'est vrai qu'à une constante d'ordre unité près.  $X_0$  est en effet plutôt égal à la concentration *totale* en chaînes, c'est-à-dire chaînes libres plus chaînes appartenant au réseau initial. Néanmoins, nous avons supposé dans nos hypothèses que la densité initiale en chaînes libres était du même ordre que celle des chaînes du réseau, ce qui justifie la simplification utilisée.

## 4.2 Résultats : degré de coalescence et énergie d'adhésion

### 4.2.1 Degré de coalescence

Nous commençons par donner les résultats concernant le degré de coalescence. Les expressions générales du degré de coalescence au cours du temps sont données par les équations (4.9), (4.11), (4.12) et (4.13). En principe, ces équations permettent de calculer explicitement la loi d'évolution du degré de coalescence au cours du temps, mais nous nous limiterons ici à en chercher la valeur *finale* qui est naturellement celle qui revêt le plus d'importance pour les performances mécanique du matériau obtenu.

Comme nous l'avons déjà annoncé, le paramètre de contrôle  $\alpha$  [éq. (4.19)] va jouer un rôle fondamental, et nous allons séparer notre discussion en deux cas-limites, que nous appellerons « régime de réaction rapide » ( $\alpha \gg 1$ ) et « régime de réaction lente » ( $\alpha \ll 1$ ).

#### Régime de réaction rapide : $\alpha \gg 1$

Nous commençons par le régime de réaction rapide, pour lequel le paramètre de contrôle  $\alpha$  est très grand. Nous nous intéressons à la valeur finale du degré de coalescence, c'est-à-dire à la valeur atteinte lorsque la réaction de réticulation est achevée ( $t \rightarrow +\infty$ ). Les formules pertinentes pour le calcul du degré de coalescence sont donc celles valables au-delà de  $T_{\text{rep}}$  [éqs. (4.12) et (4.13)]. Par définition, on a pour la fraction réagie  $r(t) \rightarrow 1$ , ce qui montre que la contribution transitoire  $\Gamma_m$  tend vers zéro (ce qui est naturel, puisqu'à la fin de la réaction toutes les chaînes sont censées être fixes) :

$$\Gamma_m^{\text{final}} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} [1 - r(t)] = 0. \quad (4.20)$$

La contribution intéressante est celle des chaînes fixes [éq. (4.12)], qui s'écrit

$$\begin{aligned} \Gamma_f^{\text{final}} &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\rho_0}{a^2} \int_0^{R_0} [r(t) - r(t_x)] x^2 dx \\ &= \frac{\rho_0}{a^2} \int_0^{R_0} [1 - r(t_x)] x^2 dx \end{aligned}$$

ce qui donne en explicitant  $r(t_x)$  avec l'aide de (4.4) et (4.18) :

$$\Gamma_f^{\text{final}} = \frac{\rho_0}{a^2} \int_0^{R_0} \frac{(1 - \eta)e^{-(1-\eta)\alpha(x/R_0)^4}}{1 - \eta e^{-(1-\eta)\alpha(x/R_0)^4}} x^2 dx. \quad (4.21)$$

Cette intégrale peut se récrire, en utilisant le changement de variable  $u = (1 - \eta)\alpha(x/R_0)^4$ , sous la forme

$$\Gamma_f^{\text{final}} = \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{[(1 - \eta)\alpha]^{3/4}} \int_0^{(1-\eta)\alpha} \frac{(1 - \eta)e^{-u}}{1 - \eta e^{-u}} \frac{du}{u^{1/4}}. \quad (4.22)$$

Dans le régime de réaction rapide où nous nous sommes placés, on a  $\alpha \gg 1$ , et donc<sup>11</sup> aussi

<sup>11</sup> On suppose ici, comme dans l'immense majorité des cas pratiques, que  $\eta$  n'est pas trop proche de 1. Dans le cas marginal  $\eta \simeq 1$ , l'approche présentée est mise en défaut, notamment parce que l'expression de la fraction réagie  $r(t)$  utilisée dans l'éq. (4.21) n'est plus valable (voir la remarque à ce propos, p. 107). On peut faire avec  $\eta \simeq 1$  le calcul équivalent à celui présenté ici, et montrer qu'il aboutit en fin de compte exactement aux mêmes lois d'échelle; nous avons en conséquence jugé inutile de l'incorporer au texte.

$(1 - \eta)\alpha \gg 1$  : on peut dès lors remplacer sans risque la borne supérieure de l'intégrale par l'infini, et l'intégrale ne dépend plus que de  $\eta$ . On écrit alors

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}} F(\eta), \quad (4.23)$$

où l'on a posé

$$F(\eta) = \frac{1}{(1 - \eta)^{3/4}} \int_0^\infty \frac{(1 - \eta)e^{-u}}{1 - \eta e^{-u}} \frac{du}{u^{1/4}}. \quad (4.24)$$

Les valeurs de cette fonction  $F$  sont toujours d'ordre unité (sauf au proche voisinage de  $\eta = 1$ , cas que nous évitons) : en effet, la fonction  $F$  est monotone, et varie entre les valeurs « extrêmes »  $F(0,9) \simeq 2,263$  et  $F(0) = \Gamma(3/4) \simeq 1,225$  (ici le symbole  $\Gamma$  désigne la fonction spéciale Gamma, à ne pas confondre avec la notation adoptée pour désigner le degré de coalescence !). Nous pouvons donc omettre la fonction  $F$  pour nos résultats, et conclure simplement avec l'expression

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}} \quad (\alpha \gg 1), \quad (4.25)$$

qui donne ainsi le degré de coalescence final atteint dans le régime de réaction rapide.

### Régime de réaction lente : $\alpha \ll 1$

Nous passons maintenant au régime de réaction lente, pour lequel  $\alpha$  adopte des valeurs très petites. Ici encore, pour la même raison qu'au-dessus, la contribution mobile au degré de coalescence final  $\Gamma_m^{\text{final}}$  est nulle. La contribution fixe  $\Gamma_f^{\text{final}}$  peut elle se calculer en reprenant à partir de l'équation (4.22), qui contient une intégrale sous forme réduite. Dans le présent régime, nous avons  $(1 - \eta)\alpha \ll 1$ , c'est-à-dire que le domaine d'intégration est restreint au proche voisinage de  $u = 0$ . Il est alors légitime pour évaluer l'intégrale de faire un développement limité au premier ordre des exponentielles qui y figurent, c'est-à-dire prendre  $e^{-u} \sim 1$ . L'équation (4.22) se simplifie alors en

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{[(1 - \eta)\alpha]^{3/4}} \int_0^{(1 - \eta)\alpha} \frac{1 - \eta}{1 - \eta} \frac{du}{u^{1/4}} \quad (4.26)$$

$$= \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{[(1 - \eta)\alpha]^{3/4}} \cdot \frac{4}{3} [(1 - \eta)\alpha]^{3/4}, \quad (4.27)$$

ce qui donne en fin de compte (aux constantes numériques près)

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \quad (\alpha \ll 1), \quad (4.28)$$

qui est ainsi la valeur du degré de coalescence final dans le régime de réaction lente.

### Comparaison des régimes de réaction rapide et de réaction lente

Les résultats obtenus pour le degré de coalescence dans les deux régimes de réaction rapide [éq. (4.25)] et lente [éq. (4.28)] sont éloquentes : on observe immédiatement que le degré de coalescence atteint à la fin de la maturation du film est beaucoup plus faible dans le régime de

réaction rapide que dans celui de réaction lente, à cause du facteur  $\alpha^{-3/4}$  (où  $\alpha \gg 1$ ) présent dans la formule (4.25).

Nous en concluons que pour obtenir des interfaces solides (et donc un film de latex ou un joint entre deux blocs résistants), le régime favorable est celui de *réaction lente* ( $\alpha \ll 1$ ) qui fournit la meilleure coalescence  $\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \rho_0 R_0^3 / a^2$ . Il est d'ailleurs facile de vérifier qu'il s'agit là de la valeur maximale que puisse fournir le système : si l'on s'en réfère à l'éq. (3.6) (p. 87) qui donne la densité pontante maximale que le système peut atteindre ( $\sigma = \rho_0 R_0$ ), et que l'on y ajoute que chacune de ces chaînes pontantes insère dans la particule envahie un bras ayant une longueur maximale de l'ordre de  $R_0$  (qui contient donc  $R_0^2 / a^2$  monomères), on retrouve bien que le degré de coalescence maximal possible pour le système s'écrit  $\Gamma_{\text{max}} = \rho_0 R_0 \cdot (R_0^2 / a^2) = \rho_0 R_0^3 / a^2$ .

Par conséquent, le résultat central de notre modèle est que pour optimiser le système du point de vue de la solidité des interfaces, il faut se placer dans le régime de réaction lente, c'est-à-dire choisir les valeurs des différents paramètres fondamentaux du système de façon à obtenir une petite valeur du paramètre de contrôle :

$$\alpha = Q\tau_0 A_0^* b^3 N^3 / N_e \ll 1. \quad (4.29)$$

Dans cette expression, les paramètres sur lequel la liberté est la plus grande sont la réactivité  $Q$  (déterminée par la nature chimique de l'agent réticulant et du comonomère « actif »  $A^*$ , ainsi que par la température de travail), la concentration initiale en sites actifs  $A_0^*$  et la longueur des chaînes  $N$ . Il est à noter que la température joue naturellement aussi sur le temps microscopique  $\tau_0$ , en accroissant ou en restreignant la mobilité des monomères.

Il est raisonnable, arrivés à ces conclusions, de se demander s'il est facile dans la pratique d'obtenir de telles valeurs  $\alpha \ll 1$ . Nous pouvons répondre à cette question par l'affirmative, en prenant pour cela un exemple numérique : avec  $Q\tau_0 = 10^{-9}$  [101–103],  $N = 10^3$ ,  $N_e = 100$ , une concentration en sites actifs  $A_0^* = 10^{-1} / a^3$  (c'est-à-dire équivalente à environ un site  $A^*$  tous les 10 sites A), et enfin avec  $b \simeq a$ , on obtient  $\alpha = 10^{-2} \ll 1$ , ce qui remplit largement nos critères.

Nous pouvons aussi remarquer qu'on peut se faire une image physique très simple de chacun des deux régimes-limites  $\alpha \ll 1$  et  $\alpha \gg 1$ . On constate à l'examen de l'équation (4.18) donnant la fraction réagie  $r(t)$  que le temps caractéristique apparaissant dans les exponentielles est d'ordre  $T_{\text{rep}} / \alpha$ , ce qui nous indique que la réaction est en pratique terminée en un temps égal à quelques  $T_{\text{rep}} / \alpha$ . Par conséquent dans le régime de réaction rapide ( $\alpha \gg 1$ ), la réaction s'achève bien avant  $T_{\text{rep}}$  ( $T_{\text{rep}} / \alpha \ll T_{\text{rep}}$ );  $T_{\text{rep}}$  étant le temps requis pour développer une bonne interdiffusion interfaciale, on en déduit que dans le régime de réaction rapide, les chaînes sont fixées sur place avant d'avoir pu diffuser de manière significative, d'où la faible coalescence finale du film. En revanche, dans le régime de réaction lente ( $\alpha \ll 1$ ), le temps d'achèvement de la réaction est nettement plus grand que  $T_{\text{rep}}$  :  $T_{\text{rep}} / \alpha \gg T_{\text{rep}}$ . Dans ce régime, il est donc laissé suffisamment de temps au système pour que l'interface soit pontée de manière efficace, avant que la réticulation n'en gèle la dynamique. L'interface a ainsi le temps de s'équilibrer, et sa résistance est bonne.

Nous reprendrons ce genre de raisonnement (avec des temps caractéristiques) dans le prochain chapitre où nous donnerons des arguments permettant de retrouver de manière simple tous les résultats ci-dessus. Nous nous tournons maintenant vers le calcul de l'énergie d'adhésion interfaciale dans chacun des régimes.

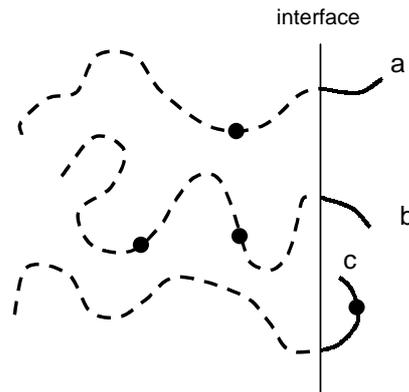


FIG. 4.6 – Situation typique de chaînes pontantes dans le régime de réaction rapide. Ici, les chaînes représentées proviennent de la particule de gauche. Les chaînes étiquetées « a » et « b » dépeignent le cas de loin le plus fréquent, pour lequel les points de réticulation sont sur les bras les plus longs (en pointillés), dans la particule d'origine. La chaîne « c » fait figure de cas rare. À l'ouverture de la fracture, la plupart des chaînes (comme « a » et « b ») devront extraire les portions non fixées (en trait plein).

### 4.2.2 Énergie d'adhésion

Nous cherchons ici à trouver l'expression de l'énergie d'adhésion  $G$  dans les deux régimes que nous avons distingués dans la section précédente. Nous utiliserons pour cela les modèles d'adhésion de Lake et Thomas pour la scission, et de Raphaël et de Gennes pour l'extraction de chaînes, présentés en page 89. Ici comme auparavant, nous ne discuterons que les énergies d'adhésion obtenues dans l'état final du film, une fois la réaction achevée.

#### Adhésion dans le régime de réaction rapide

Nous commençons par le cas d'une réaction rapide ( $\alpha \gg 1$ ). Dans ce cas, la réaction intervient très tôt au cours du processus d'interdiffusion : les chaînes pontantes n'ont pas pu insérer des portions très longues à l'intérieur de la particule voisine. Les réactions se produisant avec une probabilité spatiale uniforme, avec en moyenne une ou deux réactions par chaîne, les points de réticulation ont beaucoup plus de chances de se trouver sur le bras le plus long des chaînes pontantes, c'est-à-dire sur le bras resté dans la particule d'origine, comme le montre la figure 4.6. Par conséquent, lorsqu'une fracture s'ouvre à l'interface, ces chaînes sont plus fortement retenues d'un côté que de l'autre, et vont, très majoritairement, être *extraites* hors de la particule dans laquelle elles s'étaient immiscées.

C'est donc la formule de Raphaël et de Gennes [éq. (3.13)] qui doit être employée pour évaluer l'énergie d'adhésion, *i.e.* :

$$G_{\text{extr}} = U_v \tilde{n} \tilde{\sigma}, \quad (4.30)$$

où nous rappelons que  $U_v$  donne le coût énergétique typique par monomère (une liaison de van der Waals), et où  $\tilde{n}$  et  $\tilde{\sigma}$  désignent respectivement la longueur des connecteurs et leur densité surfacique à l'interface. Dans notre situation, nous avons des connecteurs de différentes longueurs, et nous étendons la formule (4.30) en sommant les contributions de toutes les classes de connecteurs. Les connecteurs ayant leur extrémité dans la tranche d'abscisse  $x$  ont une densité

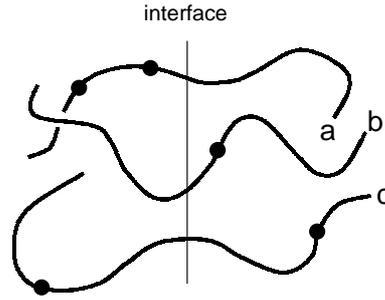


FIG. 4.7 – Situation des chaînes pontantes dans le régime de réaction lente. Les chaînes ont (en raisonnant en moyenne) des bras de taille comparable des deux côtés de l'interface. À l'ouverture de la fracture interfaciale, la chaîne « a » extraira son bras droit, la chaîne « b » son bras gauche, tandis que la chaîne « c » subira une scission.

surfacique égale à la densité de chaînes fixes pontantes  $\rho_f^{\text{pont}}(x, t) dx$  (où le temps  $t$  doit être pris très grand, *i.e.*  $t \rightarrow +\infty$ ). Le nombre de monomères dans les portions de connecteurs extraites (en trait plein sur la figure 4.6) est d'ordre  $x^2/a^2$ . Par conséquent, l'énergie totale  $G_{\text{rapide}}$ , dépensée pour extraire l'ensemble des connecteurs, s'écrit

$$G_{\text{rapide}} = G_{\text{extr}} \simeq U_v \int_0^\infty \rho_f^{\text{pont}}(x, t) \cdot \frac{x^2}{a^2} dx \quad (t \rightarrow +\infty). \quad (4.31)$$

Ainsi que nous l'avons précisé, le temps  $t$  auquel cette intégrale est évaluée doit être choisi suffisamment grand pour qu'on puisse considérer la réaction achevée. On remarque immédiatement la similitude de cette expression avec l'éq. (4.7) qui nous avait donné le degré de coalescence. C'est en fin de compte tout à fait naturel, car le principe du calcul est identique dans les deux cas : l'éq. (4.7) recensait le nombre de monomères insérés de part et d'autre de l'interface, et ici chaque monomère inséré coûte une énergie  $U_v$  à l'extraction. Ainsi, dans des conditions de séparation quasi-statique, la relation entre le degré de coalescence final (quantité microscopique) et l'énergie interfaciale (quantité macroscopique) est une simple proportionnalité, ce qui donne avec l'aide de (4.25) :

$$G_{\text{rapide}} \simeq U_v \Gamma_f^{\text{final}} \simeq U_v \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}} \quad (\alpha \gg 1). \quad (4.32)$$

### Adhésion dans le régime de réaction lente

Dans le régime de réaction lente ( $\alpha \ll 1$ ), la répartition des chaînes interfaciales est différente du cas précédent : la réaction étant ralentie, les chaînes s'étendent de manière symétrique des deux côtés de l'interface (si l'on raisonne en moyenne) au moment où la réaction se produit. La situation de ces chaînes est schématisée sur la figure 4.7. Selon le nombre de réactions subies (une ou deux par chaîne, avec des fluctuations) et le positionnement des points de réticulation, les chaînes subiront, à l'ouverture d'une fracture, soit un processus de scission soit un processus d'extraction. Par conséquent, nous sommes, du point de vue des mécanismes d'adhésion, dans une situation mixte. Nous supposons ici que les contributions d'extraction et de scission s'ajoutent pour donner l'énergie totale.

Dans le régime de réaction lente, la réaction après  $T_{\text{rep}}$ , c'est-à-dire que la densité totale en chaînes pontantes a eu le temps d'atteindre sa valeur maximale  $\sigma_{\text{pont}} = \rho_0 R_0$  [éq. (3.6)]. Parmi ces chaînes connectrices, une fraction  $f_1$  subira une scission, et une fraction  $f_2$  une extraction. D'autre part, dans les deux cas, le nombre typique de monomères impliqués est de l'ordre de  $N$  (figure 4.7) : dans le cas de la scission, c'est le nombre de monomères entre deux points de réticulation, dans le cas de l'extraction, c'est la longueur des bras à extraire. En additionnant les contributions de scission [éq. (3.12)] et d'extraction [éq. (3.13)], on trouve la structure suivante pour l'énergie totale  $G_{\text{lent}}$  :

$$G_{\text{lent}} \simeq U_{\chi} f_1 \sigma_{\text{pont}} N + U_{\text{v}} f_2 \sigma_{\text{pont}} N \simeq U_0 \sigma_{\text{pont}} N, \quad (4.33)$$

où

$$U_0 = U_{\chi} f_1 + U_{\text{v}} f_2 \quad (4.34)$$

est la moyenne pondérée des énergies. On notera que, puisque l'énergie covalente  $U_{\chi}$  est largement supérieure à l'énergie de van der Waals  $U_{\text{v}}$  ( $U_{\chi}/U_{\text{v}} \simeq 100$ ), l'énergie moyenne  $U_0$  sera souvent proche de  $U_{\chi}$  (sauf si la fraction  $f_1$  est très réduite).

En introduisant les expressions  $\sigma_{\text{pont}} = \rho_0 R_0$  et  $N = R_0^2/a^2$  dans (4.33), on peut récrire l'énergie d'adhésion sous la forme

$$G_{\text{lent}} \simeq U_0 \Gamma_{\text{f}}^{\text{final}} \simeq U_0 \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \quad (\alpha \ll 1), \quad (4.35)$$

formule dans laquelle on a reconnu l'expression de  $\Gamma_{\text{f}}^{\text{final}}$  donnée dans l'éq. (4.28). On constate qu'une nouvelle fois, adhésion et coalescence sont proportionnels l'un à l'autre. Il est enfin intéressant de noter que dans le régime lent, l'énergie d'adhésion ne dépend que de la longueur des chaînes, et pas de  $\alpha$ .

### Optimisation de la longueur des chaînes

Nous nous intéressons maintenant à la dépendance vis-à-vis de la longueur de chaîne des énergies d'adhésion calculées ci-dessus. Pour une chimie donnée et une température donnée, c'est en effet le paramètre du système physique le plus facile à faire varier. D'autre part, ainsi que nous venons de le remarquer, c'est le seul paramètre capable de modifier la valeur de l'énergie d'adhésion  $G_{\text{lent}}$  [éq. (4.35)].

Dans le régime de réaction lente, la dépendance de  $G_{\text{lent}} \simeq U_0 \rho_0 R_0^3/a^2$  est la suivante : on a  $R_0 = aN^{1/2}$ , et la densité initiale en chaînes libres est du même ordre que celle du réseau initial *i.e.*  $\rho_0 \simeq 1/(Na^3)$ , on trouve donc

$$G_{\text{lent}} \sim N^{1/2}, \quad (4.36)$$

c'est-à-dire que l'énergie d'adhésion croît avec la longueur des chaînes.

Dans le régime de réaction rapide, on a  $G_{\text{rapide}} \simeq U_{\text{v}} (\rho_0 R_0^3/a^2) \alpha^{-3/4}$ . Comme nous venons de le voir, on a  $\rho_0 R_0^3/a^2 \sim N^{1/2}$ . Il nous faut ensuite évaluer la dépendance en  $N$  du paramètre de contrôle  $\alpha = Q\tau_0 A_0^* b^3 N^3/N_e$  : le cas le plus courant est celui pour lequel la concentration en sites actifs  $A_0^*$  est indépendante de  $N$ , c'est-à-dire que c'est une fraction fixée du nombre

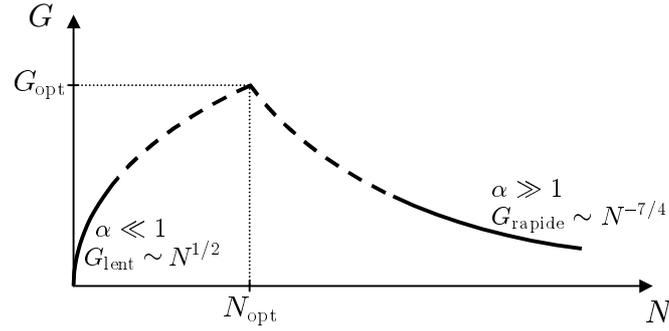


FIG. 4.8 – Courbe de l'énergie d'adhésion interfaciale  $G$  en fonction de la longueur de chaîne  $N$ . Les pointillés désignent les portions extrapolées.

total de monomères (par exemple, un monomère sur dix est un  $A^*$ ). Dans ces conditions, on a simplement  $\alpha \sim N^3$ . On en déduit donc

$$G_{\text{rapide}} \sim N^{-7/4}. \quad (4.37)$$

Cette fois, l'énergie est décroissante avec la longueur de chaîne. On constate donc que les deux régimes ont des comportements en fonction de  $N$  totalement opposés. Ces dépendances prédites en  $N^{1/2}$  puis  $N^{-7/4}$  pourraient être éprouvées expérimentalement.

Nous pouvons maintenant tenter de trouver la longueur de chaîne optimale  $N_{\text{opt}}$  qui donne la plus grande énergie d'adhésion possible (tous les autres paramètres du système étant fixés à des valeurs connues). L'allure schématique de la courbe de  $G$  en fonction de  $N$  est donnée sur la figure 4.8. Pour  $N$  petit, on a  $\alpha$  petit, et on se trouve donc dans le régime de réaction lente avec une dépendance  $G \sim N^{1/2}$ . Pour  $N$  grand, on se trouve au contraire dans le domaine des grandes valeurs de  $\alpha$ , c'est-à-dire dans le régime de réaction rapide avec  $G \sim N^{-7/4}$ . Pour les valeurs de  $N$  intermédiaires, nous ne connaissons pas le comportement exact de  $G$ , mais nous pouvons néanmoins donner une estimation de la longueur de chaîne optimale  $N_{\text{opt}}$  et de l'adhésion correspondante  $G_{\text{opt}}$  en extrapolant les courbes trouvées à petit  $N$  et grand  $N$ . Nous n'avons aucune garantie quant à la validité de cette procédure, mais elle peut cependant nous donner un ordre d'idée utile.

Ainsi que la fig. 4.8 le montre, l'optimum est obtenu quand  $G_{\text{lent}}$  est du même ordre de grandeur que  $G_{\text{rapide}}$  :  $G_{\text{lent}} \simeq G_{\text{rapide}}$ . On utilise alors les relations (4.32) et (4.35), mais en prenant soin dans (4.35) de remplacer l'énergie  $U_v$  par l'énergie « mixte »  $U_0$  [définie dans l'éq. (4.34)] car on extrapole ici l'expression de  $G_{\text{rapide}}$  vers des régions où le processus d'extraction de chaînes n'est plus le seul à se produire. On voit alors qu'on a  $G_{\text{lent}} \simeq G_{\text{rapide}}$  si  $\alpha$  est d'ordre unité, c'est-à-dire d'après (4.19), si  $Q\tau_0 A_0^* b^3 N_{\text{opt}}^3 / N_e \simeq 1$ . On peut alors extraire de cette expression la valeur de  $N_{\text{opt}}$  :

$$N_{\text{opt}} \simeq \left( \frac{N_e}{Q\tau_0 A_0^* a^3} \right)^{1/3}, \quad (4.38)$$

où l'on a fait l'approximation  $b \simeq a$ . En remplaçant ensuite cette expression de  $N_{\text{opt}}$  dans celle

de  $G_{\text{lent}}$  (ou de  $G_{\text{rapide}}$ ), on obtient l'énergie d'adhésion correspondante :

$$G_{\text{opt}} \simeq \frac{U_0}{a^2} N_{\text{opt}}^{1/2} \simeq \frac{U_0}{a^2} \left( \frac{N_e}{Q\tau_0 A_0^* a^3} \right)^{1/6}. \quad (4.39)$$

Il est bon, pour conclure, de donner un exemple numérique pour ces deux dernières formules. Pour  $Q\tau_0 = 10^{-9}$ ,  $N_e = 100$  et  $A_0^* = 10^{-1}/a^3$ , on trouve  $N_{\text{opt}} = 10\,000$  unités (ce qui est raisonnable). Avec une énergie « mixte »  $U_0 = 200$  kJ/mol et une taille de monomère  $a = 5$  Å, l'énergie optimale correspondante vaut  $G_{\text{opt}} = 130$  J/m<sup>2</sup>. Nous notons que cette énergie n'est pas très grande, mais il faut se rappeler que ce n'est qu'une énergie quasi-statique ; pour des vitesses de fracture finies, on attend naturellement des énergies beaucoup plus élevées.

Nous terminons ainsi la présentation des résultats de notre modélisation de la compétition interdiffusion-réticulation (à basse concentration en agent réticulant X). Nous avons montré que la compétition était contrôlée par un paramètre  $\alpha$  s'exprimant en fonction d'un petit nombre de quantités caractéristiques de la physico-chimie du système, et que deux régimes-limites se dégagent naturellement, à savoir le régime de réaction rapide ( $\alpha \gg 1$ ) et le régime de réaction lente ( $\alpha \ll 1$ ), ce dernier étant le plus favorable à l'émergence de bonnes propriétés mécaniques interfaciales. Dans chacun de ces régimes, nous avons donné des estimations du degré de coalescence final et de l'énergie d'adhésion, et nous avons finalement donné une idée de la valeur optimale de la longueur de chaîne pour rendre l'adhésion maximale. Nous passons dans la section suivante à une discussion du modèle.

### 4.3 Discussion de quelques points techniques du modèle

Nous présentons dans cette section une discussion du modèle, en nous limitant pour l'heure exclusivement à ses aspects techniques (approximations, simplifications, etc.) ; une discussion générale, plus physique, sera donnée à la fin du chapitre suivant, une fois le modèle étendu aux cas de plus forte concentration en agent réticulant.

#### Résolution rigoureuse

Une première limite de la résolution que nous avons effectuée vient naturellement de la simplification faite du profil de densité engendré par la diffusion des chaînes [éqs (4.5) et (4.6)]. Dans notre approche, les différentes distributions de probabilité décrivant le processus d'interdiffusion (densité de chaînes pontantes, longueur insérée, etc.) ainsi que la réaction chimique (nombre et position des points de réticulation sur les chaînes) au cours du temps ont été simplement réduites à leurs *valeurs moyennes* (ou aux écarts moyens quadratiques, selon les cas). Une résolution plus rigoureuse est envisageable : il faut pour cela résoudre le problème de marche aléatoire des chaînes qui se désengagent de leur tube initial (qui n'a pas d'intersection avec l'interface) et se mettent à explorer de nouvelles configurations (qui rendent ces intersections possibles). Ce type de calculs a été effectué à plusieurs reprises [63–66] dans le cas de l'interdiffusion seule. Dans notre problème, il faut que nous rajoutions aux équations de diffusion un terme « puits », spatialement uniforme, dû à la réaction et décrivant la disparition (du point de vue de la diffusion) des chaînes lorsqu'elles réagissent. En résolvant ces équations, on aurait

alors accès aux formes détaillées des différentes distributions de probabilité décrivant l'état des chaînes [en particulier les profils de diffusion des chaînes, dont les formes (4.5) et (4.6) ne sont qu'un ersatz].

Il est même possible qu'il soit inutile de refaire les calculs depuis le début : peut-être peut-on simplement reprendre tels quels les profils de diffusion calculés dans les références [63–66], en imposant juste que le nombre total de chaînes diffusantes diminue au cours du temps à cause de la réticulation. De manière concrète, cela pourrait s'effectuer en forçant *a posteriori* dans ces résultats la « constante de normalisation », introduite usuellement dans les distributions de probabilité pour fixer le nombre de chaînes du système, à dépendre du temps et à décroître conformément à la loi fixée par la cinétique de la réticulation. On disposerait ainsi de la description détaillée des chaînes *mobiles*. La distribution des chaînes *fixes* pourrait alors se déduire de la précédente en intégrant (depuis le début de la réaction) ce qui est « perdu » à chaque instant par la distribution de chaînes mobiles. Ces conjectures restent cependant à confirmer.

### Cinétique de réaction

Lors du calcul de la fraction réagie  $r(t)$ , nous avons supposé que la réactivité de X et A était « faible », et que la cinétique de la réaction de réticulation était de type champ moyen (CM) pendant tout le temps de maturation du film [hypothèse utilisée pour passer de (4.17) à (4.18)]. Or nous avons montré (p. 97) qu'aux temps longs, la cinétique transite inéluctablement vers un régime contrôlé par la diffusion (CD). Pour que notre construction soit valide, il nous faut vérifier que nous restons bien en CM pendant toute la durée qui nous intéresse (c'est-à-dire jusqu'à des temps de quelques  $T_{\text{rep}}$ ). Dans l'équation (3.27) a été énoncé un critère que nous allons maintenant appliquer : à un temps  $t$  donné, la cinétique de réaction est de type CM si on a

$$k_{\text{CM}} \lesssim k_{\text{CD}}(t), \quad (4.40)$$

où  $k_{\text{CM}}$  est la constante de réaction en régime CM, tandis que  $k_{\text{CD}}(t)$  serait la constante de réaction que l'on aurait au temps  $t$  si le régime était CD. L'expression de la constante CM est universelle et s'écrit  $k_{\text{CM}} = Qb^3 \simeq Qa^3$  [100, 101]. L'expression de la constante en régime CD est elle donnée par  $k_{\text{CD}}(t) = d(\ell^d)/dt$  [éq. (3.24)], où  $\ell(t)$  est le rayon de diffusion d'un monomère et  $d$  la dimension du volume de réaction (ici,  $d = 3$ ). Pour  $\tau_{\text{R}} \leq t \leq T_{\text{rep}}$ , on a  $\ell(t) = L(t) = R_0(t/T_{\text{rep}})^{1/4}$ , d'où l'on déduit que

$$k_{\text{CD}}(t) \simeq \frac{R_0^3}{T_{\text{rep}}^{3/4}} \frac{1}{t^{1/4}} \simeq \frac{a^3}{\tau_0} \left(\frac{N_e}{N}\right)^{3/4} \left(\frac{\tau_0}{t}\right)^{1/4}. \quad (4.41)$$

En appliquant le critère (4.40) aux expressions des constantes que nous avons trouvées, on trouve – tous calculs faits – que le régime CM domine la cinétique aux temps  $t$  tels que  $t \lesssim t^*$ , avec

$$t^* = \frac{N_e^4}{N^6(Q\tau_0)^4} T_{\text{rep}}. \quad (4.42)$$

Prenons alors, outre la valeur usuelle  $N_e = 100$ , les valeurs numériques les plus défavorables à notre hypothèse (c'est-à-dire telles que le temps  $t^*$  soit le petit possible) : chaînes très longues  $N = 10^5$  et réactivité très élevée (pour une réaction non-radicalaire)  $Q\tau_0 = 10^{-6}$ . Même avec

ces nombres, on trouve  $t^* = 10^2 T_{\text{rep}} \gg T_{\text{rep}}$  : nous en concluons que le régime CM se maintient largement jusqu'à  $T_{\text{rep}}$  dans tous les cas rencontrés en pratique, ce qui valide notre hypothèse et nos équations.

Il est intéressant, à titre de comparaison, de considérer un instant la situation complètement inverse où le régime CM disparaîtrait très vite : il faut pour cela une réticulation de type radicalaire avec une très forte réactivité (c'est-à-dire  $Q\tau_0$  de l'ordre par exemple de  $10^{-2}$ ). En reprenant alors tous les calculs de notre modèle avec l'hypothèse que la cinétique de réaction est contrôlée par la diffusion, on trouve que, dans tous les cas, le degré de coalescence final  $\Gamma_f^{\text{final}}$  est extrêmement réduit : en régime CD, la réaction est toujours excessivement plus rapide que l'interdiffusion. D'ailleurs, le paramètre équivalent du paramètre de contrôle  $\alpha$  devient dans ce cas

$$\beta = (A_0^* R_0^3)^{4/3} \quad (\text{régime CD}). \quad (4.43)$$

Il est facile de voir alors que même pour la plus petite concentration envisageable  $A_0^* \simeq 1/(Na^3)$ , c'est-à-dire un seul site  $A^*$  par chaîne, on a (avec  $R_0 = aN^{1/2}$ ) :

$$\beta \simeq \left( \frac{a^3 N^{3/2}}{Na^3} \right)^{4/3} \simeq N^{2/3} \gg 1, \quad (4.44)$$

ce qui montre bien que l'on est *toujours* dans un régime de « réaction rapide ». Il est évident que cette situation est ainsi à éviter à tout prix (en ayant des réactifs non-radicalaires).

### Autres points

Nous concluons cette discussion en ré-examinant plusieurs autres approximations effectuées au cours de la résolution.

Un premier point concerne la réaction de réticulation. Nous nous sommes attachés à décrire la deuxième étape de cette réaction, c'est-à-dire la réaction entre macromolécules, une fois l'agent réticulant X attaché aux chaînes, en négligeant complètement la première étape de la réaction, qui consiste en l'attachement des molécules X isolées sur des sites  $A^*$  portés par les chaînes. Dans le cas des films de latex, l'agent réticulant est en pratique souvent dissous dans la solution initiale et diffuse progressivement à l'intérieur des particules de latex (tout en s'attachant aux sites  $A^*$  des chaînes rencontrées). Par conséquent, il existe nécessairement un gradient de concentration en molécules X attachées, et il n'est donc pas tout à fait légitime de prendre la concentration initiale en X uniforme comme nous l'avons fait. La diffusion de l'agent réticulant a plutôt tendance *a priori* à augmenter la concentration en X à la périphérie des particules (*i.e.* près des interfaces), ce qui accélère localement la cinétique de réticulation et favorise la conversion des chaînes mobiles en chaînes fixes : cet effet devrait donc avoir tendance à diminuer quelque peu la coalescence. Outre ce problème de sur-concentration éventuelle de réticulant aux interfaces, il faut aussi prendre en compte le fait que la réaction de réticulation peut démarrer, à l'intérieur de chaque particule, *avant* leur mise en contact, puisque l'agent réticulant a déjà diffusé dans le matériau. Naturellement, les chaînes qui réagissent ainsi prématurément sont ensuite perdues pour l'interdiffusion. Il est cependant assez facile de tenir compte de ce phénomène dans notre description : puisque les réactions prématurées ont finalement pour effet de *réduire* la densité en

chaînes mobiles avant le contact (qui se fait à  $t = 0$ ), il suffit d'ajuster la valeur du paramètre  $\rho_0$ , qui représente la densité initiale en chaînes mobiles à l'instant du contact.

Une autre simplification de notre démarche a été de considérer toutes les réactions comme inter-moléculaires, c'est-à-dire se produisant entre deux macromolécules distinctes, en négligeant l'occurrence de réactions *intra*-moléculaires. Cependant, au niveau de détail où nous nous situons, cet oubli a probablement peu de conséquences, puisqu'une chaîne qui réagit avec elle-même forme un cycle, dont la mobilité est, comme dans le cas des réactions inter-moléculaires, extrêmement réduite par rapport aux chaînes linéaires.

Enfin, le dernier point que nous citerons a trait à la mobilité des objets branchés. Celle-ci est très réduite, mais pas tout à fait nulle (tant que les objets ne sont pas rattachés au réseau macroscopique). Dans la mesure où nous nous travaillons à de faibles concentrations en agent réticulant, une fraction de ces chaînes branchées ne sera effectivement pas attachée au réseau à la fin de la réticulation, et on peut imaginer alors que ces objets (en raison de leur mobilité non-nulle) puissent participer à une évolution lente du matériau à des temps longs, qui n'est pas décrite par notre modèle. Il faut ajouter aussi l'effet des bras pendants dans le réseau : si les chaînes initialement libres sont de très grande masse, on peut s'attendre, étant donné le faible taux de réticulation dans le système, à obtenir un certain nombre de bras pendants très longs ; ceux qui sont situés suffisamment près de l'interface, bien qu'ils soient fixés à une extrémité, peuvent alors s'immiscer de l'autre côté en se "dépliant" et faire office de connecteurs, augmentant ainsi significativement l'énergie d'adhésion. Pour cette raison, on pourrait anticiper, pour la courbe de la figure 4.8, une certaine remontée de l'énergie aux très grandes masses moléculaires<sup>12</sup>.

---

<sup>12</sup> Cette remarque est due à C. Creton.

## Chapitre 5

# Extension du modèle aux fortes concentrations en agent réticulant

Le présent chapitre se consacre à l'extension, aux fortes concentrations en agent réticulant, de notre description de la compétition interdiffusion-réticulation [49]. En effet, l'approche présentée dans le dernier chapitre s'appliquait aux systèmes dans lesquels la concentration en réticulant est de l'ordre d'une seule molécule par chaîne; c'est-à-dire le minimum requis pour créer un réseau macroscopique. Cette hypothèse décrit bien certaines classes de matériaux, comme, par exemple, les adhésifs autocollants. Néanmoins, dans d'autres applications (verniss, peintures...), la concentration effective est souvent nettement plus élevée, et il nous a semblé utile d'étendre la démarche du chapitre précédent pour englober ces situations. Les bases physiques du modèle resteront les mêmes, mais notre approche du problème sera ici exclusivement fondée sur des lois d'échelle.

Le plan du chapitre est le suivant. Nous commençons dans la section 5.1 par expliquer de manière plus précise dans quelle optique nous abordons cette généralisation. Ensuite, dans la section 5.2, nous présentons des arguments de lois d'échelle qui permettent de retrouver aisément les résultats importants du chapitre précédent – ce faisant, nous trouvons une signification physique très parlante au paramètre de contrôle  $\alpha$ . Cette description en lois d'échelle étant ainsi validée, nous l'employons pour aborder dans la section suivante (sect. 5.3) le problème à forte concentration, pour lequel nous prédisons l'énergie d'adhésion interfaciale attendue dans différents régimes. Finalement, la dernière section (sect. 5.4) donne une discussion physique globale de notre modèle (dans ses deux versions) et de ses limites, et esquisse quelques perspectives.

### 5.1 « Propriétés de volume » et « propriétés d'interface »

Ainsi que nous l'avons annoncé, dans la plupart des applications pratiques, lorsqu'un agent réticulant est ajouté dans un système possédant des interfaces en interdiffusion, il l'est souvent à des concentrations relativement élevées. La raison en est que, de manière générale, la densité volumique finale en points de réticulation dans le matériau est déterminante pour nombre de ses « propriétés de volume ».

Pour préciser ce que nous entendons par « propriétés de volume » – et *a contrario* par « propriétés d’interfaces » –, prenons le cas des films de latex. Des exemples de ce que nous qualifions de « propriétés de volume » sont données par le module de Young du film, sa dureté superficielle, ou sa propension à gonfler lorsqu’il est mis en présence d’eau : expérimentalement, on constate en effet que ces propriétés dépendent relativement peu de l’état des interfaces (*i.e.* du degré de coalescence) [118], mais fortement de la densité des points de réticulation dans le volume. En général, ces propriétés volumiques sont d’autant meilleures que celle-ci est élevée [118]. Par exemple, le module de Young  $E$  est, sous certaines conditions<sup>1</sup>, relativement proche de la valeur théorique  $E \simeq k_B T / (N_c a^3)$ , qui, outre l’énergie thermique  $k_B T$ , ne fait intervenir que la densité en points de réticulation (ou plutôt ici son inverse  $N_c$ , égal au nombre moyen de monomères entre deux points de réticulation). À l’inverse, d’autres propriétés du film sont plutôt contrôlées par l’état des interfaces, à l’instar de l’énergie de fracture (à faible vitesse), de la contrainte de rupture, de l’homogénéité et de l’aspect du film, ainsi que de la résistance aux impacts ou à l’application de solvants [118]. Ces caractéristiques sont améliorées quand le degré de coalescence augmente, et peuvent donc être qualifiées de « propriétés d’interfaces ». On peut ainsi empiriquement classer les propriétés intéressantes du matériau dans ces deux catégories. Il est juste cependant d’ajouter que la séparation expérimentale entre ces deux groupes de propriétés précitées n’est pas toujours tranchée, et que cette classification, quoiqu’utile, n’a pas un caractère absolu<sup>2</sup>.

Lors de l’optimisation d’une formulation en vue d’une application bien précise, le matériau que l’on souhaite obtenir doit respecter un certain cahier des charges, qui formule notamment des exigences sur les propriétés de volume. Nous supposons alors que l’on peut déterminer (de manière empirique) la densité de points de réticulation requise pour satisfaire ces exigences. Notre démarche dans ce chapitre sera ainsi de considérer cette densité de réticulation *fixée*, et d’étudier sur cette base l’état des interfaces : on peut dire qu’en quelque sorte, nous chercherons à optimiser les propriétés interfaciales du matériau à propriétés volumiques fixées. Par contraste, dans le chapitre qui précède, nous nous étions limités aux cas de faible concentration en agent réticulant, afin de maximiser l’adhésion interfaciale. Ce faisant, nous avons totalement ignoré les effets sur les propriétés de volume de cette hypothèse : nous avons là optimisé les propriétés interfaciales au détriment des propriétés de volume. Sous cette forme, le domaine d’applicabilité de notre modèle restait marginal, et l’extension que nous proposons d’aborder maintenant a pour but de le rendre applicable au cas général.

Dans notre optique d’optimisation interfaciale à propriétés de volume imposées, nous nous préoccupons du degré de coalescence final et surtout de l’énergie d’adhésion interfaciale. La densité des points de réticulation sera quant à elle représentée par le nombre de monomères entre points de réticulation  $N_c$ , qui lui est inversement proportionnelle (quand  $N_c$  augmente, la densité diminue). Ayant ainsi précisé le point de vue que nous adoptons, nous passons maintenant à la présentation de l’argument en lois d’échelle qui sert de base à notre étude.

<sup>1</sup> Il faut, qualitativement, que les interfaces entre les particules de latex ne soient pas excessivement plus « molles » que le volume des particules, et qu’elles n’occupent pas une fraction volumique trop grande du système (*i.e.* que les particules ne soient pas trop petites).

<sup>2</sup> Pour reprendre l’exemple précédent, le module de Young  $E$  du film (que nous avons classé parmi les propriétés de volume) sera bien évidemment affecté par l’état des interfaces si celles-ci deviennent très faibles.

## 5.2 Description en lois d'échelle

Nous montrons dans cette section que les résultats que nous avons énoncés dans le chapitre précédent peuvent être retrouvés facilement à l'aide d'arguments d'échelle. L'intérêt est de disposer d'un outil plus facilement adaptable au cas des fortes concentrations en agent réticulant que les équations d'évolution précédemment utilisées.

### Paramètre de contrôle $\alpha$

Nous cherchons en premier lieu à retrouver, par un argument d'échelle, l'expression du paramètre de contrôle  $\alpha = Q\tau_0 A_0^* b^3 N^3 / N_e$ . Dans le chapitre précédent, celui-ci était apparu comme le paramètre central permettant de distinguer entre le régime favorable de réaction lente ( $\alpha \ll 1$ ) et le régime défavorable de réaction rapide ( $\alpha \gg 1$ ).

Nous proposons d'interpréter  $\alpha$  comme le rapport entre le temps caractéristique de l'interdiffusion  $T_{\text{diff}}$  et le temps caractéristique de la réaction de réticulation  $T_{\text{réac}}$ , c'est-à-dire

$$\alpha = \frac{T_{\text{diff}}}{T_{\text{réac}}}. \quad (5.1)$$

Il nous faut estimer ces deux temps caractéristiques, et montrer que l'expression que l'on obtient en en faisant le quotient est identique à l'expression de  $\alpha$  rappelée ci-dessus.

L'estimation du temps caractéristique  $T_{\text{diff}}$  de l'interdiffusion est simple. Ce temps correspond au temps nécessaire pour que l'interdiffusion puisse – en l'absence de réaction – se faire de manière *complète* entre les deux particules ou pièces de polymère au contact. C'est donc en fait le temps nécessaire pour que l'interface s'équilibre et devienne semblable à tout autre plan dans le matériau, c'est-à-dire pour que les chaînes interfaciales, initialement déformées au voisinage de l'interface, retrouvent des conformations gaussiennes : il faut pour cela que ces chaînes renouvellent leur configuration en se dégageant entièrement de leur « tube » initial, ce qui par définition requiert un temps égal au temps de reptation  $T_{\text{rep}}$ . On a par conséquent [voir éq. (3.2), p. 85]

$$T_{\text{diff}} = T_{\text{rep}} = \tau_0 N^3 / N_e. \quad (5.2)$$

Nous devons maintenant évaluer le temps caractéristique  $T_{\text{réac}}$  de la réaction. Nous définissons  $T_{\text{réac}}$  comme le temps nécessaire pour observer en moyenne *une réaction par chaîne*, car on conçoit bien que ce moment est critique pour la dynamique du système d'un point de vue de lois d'échelle : si l'on simplifie la cinétique de la réaction, on peut en effet considérer que lorsque toutes les chaînes ont effectué en moyenne une réaction, elles deviennent toutes fixes, de sorte que le système se « gèle » et atteint son état final. À l'inverse, avant ce moment, on peut dire (toujours en simplifiant) que toutes les chaînes sont mobiles et qu'aucune réaction ne s'est produite. Avec cette définition en tête, nous devons maintenant trouver l'expression correspondante de  $T_{\text{réac}}$ . Suivons l'évolution, depuis sa position initiale, d'un groupe  $A^*X$  pris sur une chaîne mobile prise au hasard dans le milieu. Nous rappelons que nous nous plaçons pour le moment dans une situation de faible concentration en agent réticulant, de sorte qu'on a environ un  $A^*X$  par chaîne. Ainsi, quand ce  $A^*X$  réagit, on a en moyenne une réaction par chaîne, ce qui caractérise le temps  $T_{\text{réac}}$ . Raisonnons alors dans les termes d'un gaz sur réseau : à chaque intervalle de

temps  $\tau_0$ , le groupe  $A^*X$  saute sur un site voisin du site qu'il occupait précédemment. De sa nouvelle position, le groupe  $A^*X$  est en mesure de réagir chimiquement avec tous les monomères  $A^*$  situés à l'intérieur de son rayon de capture  $b$ . Puisque la concentration en monomères  $A^*$  est égale à la concentration initiale  $A_0^*$  (la réaction n'ayant pas encore eu lieu), ces monomères potentiellement partenaires de réaction sont au nombre de  $A_0^*b^3$ . Cependant, il faut tenir compte des barrières d'activation, qui réduisent les probabilités effectives de réaction ; ceci est traduit par la valeur de la réactivité locale  $Q$  qui donne la probabilité de réaction entre deux partenaires par unité de temps passé en « collision ». Ici, chaque collision dure un temps  $\tau_0$  (intervalle de temps avant que les monomères changent de position), donc la probabilité de réaction du groupe  $A^*X$  sous considération avec *chacun* des  $A_0^*b^3$  partenaires potentiels est de  $Q\tau_0$ , ce qui donne une probabilité totale  $Q\tau_0A_0^*b^3$ . Cette probabilité de réaction étant la même à chaque déplacement effectué par le groupe  $A^*X$ , nous en déduisons que le temps d'attente  $T_{\text{réac}}$ , qui est tel que cette probabilité devienne égale à un, est donné par la relation  $(T_{\text{réac}}/\tau_0) \cdot Q\tau_0A_0^*b^3 = 1$ , où  $(T_{\text{réac}}/\tau_0)$  est le nombre de déplacements effectués. En réarrangeant, on obtient finalement

$$T_{\text{réac}} = \frac{1}{QA_0^*b^3}. \quad (5.3)$$

Nous pouvons maintenant former le rapport des deux temps caractéristiques (5.2) et (5.3) que nous avons trouvés, afin d'obtenir l'expression de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{T_{\text{diff}}}{T_{\text{réac}}} = (QA_0^*b^3)T_{\text{rep}} = Q\tau_0A_0^*b^3 \frac{N^3}{N_e}. \quad (5.4)$$

On vérifie bien que l'on retrouve ainsi l'expression correcte de  $\alpha$  [cf. éq. (4.19)].

Nous signalons qu'il est possible par ce même raisonnement de retrouver l'expression du paramètre de contrôle  $\beta$  [éq. (4.43)], équivalent de  $\alpha$  dans la situation – très défavorable à la formation d'un bon film – où la cinétique de réaction est contrôlée par la diffusion (voir note ci-dessous<sup>3</sup>).

Nous cherchons maintenant à retrouver les expressions du degré de coalescence final dans les deux régimes-limites  $\alpha \ll 1$  et  $\alpha \gg 1$ .

### Régime de réaction lente

Nous rappelons que, dans l'argument d'échelle que nous présentons, nous simplifions la cinétique de la réaction à l'extrême : pour  $t < T_{\text{réac}}$ , toutes les chaînes restent mobiles, et à  $t = T_{\text{réac}}$ , la réaction se produit d'un coup, de sorte que toutes les chaînes deviennent fixes et

<sup>3</sup> L'argument dans le cas d'une cinétique CD, où la réactivité est forte, est le suivant. Considérons comme auparavant la diffusion dans l'espace d'un groupe  $A^*X$  : en l'absence de réaction, ce groupe explorerait en un temps  $t$  une sphère de rayon  $L(t) = R_0(t/T_{\text{rep}})^{1/4}$  ; comme la diffusion est compacte, il rencontrerait *tous* les monomères  $A^*$  initialement présents dans ce volume, qui sont au nombre de  $A_0^*L(t)^3$ . Mais *chacune* de ces rencontres donnerait à coup sûr une réaction, car la forte réactivité rend chaque collision « efficace ». Il suffit donc en fait d'une rencontre pour avoir effectivement réaction, c'est-à-dire que le temps d'attente  $T_{\text{réac}}$  correspond au temps nécessaire pour rencontrer un seul  $A^*$ , ce qui s'écrit  $A_0^*L(T_{\text{réac}})^3 = 1$ . En utilisant l'expression ci-dessus de  $L(t)$ , on trouve après réarrangement  $T_{\text{réac}} = T_{\text{rep}}/(A_0^*R_0^3)^{4/3}$ . Le temps d'interdiffusion restant quant à lui inchangé en régime CD ( $T_{\text{diff}} = T_{\text{rep}}$ ), on en déduit que le paramètre de contrôle  $\beta$  a pour expression  $\beta = T_{\text{diff}}/T_{\text{réac}} = (A_0^*R_0^3)^{4/3}$ , exactement comme dans la formule (4.43).

que l'état final du film est atteint. Nous nous plaçons pour commencer dans le régime de réaction lente, c'est-à-dire que le temps caractéristique de la réaction  $T_{\text{réac}}$  est beaucoup plus grand que le temps de diffusion  $T_{\text{diff}}$  ( $\alpha \ll 1$ ). Dans ce cas, l'interface a le temps de s'équilibrer avant que la réaction ne se produise. Nous avons déjà donné les arguments (p. 110) qui permettent de retrouver le degré de coalescence dans ce cas : la densité de chaînes pontantes atteint sa valeur maximale  $\sigma = \rho_0 R_0$  [donnée par l'éq. (3.6)], et chaque chaîne insère un bras de taille comparable à  $R_0$  dans la particule qu'elle envahit (ce bras contient donc  $R_0^2/a^2$  monomères), de sorte que le degré de coalescence (nombre de monomères transférés de part et d'autre de l'interface par unité d'aire) s'écrit

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \rho_0 R_0 \cdot \frac{R_0^2}{a^2} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \quad (\alpha \ll 1). \quad (5.5)$$

Cette expression est bien identique à l'expression (4.28) trouvée à l'issue des calculs plus détaillés du chapitre précédent.

### Régime de réaction rapide

Nous poursuivons maintenant avec le degré de coalescence final dans le régime de réaction rapide ( $\alpha \gg 1$ ), pour lequel le temps caractéristique de la réaction  $T_{\text{réac}}$  est beaucoup plus petit que le temps de diffusion  $T_{\text{diff}}$  ( $\alpha \ll 1$ ). Pour  $t < T_{\text{réac}}$ , nous avons l'interdiffusion seule (*i.e.* pas encore de réaction), et l'expression du nombre de monomères transférés  $\nu(t)$  au cours du temps dans ce cas a est connue [cf. éq. (3.9)] :  $\nu(t) = (\rho_0 R_0^3/a^2) \cdot (t/T_{\text{rep}})^{3/4}$ . Puis la réaction se produit, à  $t = T_{\text{réac}}$ , et fige le système. On en déduit donc que le degré de coalescence final atteint dans le film vaut

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \nu(t)|_{t=T_{\text{réac}}} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \left( \frac{T_{\text{réac}}}{T_{\text{rep}}} \right)^{3/4} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}} \quad (\alpha \gg 1). \quad (5.6)$$

On retrouve bien là l'expression que nous avons calculée dans le chapitre précédent [éq. (4.25)].

Ici encore, nous pouvons noter que cet argument permet aussi de retrouver le degré de coalescence obtenu dans l'éventualité d'une cinétique de réaction contrôlée par la diffusion (voir note ci-dessous<sup>4</sup>). Nous avons ainsi montré dans cette section que l'on peut retrouver les résultats à faible concentration en agent réticulant grâce à des arguments en lois d'échelle reposant sur une cinétique de réaction simplifiée. Ces arguments étant ainsi validés, ils vont servir de base à l'extension aux plus fortes concentrations que nous abordons dans la section qui suit.

---

<sup>4</sup> Dans le cas d'une cinétique de réaction CD (contrôlée par la diffusion), nous avons affirmé p. 117 que le degré de coalescence était toujours faible et que cette situation était par conséquent à éviter. Il nous est désormais facile de le vérifier : dans ce cas, le paramètre de contrôle est  $\beta = T_{\text{diff}}/T_{\text{réac}} = (A_0^* R_0^3)^{4/3}$  [voir éq. (4.43) ou note 3 p. 122], et est toujours de plusieurs ordres grandeurs plus grand que l'unité. Le degré de coalescence final est alors donné par l'éq. (5.6), où  $\alpha$  est remplacé par  $\beta$  :  $\Gamma_f^{\text{final}} \simeq (\rho_0 R_0^3/a^2) \beta^{-3/4}$ . On constate alors que  $\Gamma_f^{\text{final}} \ll \rho_0 R_0^3/a^2$ , c'est-à-dire que le degré de coalescence dans le régime contrôlé par la diffusion est dans tous les cas très inférieur à celui atteint en champ moyen dans le régime de réaction lente [éq. (5.5)].

### 5.3 Extension aux fortes concentrations en agent réticulant

Nous cherchons à présent à étendre le modèle aux cas où la concentration en agent réticulant X devient plus forte qu'une molécule X par chaîne. Ainsi que nous l'avons expliqué au début de ce chapitre, nous supposons cette concentration en X comme une donnée du problème, fixée *a priori*. Pour désigner cette concentration, il sera commode d'employer le paramètre  $N_c$ , qui lui est inversement proportionnel, et qui est défini comme le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulation sur une chaîne, lorsque toutes les réticulations ont eu lieu. Le cas de faible concentration auquel nous nous étions limités jusqu'à présent correspondait à la limite  $N_c \simeq N$ ; nous supposons désormais  $N_c \leq N$ .

#### 5.3.1 Généralisation du paramètre de contrôle

La généralisation du paramètre de contrôle  $\alpha$  s'avère tout à fait aisée. Il faut pour cela évaluer les deux temps caractéristiques  $T_{\text{diff}}$  et  $T_{\text{réac}}$  dans la nouvelle situation  $N_c \leq N$ . Le temps d'interdiffusion, égal au temps d'équilibration de l'interface en l'absence de réaction, reste à l'évidence inchangé :  $T_{\text{diff}} = T_{\text{rep}}$ . Le temps caractéristique de la réaction  $T_{\text{réac}}$  doit en revanche être modifié. Dans la situation présente, chaque chaîne va maintenant subir de multiples réactions; mais le temps important du point de vue de la dynamique des chaînes reste le temps de leur *première réticulation* : après celle-ci, les chaînes deviennent fixes, et les réactions ultérieures (deuxième, troisième, ... réticulations) sont « locales » (dans le sens où le mouvement du centre de masse des chaînes est gelé) et donc sans conséquence sur le degré de coalescence du système. Pour estimer ce temps de première réticulation, on reprend l'argument que nous avons développé pour évaluer  $T_{\text{réac}}$  à faible concentration (un X par chaîne) [éq. (5.3)]; mais désormais, chaque chaîne porte en moyenne  $N/N_c$  sites X capables de réagir, ce qui multiplie d'autant la probabilité d'avoir une réaction sur la chaîne. La probabilité de réaction par chaîne étant décuplée du facteur  $N/N_c$ , le temps d'attente est inversement divisé par le même facteur. Ainsi,  $T_{\text{réac}}$  est plus petit à haute concentration, et sa nouvelle expression, déduite de (5.3), s'écrit

$$T_{\text{réac}} = \frac{N_c}{N} \frac{1}{Q A_0^* b^3}. \quad (5.7)$$

Le paramètre de contrôle  $\alpha$  généralisé vaut par conséquent

$$\alpha = \frac{T_{\text{diff}}}{T_{\text{réac}}} = Q \tau_0 A_0^* b^3 \frac{N^4}{N_c N_c}. \quad (5.8)$$

L'expression de  $\alpha$  à faible concentration [éq. (4.19)] est naturellement retrouvée dans la limite  $N_c \rightarrow N$ . On constate en outre que la valeur de  $\alpha$  à concentration élevée en réticulant est, toutes choses égales par ailleurs, plus grande que l'expression à faible concentration (ce qui est dû à la diminution de  $T_{\text{réac}}$ ).

#### 5.3.2 Degré de coalescence final

L'expression généralisée du paramètre de contrôle nous permet de distinguer ici encore les mêmes régimes de réaction lente ( $\alpha \ll 1$ ) et de réaction rapide ( $\alpha \gg 1$ ). L'évaluation du degré de coalescence final dans ces régimes est alors immédiate : les arguments d'échelle développés dans la section 5.2 pour le calcul de  $\Gamma_f^{\text{final}}$  pour  $N_c \simeq N$  restent transposables à la lettre pour  $N_c \leq N$ .

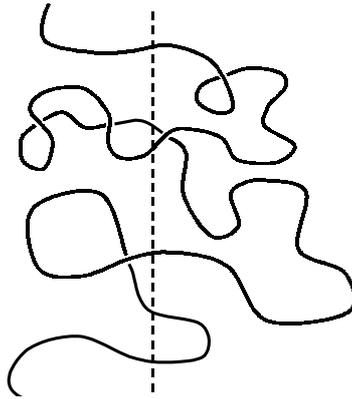


FIG. 5.1 – Exemple d’intersections entre une chaîne entre une chaîne gaussienne et un plan imaginaire. En raison de la conformation de marche aléatoire de la chaîne, les intersections sont multiples.

Par conséquent, le passage à une plus haute concentration en agent réticulant ne modifie pas les expressions (5.5) et (5.6) trouvées pour le degré de coalescence final :

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \quad (\alpha \ll 1), \quad (5.9)$$

$$\Gamma_f^{\text{final}} \simeq \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}} \quad (\alpha \gg 1). \quad (5.10)$$

Il faut simplement garder à l’esprit que l’expression de  $\alpha$  qui intervient maintenant dans ces relations est la forme généralisée (5.8). Comme, lorsque la concentration en réticulant augmente ( $N_c$  diminue),  $\alpha$  prend des valeurs plus grandes, il devient désormais plus difficile de se placer dans le régime de réaction lente ( $\alpha \ll 1$ ), et d’autre part, le degré de coalescence dans le régime de réaction rapide devient – toutes choses égales par ailleurs – encore plus faible.

### 5.3.3 Énergie d’adhésion interfaciale

L’introduction d’un nombre plus grand de points de réticulation par chaîne dans le système va nous amener à réviser de manière plus profonde nos prédictions sur l’énergie d’adhésion.

Dans ce but, nous commençons, en guise de préliminaire, par rappeler un résultat classique sur le nombre d’intersections d’une chaîne gaussienne avec un plan, qui nous sera utile par la suite.

#### Nombre moyen d’intersections entre une chaîne gaussienne et un plan

Nous cherchons à savoir quel est le nombre moyen d’intersections *par chaîne* entre les chaînes gaussiennes d’un fondu et un plan imaginaire d’aire  $\mathcal{A}$  tracé à travers ce fondu (figure 5.1). Notons  $\phi(N)$  ce nombre moyen d’intersections par chaîne avec le plan considéré, où  $N$  désigne le nombre d’unités par chaîne. Toutes les chaînes qui interceptent le plan se situent nécessairement à une distance au plus  $R_0$  de celui-ci : ces chaînes sont donc au nombre de  $\rho R_0 \mathcal{A}$ , où  $\rho = 1/(Na^3)$  désigne la densité volumique des chaînes dans le fondu. Or la surface du plan doit être entièrement recouverte par les monomères (de surface  $a^2$ ) appartenant à ces chaînes, car il n’y a pas de « lacunes » dans le fondu. Il y a donc à la surface du plan  $\mathcal{A}/a^2$  monomères. Cela signifie

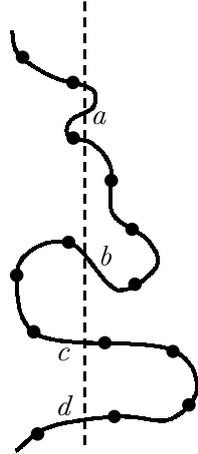


FIG. 5.2 – Représentation schématique d'une chaîne pontante dans le régime de réaction lente (la ligne pointillée représente l'interface). Les points de réticulation sont symbolisés par des points noirs. Puisque  $N_c < N$ , à la fin de la réaction, la chaîne est subdivisée en  $N/N_c$  tronçons de  $N_c$  monomères. À l'ouverture de l'interface, quatre de ces tronçons de chaîne (notés  $a, b, c, d$ ) devront se rompre. Cette chaîne contribue donc au mécanisme de scission à hauteur de quatre connecteurs d'adhésion contenant chacun  $N_c$  unités.

que chaque chaîne place en moyenne  $\phi(N) \simeq (\mathcal{A}/a^2)/(\rho R_0 \mathcal{A})$  monomères sur le plan. Avec  $\rho = 1/(Na^3)$  et  $R_0 = aN^{1/2}$ , on obtient donc que le nombre moyen d'intersections par chaîne de  $N$  unités est de

$$\phi(N) \simeq \frac{1}{a^2 \rho R_0} \simeq N^{1/2}. \quad (5.11)$$

Après ce rappel, nous pouvons passer au calcul des énergies d'adhésion proprement dites.

### Adhésion dans le régime de réaction lente

Nous commençons par évaluer, dans le régime de réaction lente, l'énergie d'adhésion  $G$  qui doit être fournie pour propager (à très petite vitesse) une fracture à l'interface. Dans ce régime, on a  $\alpha \ll 1$ , c'est-à-dire  $T_{\text{diff}} \ll T_{\text{réac}}$ , ainsi l'interface a le temps d'atteindre l'équilibre (vis-à-vis de l'interdiffusion) avant que la réaction se produise. Dans l'état final de l'interface, les chaînes étendent des bras de taille comparable des deux côtés de l'interface ; la densité de chaînes pontant l'interface est alors maximale, et son expression est donnée par la formule (3.6) :  $\sigma(t) = \rho_0 R_0$ . Les chaînes portent en moyenne un point de réticulation tous les  $N_c$  monomères, et sont ainsi ancrées des deux côtés de l'interface. Par conséquent, au passage de la fracture interfaciale, les chaînes vont devoir se rompre chimiquement, et nous devons utiliser le modèle de Lake et Thomas (3.12) pour estimer l'énergie  $G$  :

$$G = U_\chi \tilde{n} \tilde{\sigma}, \quad (5.12)$$

où pour mémoire,  $U_\chi$ ,  $\tilde{n}$ , et  $\tilde{\sigma}$  désignent respectivement l'énergie typique d'une liaison covalente, le nombre de monomères dans les connecteurs rompus et leur densité surfacique. Pour appliquer judicieusement cette formule, considérons la figure 5.2 qui représente une chaîne pontante typique : une fois la réaction totalement finie, la chaîne est subdivisée en « tronçons » contenant chacun  $N_c$  monomères. On voit qu'à l'ouverture de l'interface, *plusieurs* de ces tronçons de

chaîne vont se rompre. Ainsi, chaque chaîne pontante fournit un certain nombre de connecteurs d'adhésion, simplement égal au nombre de tronçons interceptant l'interface. Pour connaître ce nombre de tronçons de chaînes qui ont une intersection avec l'interface, nous nous servons de l'argument rappelé plus haut qui permet de calculer le nombre d'intersections d'une chaîne avec un plan [éq. (5.11)]. Mais ici, nous raisonnons à l'échelle des tronçons, qui constituent des « blobs » de  $N_c$  monomères : chaque chaîne contient  $N/N_c$  de ces blobs, donc chacune compte en moyenne  $\phi(N/N_c) = (N/N_c)^{1/2}$  blobs traversant l'interface. Par conséquent, chaque chaîne fournit  $(N/N_c)^{1/2}$  connecteurs d'adhésion. La densité surfacique de ces connecteurs se déduit donc de la densité de chaînes pontantes en la multipliant par ce facteur :

$$\tilde{\sigma} \simeq \left(\frac{N}{N_c}\right)^{1/2} \sigma \simeq \left(\frac{N}{N_c}\right)^{1/2} \rho_0 R_0. \quad (5.13)$$

En outre, la longueur typique  $\tilde{n}$  des connecteurs est celle des tronçons de chaîne, c'est-à-dire  $\tilde{n} \simeq N_c$ . En reportant ces résultats dans l'éq. (5.12), on obtient la forme suivante pour l'énergie d'adhésion :

$$G \simeq \frac{U_x}{a^2} N_c^{1/2} \quad (\alpha \ll 1). \quad (5.14)$$

On constate que contrairement à ce que nous avons vu jusqu'à présent, cette énergie n'est pas proportionnelle au degré de coalescence [donné par (5.5)]. De plus, elle est indépendante de la longueur  $N$  des chaînes et ne dépend que de la concentration en agent réticulant  $N_c$ . Plus cette dernière est élevée (*i.e.* plus  $N_c$  est petit), plus l'énergie d'adhésion diminue. Cette forme de l'énergie est ainsi sensiblement différente de celle que l'on avait trouvée à basse concentration ( $N_c \simeq N$ ), pour laquelle on avait  $G \sim N^{1/2}$  [éq. (4.36)]. D'autre part, nous pouvons ajouter que l'énergie interfaciale (5.14) est du même ordre de grandeur que l'énergie de fracture cohésive du matériau, puisque dans le régime de réaction lente où nous nous trouvons, l'interface a atteint son état d'équilibre avant que la réaction se produise et était devenue indiscernable de tout autre plan dans le matériau. Ainsi, l'énergie donnée dans l'éq. (5.14) est l'énergie maximale que l'on puisse obtenir dans le système :

$$G_{\max} \simeq \frac{U_x}{a^2} N_c^{1/2}. \quad (5.15)$$

Nous passons maintenant à l'évaluation de l'énergie dans le régime de réaction rapide.

### Régime de réaction rapide – Sous-régime de scission

Le régime de réaction rapide apparaît aux grandes valeurs de  $\alpha$  :  $\alpha \gg 1$ . Comme nous allons le montrer, une nouveauté est ici que ce régime se subdivise, du point de vue de l'énergie d'adhésion, en deux sous-régimes.

Nous commençons par le premier sous-régime que l'on atteint lorsque on augmente la valeur de  $\alpha$  depuis le régime de réaction lente : il s'agit du *sous-régime de scission*, ainsi dénommé parce que les processus de scission y dominent.

Dans le cas présent (réaction rapide), la réaction se produit tôt dans le processus d'interdiffusion et l'interface n'est pas à l'équilibre. Par suite, les chaînes pontantes ne sont pas réparties de manière symétrique de part et d'autre de l'interface, et leur bras le plus long se trouve dans

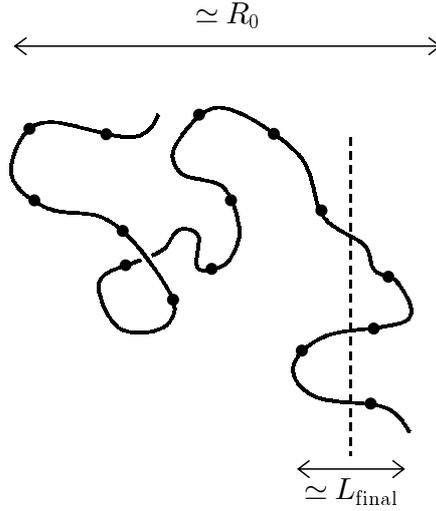


FIG. 5.3 – Représentation d’une chaîne pontante dans le sous-régime de scission. Une portion de taille (rectiligne) de l’ordre de  $L_{\text{final}}$  traverse l’interface et engendre plusieurs connecteurs du point de vue de l’adhésion.

leur milieu d’origine. Nous savons de plus que lorsque la réaction se produit et fige le système, ces chaînes pontantes ont une densité surfacique [d’après l’éq. (3.5), p. 87]

$$\sigma_{\text{final}} = \sigma(t)|_{t=T_{\text{réac}}} \simeq \rho_0 L_{\text{final}}. \quad (5.16)$$

Dans cette équation, on a introduit la notation  $L_{\text{final}}$ , définie par

$$L_{\text{final}} = L(t)|_{t=T_{\text{réac}}}, \quad (5.17)$$

soit d’après l’éq. (3.4) :

$$L_{\text{final}} \simeq R_0 \left( \frac{T_{\text{réac}}}{T_{\text{rep}}} \right)^{1/4} \simeq \frac{R_0}{\alpha^{1/4}}. \quad (5.18)$$

Ici encore, une fois la réaction achevée, les chaînes sont subdivisées en tronçons de  $N_c$  monomères. Lorsque l’interface s’ouvre, il se produit à nouveau des phénomènes de scission. Il nous faut donc, comme auparavant, évaluer la densité surfacique  $\bar{\sigma}$  des connecteurs (leur longueur est toujours  $\tilde{n} \simeq N_c$ ), en nous gardant d’identifier d’emblée un connecteur à une chaîne pontante. Examinons en effet la chaîne pontante représentée sur la figure 5.3 : on voit ici encore qu’elle donne naissance à *plusieurs* connecteurs qui vont être amenés à se rompre. Initialement (à  $t = 0$ ), cette chaîne n’avait aucune intersection avec l’interface. Au temps  $t$ , une portion de celle-ci s’est dégagée de son tube initial, et a effectué une marche au hasard qui l’a amenée à traverser l’interface. Cette portion de chaîne est ainsi susceptible de fournir des connecteurs pour l’adhésion (et elle seule, le reste de la chaîne étant encore enfermé dans le tube de reptation initial). Nous savons, d’après la théorie de la reptation, que la longueur *rectiligne* de cette portion « libérée » correspond à la distance  $L(t)$  parcourue par l’extrémité de la chaîne (puisque l’extrémité, lors de son exploration, « tire » derrière elle la chaîne). Ainsi, lorsque la réaction se produit à  $t = T_{\text{réac}}$ , cette portion de chaîne a atteint une taille (rectiligne) finale égale à  $L_{\text{final}}$ . Elle contient donc finalement  $L_{\text{final}}^2/a^2$  monomères, ce qui entraîne que, suite à la réaction, elle

est subdivisée en  $L_{\text{final}}^2/(N_c a^2)$  tronçons de  $N_c$  monomères. Nous pouvons alors déduire, grâce à la formule (5.11), que le nombre de connecteurs que cette portion de chaîne engendre est égal à  $\phi(L_{\text{final}}^2/(N_c a^2)) \simeq L_{\text{final}}/(a\sqrt{N_c})$ . Ainsi, le nombre de connecteurs par unité de surface est donné en multipliant la densité  $\sigma_{\text{final}}$  de chaînes pontantes [éq. (5.16)] par le nombre ci-dessus, ce qui s'écrit

$$\tilde{\sigma} \simeq \sigma_{\text{final}} \cdot \frac{L_{\text{final}}}{a\sqrt{N_c}} \simeq \frac{\rho_0}{a\sqrt{N_c}} L_{\text{final}}^2. \quad (5.19)$$

Nous sommes maintenant en mesure de calculer l'énergie d'adhésion  $G$ , en utilisant la relation de Lake et Thomas (5.12). Avec  $\tilde{\sigma}$  donné par la formule ci-dessus et  $\tilde{n} \simeq N_c$ , on parvient à

$$G \simeq U_\chi \sqrt{N_c} \frac{\rho_0}{a} L_{\text{final}}^2, \quad (5.20)$$

ce qui donne finalement, en utilisant l'expression (5.18) de  $L_{\text{final}}$  et en prenant la densité initiale de chaînes mobiles  $\rho_0$  de l'ordre de  $1/(Na^3)$  :

$$G \simeq G_{\text{max}} \frac{1}{\alpha^{1/2}}, \quad (5.21)$$

où nous rappelons que  $G_{\text{max}} = U_\chi \sqrt{N_c}/a^2$  est la valeur maximale d'adhésion dans le système, obtenue dans le régime de réaction lente [éq. (5.15)].

Nous observons que dans ce sous-régime, l'énergie d'adhésion présente une dépendance inverse en  $\alpha$ . Nous notons en outre, que cette fois encore, l'énergie d'adhésion n'est pas non plus proportionnelle au degré de coalescence. Ainsi, il nous faut souligner que la propriété de proportionnalité directe entre adhésion et coalescence, qui avait été constatée dans les systèmes à faible concentration en agent réticulant ( $N_c \simeq N$ ), n'est pas une propriété générale dans ces systèmes. Cependant, même si la relation entre ces deux quantités devient ici un peu plus complexe, le sens intuitif en reste inchangé : les deux grandeurs restent intrinsèquement liées, et l'obtention d'une bonne adhésion nécessite toujours une bonne coalescence.

### Régime de réaction rapide – Sous-régime d'extraction

Nous avons décrit dans le paragraphe précédent le *sous-régime de scission*. Lorsque la valeur de  $\alpha$  augmente encore, l'énergie d'adhésion transite vers un *sous-régime d'extraction*, pour lequel c'est le mécanisme d'extraction de chaînes qui domine (la valeur de  $\alpha$  pour laquelle se fait la transition sera discutée plus loin).

En effet, lorsque  $\alpha$  augmente, la réaction devient de plus en plus rapide par rapport à l'interdiffusion, qui est ainsi stoppée de plus en plus tôt. Par conséquent, nous devons envisager un nouveau sous-régime qui se caractérise par le fait que la réaction intervient tellement tôt que les portions insérées par les chaînes pontantes de l'autre côté de l'interface deviennent suffisamment petites pour n'avoir que peu de chances d'être réticulées (figure 5.4) ; par conséquent, lors de l'ouverture de la fracture interfaciale, ces morceaux de chaînes seront extraits et non brisés.

Nous devons donc ici utiliser, pour évaluer l'énergie d'adhésion, la relation de Raphaël et de Gennes (3.13) :

$$G = U_v \tilde{n} \tilde{\sigma}, \quad (5.22)$$

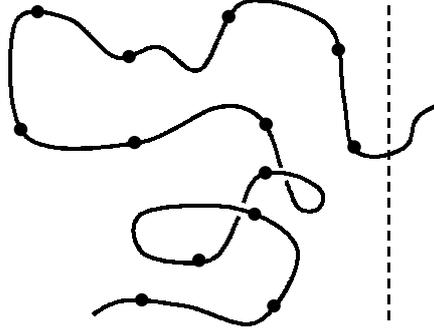


FIG. 5.4 – Chaîne pontante dans le sous-régime d'extraction. La portion insérée par la chaîne à droite est petite et n'a que de très faibles chances d'être réticulée. Au passage de la fracture, elle sera extraite de sa matrice environnante.

où  $U_v$  est une énergie typique d'une liaison de van der Waals, et où  $\tilde{n}$  représente la longueur des connecteurs extraits et  $\tilde{\sigma}$  leur densité surfacique. Ici, les connecteurs sont simples à déterminer : ce sont les portions insérées par les chaînes pontantes de l'autre côté de l'interface. De plus, les complications qui se manifestaient dans le cas de la scission pour le décompte des connecteurs disparaissent ici : on sait en effet [89] que dans des conditions d'ouverture de fracture quasi-statique, le fait qu'une chaîne pontante effectue ou non des allées et venues d'un côté et de l'autre de l'interface ne change rien, et que dans tous les cas, chaque chaîne pontante ne doit être comptée qu'une fois (c'est-à-dire ne donne qu'un connecteur). La densité de connecteurs est donc simplement égale à la densité pontante (5.16), soit

$$\tilde{\sigma} = \sigma_{\text{final}} \simeq \rho_0 L_{\text{final}}. \quad (5.23)$$

Le nombre de monomères extraits  $\tilde{n}$  est quant à lui égal à

$$\tilde{n} \simeq L_{\text{final}}^2/a^2, \quad (5.24)$$

qui s'obtient en observant que la longueur (rectiligne) des portions insérées de l'autre côté de l'interface par les chaînes pontantes est égale à  $L_{\text{final}}$ . En utilisant ces deux résultats, et en explicitant  $L_{\text{final}}$  [éq. (5.18)], on trouve l'expression suivante de  $G$  :

$$G \simeq U_v \frac{\rho_0}{a^2} L_{\text{final}}^3 \simeq U_v \frac{\rho_0 R_0^3}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}}. \quad (5.25)$$

Sous cette forme, on remarque que l'adhésion redevient dans ce sous-régime proportionnelle au degré de coalescence [éq. (5.6)]. On constate en outre que la dépendance inverse en  $\alpha$  s'est encore accentuée dans ce sous-régime par rapport au précédent (on est passé d'une puissance  $-1/2$  dans la formule (5.21) à une puissance  $-3/4$  ici). Finalement, avec  $\rho_0 \simeq 1/(Na^3)$  et  $R_0 = aN^{1/2}$ , on aboutit à

$$G \simeq \frac{U_v N^{1/2}}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}}. \quad (5.26)$$

### 5.3.4 Transitions entre régimes d'adhésion et optimisation

Avec les équations (5.14), (5.21) et (5.26), nous disposons de prédictions pour l'adhésion sur l'ensemble de la gamme des valeurs de  $\alpha$ . Il nous faut maintenant déterminer quels sont les domaines de validité de chacun des régimes que nous avons décrit. Notre démarche sera double : nous donnerons d'une part les valeurs critiques de  $\alpha$  qui marquent les transitions ; d'autre part, nous nous placerons aussi du point de vue des longueurs de chaîne, en supposant que tous les paramètres intervenant dans l'expression de  $\alpha$ , telle qu'elle est donnée dans l'éq. (5.8), sont des données du problème et sont fixes, *sauf* la longueur des chaînes  $N$  qui constituera alors le paramètre fondamental pour transiter d'un régime à l'autre. Ainsi, nous donnerons aussi des valeurs critiques de  $N$ . Ces valeurs de  $N$  peuvent par exemple permettre, dans les situations où la chimie de l'agent réticulant et du polymère sont fixées, d'avoir une idée de la manière d'optimiser la longueur des chaînes pour tirer le meilleur parti du système.

Nous commençons par la transition entre le régime de réaction lente et le régime de réaction rapide. De manière évidente, la valeur critique de  $\alpha$  pour cette transition est

$$\alpha = \alpha_1 = 1. \quad (5.27)$$

Il est facile de trouver la valeur critique  $N_1$  correspondante ; il suffit d'expliciter l'expression de  $\alpha$  dans l'équation  $\alpha = 1$  [en utilisant la formule (5.8)], et d'en tirer la valeur de  $N$  correspondante :

$$N_1 = \left( \frac{N_e N_c}{Q \tau_0 A_0^* b^3} \right)^{1/4}. \quad (5.28)$$

Les autres valeurs critiques concernent la transition entre le sous-régime de scission et le sous-régime d'extraction. Ainsi que nous l'avons définie, la transition entre ces deux sous-régimes est caractérisée par le fait que les portions insérées par les chaînes pontantes deviennent plus petites que la distance typique entre deux points de réticulation : ces portions insérées ayant une longueur rectiligne  $L_{\text{final}}$ , la transition se produit donc lorsque  $L_{\text{final}}^2/a^2 = N_c$ . Avec  $L_{\text{final}} \simeq R_0/\alpha^{1/4}$  [éq. (5.18)] et  $R_0 = aN^{1/2}$ , on trouve

$$\alpha_2 = \left( \frac{N}{N_c} \right)^2. \quad (5.29)$$

La valeur critique  $N_2$  associée est à nouveau trouvée en explicitant l'expression de  $\alpha$  pour  $\alpha = \alpha_2$  :

$$N_2 = \left( \frac{N_e}{Q \tau_0 A_0^* b^3 N_c} \right)^{1/2}. \quad (5.30)$$

Nous résumons ci-dessous les différents régimes attendus pour l'adhésion :

$$\text{Pour } \alpha \ll 1, \text{ ou } N \ll N_1 : \quad G \simeq G_{\text{max}} \simeq \frac{U_X}{a^2} N_c^{1/2} ; \quad (5.31a)$$

$$\text{Pour } 1 \ll \alpha \ll \alpha_2, \text{ ou } N_1 \ll N \ll N_2 : \quad G \simeq G_{\text{max}} \frac{1}{\alpha^{1/2}} ; \quad (5.31b)$$

$$\text{Pour } \alpha \gg \alpha_2, \text{ ou } N \gg N_2 : \quad G \simeq \frac{U_V N^{1/2}}{a^2} \frac{1}{\alpha^{3/4}}. \quad (5.31c)$$

Les expressions des différentes valeurs critiques de  $\alpha$  et  $N$  sont données par les équations (5.27)–(5.30).

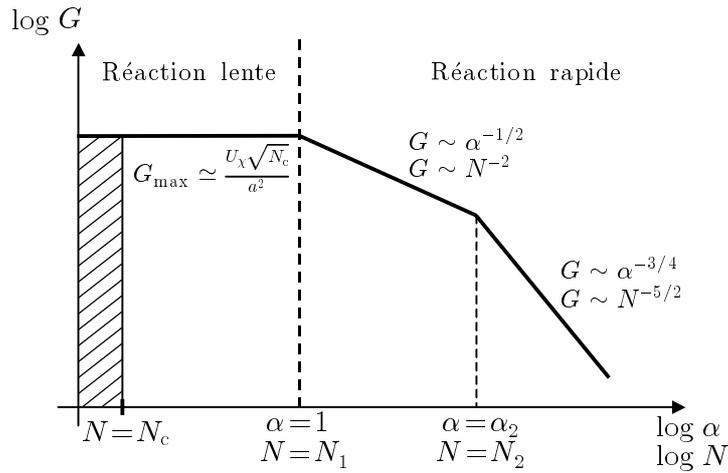


FIG. 5.5 – Évolution schématique (en log-log) de l'énergie d'adhésion dans les différents régimes rencontrés quand  $\alpha$  et/ou  $N$  varient. Notons que la courbe est interrompue à gauche (zone hachurée), car lorsque  $N < N_c$ , aucun réseau macroscopique ne peut se former à l'issue de la réaction.

La figure 5.5 donne l'allure schématique (en log-log) de la courbe d'adhésion prédite. L'axe des abscisses peut se lire soit en fonction des valeurs de  $\alpha$ , soit en fonction des valeurs de la longueur de chaîne  $N$ . Les dépendances en  $N$  indiquées sur la figure s'obtiennent à partir des éqs. (5.31) en tenant compte de  $\alpha \sim N^4$  [d'après l'éq. (5.8), et en supposant  $A_0^*$  indépendant de  $N$ ]. Il faut souligner la principale différence qui apparaît entre cette figure et celle qui lui correspond à faible concentration en réticulant (figure 4.8, p. 114) : dans le cas présent, l'énergie *n'augmente pas* avec la longueur  $N$  des chaînes dans le régime de réaction lente. Cette distinction est très importante, car elle change considérablement les conditions requises pour l'optimisation de  $N$ . La figure 5.5 atteste qu'à haute concentration en réticulant, la meilleure adhésion s'obtient en imposant  $N \ll N_1$ , et montre qu'il n'existe plus *une* longueur optimale bien précise  $N_{\text{opt}}$  comme dans le cas de basse concentration [éq. (4.38)]. De plus, une fois assurés d'avoir  $N \ll N_1$ , la longueur des chaînes devient sans importance, puisque la valeur  $G_{\max} = U_\chi N_c^{1/2}/a^2$  de l'énergie d'adhésion ne dépend que de  $N_c$ . De plus, cette dernière expression de  $G_{\max}$  montre aussi que pour optimiser l'énergie d'adhésion, il faut augmenter  $N_c$  (c'est-à-dire, comme on s'y attend, avoir un réseau moins serré) ; mais comme nous l'avons discuté dans la section 5.1, cette augmentation se fait alors au détriment des propriétés de volume du matériau : il y a là un compromis à trouver, propre à chaque situation pratique. Nous insistons sur le fait que, comme le cas de forte concentration est de loin le plus répandu, c'est le comportement schématisé sur la figure 5.5 qu'il faut considérer comme représentant le cas général, tandis que celui à basse concentration (avec un  $N_{\text{opt}}$  bien précis) apparaît comme un cas particulier obtenu dans la limite  $N_c \simeq N$ .

Il est utile de clore l'énoncé de ces résultats par quelques applications numériques. Choisissons des valeurs usuelles pour les paramètres du système :  $N_e = 100$ ,  $N_c = 500$ ,  $Q\tau_0 = 10^{-9}$ ,  $A_0^* b^3 \simeq A_0^* a^3 = 0.1$  (*i.e.* un  $A^*$  tous les dix monomères). On obtient alors avec les formules (5.28) et (5.30) les longueurs critiques :  $N_1 = 4700$  unités et  $N_2 = 44000$  unités. La valeur trouvée pour  $N_1$  est raisonnablement grande, de sorte qu'opter pour des chaînes plus courtes que cette

valeur (afin d'être dans le régime de réaction lente) ne devrait guère poser de difficultés. On peut d'autre part noter que la valeur de  $N_2$  est dans ce cas relativement élevée, ce qui rend le sous-régime d'extraction (obtenu pour  $N \gg N_2$ ) peu pertinent. Nous pouvons aussi calculer la valeur maximale  $G_{\max} = U_{\chi} N_c^{1/2} / a^2$  de l'énergie dans le système : avec une énergie covalente typique  $U_{\chi} = 300$  kJ/mol et avec  $a = 5$  Å, on trouve  $G_{\max} = 45$  J/m<sup>2</sup> (pour une fracture quasi-statique).

Nous concluons cette section en insistant sur le fait que l'évolution de l'énergie  $G$  présentée sur la figure 5.5, avec ses trois portions successives, est idéalisée pour au moins deux raisons :

- Les différents régimes décrits sont réellement « installés » quand on se trouve bien au-dessus ou bien en-dessous des valeurs critiques en  $\alpha$  ou  $N$ . Mais si ces valeurs critiques ne sont pas assez éloignées les unes des autres, les régimes voisins se recouvrent et se « brouillent » mutuellement.
- La seconde raison est plus spécifique à la transition entre les deux sous-régimes du régime de réaction rapide. Nous avons pour cette transition argué que lorsque les portions insérées par les chaînes pontantes au-delà de l'interface deviennent plus petites que  $N_c$ , leurs chances de réticulation deviennent faibles, de sorte que ce sont les processus d'extraction qui dominent lors de l'ouverture d'une fracture interfaciale. Cette affirmation n'est que partiellement exacte ; si les processus d'extraction dominent effectivement en *nombre* sur ceux de scission, ils ne dominent pas nécessairement en *énergie*. En effet, dans  $G$ , ces deux processus sont pondérés par des énergies typiques différentes ( $U_{\chi}$  pour la scission et  $U_v$  pour l'extraction), dont le rapport  $U_{\chi}/U_v$  est de l'ordre de 100. Ainsi, les scissions, bien que minoritaires, peuvent continuer de contribuer significativement à l'énergie totale même après que la transition (en nombre) vers le sous-régime d'extraction ait été franchie.

Nous attendons comme effet principal de ces deux complications un « amollissement » de l'allure générale de la courbe, avec des dépendances en  $\alpha$  ou  $N$  quelque peu estompées. Cependant, les traits les plus importants de cette courbe – la présence d'un plateau, puis d'une décroissance, quand  $\alpha$  ou  $N$  augmente – devraient, nous semble-t-il, rester inaltérés.

## 5.4 Discussion générale du modèle et perspectives

La démarche qui a été la nôtre, dans toute cette partie consacrée à la modélisation de la compétition entre réticulation et interdiffusion, est simplificatrice par maints de ses aspects, et n'avait pas pour but de donner une description quantitative de systèmes dont la complexité est dans les faits considérable. Nous souhaitons surtout donner des tendances et dégager certains paramètres essentiels, en montrant comment ils se combinent les uns avec les autres pour gouverner la dynamique du système (dans l'expression du paramètre de contrôle  $\alpha$ ) ou l'état final des interfaces (dans le degré de coalescence final et l'énergie d'adhésion interfaciale).

Dans cette dernière section, nous souhaitons clore cette étude par une discussion globale du modèle et de ses limitations. Ce faisant, nous dégagerons quelques perspectives de prolongement et énumérerons quelques-unes des difficultés qui restent à élucider si l'on souhaite s'approcher davantage de la réalité expérimentale. Cette discussion générale vient ainsi compléter la discus-

sion plus « technique » que nous avons donnée à la fin du chapitre précédent (cf. page 115). Bien que le champ d'application du modèle proposé ne se cantonne pas *a priori* à ces systèmes, nous mentionnerons ici principalement le cas des films de latex, qui ont constitué la motivation initiale de ce travail.

### Possibilités de comparaison avec les expériences

À ce jour, nous n'avons pas connaissance d'expériences auxquelles nos prédictions puissent se comparer aisément, soit que tous les paramètres fondamentaux caractérisant le système ne sont pas connus (en particulier ceux entrant dans l'expression de  $\alpha$ ), soit qu'un certain nombre de complications rendent toute mise en parallèle hasardeuse.

Cependant, deux séries d'expériences effectuées dans le groupe de M. Winnik se rapprochent des situations considérées dans notre modèle, car elles ont permis de faire varier la vitesse de la réaction par rapport à l'interdiffusion. Dans la réf. [119], Winnik *et al.* ont étudié des latex composés de chaînes acryliques avec pour agent réticulant une mélamine. Les variations de vitesses respectives sont obtenues en faisant varier la température de travail, la réticulation devenant beaucoup plus rapide que l'interdiffusion à haute température. Les chaînes sont marquées par des donneurs et des accepteurs de fluorescence, et l'évolution au cours du temps du degré de coalescence est suivie par la méthode du transfert non-radiatif (cf. page 81) : les auteurs ont ainsi pu effectivement constater que lorsque la réticulation devient trop rapide, elle bloque le degré de coalescence avant qu'il puisse atteindre sa valeur maximale. Cependant, de manière surprenante, Winnik *et al.* observent aussi que l'agent réticulant, avant de bloquer l'interdiffusion, commence aux temps courts par *l'accélérer* : c'est qu'outre sa capacité à réticuler les chaînes, la mélamine agit, lors de sa pénétration du matériau, comme un agent plastifiant... Ce genre d'effets indirects illustre bien à nos yeux la complexité de certains systèmes expérimentaux.

Dans la réf. [120], Liu, Winnik *et al.* ont étudié un système dont les chaînes sont des copolymères de butylacrylate et de méthylméthacrylate, auquel est ajouté un troisième comonomère (N-isobutoxyméthyl acrylamide, ou IBMA), en petite quantité, qui est capable de former par réaction des ponts intermoléculaires. Cette réaction est catalysée par la présence d'acide, et il est possible de moduler la rapidité de la réaction en fonction de la concentration et de la force de l'acide ajouté au milieu, sans pour autant modifier la cinétique de l'interdiffusion. Les auteurs ont notamment pu comparer l'évolution temporelle d'un latex dépourvu d'IBMA (c'est-à-dire incapable de réticuler) avec celle d'un latex en contenant 2% en poids : au début de l'expérience, les deux courbes donnant le degré de coalescence en fonction du temps se superposent ; puis de manière assez brusque, la courbe correspondant au latex avec réticulation se met à plafonner, indiquant que l'interdiffusion a été stoppée, tandis que la courbe sans réticulation continue d'augmenter jusqu'à ce que la coalescence maximale soit atteinte. Il semble donc qu'il existe expérimentalement un temps précis pour lequel la dynamique des chaînes se fige<sup>5</sup>, ce

<sup>5</sup> Les auteurs montrent en outre que ce temps « d'immobilisation » n'indique pas pour autant que le système soit complètement *gélifié* : la fraction de gel dans le système mesurée est à ce moment de l'ordre de 40%, voire moins [120]. Cela a tendance à confirmer notre hypothèse que dès qu'une chaîne se branche, elle reste plus ou moins fixe (ne participant donc plus à l'augmentation de la coalescence), et cela même si l'objet branché formé n'est pas réellement ancré au réseau macroscopique. Ce n'est qu'ensuite que des réactions se produisent « localement », et accroissent la fraction de gel (qui s'approche alors de 100%).

qui correspondrait à l'esprit dans lequel nous avons défini le temps  $T_{\text{réac}}$  dans nos arguments d'échelle. Il serait intéressant à l'avenir de pouvoir vérifier plus quantitativement si l'expression proposée pour  $T_{\text{réac}}$  [éq. (5.3)] est valide.

Parmi les paramètres essentiels de notre modèle, ce sont en fait souvent les données sur la valeur de la réactivité de l'agent réticulant (notre paramètre  $Q$ ) qui manquent pour pouvoir faire des comparaisons quantitatives. Il nous faudrait pour cela connaître la valeur de la constante de réaction dans notre système de polymères, puisqu'en régime de champ moyen, la constante vaut  $k_{\text{CM}} = Qb^3$  [100, 101]. Pour mesurer la valeur de cette constante de réaction, nous proposons de faire appel à une propriété caractéristique du régime de champ moyen, qui stipule que la constante de réaction en champ moyen est *indépendante* de la loi de diffusion des réactifs. Autrement dit, dès que l'on se trouve en régime de champ moyen (et nous avons vu que c'est le cas de loin le plus usuel pour notre problème), la constante de réaction « oublie » tous les effets de connectivité de chaîne qui sont à l'origine des lois de diffusion particulières des polymères. Par conséquent, la constante doit avoir la *même* valeur  $k_{\text{CM}} = Qb^3$  dans le système macromoléculaire qui nous intéresse et dans la *solution de monomères individuels équivalente*. Nous proposons donc de faire la mesure de la constante de réaction  $k_{\text{CM}}$  dans la solution de monomères – par exemple par spectroscopie infrarouge –, ce qui serait probablement plus aisé à faire qu'en fondu et surtout plus précis (car on a dans ce cas une cinétique purement du deuxième ordre, sans les effets de ralentissement dus aux processus de branchement des chaînes). La connaissance ainsi acquise de  $k_{\text{CM}}$  fournirait la valeur expérimentale du produit  $Qb^3$ , ce qui serait en fait suffisant pour les comparaisons avec notre modèle puisqu'on peut remarquer que  $Q$  apparaît dans toutes nos équations accompagné de  $b^3$ .

En conclusion, il apparaît que procéder à des comparaisons quantitatives entre expérience et théorie n'est pas encore envisageable aujourd'hui ; mais les expériences du type de celles du groupe de Winnik et ses collaborateurs semblent tout à fait prometteuses.

Nous passons maintenant à la discussion de certaines des limitations de notre modèle.

### Très fortes concentrations en agent réticulant

La première limitation que nous mentionnerons est celle des systèmes à *très fortes* concentrations en agent réticulant, c'est-à-dire telles qu'à la fin de la réaction chimique, il y ait plus de points de réticulation que de points d'enchevêtrement sur les chaînes de polymère ( $N_c \ll N_e$ ). Ce cas-limite, important car rencontré dans un certain nombre de formulations industrielles de peintures à base de latex, n'a pas été discuté en tant que tel dans notre modèle (dans les exemples numériques donnés plus haut, nous nous sommes limités au cas  $N_c \gtrsim N_e$ ) et pourrait comporter des spécificités. Ainsi il ne nous semble pas évident que les prédictions du modèle que nous avons développé ici puissent être extrapolées sans précautions à des systèmes aussi fortement réticulés. Un approfondissement de la réflexion dans cette direction serait très certainement utile.

### Inhomogénéités de structure

L'une des difficultés principales pour parvenir à une description plus réaliste de la formation des films de latex est de réussir à prendre en compte les situations, très communes, dans lesquelles la structure des particules de polymère est inhomogène.

Il est par exemple courant, pour stabiliser la dispersion colloïdale initiale, que la *surface* des particules soit recouverte d'une membrane contenant des surfactants, ou des polymères portant des groupes polaires ou chargés. Les modifications de structure peuvent aussi être plus profondes : dans les latex dits « cœur-écorce », les particules sont des composites dont le noyau et la périphérie n'ont pas la même nature chimique. On peut ainsi, selon les applications et les propriétés mécaniques désirées, avoir une écorce faite d'un polymère plus « mou » ou plus « dur » (*i.e.* de plus basse ou de plus haute  $T_g$ ) que le cœur.

Dans ces deux cas, il est évident que la dynamique de l'interdiffusion est modifiée : par exemple, si la surface est recouverte d'une membrane de surfactant ou de polymère, il faut que les chaînes de polymère parviennent à la traverser [121, 122], et le temps typique de l'interdiffusion ( $T_{\text{diff}}$  dans notre modèle) peut alors changer profondément. Réussir à comprendre et décrire correctement ces situations inhomogènes, extrêmement courantes, représenterait une avancée importante.

### Polydispersité

Un autre phénomène important est celui de la polydispersité de la longueur des chaînes dans le système. Dans ce cas, à supposer que les conclusions du modèle restent vraies en moyenne, il ne nous semble pas évident *a priori* de savoir si ce sont les moyennes en poids ou en nombre qui doivent intervenir.

Une des difficultés attachées à la polydispersité est qu'elle peut avoir pour effet de « brouiller » les dépendances temporelles prédites par les théories standard de l'interdiffusion : Wang et Winnik [55] ont ainsi constaté que dans certains cas, le nombre de monomères transférés au cours du temps ne suit pas une évolution en  $t^{3/4}$  comme prédit par la loi (3.9) (page 88), et ont proposé d'attribuer cet effet notamment à la polydispersité. On peut donc s'attendre au même type d'affaiblissement pour nos résultats.

Enfin, outre ces difficultés que l'on peut qualifier de « classiques » pour les systèmes polydispersés, des effets plus inattendus pourraient se produire [123] : par exemple, les petites chaînes, plus mobiles, pourraient migrer plus vite vers l'interface et y former, en réagissant, une « croûte » ; celle-ci serait alors susceptible de gêner considérablement la diffusion ultérieure des fractions de plus hauts poids moléculaire. Ce point requiert à l'heure actuelle des confirmations expérimentales plus complètes [123].

### Autres points

Nous pouvons encore ajouter quelques remarques. Commençons par rappeler que nous avons supposé, tout au long de notre étude, que la répartition initiale des bouts de chaîne dans les particules était homogène. Dans la pratique, les situations sont plus variées, et on peut au contraire avoir parfois une ségrégation des extrémités à la surface des particules (par exemple, quand les extrémités sont chargées ou polaires). L'inclusion de cette modification dans notre modèle, afin de comprendre comment l'optimisation des interfaces en est changée, représenterait certainement un prolongement utile de notre étude.

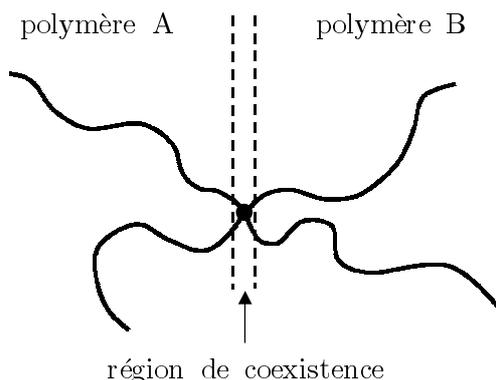


FIG. 5.6 – Copolymères blocs créés par réaction à l’interface entre deux particules de polymère A et B. Malgré la très faible coalescence, ces chaînes font de bons connecteurs du point de vue de l’adhésion interfaciale : lors de l’ouverture d’une fracture interfaciale, ces chaînes devront être extraites.

Nous avons supposé en outre que les réactions étaient irréversibles, c’est-à-dire que les réticulations étaient permanentes. Il est probable que la physique serait très différente dans le cas de liens *réversibles*, capables de migrer et d’engendrer des évolutions à long terme des matériaux.

Une autre hypothèse fondamentale du modèle a été de considérer les différentes étapes (décrites p. 78) de la formation des films de latex comme chronologiquement séparées et indépendantes les unes des autres. Mais cela peut ne pas s’avérer exact, en particulier l’étape de séchage peut influencer sur la coalescence [124] : en effet, le séchage n’est en général pas uniforme, et les couches les plus profondes du film (les plus éloignées de l’air libre) peuvent rester humides longtemps. Dans ces couches, les particules peuvent être partiellement gonflées par le solvant, ce qui modifie leur dynamique d’interdiffusion.

### Autres systèmes

Nous concluons cette discussion en mentionnant le cas des latex constitués d’un *mélange* de deux sortes de particules, contenant, pour les unes, un polymère A, et pour les autres, un polymère B, et où en général les chaînes de type A portent des groupes capables de réagir avec certains sites du polymère B. Nous avons dès le début laissé de côté ces situations, puisque notre modèle décrit un système de particules toutes identiques, mais elles se rencontrent couramment dans la pratique.

Dans le cas où les deux types de polymères A et B sont fortement immiscibles (c’est-à-dire que le paramètre de Flory  $\chi_{AB}$  est positif, avec  $\chi_{AB}N \gg 1$ ), la région de coexistence des chaînes A et B à l’interface des particules de types différents est extrêmement réduite. La réaction est alors confinée dans cette petite région interfaciale, et ne s’étend pas au volume comme dans le cas de polymères identiques. Comme on peut le voir sur la figure 5.6, bien que la coalescence soit dans ce type de système quasi-inexistante, une bonne adhésion peut se développer entre les particules du film, car la réaction interfaciale crée des copolymères diblocs qui pontent l’interface. Pour optimiser cette énergie d’adhésion, il faut alors tendre à obtenir les copolymères les plus longs possibles aux interfaces. La cinétique de la réaction interfaciale est ici très différente d’une

cinétique de volume, et a été étudiée du point de vue théorique dans les réfs. [99, 101, 106–112]. Si l'on connaît la densité de connecteurs interfaciaux, on peut ensuite utiliser, selon les cas, la formule de Lake et Thomas (5.12) ou de Raphaël et de Gennes (5.22) pour estimer l'énergie d'adhésion interfaciale.

Il existe aussi des latex à deux types de particules, mais où le couple de polymères A/B est *miscible*. Dans ce cas, les particules de types différents au contact coalescent : la réaction chimique entre les A et les B est toujours limitée à l'interface où se rencontrent les deux types de polymère, mais désormais celle-ci s'élargit en même temps que se produit la réaction, ce qui peut donner naissance à des cinétiques de réaction tout à fait inhabituelles. Nous avons déjà signalé (page 98) que ce type de couplage dit de « réaction-diffusion » constitue un domaine actif de recherche ; néanmoins, à notre connaissance, la cinétique obtenue dans le cas des macromolécules n'a jamais été calculée, ce qui rend la modélisation de la compétition interdiffusion-réticulation dans ces systèmes difficile à l'heure actuelle.

**Troisième partie**

**Écoulements superficiels de matériaux  
granulaires**



# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>143</b>
<b>6 Modélisation des avalanches granulaires</b>	<b>145</b>
6.1 Modèle BCRE . . . . .	146
6.2 Description hydrodynamique – Équations de Saint-Venant . . . . .	151
6.3 Comparaison du modèle BCRE et des modèles hydrodynamiques . . . . .	157
<b>7 Déroulement d’une avalanche dans un système ouvert</b>	<b>163</b>
7.1 General aspects of the problem . . . . .	163
7.2 Unfolding of the avalanche . . . . .	168
7.2.1 Stage I: The avalanche grows to maturity . . . . .	168
7.2.2 Stage II: The static profile reaches its final state . . . . .	171
7.2.3 Stage III: The last grains are evacuated . . . . .	174
7.3 Discussion and simple checks . . . . .	176
7.3.1 Predictions for the maximum amplitude of the avalanche . . . . .	176
7.3.2 A possible experimental check . . . . .	178
7.3.3 Concluding remarks . . . . .	179
Appendix: Detailed calculations for Stage I . . . . .	181



# Introduction

Les matériaux granulaires sont, sous leurs multiples formes, omniprésents dans notre environnement familier ou plus lointain. Leur importance a fait de la science des matériaux granulaires une discipline relativement ancienne, dont on peut considérer qu'elle a été fondée par les travaux de Charles de Coulomb, au XVIII<sup>e</sup> siècle, sur l'équilibre des talus et des édifices de pierre [125]. Le domaine a ensuite été ponctué par les incursions de savants célèbres (Faraday, Reynolds, Rayleigh. . .), mais n'a connu un réel essor qu'au cours du XX<sup>e</sup> siècle, et plus particulièrement après la seconde guerre mondiale, essentiellement dans la branche des sciences appliquées. Les mécaniciens et des ingénieurs ont ainsi bâti un vaste corpus de connaissances (et une riche littérature), dont les ouvrages classiques [126–128] constituent les références.

Néanmoins, jusqu'aujourd'hui, un grand nombre des mécanismes physiques à l'œuvre dans les matériaux granulaires reste non élucidé ou mal compris. Depuis une quinzaine d'années, la communauté des physiciens a connu un très fort engouement pour l'étude de ces matériaux, qui présentent nombre de caractéristiques les distinguant à la fois des solides et des liquides usuels (au point qu'on parle parfois de « l'état granulaire »). Les questions qui intéressent les physiciens sont d'ordre fondamental et portent sur la dynamique et la statique de ces matériaux : peut-on définir un champ (unique) de déformation ? Existe-t-il une relation constitutive contrainte/déformation ? Quel est le rôle de l'histoire de l'échantillon ? Quelle est la répartition des contraintes dans et sous un tas de sable statique ? Peut-on écrire des équations de l'hydrodynamique pour les écoulements granulaires ? Quelles sont les lois exactes régissant la dissipation et l'inélasticité des chocs dans de tels écoulements ? etc. Cette approche *ab nihilo* des physiciens a d'ailleurs parfois suscité des débats, voire des controverses, avec les scientifiques des sciences appliquées ; et de nombreuses questions restent encore ouvertes. Le livre de J. Duran [129, 130] présente une introduction moderne à la physique des matériaux granulaires, rendant compte des avancées récentes sur ces questions. On pourra aussi se référer aux revues [131–138] (ainsi qu'aux références qui y sont incluses).

L'une des situations physiques qui a été la plus fréquemment étudiée aussi bien dans la communauté des mécaniciens que des physiciens est celle des *écoulements granulaires*, soit sous la forme d'écoulements sur des plans inclinés, soit sous la forme d'avalanches à la surface d'un tas de grains. Comprendre et savoir décrire ces écoulements relève tout d'abord d'une nécessité pratique, par exemple pour le transport de grains de toutes sortes ou la prévention des éboulements de rochers et des glissements de terrain ; mais l'analyse des écoulements permet aussi d'affiner notre connaissance des processus fondamentaux de la dynamique granulaire : stabilité et métastabilité d'un tas, structure de l'écoulement, lois de friction avec le support ou avec le tas sous-jacent, profils de vitesse. . .

Nous proposons ici de décrire complètement, de manière analytique, le déroulement d'une avalanche sur un tas de sable, dans le cas où il n'y pas d'accumulation de matériau au bas du tas (système « ouvert »), et en tenant compte de l'existence d'un profil de vitesse dans l'écoulement [139]. Nous séparerons pour cela la présentation en deux chapitres : le premier établira les équations gouvernant l'avalanche, à partir du modèle dit « BCRE » et des modélisations hydrodynamiques récentes de type Saint-Venant. Le deuxième chapitre sera consacré au calcul proprement dit de l'évolution de l'avalanche à partir des équations ainsi déterminées : profil d'épaisseur, épaisseur maximale, temps caractéristiques, débit. . . , avant de se conclure sur une discussion du modèle.

## Chapitre 6

# Modélisation des avalanches granulaires

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la justification de la modélisation des avalanches granulaires que nous utiliserons par la suite. Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction, l'étude théorique et expérimentale des écoulements granulaires n'a réellement commencé qu'avec Bagnold [140], pour connaître ensuite un essor sous la pression des applications industrielles. Du point de vue des écoulements granulaires, on peut classer les écoulements en deux catégories : les écoulements *superficiels* (symbolisés par les avalanches sur un tas de sable ou les éboulis sur un flanc de montagne), pour lesquels l'épaisseur du matériau en mouvement est faible devant ses dimensions longitudinales, et les écoulements *en masse*, dont les dimensions sont toutes du même ordre (par exemple, l'écoulement dans le volume d'un tas de sable soumis à l'action d'un bulldozer). Ce dernier type de situation est jusqu'à présent mal connu, et reste l'apanage des descriptions de la mécanique des milieux continus et des simulations numériques. Nous nous intéressons donc ici uniquement aux écoulements superficiels.

Dans les années récentes, de nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques, ont été menés sur les écoulements superficiels. Concernant l'analyse théorique, on peut distinguer trois « générations » de modèles. La première de ces générations est représentée par les modèles des sciences appliquées, dont la forme la plus aboutie est donnée dans le modèle de Savage et Hutter [141] qui décrit l'écoulement d'un matériau granulaire (blocs de glace ou de pierre, etc.) sur un fond de topographie donnée (par exemple le flanc d'une montagne). Ce modèle établit deux équations hydrodynamiques de conservation de la masse et de conservation de la quantité de mouvement portant sur des grandeurs *intégrées dans l'épaisseur* (équations dites de Saint-Venant [142]). Leur résolution permet alors, pour une topographie donnée du fond, de calculer la forme globale de l'avalanche, ainsi que la vitesse (moyennée dans l'épaisseur de l'écoulement) en chaque point. Bien que très complet, ce modèle exclut, par sa définition même, les situations où le substrat sur lequel se déroule l'avalanche est de même nature que le matériau en écoulement, comme pour une avalanche à la surface d'un tas de sable. Dans ce cas, on ne peut pas réellement distinguer de « fond » pré-déterminé pour l'avalanche : les grains en mouvement sont susceptibles, par exemple, d'emporter par collision des grains initialement immobiles, ce qui peut créer une *amplification* de l'avalanche par un effet « boule de neige », tandis que la masse en mouvement reste constante dans le modèle de Savage et Hutter.

La seconde vague de modèles théoriques est issue des travaux des physiciens de la mécanique statistique, dont l'intérêt pour les « tas de sable » s'est démultiplié à la suite de l'émergence

du concept de criticalité auto-organisée [143, 144], censé décrire l'état de la surface d'un tas de sable amené à son angle dynamique. Ce concept s'est avéré peu applicable aux tas de sable réels [145, 146], mais rapidement de nouvelles modélisations apparaissent avec, pour hypothèse centrale, la séparation du tas en une « phase roulante » (constituée de grains mobiles) et une « phase statique » sous-jacente (grains immobiles) bien distinctes, qui sont capables au cours de l'avalanche d'échanger des grains l'une avec l'autre. Deux groupes ont ainsi proposé une description des avalanches sur la base de deux équations donnant respectivement le profil de la phase statique et de la phase roulante couplées par un terme d'échange : d'une part, Mehta et collaborateurs [147, 148], et d'autre part, Bouchaud, Cates, Ravi Prakash et Edwards [149, 150]. C'est cette dernière description, plus simple, qui subsistera sous le nom de « modèle BCRE ».

Enfin, plus récemment, plusieurs groupes ont repris l'approche hydrodynamique (équations de Saint-Venant) en y incluant la possibilité d'échanges entre phase statique et phase roulante, en premier lieu Douady *et al.* [151], et dernièrement Khakhar *et al.* [152], Gray [153]<sup>1</sup> et Bonamy *et al.* [154].

Signalons, pour conclure cette liste (non-exhaustive) de modèles, la nouvelle approche initiée il y a peu par Aranson et Tsimring [155, 156] : plutôt que de supposer une interface abrupte entre phase statique et phase roulante, ces auteurs proposent de décrire la transition entre ces deux états en s'inspirant de la théorie de Landau des transitions de phase, et en introduisant un paramètre d'ordre prenant la valeur zéro dans la phase roulante et un dans la phase statique. Les auteurs postulent ensuite que l'écoulement granulaire est piloté par une équation de Navier-Stokes, mais avec un tenseur des contraintes « hybride », contenant à la fois un terme proportionnel aux vitesses de déformation et un terme de contraintes statiques. Nous ne décrirons pas ce travail plus avant ici, mais nous notons qu'il permet de reproduire un nombre conséquent de propriétés des écoulements granulaires (en particulier la typologie des avalanches « descendantes » et « remontantes » décrites par Daerr *et al.* [157]).

Le chapitre est disposé comme suit. Dans la section 6.1 nous présentons le modèle BCRE. Dans la section 6.2, nous décrivons les approches hydrodynamiques de type Saint-Venant. La dernière section du chapitre (sect. 6.3) sera consacrée à la comparaison des deux types d'approches et nous permettra d'établir le jeu d'équations dont nous ferons usage dans le chapitre suivant. Précisons enfin que nous nous limiterons exclusivement à l'étude de matériaux granulaires *secs*, c'est-à-dire pour lesquels l'action du fluide interstitiel (ici, l'air) est négligeable.

## 6.1 Modèle BCRE

Nous commençons par la présentation du modèle BCRE, décrit originalement dans les références [149, 150]. Nous reprendrons ici une approche légèrement différente, due à Bouteux, Raphaël et de Gennes [158–160], qui aboutit à des équations du mouvement simplifiées, et nous signalerons au cours du processus les termes BCRE originaux qui seront omis.

---

<sup>1</sup> Le travail de ce dernier auteur, issu de la communauté des mécaniciens, est d'ailleurs symptomatique du clivage qui persiste entre les diverses communautés s'intéressant aux matériaux granulaires : son modèle, au demeurant très complet, présente de nombreuses similitudes avec celui de Douady *et al.*, de deux ans antérieur et publié dans un journal de physique ; mais l'auteur n'y fait pas mention et ne semble pas en avoir eu connaissance.

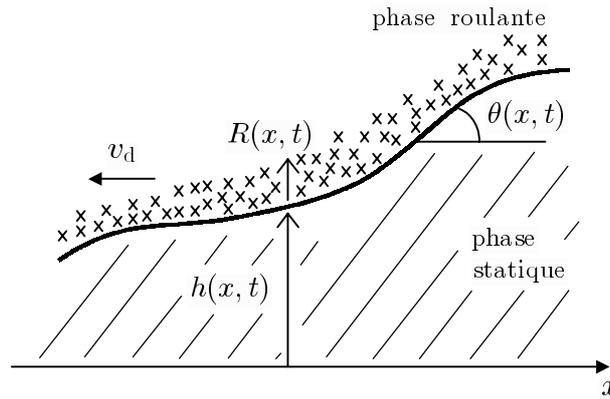


FIG. 6.1 – Description d’une avalanche selon le modèle BCRE.  $h$  et  $R$  sont respectivement la hauteur de la phase statique et l’épaisseur de la phase roulante, mesurées selon la direction verticale.

### Équations couplées

On cherche à décrire l’avalanche représentée sur la figure 6.1, en se limitant à des tas de sable invariants par translation dans la direction perpendiculaire au plan de la figure. L’axe  $x$  est dans la direction horizontale et, par convention, on prendra des tas dont la hauteur augmente avec l’abscisse  $x$ . L’hypothèse fondamentale de ce modèle est de postuler que l’on peut décrire l’écoulement en distinguant une phase mobile formée de grains roulants, et une phase statique. De plus, la séparation entre les deux phases est supposée être bien nette. La validité de ces hypothèses a été démontrée à la fois par les observations expérimentales [131, 135, 154, 161, 162] et par les simulations [163, 164]. Certaines de ces études ont montré que la phase statique ne l’est pas tout à fait et est en réalité sujette à un lent mouvement de fluage [154, 162, 164] avec un profil de vitesse exponentiellement décroissant lorsque l’on s’enfonce dans le tas. Mais l’exponentielle est pilotée par une taille caractéristique de l’ordre du diamètre d’un grain [154, 162], ce qui garantit que ce fluage peut en première approximation être négligé.

Nous notons  $h(x, t)$  la hauteur (mesurée selon la direction verticale) de la phase statique au point d’abscisse  $x$  et au temps  $t$ ,  $R(x, t)$  la hauteur (mesurée aussi selon la direction verticale) de la phase roulante surmontant la phase statique, et  $\theta(x, t)$  l’angle local de la surface statique (voir fig. 6.1). Dans un premier temps, on peut négliger les variations de la vitesse d’écoulement des grains, et la prendre constante et égale à  $v_d$  (l’indice rappelle qu’il s’agit de la vitesse de *dévalement* des grains). L’évolution de  $h$  et  $R$  est alors régie par le système d’équations remarquablement simple suivant :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\mathcal{E}(x, t), \quad (6.1a)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = v_d \frac{\partial R}{\partial x} + \mathcal{E}(x, t). \quad (6.1b)$$

Dans ces équations  $\mathcal{E}(x, t)$  désigne le terme d’échange entre les deux phases. La première des équations, portant sur  $h$ , traduit simplement que la conversion de grains immobiles en grains mobiles à travers le terme d’échange fait diminuer la hauteur de la phase statique. La seconde équation, qui porte sur  $R$ , traduit l’effet inverse (la conversion de grains immobiles en

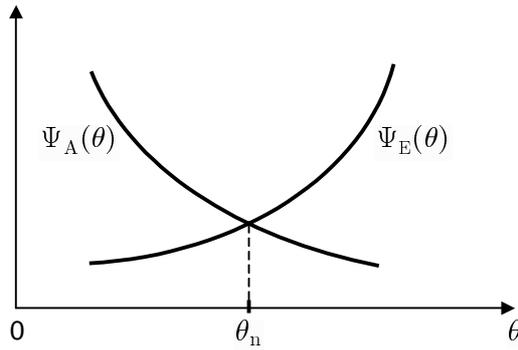


FIG. 6.2 – Dépendances angulaires des mécanismes d'accrétion ( $\Psi_A$ ) et d'érosion ( $\Psi_E$ ). À l'angle neutre  $\theta_n$ , ces deux phénomènes s'équilibrent.

grains mobiles fait augmenter l'épaisseur de la phase roulante), d'où le signe négatif devant le terme d'échange  $\mathcal{E}$  dans son membre de droite. De plus, l'équation de  $R$  contient un terme supplémentaire faisant intervenir la vitesse  $v_d$  de dévalement des grains, reflétant simplement la convection de la phase roulante vers le bas<sup>2</sup>.

### Terme d'échange

L'étape suivante consiste à construire le terme d'échange  $\mathcal{E}$ . Les échanges entre la phase roulante et la phase statique sont de deux types : un phénomène d'*accrétion* (les grains roulants peuvent être capturés par la phase statique, en tombant par exemple dans un « trou ») et un phénomène d'*érosion* (les grains de la phase statique peuvent être délogés suite aux chocs avec les grains roulants, et devenir eux-mêmes mobiles). Ces deux termes dépendent fortement de la pente locale  $\theta(x, t)$  : l'accrétion est favorisée par les faibles pentes, et l'érosion par les fortes pentes. Notons respectivement  $\Psi_A(\theta)$  et  $\Psi_E(\theta)$  les dépendances angulaires de l'accrétion et de l'érosion. Elles doivent avoir schématiquement l'allure esquissée sur la figure 6.2. On voit qu'il existe un angle « neutre »  $\theta_n$  pour lequel les deux mécanismes s'équilibrent, et donc pour lequel l'échange  $\mathcal{E}$  entre les deux phases est globalement nul. Cet angle neutre est proche de l'angle de repos  $\theta_r$  du tas de sable<sup>3</sup>. BCRE proposent [149, 150] de compléter la structure du terme d'échange  $\mathcal{E}$  en le supposant proportionnel à la hauteur locale  $R$  de la phase roulante, ce qui

<sup>2</sup> Nous signalons que dans la version originale du modèle [149, 150], BCRE avaient ajouté un terme diffusif dans l'équation de  $R$ , rendant compte à la fois de la dispersion des vitesses de grains autour de la vitesse  $v_d$  et des effets « à distance » (un grain mobile situé à un endroit donné étant capable, par un choc transmis de proche en proche, de perturber, voire de déloger un grain qui ne lui est pas directement voisin). Ce terme diffusif, capital pour expliquer dans cette approche la métastabilité de la surface du tas de sable, sera néanmoins omis ici, car toujours négligeable dans les cas que nous aborderons.

<sup>3</sup> Rappelons [129, 130] que la surface d'un tas de sable est classiquement caractérisée par deux angles, l'angle de repos  $\theta_r$  et l'angle maximal  $\theta_{\max}$  ( $\theta_{\max} > \theta_r$ ). Lorsque l'angle de la surface est inférieur ou égale à  $\theta_r$ , la surface est stable vis-à-vis de toute perturbation. Au-delà de l'angle  $\theta_{\max}$ , la surface devient instable et engendre spontanément une avalanche qui la ramène à l'angle  $\theta_r$ . Entre ces deux angles, la surface ne génère pas spontanément d'avalanche, mais est instable vis-à-vis d'une perturbation extérieure. Boutreux *et al.* ont montré que pour un tas de sable de taille finie, les conditions aux limites (comme la présence d'un mur au bas du tas) pouvaient modifier quelque peu la valeur de l'angle de repos d'un système donné [160].

traduit le fait que les échanges sont d'autant plus fréquents que le nombre de chocs entre phases est grand, c'est-à-dire que les grains roulants sont nombreux. On a donc l'expression suivante pour le terme d'échange  $\mathcal{E}$  :

$$\mathcal{E}(x, t) = R\Psi_E(\theta) - R\Psi_A(\theta). \quad (6.2)$$

Dans la mesure où l'on ne considère que des situations où l'angle local de la phase statique  $\theta$  reste proche de  $\theta_n$ , on peut linéariser les fonctions  $\Psi_E$  et  $\Psi_A$  autour de l'angle  $\theta_n$ , ce qui donne

$$\mathcal{E}(x, t) = \gamma R(\theta - \theta_n), \quad (6.3)$$

où  $\gamma$  est une constante ayant les dimensions d'une fréquence<sup>4</sup>.

On peut finalement écrire les équations BCRE sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= -\gamma R(\theta - \theta_n), \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= v_d \frac{\partial R}{\partial x} + \gamma R(\theta - \theta_n), \end{aligned} \quad (6.4)$$

où nous rappelons que  $\theta$  est la pente locale de la phase statique, c'est-à-dire  $\theta \simeq \tan \theta = \partial h / \partial x$  (en supposant les angles petits).

### Équations BCRE saturées

Cependant, on peut critiquer l'expression (6.3) du terme d'échange  $\mathcal{E}$  lorsque l'écoulement de grains devient plus épais que quelques couches de grains. Dans ce cas, si l'écoulement n'est pas trop « turbulent », les grains appartenant aux couches supérieures n'ont que de faibles chances de heurter la phase statique, car ils sont en quelque sorte « écrantés » par les grains roulants sous-jacents, et ils ne peuvent donc pas contribuer aux échanges entre les deux phases. Afin de rendre compte de cet effet, il a donc été proposé de *saturer* le terme d'échange lorsque l'épaisseur  $R$  de la couche roulante dépasse une certaine distance d'écrantage  $\lambda$  (de l'ordre de quelques diamètres  $d$  de grain). L'expression du terme d'échange saturé s'obtient en imposant  $R = \lambda$  dans l'éq. (6.3) :

$$\mathcal{E}(x, t) = v_r(\theta - \theta_n), \quad (6.5)$$

où la constante  $v_r = \gamma\lambda$  est homogène à une vitesse. Le système (6.1) prend alors la forme saturée<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= -v_r(\theta - \theta_n), \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= v_d \frac{\partial R}{\partial x} + v_r(\theta - \theta_n). \end{aligned} \quad (6.6)$$

<sup>4</sup> Le terme d'échange proposé originellement par BCRE [149, 150] contenait aussi un terme proportionnel à la courbure, non inclus ici. Ce terme sera négligeable pour toutes les applications que nous ferons du modèle.

<sup>5</sup> Notons que le fait de supposer que l'écoulement soit ainsi séparé en une partie subissant des collisions avec la phase statique et une partie écrantée, n'est pas forcément anodin pour sa structure : par exemple, on peut imaginer que dans ce cas le profil de vitesse change de nature d'une partie à l'autre de l'écoulement, et que pour en tenir compte et rester cohérent, la saturation du terme d'échange doit nécessairement s'accompagner d'autres modifications dans les équations d'évolution (cette remarque est due à J.-F. Joanny). Il n'est pas aisé de répondre à cette question dans le cadre, purement phénoménologique, du modèle BCRE. Mais nous pouvons noter que les descriptions hydrodynamiques – plus rigoureuses –, que nous aborderons un peu plus loin, permettront *a posteriori* de justifier ce choix en redonnant les mêmes équations que celles-ci.

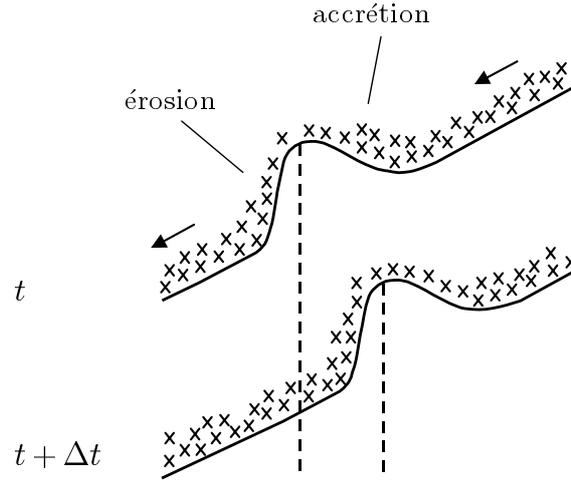


FIG. 6.3 – Remontée d’une bosse dans le profil de la phase statique entre les instants  $t$  et  $t + \Delta t$ , médiée par les grains roulants : le déplacement vers le haut est produit par une accrétion de grains roulants sur la partie amont de la bosse, et une érosion sur sa partie aval.

En remplaçant dans ce système  $\theta$  par  $\partial h / \partial x$  et en réarrangeant, on aboutit à

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= -v_r \frac{\partial h}{\partial x} + v_r \theta_n, \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= v_d \frac{\partial R}{\partial x} + v_r \frac{\partial h}{\partial x} - v_r \theta_n. \end{aligned} \quad (6.7)$$

On observe d’une part que le système d’équation obtenu est linéaire (on peut facilement en calculer la solution générale [160]). D’autre part, on observe que le membre de droite de la première équation contient un terme convectif  $-v_r \partial_x h$  : physiquement, cela signifie qu’outre la convection vers le bas des grains roulants, il existe des ondes de remontée à la surface de la phase statique, avec une vitesse de propagation  $v_r$  (où l’indice rappelle qu’il s’agit d’une remontée). Ainsi, une bosse statique initialement en bas du tas « remonte » au fur et à mesure de l’évolution de l’avalanche. Précisons cependant que la vitesse de remontée  $v_r$  ne correspond pas à une vitesse *matérielle* de remontée des grains statiques (qui n’aurait pas lieu d’être) : en fait, la remontée du profil statique est médiée par les grains roulants, comme montré sur la figure 6.3. On peut d’ailleurs noter que cet effet de remontée est déjà présent dans les équations BCRES non-saturées (6.4), mais avec une vitesse de remontée dépendant de l’épaisseur locale en grains roulants  $v = \gamma R$  [149, 150].

### Applications des équations BCRES

Le modèle BCRES, sous sa forme originale [149, 150], ou sous une des formes (6.4) ou (6.7), ou encore sous des formes étendues pour certains cas plus complexes, a permis par sa simplicité de donner des descriptions de nombreuses situations mettant en jeu des écoulements granulaires : métastabilité de la surface d’un tas à l’angle de repos [149, 150], remplissage stationnaire d’un silo [160], dynamique d’un tas dans un tambour tournant [165], arrêt d’un écoulement sur une pente faible [166] ou contre un mur [167], étalement d’une marche de sable [168], phénomènes

de ségrégation et de stratification dans les mélanges granulaires [169–171], avalanches descendantes et remontantes [172], construction progressive d’un tas à partir d’une source ponctuelle de grains [173, 174], formation de rides sous l’effet du vent [175], etc. Il est bon cependant de noter qu’un certain nombre de ces propositions théoriques récentes n’a pas reçu, pour l’heure du moins, de confirmation expérimentale.

### Insuffisances du modèle BCRE

Comme le montre la liste des applications ci-dessus, les équations BCRE ont représenté un outil très efficace pour l’étude théorique des écoulements granulaires, mais il n’en reste pas moins que ce modèle, par essence phénoménologique, soulève un certain nombre de questions et nécessite des justifications supplémentaires.

La question la plus importante est de déterminer si les équations BCRE respectent les lois fondamentales gouvernant tout écoulement, à savoir la conservation de la masse et la conservation de la quantité de mouvement. On peut se convaincre facilement que le système d’équations sous sa forme générale (6.1) conserve effectivement la masse (c’est-à-dire le nombre de particules) : la densité totale de grains est donnée par la somme  $R + h$ , tandis que le courant de particules  $j$  est donné par  $j = v_d R$ . En additionnant les équations (6.1a) et (6.1b), on constate que la relation de conservation de la masse  $\partial_t(R + h) + \partial_x j = 0$  est bien vérifiée. En revanche, la question de la conservation de la quantité de mouvement, capitale pour une description correcte, reste posée.

D’autre part, on sait aussi que les écoulements granulaires présentent des profils de vitesse qui ne sont pas constants à travers l’épaisseur de l’écoulement (et d’autant moins que cette épaisseur est grande), en contradiction avec l’hypothèse simplificatrice  $v_d = C^{\text{ste}}$  du modèle. Mais, connaissant ces profils, il n’est pas évident de déterminer comment les équations BCRE doivent être amendées : suffit-il de remplacer  $v_d$  par la vitesse moyenne, ou faut-il rajouter d’autres termes ?

Enfin, une dernière limitation (inhérente à toute description phénoménologique) est l’introduction de plusieurs paramètres inconnus comme  $\gamma$ ,  $v_r$  ou  $\theta_n$ . On pourrait éventuellement déterminer leur valeur expérimentalement, mais il serait souhaitable aussi de pouvoir les calculer directement par l’application des principes généraux.

Pour répondre à cet ensemble de questions, il faut recourir aux descriptions hydrodynamiques de type Saint-Venant, qui fournissent un cadre générique de description des écoulements et que nous présentons dans la section qui suit.

## 6.2 Description hydrodynamique – Équations de Saint-Venant

Nous donnons dans cette section un rappel des approches hydrodynamiques récemment développées pour décrire les écoulements granulaires (Douady *et al.* [151], Khakhar *et al.* [152], Gray [153]). Ces descriptions sont fondées sur les équations dites de Saint-Venant [142], c’est-à-dire des équations de conservation où toutes les quantités sont intégrées et moyennées sur l’épaisseur de l’écoulement (dans ce cadre, on ne peut donc rien déduire pour la situation à l’intérieur de l’écoulement).

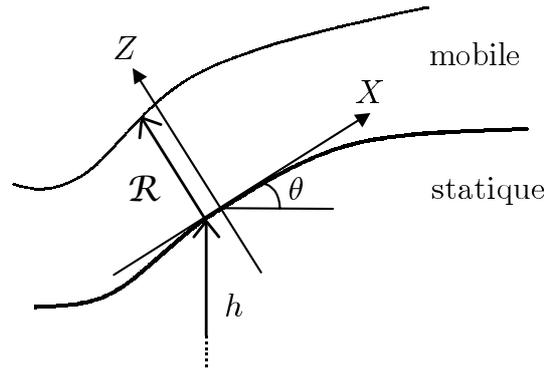


FIG. 6.4 – Repère  $(X, Z)$  localement tangent à l'écoulement. L'origine  $Z = 0$  est prise à l'interface entre les grains mobiles et immobiles,  $\mathcal{R}$  est mesuré selon l'axe  $Z$ , et  $h$  selon la direction verticale.

### Équations de conservation

Les équations proposées par les trois groupes cités ci-dessus [151–153] sont très similaires les unes aux autres. Nous reprenons ici la présentation et les notations de Khakhar *et al.* [152].

On se place dans le repère  $(X, Z)$  localement tangent à l'écoulement (figure 6.4). L'origine de l'axe  $Z$  est prise à l'interface mobile/immobile. Ici, on mesure l'épaisseur de la couche roulante le long de l'axe  $Z$ , c'est-à-dire *perpendiculairement à la direction locale de l'écoulement*. Cette épaisseur perpendiculaire, notée  $\mathcal{R}$ , diffère donc quelque peu de l'épaisseur  $R$  des équations BCRE qui était mesurée *verticalement*<sup>6</sup>. La hauteur de la phase statique  $h$  est elle toujours mesurée dans la direction verticale (voir fig. 6.4).

Le principe de l'approche hydrodynamique est d'écrire deux équations de conservation sur la phase roulante. En reprenant les notations de Khakhar *et al.* [152], la première de ces équations traduit la conservation de la masse, et fait intervenir la masse volumique  $\rho$  de la phase roulante et le champ de vitesse  $(v_x, v_z)$  :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \mathcal{R}) + \frac{\partial}{\partial X}(\overline{\rho v_x} \mathcal{R}) = (\rho v_z)|_{z=0}, \quad (6.8)$$

où la notation  $\bar{A}$  désigne la valeur de  $A$  moyennée sur l'épaisseur  $\mathcal{R}$  :  $\bar{A} = (1/\mathcal{R}) \int_0^{\mathcal{R}} A(Z) dZ$ .

La structure de cette équation de conservation de la masse se comprend en considérant une tranche de « fluide » granulaire de largeur  $dX$  (voir figure 6.5). Le premier terme (membre de gauche) donne la variation locale de la masse de la tranche. Le second terme fait le bilan de la masse entrant et sortant de la tranche du fait de la convection du fluide, puisque le débit massique (intégré) dans la direction  $X$  est égal à  $Q_x^{\text{masse}} = \int_0^{\mathcal{R}} \rho v_x dZ = (\overline{\rho v_x}) \mathcal{R}$ . Il faut de plus tenir compte de la masse nette entrant dans la tranche de fluide par le bas, c'est-à-dire à travers la frontière avec la phase statique située en  $Z = 0$  (puisque la phase statique et la phase

<sup>6</sup> Remarquer la différence de notation entre  $\mathcal{R}$  (épaisseur perpendiculaire) et  $R$  (épaisseur verticale). Ici, d'un point à l'autre de l'écoulement, la direction dans laquelle  $\mathcal{R}$  est mesuré varie. Ce choix, qui peut sembler au premier abord maladroit, est en fait utile pour écrire les équations de conservation sous une forme générale mais compacte. Toutefois, dans nos applications, l'angle local sera quasi-constant dans tout le système, ce qui entraînera que la direction de mesure de  $\mathcal{R}$  fera en fin de compte toujours le même angle avec la verticale.

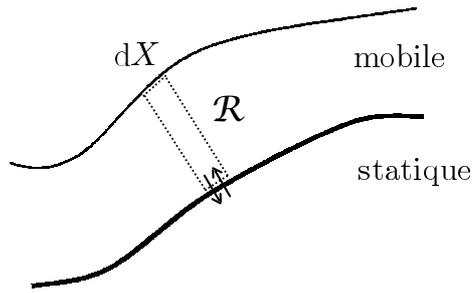


FIG. 6.5 – Une tranche de « fluide » granulaire, d'épaisseur  $\mathcal{R}$  et de largeur  $dX$ . Les flèches symbolisent l'échange de matière entre la tranche et la phase statique.

roulante peuvent échanger des grains). Le débit de masse traversant l'interface est simplement égal à  $Q_z^{\text{masse}} = (\rho v_z)|_{z=0}$ , ce qui explique la forme du second membre de l'équation.

Outre l'équation de conservation de la masse, on peut écrire une seconde équation [151–153] traduisant la conservation de la quantité de mouvement pour la phase roulante (dans la direction tangente  $X$ ), sous la forme suivante [152] :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho v_x} \mathcal{R}) + \frac{\partial}{\partial X}(\overline{\rho v_x^2} \mathcal{R}) = -\frac{\partial}{\partial X}(\overline{\sigma_{xx}} \mathcal{R}) + \sigma_{xz}|_{z=0} + (\rho v_x v_z)|_{z=0} - \bar{\rho} g \mathcal{R} \sin \theta, \quad (6.9)$$

où  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{xz}$  sont deux composantes du tenseur des contraintes dans la couche en écoulement et  $g$  le champ de pesanteur. Considérons à nouveau une tranche de fluide de largeur  $dX$  et effectuons un bilan de la quantité de mouvement. Le premier terme du membre de gauche de l'équation donne la variation locale de la quantité de mouvement (dans la direction  $X$ ) de la tranche. Le second terme fait le bilan de la quantité de mouvement entrant et sortant de la tranche par convection, avec un débit de quantité de mouvement  $Q_x^{\text{mvmt}} = \int_0^{\mathcal{R}} (\rho v_x) \cdot v_x dZ = \overline{\rho v_x^2} \mathcal{R}$ . Le membre de droite de l'équation rassemble toutes les sources de quantité de mouvement, notamment les forces s'exerçant sur la tranche de fluide. Ainsi, le premier terme de droite donne la résultante de la « pression »  $\sigma_{xx}$  s'appliquant perpendiculairement aux frontières latérales de la tranche. Le second terme rend compte de la force de friction  $\sigma_{xz}$  exercée par la phase statique sur le bas de la tranche. Le troisième terme décrit l'échange de quantité de matière entre les deux phases, dû à l'échange de grains : le courant de grains traversant l'interface est égal à  $v_z|_{z=0}$ , et chacun de ces grains apporte une quantité de mouvement  $(\rho v_x)|_{z=0}$ , ce qui donne une contribution totale  $(\rho v_x v_z)|_{z=0}$ . Enfin, le dernier terme transcrit simplement l'action du poids de la tranche.

Ces deux équations portent sur la phase roulante. Pour connaître l'évolution correspondante de la hauteur  $h$  de la phase statique, nous avons besoin d'une troisième équation faisant intervenir  $h$ . Celle-ci est en fait fort simple : si l'on considère le bas de la tranche de fluide, la masse de grains  $dm$  traversant l'interface vers la phase statique en un temps  $dt$  vaut  $dm = -(\rho v_z)|_{z=0} \cdot dt dX$ . Cet apport de masse fait « monter » la phase statique d'une hauteur  $dh$ , et l'augmentation de masse peut donc se récrire sous la forme  $dm = \rho|_{z=0} \cos \theta \cdot dh dX$  (où l'on a supposé la densité  $\rho$  continue à l'interface statique/mobile, et où le facteur angulaire tient compte du fait que  $h$  est verticale et présente un angle  $\theta$  avec l'axe  $Z$ ). En égalant les deux expressions de  $dm$  ci-dessus,

on obtient

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{\cos \theta} v_z|_{z=0}. \quad (6.10)$$

### Simplifications

Il faut maintenant simplifier quelque peu les équations (6.8)–(6.9) pour les rendre plus utilisables. Les auteurs dont nous résumons les travaux s'accordent sur deux hypothèses simplificatrices [151–153]: la première est de négliger les variations de la densité dans la phase roulante [151, 152], ce qui entraîne  $\rho = \bar{\rho} = C^{\text{ste}}$ . La seconde hypothèse [151–153] porte sur le terme  $\partial_x(\overline{\sigma_{xx}} \mathcal{R})$ : cette variation de la « pression » sera considérée comme faible par rapport aux autres termes entrant dans les équations<sup>7</sup>, c'est-à-dire qu'on prendra  $\partial_x(\overline{\sigma_{xx}} \mathcal{R}) \simeq 0$  dans l'éq. (6.9).

### Force de friction

L'étape suivante consiste à modéliser la force de friction exercée par la phase statique sur l'écoulement [terme  $\sigma_{xz}|_{z=0}$  de l'éq. (6.9)]. Il est assez naturel de choisir une loi de frottement de type Coulomb, mais les détails de la loi ou du coefficient de frottement choisi varient selon les auteurs [151–153]. En l'absence d'arguments définitifs, nous nous contenterons ici de prendre la forme la plus simple possible de cette loi, c'est-à-dire que nous écrirons que la friction est égale à un coefficient de frottement fois la composante selon  $Z$  du poids :

$$\sigma_{xz}|_{z=0} = \mu_{\text{dyn}} \rho g \mathcal{R} \cos \theta, \quad (6.11)$$

où  $\mu_{\text{dyn}}$  est un certain coefficient de frottement dynamique pris *constant*.

### Profil de vitesse

Enfin, le dernier point à déterminer concerne le profil de vitesse. Comme nous l'avons déjà remarqué, les équations de conservation que nous avons écrites ne permettent en rien de connaître la structure détaillée de l'écoulement à l'intérieur de la couche en mouvement (une telle description est d'ailleurs encore le sujet de débats), puisqu'elles sont par essence intégrées dans l'épaisseur. Ces équations ne donnent donc pas les moyens de calculer la forme du profil de vitesse qui prend place dans la couche roulante, et il faut constater que dans l'état, le système d'équations (6.8)–(6.10) n'est pas clos.

Il nous faut donc recourir aux indications fournies sur le profil de vitesse par les études expérimentales d'écoulements granulaires, afin de compléter l'information manquante dans le système d'équations. En simplifiant, les résultats expérimentaux se divisent en deux catégories :

- (i) Lorsque l'on place un empilement bidimensionnel (ou quasi-bidimensionnel) de billes dans un tambour tournant à une vitesse angulaire dépassant un certain seuil, on observe un écoulement permanent à la surface du tas. Les expériences de Rajchenbach *et al.* [135, 161] et Bonamy *et al.* [154] montrent alors très clairement qu'un profil de vitesse *linéaire* prend

<sup>7</sup> Gray montre plus précisément [153] que l'ordre de grandeur attendu pour le terme  $\partial_x(\overline{\sigma_{xx}} \mathcal{R})$  est  $\mathcal{R}/L \ll 1$ , où  $L$  est l'extension longitudinale de l'écoulement.

place dans la phase roulante. De plus, les résultats montrent aussi que le gradient de vitesse caractérisant ces profils est indépendant de l'épaisseur de la couche roulante. L'étude la plus récente [154] semble même indiquer que ce gradient ne dépend pas non plus de la pente locale  $\theta$  de la phase statique.

- (ii) Par contraste avec les observations précédentes, qui portent sur l'écoulement à la surface d'un *tas*, les expériences d'écoulements denses de matériaux granulaires sur des *plans inclinés*, fixes et rigides, menées par Pouliquen [176] (à trois dimensions) et Azanza *et al.* [177] (à deux dimensions) donnent des résultats très différents. Ces deux études font apparaître que la vitesse moyenne dans l'écoulement  $\overline{v_x}$  varie comme  $\mathcal{R}^\beta$  avec  $\beta$  proche de  $3/2$  – ce qui est incompatible avec les résultats en tambour tournant, qui donnent  $\overline{v_x} \sim \mathcal{R}$ . Azanza *et al.* [177] ont mesuré explicitement le profil de vitesse et montrent qu'il est effectivement non linéaire (et ne suit aucune loi simple).

Jusqu'à présent, les divergences observées dans entre les deux groupes d'expériences restent mal comprises, car on ne sait pas modéliser l'influence des conditions aux limites (fond rigide ou tas de grains sous-jacent) sur la rhéologie de la couche roulante. Komatsu *et al.* [162] ont avancé l'hypothèse que la différence pourrait être imputée au fait que le lent fluage « exponentiel » (cf. p. 147) de la phase statique est supprimé avec un fond rigide. Au moment même de la rédaction de ce manuscrit, Bonamy *et al.* [178] ont proposé une hypothèse différente, fondée sur l'idée que la rhéologie des écoulements est essentiellement contrôlée par les structures inhomogènes qui y apparaissent. Plus précisément, ces auteurs mettent en évidence l'existence d'agrégats « solides » dans la phase roulante, et suggèrent que les différences de comportement rhéologique entre les expériences sur fond fixe et celles à la surface d'un tas trouvent leur origine dans des distributions de la taille de ces agrégats foncièrement dissemblables.

Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur le cas d'un profil linéaire (en négligeant la queue exponentielle correspondant au fluage quasi-statique de Komatsu *et al.* [162]), qui est le profil observé dans les situations qui nous intéressent – *i.e.* les écoulements à la surface d'un tas<sup>8</sup>. Nous adoptons donc la forme

$$v_x(Z) = -\Gamma_0 Z, \quad (6.12)$$

où  $\Gamma_0$  désigne le gradient de vitesse dont nous avons vu qu'il est indépendant de  $\mathcal{R}$  (et peut-être aussi de  $\theta$ ). Expérimentalement, on trouve [135, 154, 161]

$$\Gamma_0 \simeq (g/d)^{1/2}, \quad (6.13)$$

---

<sup>8</sup> Il faut cependant remarquer que les profils linéaires de vitesse mis en évidence par Rajchenbach *et al.* [135, 161] et Bonamy *et al.* [154] concernent des systèmes bidimensionnels de billes confinées entre deux parois verticales, et il n'est pas exclu que ces parois aient un effet notable sur la structure de l'écoulement. Ainsi, Bonamy *et al.* montrent que l'action des parois se traduit par une force de friction supplémentaire qui, une fois intégrée sur l'épaisseur de l'écoulement, devient proportionnelle à  $\mathcal{R}^3$ . Dans un écoulement *tridimensionnel*, pour lequel l'interstice entre les parois devient infiniment large, cette contribution doit tendre vers zéro; on peut imaginer alors que la disparition de cette force de friction sur les parois modifie les équilibres de forces à l'intérieur même de l'écoulement, ce qui pourrait entraîner que le profil de vitesse dans le cas tridimensionnel différerait du profil bidimensionnel linéaire. On pourra aussi se référer à [152] pour une discussion partielle des effets des parois. En tout état de cause, il serait utile d'avoir plus de données directes sur les écoulements tridimensionnels.

où  $d$  désigne le diamètre typique d'un grain. Rajchenbach [135] a proposé l'argument intuitif suivant pour expliquer cette valeur du gradient. Dans les écoulements denses qui nous intéressent, quand un grain roulant effectue une collision avec un grain de la couche sous-jacente, c'est en fait *tout* le matériau sous-jacent qui est impliqué dans le choc par une cascade de collisions inélastiques, de sorte que *toute* l'énergie cinétique du grain est absorbée. Par conséquent, la vitesse moyenne relative  $v_{\text{rel}}$  des grains d'une couche par rapport à la couche sous-jacente est approximativement égale à la vitesse qu'il réussissent à acquérir lors de leur « chute libre » entre deux collisions, c'est-à-dire  $v_{\text{rel}} \simeq (gd)^{1/2}$  (en supposant le libre parcours moyen d'ordre  $d$ , et en omettant tout facteur angulaire). Il s'ensuit que le gradient de vitesse entre deux couches voisines quelconques du matériau s'écrit  $\Gamma_0 \simeq v_{\text{rel}}/d \simeq (g/d)^{1/2}$ .

De l'expression (6.12), on tire les valeurs suivantes de la vitesse moyenne et de la vitesse quadratique moyenne :

$$\overline{v_x} = -\frac{1}{2}\Gamma_0\mathcal{R}, \quad (6.14)$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\Gamma_0^2\mathcal{R}^2. \quad (6.15)$$

### Obtention des équations d'évolution des épaisseurs statique et roulante

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir les équations d'évolution de  $\mathcal{R}$  et  $h$ . Pour cela, récrivons les deux équations de conservation (6.8)–(6.9), en y incluant les simplifications  $\rho \simeq C^{\text{ste}}$  et  $\partial_x(\overline{\sigma_{xx}}\mathcal{R}) \simeq 0$ , et en introduisant la force de friction (6.11), les vitesses moyennes (6.14) et (6.15), ainsi que l'égalité  $v_x|_{z=0} = 0$ ; on aboutit alors aux deux expressions suivantes :

$$\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial t} - \Gamma_0\mathcal{R}\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial X} = v_z|_{z=0}, \quad (6.16)$$

$$\Gamma_0\mathcal{R}\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial t} - \Gamma_0^2\mathcal{R}^2\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial X} = g\mathcal{R}(\sin\theta - \mu_{\text{dyn}}\cos\theta). \quad (6.17)$$

En multipliant la première de ces équations par  $\Gamma_0\mathcal{R}$  et en lui soustrayant la deuxième, on obtient

$$v_z|_{z=0} = \frac{g}{\Gamma_0}(\sin\theta - \mu_{\text{dyn}}\cos\theta). \quad (6.18)$$

Cette relation nous permet de connaître la variation de  $h$ , puisque nous rappelons que nous avons

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{\cos\theta}v_z|_{z=0} \quad (6.19)$$

d'après l'éq. (6.10). En écrivant cette dernière égalité, et en lui adjoignant l'éq. (6.16), on obtient finalement le système suivant, qui régit l'évolution de  $\mathcal{R}$  et de  $h$  dans la description hydrodynamique :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{g}{\Gamma_0\cos\theta}(\sin\theta - \mu_{\text{dyn}}\cos\theta) \quad (6.20)$$

$$\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial t} = \Gamma_0\mathcal{R}\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial X} + \frac{g}{\Gamma_0}(\sin\theta - \mu_{\text{dyn}}\cos\theta). \quad (6.21)$$

Nous constatons immédiatement que ce système d'équations couplées ressemble fortement, par sa structure, au système d'équations (6.6) du modèle BCRE. Nous consacrerons la section suivante à étudier de façon détaillée les correspondances entre les deux types de modèles.

Mais auparavant, il convient d'observer [151] que l'obtention d'un système à ce point analogue aux équations BCRE découle du choix spécifique du profil de vitesse *linéaire* que nous avons fait précédemment. Plus précisément, lorsque le profil de vitesse n'est ni linéaire ni constant, la forme de l'équation (6.20) devient moins simple et plusieurs termes supplémentaires s'ajoutent au terme de force présent dans son second membre. En effet,  $\partial_t h$  a été déduite de l'expression (6.18) de  $v_z|_{z=0}$ , et cette dernière expression de  $v_z|_{z=0}$  a elle-même été obtenue en multipliant l'équation (6.16) par  $\Gamma_0 \mathcal{R}$  et en la soustrayant à l'équation (6.17) : on constate alors que *tous* les termes des membres de gauche se simplifient dans l'opération, d'où la forme très dépouillée de  $v_z|_{z=0}$  et de  $\partial_t h$ . Mais il est facile de se convaincre que lorsque le profil de vitesse n'est ni linéaire ni constant, les coefficients des membres de gauche des éqs. (6.16)–(6.17) (directement reliés aux valeurs moyennes  $\overline{v_x}$  et  $\overline{v_x^2}$ ) se modifient, et que lors de la soustraction, la simplification *simultanée* de tous ces termes ne se produit plus. Dans ce cas, l'expression de  $v_z|_{z=0}$  fait intervenir des dérivées de  $\mathcal{R}$  par rapport à  $t$  ou  $X$ , ce qui entraîne que l'équation d'évolution (6.20) de  $h$  comprend de nouveaux *termes de couplage* avec la variable  $R$  (voir note<sup>9</sup>). Il apparaît ainsi clairement par cet argument que la connaissance précise du profil de vitesse dans l'écoulement est capitale, puisque susceptible de modifier de manière importante la structure même des équations.

### 6.3 Comparaison du modèle BCRE et des modèles hydrodynamiques

Nous nous appliquons dans cette section à montrer les similarités des équations obtenues entre le modèle BCRE et les modèles hydrodynamiques, et à répondre aux interrogations que nous avons exprimées au sujet du modèle BCRE (voir p. 151).

Pour pouvoir faire la connection entre les modèles hydrodynamiques et la description BCRE, il nous faut d'abord récrire les équations hydrodynamiques (6.20)–(6.21) dans le même repère fixe  $(x, z)$  que celui qui a été utilisé dans les équations BCRE (où  $x$  est la direction horizontale, et  $z$  la direction verticale). Passer du repère localement tangent  $(X, Z)$  au repère fixe  $(x, z)$  est une opération malcommode dans le cas d'un écoulement quelconque, et aboutit dans le repère fixe à des équations beaucoup plus complexes<sup>10</sup>. Nous nous limiterons ici à effectuer le passage entre les deux repères dans le cas (usuel) où l'angle local du profil statique ne varie que relativement peu dans l'espace et dans le temps, c'est-à-dire  $\theta(x, t) \simeq C^{\text{ste}}$ . Dans ce cas, les axes du repère localement tangent gardent des directions quasi-constantes, ce qui permet en première approximation de réduire les formules de passage à de simples formules de rotation globale des axes :

$$X = x \cos \theta + z \sin \theta \quad (6.22)$$

$$Z = -x \sin \theta + z \cos \theta. \quad (6.23)$$

<sup>9</sup> On trouve, dans le cas d'un profil de vitesse quelconque, l'expression suivante pour l'équation de  $h$  :  $\overline{v_x} \cos \theta \partial_t h = gR(\sin \theta - \mu_{\text{dyn}} \cos \theta) - \overline{v_x} \partial_t R + \partial_t(\overline{v_x} R) - \overline{v_x} \partial_x(\overline{v_x} R) + \partial_x(\overline{v_x^2} R)$ . Il faut alors connaître explicitement la forme de  $\overline{v_x}$  et  $\overline{v_x^2}$  pour le profil de vitesse considéré pour simplifier un peu l'expression.

<sup>10</sup> On pourra se référer notamment à Khakhar *et al.* [152] qui donnent les équations différentielles générales permettant de faire la correspondance. Dans le cas d'une couche roulante peu épaisse et d'un profil de vitesse linéaire, Douady *et al.* donnent des formules de passage explicites dans l'appendice de la réf. [151].

Ensuite, il nous faut faire le lien entre  $\mathcal{R}$ , épaisseur de la phase mobile dans l'approche hydrodynamique (mesurée perpendiculairement à l'écoulement), et  $R$ , épaisseur dans le modèle BCRE (mesurée dans la direction verticale). Dans le cadre des écoulements qui nous intéressent, pour lesquels les variations longitudinales sont supposées se produire sur des distances beaucoup plus grandes que l'épaisseur roulante, la relation entre  $R$  et  $\mathcal{R}$  est aussi donnée par une simple projection (au premier ordre du moins ; voir [151] pour l'expression à l'ordre suivant) :

$$\mathcal{R}_{(\text{perp.})} = R_{(\text{vert.})} \cos \theta, \quad (6.24)$$

où les indices rappellent les directions de chacune des épaisseurs.

En appliquant les relations de transformation (6.22), (6.23) et (6.24) sur les équations de Saint-Venant (6.20)–(6.21), on trouve que ces dernières prennent dans le référentiel fixe la forme suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{g}{\Gamma_0 \cos \theta} (\sin \theta - \mu_{\text{dyn}} \cos \theta) \quad (6.25)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = (\Gamma_0 \cos^2 \theta) R \frac{\partial R}{\partial x} + \frac{g}{\Gamma_0 \cos \theta} (\sin \theta - \mu_{\text{dyn}} \cos \theta), \quad (6.26)$$

où la deuxième équation porte désormais sur  $R$ , épaisseur mesurée verticalement. En définissant un « angle de friction dynamique »  $\theta_{\text{dyn}}$  par

$$\tan \theta_{\text{dyn}} = \mu_{\text{dyn}}, \quad (6.27)$$

il est possible de réarranger le terme de force :  $\sin \theta - \mu_{\text{dyn}} \cos \theta = (1/\cos \theta_{\text{dyn}}) \cdot (\sin \theta \cos \theta_{\text{dyn}} - \sin \theta_{\text{dyn}} \cos \theta) = (1/\cos \theta_{\text{dyn}}) \sin(\theta - \theta_{\text{dyn}})$ . D'autre part, nous nous restreignons aux écoulements pour lesquels l'angle local n'est pas trop éloigné de  $\theta_{\text{dyn}}$  (nous reviendrons à la p. 161 sur cette hypothèse), c'est-à-dire tels que  $\cos \theta \simeq \cos \theta_{\text{dyn}}$  et  $\sin(\theta - \theta_{\text{dyn}}) \simeq \theta - \theta_{\text{dyn}}$ . Les équations hydrodynamiques prennent alors l'allure simplifiée suivante :

$$\text{Saint-Venant : } \begin{cases} \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{g}{\Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}} (\theta - \theta_{\text{dyn}}) \\ \frac{\partial R}{\partial t} = (\Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}) R \frac{\partial R}{\partial x} + \frac{g}{\Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}} (\theta - \theta_{\text{dyn}}), \end{cases} \quad (6.28)$$

Le jeu d'équations ci-dessus permet maintenant une comparaison directe avec les équations du modèle BCRE, dont nous rappelons ci-dessous la forme « saturée » [éqs. (6.6)] :

$$\text{BCRE saturé : } \begin{cases} \frac{\partial h}{\partial t} = -v_r (\theta - \theta_n) \\ \frac{\partial R}{\partial t} = v_d \frac{\partial R}{\partial x} + v_r (\theta - \theta_n). \end{cases} \quad (6.29)$$

### Validation du modèle BCRE

Nous voyons que, dans le cadre des hypothèses (relativement robustes) énoncées tout au long de cette section<sup>11</sup>, les équations hydrodynamiques de Saint-Venant ont exactement la même

<sup>11</sup> À savoir : densité constante, profil de vitesse linéaire, force de friction coulombienne avec un coefficient constant, et pente locale partout proche de  $\theta_n$ .

structure que les équations BCRE saturées. La première conclusion que nous pouvons tirer de cette similitude est que le modèle BCRE, par essence phénoménologique, trouve ainsi une pleine justification, puisqu'il donne des équations identiques à celles issues des lois de conservation fondamentales de l'hydrodynamique. Nous pouvons ainsi commencer par répondre à l'interrogation la plus préoccupante parmi celles que nous avons formulées p. 151, qui était de savoir si les équations BCRE conservaient la quantité de mouvement : nous savons désormais que c'est bien le cas.

L'approche hydrodynamique est à la fois plus rigoureuse et plus générale que le modèle BCRE (et donc promise à avenir plus riche), mais apporter la preuve de la légitimité de l'approche BCRE est important dans la mesure où ce dernier modèle, plus ancien, a longtemps fait figure d'outil de choix dans les études d'écoulements granulaires, et a ainsi servi de base pour décrire de nombreuses situations d'écoulements granulaires (dont nous avons fait une liste partielle en page 150). La validation du modèle BCRE permet donc de penser que nombre de ces travaux restent d'actualité, même dans une approche hydrodynamique « moderne ». Ajoutons que le point fort du modèle BCRE est en outre de fournir une image physique extrêmement parlante du processus d'avalanche (en termes d'échanges entre phases, par érosion et accrétion) et qu'il est satisfaisant pour l'esprit de voir cette image ainsi confirmée.

Il faut cependant souligner que l'on a retrouvé et validé ici les équations BCRE sous leur forme *saturée* [éq. (6.6)], et ceci quelle que soit l'épaisseur de la couche roulante  $R$  [alors que le modèle BCRE prend normalement aux faibles épaisseurs la forme non-saturée de l'éq. (6.4)]. Ce résultat est directement lié à la forme de la force de friction sur la phase statique [éq. (6.11)], pour laquelle nous avons fait le choix de la forme la plus simple et robuste, c'est-à-dire la loi de Coulomb avec un coefficient de friction  $\mu_{\text{dyn}}$  constant. Notons qu'en envisageant des expressions plus complexes de cette force lorsque l'épaisseur roulante devient faible, on peut aussi aboutir à des équations de type non-saturé [151].

Nous passons maintenant en revue de manière plus détaillée les correspondances entre les modèles BCRE et hydrodynamiques qui apparaissent à l'examen des deux systèmes d'équations (6.28) et (6.29).

### Effet du profil de vitesse

Parmi les questions posées au sujet du modèle BCRE (qui dans sa version originale suppose une vitesse uniforme de dévalement  $v_d$  des grains) figurait l'inclusion de profils de vitesse non constant. L'approche hydrodynamique nous apporte la réponse : comme le montre la comparaison entre les deux systèmes d'équations (6.28) et (6.29), dans le cas d'un profil de vitesse variant linéairement, on voit qu'il suffit de remplacer la vitesse  $v_d$  par une vitesse dépendant linéairement de  $R$ , c'est-à-dire de faire  $v_d = \Gamma R$ , où l'on a posé  $\Gamma = \Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}$ . La grandeur  $\Gamma_0$  désigne le gradient de la vitesse dans la direction tangente à l'écoulement [éq. (6.12)], tandis que le gradient  $\Gamma$  désigne en quelque sorte le gradient « projeté » apparaissant lors du passage du référentiel tangent au référentiel fixe<sup>12</sup> [151].

<sup>12</sup> On remarquera que  $\Gamma$  se déduit de  $\Gamma_0$  en multipliant par  $\cos^2 \theta_{\text{dyn}}$  et non par  $\cos \theta_{\text{dyn}}$ . On peut s'en convaincre en écrivant que  $\Gamma = \partial v_x / \partial z$  et que  $\Gamma_0 = \partial v_x / \partial Z$ . En utilisant alors la relation  $v_x = v_x \cos \theta_{\text{dyn}}$ , et en supposant

Nous notons que cette expression de  $v_d$ , qui traduit la présence d'un gradient de vitesse dans l'écoulement est égale (au signe et à un facteur numérique près) à la projection sur l'axe  $x$  de la vitesse (tangentielle) moyenne de l'écoulement  $v_x$  [éq. (6.14)] :  $v_d \simeq -v_x \cos \theta_{\text{dyn}} = \frac{1}{2} \Gamma_0 \cos \theta_{\text{dyn}} \mathcal{R} = \frac{1}{2} \Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}} R \simeq \Gamma R$  [en utilisant la relation de passage (6.24)].

Il faut cependant prendre garde à ne pas tirer de généralisations de cette conclusion : ainsi que nous le faisons remarquer à la suite de Douady *et al.* [151], pour des profils de vitesse autres que constants ou linéaires, il ne suffit pas de remplacer  $v_d$  par la vitesse moyenne de l'écoulement (ou plutôt par sa projection) pour décrire correctement l'avalanche ; il faut aussi introduire dans l'équation d'évolution de  $h$  [éq. (6.28)] de *nouveaux termes de couplage* avec  $R$  (voir p. 157).

### Vitesse de remontée et angle neutre

Nous nous intéressons maintenant aux informations qu'apporte la description hydrodynamique sur les paramètres phénoménologiques introduits dans le modèle BCRE. Une comparaison des équations (6.28) et (6.29) amène immédiatement les relations suivantes concernant la vitesse de propagation  $v_r$  des ondes de remontée du profil la phase statique, et l'angle neutre  $\theta_n$  :

$$v_r = \frac{g}{\Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}} = \frac{g}{\Gamma}, \quad (6.30)$$

et

$$\theta_n = \theta_{\text{dyn}} = \arctan \mu_{\text{dyn}}. \quad (6.31)$$

Avec ces deux relations (plus la relation  $v_d = \Gamma R$ ), nous connaissons maintenant l'expression de tous les paramètres figurant dans les équations BCRE (version saturée).

En utilisant l'ordre de grandeur  $\Gamma_0 \simeq (g/d)^{1/2}$  [éq. (6.13)], nous remarquons que  $v_r \simeq (gd)^{1/2}$ , c'est-à-dire que la vitesse de remontée des ondes de la phase statique est du même ordre de grandeur que la vitesse moyenne acquise par un grain entre deux collisions inélastiques.

D'autre part, il est très intéressant de voir que l'angle neutre  $\theta_n$  apparaît, grâce à l'approche hydrodynamique, intimement relié aux propriétés de friction dynamique du matériau, à travers l'angle de friction dynamique  $\theta_{\text{dyn}} = \arctan \mu_{\text{dyn}}$ . Toutefois, il ne faut sans doute pas envisager la relation (6.31) de façon trop quantitative, car ni la définition théorique ni la mesure expérimentale de  $\mu_{\text{dyn}}$  pour un milieu granulaire ne sont immédiates, et toutes deux dépendent des détails (encore débattus) de la loi de frottement. Pour nous limiter aux généralités, nous pouvons simplement essayer de comparer cet angle neutre à un autre angle caractéristique de la surface,  $\theta_{\text{max}}$ , qui est l'angle maximal admis par la surface du tas de sable considéré et au-delà duquel une avalanche se développe à un moment ou à un autre (et ramène la surface à son angle de repos). La valeur de  $\theta_{\text{max}}$  est classiquement donnée par la relation de Coulomb [125, 128]

$$\tan \theta_{\text{max}} = \mu_{\text{int}}, \quad (6.32)$$

où  $\mu_{\text{int}}$  est un coefficient de friction interne, caractérisant le frottement des nappes du matériau granulaire les unes contre les autres. Ce coefficient  $\mu_i$  est un coefficient de friction statique, et on

---

$\theta_{\text{dyn}}$  pas trop grand afin d'approximer la formule de passage (6.23) par  $z \simeq Z / \cos \theta_{\text{dyn}}$ , on retrouve bien  $\Gamma = \Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}$ .

peut donc s'attendre *a priori* à ce que le coefficient  $\mu_{\text{dyn}}$ , qui correspond plutôt au frottement de nappes *en mouvement* sur la surface, lui soit légèrement inférieur. Par conséquent, on peut estimer que l'angle neutre  $\theta_n = \arctan \mu_{\text{dyn}}$  est proche de  $\theta_{\text{max}}$ , et un peu plus petit. C'est pourquoi la simplification effectuée en se restreignant aux angles proches de  $\theta_{\text{dyn}} = \theta_n$ , pour obtenir la forme (6.28) des équations de Saint-Venant, apparaît tout à fait raisonnable : on sait en effet que dans beaucoup de cas usuels où un écoulement est impliqué, l'angle de la surface du tas ne se départit que relativement peu de  $\theta_{\text{max}}$ , et reste donc proche aussi de  $\theta_n$ .

### Correspondance entre le terme d'échange et le bilan des forces

Le parallèle entre l'approche hydrodynamique et le modèle BCRE permet aussi de faire le pont entre le bilan des forces agissant sur l'écoulement et le « terme d'échange »  $\mathcal{E} = -\partial_t h = v_r(\theta - \theta_n)$  [éq. (6.29)], qui, dans le modèle BCRE, fait la balance entre le nombre de grains qui quittent l'écoulement en s'arrêtant de rouler et le nombre de ceux qui se mettent en mouvement. En effet, en comparant à l'expression de  $\partial_t h$  dans le système d'équations hydrodynamiques (6.25), on constate qu'on a la relation suivante, valable pour chaque « tranche » verticale de matériau en écoulement (par simplicité, nous omettons les facteurs angulaires) :

$$\mathcal{E} \simeq \frac{F}{\rho \Gamma_0 R}, \quad (6.33)$$

où  $F = \rho g R \sin \theta - \mu_{\text{dyn}} \rho g R \cos \theta$  fait le bilan des deux forces, pesanteur et frottement, qui agissent sur la tranche considérée.

Nous pouvons interpréter ce lien entre terme d'échange et bilan des forces de manière simple. Considérons les échanges de grains entre phase statique et phase roulante, en prenant pour commencer l'exemple d'un grain qui quitte la phase statique et se met à rouler : alors, localement, l'épaisseur de la phase roulante augmente et passe de  $R$  à  $R + d$ . Par conséquent, la vitesse moyenne locale de l'écoulement augmente aussi, d'une quantité  $\delta \bar{v} \simeq \Gamma_0 d$  [puisque d'après (6.14),  $\bar{v}$  varie, en norme, de  $\bar{v} \simeq \Gamma_0 R$  à  $\bar{v} \simeq \Gamma_0 (R + d)$ ]. On voit ainsi que pour *un grain* entrant dans la phase roulante, la quantité de mouvement de l'écoulement s'accroît localement de  $R\rho \cdot \delta \bar{v}$ , où  $R\rho$  donne la masse (par unité de longueur le long de l'écoulement). Si l'on tient compte maintenant de *l'ensemble* des échanges entre les deux phases (tous les grains qui s'arrêtent et tous les grains qui se mettent en mouvement), on a au total  $\mathcal{E}/d$  grains qui entrent (ou quittent) la phase roulante par unité de temps. On a donc, localement et par unité de temps, la variation totale de quantité de mouvement  $\delta p \simeq R\rho \cdot \delta \bar{v} \cdot \mathcal{E}/d \simeq R\rho \Gamma_0 \mathcal{E}$ . Cette variation de quantité de mouvement doit nécessairement être égale à la contrainte  $F$  appliquée, et on retrouve bien ainsi la relation (6.33) :  $\mathcal{E} \simeq F/(\rho \Gamma_0 R)$ .

### Conclusion et forme finale des équations d'évolution

Nous avons discuté ci-dessus les nombreuses correspondances et convergences existant entre les approches BCRE et hydrodynamiques des écoulements de surface des milieux granulaires. Nous avons montré que l'approche hydrodynamique, plus générale et reposant directement sur les principes de la mécanique, permettait d'obtenir des équations d'évolution « complétées » par rapport au modèle BCRE, en tenant compte du profil de vitesse dans l'écoulement et en

donnant les expressions (à partir de paramètres connus du problème) des différentes constantes apparaissant dans la modélisation.

Nous rappelons pour finir la forme des équations que nous avons obtenues, qui décrivent l'évolution de la hauteur de phase statique  $h(x, t)$  et de l'épaisseur roulante  $R(x, t)$  d'un écoulement présentant un profil de vitesse linéaire :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_r(\theta - \theta_n) \quad (6.34a)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \Gamma R \frac{\partial R}{\partial x} + v_r(\theta - \theta_n), \quad (6.34b)$$

où  $\Gamma$ ,  $v_r$  et  $\theta_n$  représentent respectivement le gradient du profil de vitesse (projeté sur l'horizontale), la vitesse de remontée des ondes de la phase statique, et l'angle neutre. Nous avons montré que ces constantes ont pour expression

$$\Gamma = \Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}, \quad v_r = \frac{g}{\Gamma}, \quad \theta_n = \theta_{\text{dyn}} = \arctan \mu_{\text{dyn}}. \quad (6.35)$$

À l'aide de ce jeu d'équations, nous abordons dans le chapitre suivant la description complète du déroulement d'une avalanche se produisant à la surface d'un empilement de grains, dans le cas simple d'un système « ouvert ».

## Chapitre 7

# Déroulement d'une avalanche dans un système ouvert

Dans ce chapitre, nous nous consacrons à appliquer les équations d'évolution auxquelles nous avons abouti à un cas simple d'avalanche sur un tas de sable, et nous proposons d'en donner une description analytique complète. Cette étude a été présentée dans la réf. [139], dont nous reprenons ci-dessous le texte (en anglais). Nous y avons toutefois apporté un certain nombre de retouches, afin de tenir compte des développements récents discutés dans le chapitre précédent et homogénéiser notre propos (nous avons pour cette raison supprimé une grande partie de l'introduction de l'article original).

Ce chapitre est agencé de la manière suivante. Dans la première section, nous abordons quelques aspects généraux du problème (description du système, formulation des conditions initiales et aux limites, etc.). Dans la seconde section, nous donnons la description de l'avalanche elle-même, découpée en trois étapes temporelles successives. Enfin, dans la dernière section, nous discutons nos résultats.

### 7.1 General aspects of the problem

#### Onset of avalanches

It is a daily life experience that the top surface of a mass of granular matter need not be horizontal unlike that of a stagnant liquid. However, there exists an upper limit to the slope of the top surface, and the angle between this maximum slope and the horizontal is known, for non-cohesive material, as the Coulomb critical angle  $\theta_{\max}$ . Above this angle, the material becomes unstable, and an avalanche at the surface might occur. The Coulomb angle is related to the friction properties through  $\tan \theta_{\max} = \mu_{\text{int}}$  where  $\mu_{\text{int}}$  is an internal friction coefficient [128].

As of today, the physical picture associated with the onset of the avalanche is still obscure. Significant progress has been made in the understanding of the propagation of an avalanche downhill and uphill from a localized perturbation brought by external means [157, 179], but the *spontaneous* mechanism triggering an avalanche remains unclear. One can think of several initiation processes. For instance, one can imagine a local scenario in which some “most unstable”

grains start to roll and progressively disturb their neighborhood, thereby creating avalanching regions which spread around (see Bouchaud *et al.* [149,150] and de Gennes [165]). This process would then probably be reminiscent of the uphill and downhill propagation of refs. [157, 179] (see also Rajchenbach [180]).

Alternately, one can think of a delocalized mechanism [136]: a thin slice of material at the surface becomes unstable, starts to slide as a whole, and, as it is rapidly fluidized by the collisions with the underlying heap, generates an initial layer of rolling grains on the whole surface. In the present study, we choose to focus on this delocalized picture.<sup>1</sup>

Once the initial layer has started rolling, we can use the equations established in the previous chapter to describe the further evolution of the avalanche.

### Governing equations

We wish to apply the equations (6.34) of the previous chapter (page 162) to compute the evolution of the static height  $h$  and of the rolling thickness  $R$  during the avalanche, once it has started. However, we first introduce a slight modification to the convective term in the  $R$ -equation [Eq. (6.34b)]: we replace  $\Gamma R(\partial x/\partial R)$  by  $\Gamma(R+d)(\partial x/\partial R)$ . This change is primarily meant to avoid non-physical slowdown effects when the rolling thickness becomes very small ( $R \ll d$ , where  $d$  is the grain diameter): in this limit, the convection velocity  $\Gamma R$  would become infinitely slow and would lead to spurious effects like infinite avalanching time. The replacement by a velocity  $\Gamma(R+d)$  is, in our view, a simple way to “regularize” our continuum description down to  $R = 0$  and make it formally consistent. We thus use the regularized set of equations

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= -v_r(\theta - \theta_n) \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= \Gamma(R+d)\frac{\partial R}{\partial x} + v_r(\theta - \theta_n), \end{aligned} \quad (7.1)$$

where the values of the constants are given by

$$\Gamma = \Gamma_0 \cos^2 \theta_{\text{dyn}}, \quad v_r = \frac{g}{\Gamma}, \quad \theta_n = \theta_{\text{dyn}} = \arctan \mu_{\text{dyn}}, \quad (7.2)$$

and are supposed to be known beforehand (see the previous chapter for the meaning of these symbols).

For simplicity, we define a reduced profile  $\tilde{h}$ , deduced from  $h$  by subtracting the “neutral” profile  $\theta_n x$ :

$$\tilde{h}(x, t) = h(x, t) - \theta_n x. \quad (7.3)$$

Noticing that we then have  $\theta - \theta_n = (\partial h/\partial x) - \theta_n = \partial \tilde{h}/\partial x$ , we can rewrite the set of evolution equations (7.1) in the following way

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial t} = -v_r \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x} \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \Gamma(R+d)\frac{\partial R}{\partial x} + v_r \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x}. \quad (7.5)$$

---

<sup>1</sup> We can even think that the localized and delocalized picture are not completely incompatible: the delocalized scenario might be considered as a “coarse-grained” view of the avalanche initiation process, not valid in the first instants, where localized mechanisms predominate, but sensible after a short time for which the whole surface of the pile has finally been disturbed and put into motion.

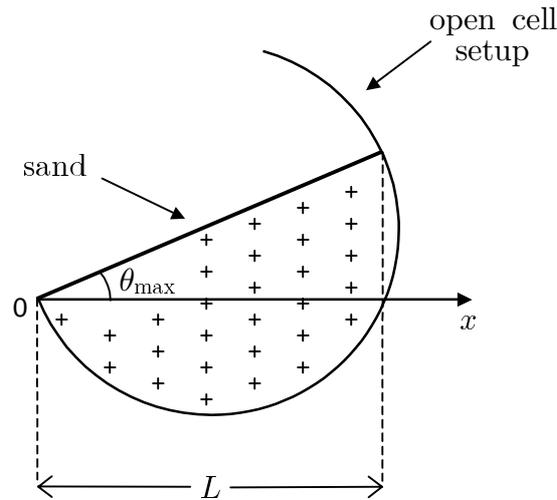


Figure 7.1 – An example of an open cell which lets the rolling material flow out. The surface of the pile is brought to Coulomb angle  $\theta_{\max}$ , and an avalanche starts. *Exemple de cellule ouverte laissant le matériau granulaire s'échapper vers le bas. La surface du tas est amenée à l'angle de Coulomb  $\theta_{\max}$ , et une avalanche prend naissance.*

Note that we must have  $R > 0$  for Eqs. (7.4) and (7.5) to be valid. If we reach  $R = 0$  in a certain spatial domain, then Eq. (7.4) must be replaced in that domain by  $\partial\tilde{h}/\partial t = 0$ .

### Description of the system, and determination of the initial and boundary conditions

We will now solve Eqs. (7.4) and (7.5) in the following simple situation: we consider a cell, of dimension  $L$ , partially filled with monodisperse grains of diameter  $d$ , as shown on Fig. 7.1. The heap has an initial uniform slope  $\theta_{\max}$ , the Coulomb angle of the material. The origin of the  $x$ -axis is taken at the bottom of the cell, and the orientation of the axis is such that the slope of the heap is positive. The system is open at the bottom of the pile and allows the material to flow out.

We now consider that an avalanche has just started in the cell (with a delocalized initiation), so that we have at time  $t = 0$  a thin, initial layer of rolling grains in the whole cell, of thickness a few  $d$ . As the rolling population will rapidly grow much bigger than this initial layer, we can approximate this initial condition on  $R$  by

$$R(x, t = 0) = 0, \quad (7.6)$$

in order to simplify our subsequent equations and results. The initial value of  $\tilde{h}$  is deduced from the constraint  $\theta(x, t = 0) = \theta_{\max}$  (i.e. the initial slope is the Coulomb angle):

$$\tilde{h}(x, t = 0) = (\theta_{\max} - \theta_n) x = \alpha x, \quad (7.7)$$

where  $\alpha$  is defined as the (positive) difference between the Coulomb angle and the neutral angle:

$$\alpha = \theta_{\max} - \theta_n. \quad (7.8)$$

We have additional conditions in our system, due to the boundaries. At the top of the cell, there is no feeding in rolling species, so that we impose

$$R(x = L, t) = 0 \quad \text{at any time } t \geq 0. \quad (7.9)$$

At the bottom of the cell, grains flow out of the cell and cannot accumulate there, leading to

$$\tilde{h}(x = 0, t) = 0 \quad \text{at any time } t \geq 0. \quad (7.10)$$

### Uphill wave in the static phase

Equation (7.4) can be readily solved for  $\tilde{h}$ , along with conditions (7.7) and (7.10):

$$\tilde{h}(x, t) = \alpha \cdot (x - v_r t) \cdot \mathcal{H}(x - v_r t) \quad \text{for } 0 \leq x \leq L, \quad (7.11)$$

where  $\mathcal{H}$  denotes the Heaviside unit step function [ $\mathcal{H}(u) = 1$  if  $u > 0$ ,  $\mathcal{H}(u) = 0$  otherwise]. This result corresponds to the uphill propagation (at constant speed  $v_r$ ) of a surface wave on the static phase. Let us call  $x_{\text{uh}}(t)$  the time-dependent position of the wavefront, given by

$$x_{\text{uh}}(t) = v_r t \quad (7.12)$$

(where the subscript “uh” stands for “uphill”). The wave starts from the bottom of the cell at time  $t = 0$  and reaches the upper end at a time  $t_2$  defined by

$$t_2 = L/v_r. \quad (7.13)$$

At any time  $t$  smaller than  $t_2$ , the profile of the static phase is as follows (see Fig. 7.2): ahead of the wavefront [ $x_{\text{uh}}(t) \leq x \leq L$ ], the profile  $h(x, t)$  is linear and the slope is equal to the initial angle  $\theta_{\text{max}}$ , since  $\tilde{h} = \alpha(x - v_r t)$ . Behind the wavefront [ $0 \leq x \leq x_{\text{uh}}(t)$ ], the slope has decreased and reached the neutral angle  $\theta_n$  (since  $\tilde{h} = 0$ ). For times  $t \geq t_2$ , the slope of the static phase is uniform and has reached its final value, equal to  $\theta_n$ , which is thus the angle of repose of our specific open cell system<sup>2</sup>.

### Downhill convection of rolling grains

Now that we know the evolution of  $\tilde{h}(x, t)$ , we can turn to the evolution of  $R$ . We substitute our solution (7.11) for  $\tilde{h}$  into the evolution equation (7.5) on  $R$ , and we obtain

$$\frac{\partial R}{\partial t} - \Gamma(R + d) \frac{\partial R}{\partial x} = \alpha v_r \mathcal{H}(x - v_r t). \quad (7.14)$$

Equation (7.14) is a non-linear convection equation: the rolling species are convected downhill with a convection velocity dependent on the local rolling thickness  $R$ . In the spatial region  $x > v_r t$ , the right-hand side plays the role of a source term, leading to an amplification of the avalanche. Conversely, for  $x \leq v_r t$ , the right-hand side vanishes, so that any material flowing down past the (mobile) point  $x = v_r t$  is further convected without amplification nor damping.

---

<sup>2</sup> Boutreux *et al.* have shown in Ref. [160] that the notion of “repose angle” is not an intrinsic property of the material, as it also explicitly depends on the cell configuration.

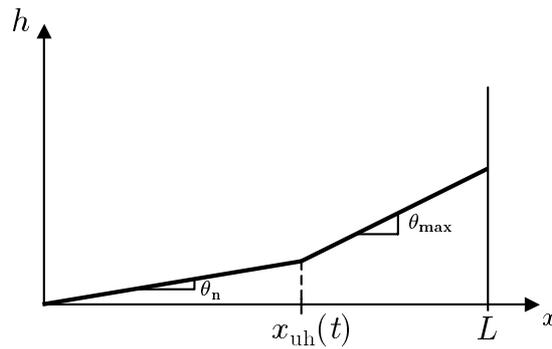


Figure 7.2 – Profile of the static phase for  $0 < t < t_2$ . On the left side of  $x_{uh}(t)$ , the slope has relaxed to its final value  $\theta_n$ . On the right side of  $x_{uh}(t)$ , it retains the initial angle  $\theta_{max}$ . *Profil de la phase statique pour  $0 < t < t_2$ . À gauche de  $x_{uh}(t)$ , la pente a relaxé vers sa valeur finale  $\theta_n$ . À droite de  $x_{uh}(t)$ , elle conserve sa valeur initiale  $\theta_{max}$ .*

Equation (7.14) can be solved analytically with the *method of characteristics* [181, 182], which utilizes the property that certain types of partial differential equations reduce to a set of ordinary differential equations along particular lines, known as the characteristic curves. Details on this method and on its application in the case of Eq. (7.14) will be presented in the Appendix (p. 181), whereas in the main text, only the results of the calculations shall be given.

### Propagation of boundary effects in the cell

Before we proceed to a detailed description of our results, we can try to gain some insight into the way the avalanche will evolve, and more specifically, into the role of “boundary effects”. The behaviour of the rolling phase during the avalanche will be under the influence of both the boundary condition (7.9) on  $R$  and the condition (7.10) on  $\tilde{h}$  (since the evolution of  $R$  is coupled to that of  $\tilde{h}$ ). But clearly, the influence of these boundary conditions cannot spread over the entire cell instantly after the beginning of the avalanche, and shall rather grow, as time passes, with finite velocities from the upper and lower ends of the cell. It can then be expected that such a *propagation* of boundary effects (one could say, the propagation of the “information” on the boundaries) will reflect in the mathematical structure of our solutions for the profiles of the rolling and the static phase. This is manifest in the static phase profile  $\tilde{h}(x, t)$  [see Eq. (7.11)]. As discussed above, the static profile is divided into an upper (shrinking) region, where  $\tilde{h}$  has finite values, and a lower (expanding) region where  $\tilde{h}$  is zero: the fact that the lower,  $\tilde{h} = 0$  region is expanding uphill with a velocity  $v_r$  is indeed a consequence of the “propagation” of the condition  $\tilde{h}(x = 0, t) = 0$  imposed at the bottom of the system [Eq. (7.10)].

We thus expect (and our detailed calculations do confirm) that, from the viewpoint of the avalanche, the cell should contain distinct spatial “regions”, each of them being subject to different influences (of, either, *none* of the boundary conditions, or *one* of them, or *both*). Moreover, we will see that the avalanche splits up in three temporal “stages”, also because of the propagation of boundary effects. This rich mathematical structure of the avalanche shall become clear as we will now carry on with the precise description of the avalanche.

## 7.2 Unfolding of the avalanche

### 7.2.1 Stage I: The avalanche grows to maturity

The first stage of the avalanche starts at  $t = 0$  with the beginning of the avalanche. From the above considerations, we expect that boundary effects start to propagate with finite velocities from both ends of the cell. We will therefore define “propagation fronts” for these effects: we call  $x_{\text{dh}}(t)$  the position of the front originating in the boundary condition at the *top* of the cell (the subscript “dh” is meant to recall that the motion of this front is downhill), and  $x_{\text{uh}}(t)$  the corresponding “uphill” front, originating in the *bottom* boundary condition, which was already defined as  $x_{\text{uh}}(t) = v_{\text{r}}t$  [Eq. (7.12)]. Figure 7.3 presents a typical picture of the situation during Stage I, where these fronts, after leaving the cell ends, move one toward the other. As a consequence, they shall finally meet at a certain time, that we hereafter denote  $t_1$ . This time  $t_1$  marks the end of “Stage I” (thus defined as the time interval  $0 \leq t \leq t_1$ ) and the beginning of “Stage II” (described in next section).

The relative positions of the fronts naturally define three spatial regions in the cell (Fig. 7.3). On the left of  $x_{\text{uh}}$ , the effects of the bottom boundary condition [Eq. (7.10)] are predominant. We call this region the *bottom* region. We remark that it is constantly extending uphill during Stage I, following the motion of  $x_{\text{uh}}(t)$ . On the right of  $x_{\text{dh}}(t)$ , we define the *top* region, which progressively extends downhill, and where the evolution of the avalanche is controlled by the upper end condition [Eq. (7.9)]. Finally, between those two regions lies a *central* region, where none of the boundary effects can yet be felt. This last region shrinks during Stage I, and ultimately disappears at time  $t = t_1$  when the bottom and top region connect. We now describe the precise evolution of the avalanche, region by region [we shall only give solutions for the rolling amount  $R(x, t)$ , as  $h(x, t)$  is already known from Eq. (7.11)].

#### Top region

According to our definitions, the top region corresponds to the spatial domain  $x_{\text{dh}}(t) \leq x \leq L$ . Within this domain, Eq. (7.14) reads

$$\frac{\partial R}{\partial t} - \Gamma(R + d)\frac{\partial R}{\partial x} = \alpha v_{\text{r}} \quad (7.15)$$

since  $x > x_{\text{dh}}(t) > x_{\text{uh}}$ . Solving this equation with the boundary condition  $R(x = L, t) = 0$  yields the following expression of  $R$  (see Appendix for details, p. 181):

$$R(x, t) = -d + \sqrt{d^2 + 2(L - x)\frac{\alpha v_{\text{r}}}{\Gamma}}. \quad (7.16)$$

We also obtain the precise position of the “downhill front”  $x_{\text{dh}}(t)$ :

$$x_{\text{dh}}(t) = L + \frac{\Gamma}{2\alpha v_{\text{r}}}d^2 - \frac{1}{2}\Gamma\alpha v_{\text{r}}\left(t + \frac{d}{\alpha v_{\text{r}}}\right)^2. \quad (7.17)$$

Thus, according to Eq. (7.16),  $R$  has a stationary (time-independent) shape in the top region,

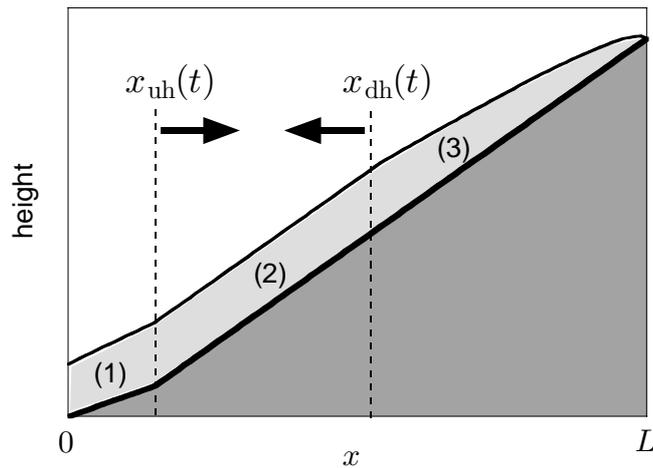


Figure 7.3 – Position (dotted lines) and motion (arrows) of the downhill and uphill fronts during Stage I. The relative sizes of the static phase (dark) and rolling phase (light) have been modified for clarity purposes. The positions of the fronts naturally define three regions: bottom (1), central (2), and top (3). *Position (lignes en pointillés) et direction du déplacement (flèches) des fronts descendants et remontants pendant l'étape I. Les tailles relatives de la phase statique (en sombre) et de la phase roulante (en clair) ont été modifiées afin de faciliter la lecture. Les emplacements des fronts définissent naturellement trois régions : inférieure (1), centrale (2) et supérieure (3).*

but spans a domain that extends downhill with time. We also note that the motion of  $x_{dh}(t)$  is uniformly accelerated throughout the stage: this is a direct consequence of the non-linearity in Eq. (7.14).

### Central region

In the central region, the boundary conditions have no influence on the evolution of  $R$  and  $\tilde{h}$ . The central region is spatially defined by  $x_{uh}(t) \leq x \leq x_{dh}(t)$ , and shrinks at both ends until it disappears at the end of Stage I.

The evolution equation for  $R$  is the same as in the top region [Eq. (7.15)], but now we must impose the initial condition (7.6) (and there is no boundary condition). The corresponding solution (see Appendix, p. 181) writes

$$R(x, t) = \alpha v_r t. \quad (7.18)$$

As can be seen, here the rolling phase grows linearly with time and uniformly in space, thus forming a plateau (see Fig. 7.4). The uniformity of the solution stems from the fact that since none of the boundaries is at work, and since the initial static profile was uniform, the central region behaves like an infinite medium with translational invariance. We finally note that solutions (7.16) and (7.18) connect continuously at  $x = x_{dh}(t)$ , as one would expect.

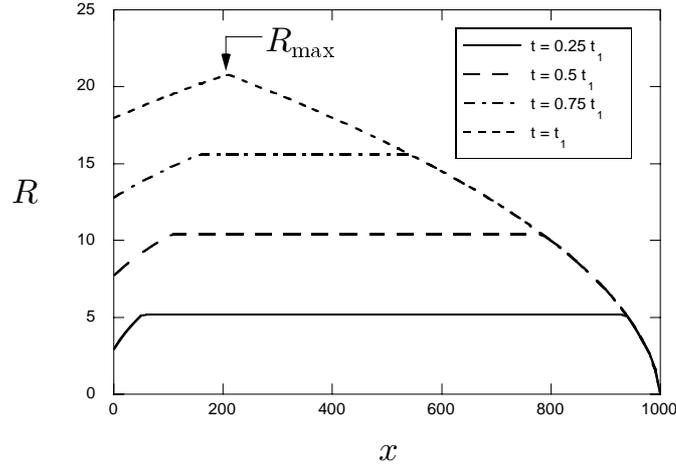


Figure 7.4 – Plot of  $R$  vs.  $x$  at successive dates during Stage I ( $R$  and  $x$  are given in grain diameters  $d$ , and the parameters are  $v_r = 3\Gamma d$ ,  $\alpha = 0.1$  rad and  $L = 1000d$ . Note the different horizontal and vertical scales). The amount of rolling grains grows with time in the whole cell. Regions' borders correspond to slope discontinuities. For  $t = t_1$ , the profile presents a peak, where the maximum thickness  $R_{\max}$  of the avalanche is reached. *Tracé du profil  $R$  à différents instants durant l'étape I ( $R$  et  $x$  sont donnés en diamètres de grains  $d$ , et les valeurs choisies pour les paramètres sont  $v_r = 3\Gamma d$ ,  $\alpha = 0.1$  rad and  $L = 1000d$ . Remarquer la disparité des échelles horizontale et verticale). La quantité globale de grains roulants augmente avec le temps. Les ruptures de pente indiquent les frontières entre les différentes régions de la cellule. Pour  $t = t_1$ , le profil présente un pic correspondant à l'épaisseur maximale  $R_{\max}$  atteinte pendant l'avalanche.*

### Bottom region

The bottom region is controlled by the bottom boundary condition, and spreads over the spatial interval  $0 \leq x \leq x_{\text{uh}}(t)$ . In this region the evolution equation (7.14) for  $R$  displays no amplification anymore [because  $x < x_{\text{uh}}(t) = v_r t$ ], i.e.  $\partial R/\partial t - \Gamma(R + d)\partial R/\partial x = 0$ . Since there is no constraint on  $R$  at the bottom of the cell, we look for a solution  $R$  complying with the physical requirement that there should be continuity across the border of the central and bottom regions, i.e.  $R(x = x_{\text{uh}}(t), t) = \alpha v_r t$  for  $t \geq 0$ . The resolution leads to the following expression for  $R$  (see Appendix, p. 181):

$$R(x, t) = -\frac{1}{2} \left( d + \frac{v_r}{\Gamma} - \alpha v_r t \right) + \frac{v_r}{2\Gamma} \sqrt{\left( \frac{\Gamma d}{v_r} + 1 - \Gamma \alpha t \right)^2 + 4 \frac{\Gamma \alpha}{v_r} (x + \Gamma d t)}. \quad (7.19)$$

In this region also, despite the absence of avalanche amplification, the amount of rolling grains increases with time: this is in fact due to an increasing input of material at the frontier with the central region.

### End of Stage I

Stage I ends when the top and bottom regions meet, at  $t = t_1$  defined by  $x_{\text{uh}}(t = t_1) = x_{\text{dh}}(t = t_1)$ . Using Eqs. (7.12) and (7.17), we easily obtain

$$t_1 = - \left( \frac{d}{\alpha v_r} + \frac{1}{\Gamma \alpha} \right) + \sqrt{\left( \frac{d}{\alpha v_r} + \frac{1}{\Gamma \alpha} \right)^2 + \frac{2L}{\Gamma \alpha v_r}}. \quad (7.20)$$

As will be shown later, the maximum thickness of the avalanche,  $R_{\max}$ , is actually reached for  $t = t_1$  and  $x = x_{\text{uh}}(t_1) = x_{\text{dh}}(t_1)$ : we can clearly see on Fig. 7.4 that the  $R$ -profile at time  $t = t_1$  exhibits a peak. As the prediction of the maximum amplitude  $R_{\max}$  is an important result of our analysis, we shall return to it in Section 7.3.1 (see p. 176), and we thus defer the analytical derivation of  $R_{\max}$  and its application to physical examples until there.

Successive “snapshots” of the rolling phase profile during Stage I have been calculated from the analytical expressions above, and are shown in Fig. 7.4.

### 7.2.2 Stage II: The static profile reaches its final state

Stage II starts at time  $t = t_1$ , defined by Eq. (7.20). At time  $t_1$ , the two “propagation fronts” of the boundary effects  $x_{\text{uh}}(t)$  and  $x_{\text{dh}}(t)$  pass each other, and pursue their respective motions towards opposite cell edges. Figure 7.5 illustrates this situation.

As in Stage I, it appears that the cell is naturally divided in three spatial regions: a top region [defined spatially as  $x_{\text{uh}}(t) < x \leq L$ ], under the sole influence of the upper edge of the cell; a bottom region [ $0 \leq x < x_{\text{dh}}(t)$ ], under the influence of the bottom edge; and finally, a central region [ $x_{\text{dh}}(t) \leq x \leq x_{\text{uh}}(t)$ ], where in contrast with Stage I, the effects of *both* boundaries now combine. As another difference with the situation described in Stage I, the top and bottom regions now progressively shrink, whereas the central one grows in extension (Fig. 7.5).

Due to their motion, the fronts  $x_{\text{dh}}$  and  $x_{\text{uh}}$  are bound to reach, sooner or later, the bottom and top end of the cell (respectively). At time  $t_2$  [defined by Eq. (7.13)], the uphill front reaches the upper limit of the cell (i.e.,  $x_{\text{uh}} = L$ ). The static profile is then in its relaxed final state, with a uniform slope  $\theta_n$  all over the cell. This event defines the end of Stage II, which thus corresponds to the time interval  $t_1 < t \leq t_2$ . We also note that in most cases (as discussed below), we expect the other, downhill front to reach the bottom edge *before* this time  $t = t_2$ .

#### Top region

In this region, we have  $x > x_{\text{uh}}$ , so that the evolution equation (7.15) still holds, and we still have to solve it in accordance with the upper boundary condition of Eq. (7.9). Therefore, as in Stage I,  $R$  is given by Eq. (7.16), but now, the lower limit of the domain on which this solution is valid is  $x_{\text{uh}}(t)$  [not  $x_{\text{dh}}(t)$ ]. This top region shrinks, and finally disappears when the uphill front reaches the upper end of the cell ( $t = t_2$ ).

#### Central region

Here, we have  $x \leq x_{\text{uh}}(t)$ , so that there is no amplification of the rolling amount, and the right-hand side of the evolution equation of  $R$  vanishes:  $\partial R/\partial t - \Gamma(R+d) \partial R/\partial x = 0$ . Now, we further impose that  $R$  shall be continuous at the border with the top region [Eq. (7.16)], i.e.,

$$R(x = x_{\text{uh}}(t), t) = -d + \sqrt{d^2 + 2(L - x_{\text{uh}}) \frac{\alpha v_r}{\Gamma}}. \quad (7.21)$$

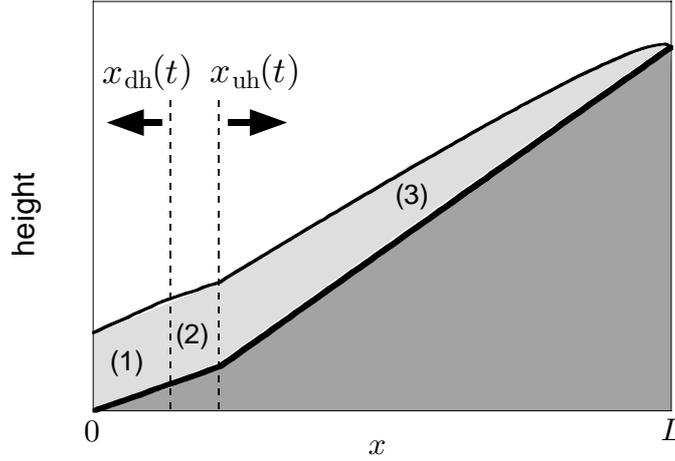


Figure 7.5 – Position of the downhill and uphill fronts during Stage II, and the three regions: bottom (1), central (2), and top (3). *Position des fronts descendants et remontants pendant l'étape II, et emplacements des trois régions : inférieure (1), centrale (2) et supérieure (3).*

After some algebra, we find that the solution  $R(x, t)$  is given as a root of the third-degree equation  $R^3 + a_2 R^2 + a_1(t)R + a_0(x, t) = 0$ , whose coefficients are defined as follows:

$$a_2 = \frac{v_r}{\Gamma} + 3d, \quad a_1(t) = 2\frac{v_r}{\Gamma} \left[ d + \frac{\Gamma d^2}{v_r} - \alpha(L - v_r t) \right], \quad (7.22)$$

and

$$a_0(x, t) = -2\alpha \frac{v_r}{\Gamma} \left[ \frac{v_r}{\Gamma}(L - x) + 2d(L - v_r t) \right]. \quad (7.23)$$

The physically acceptable solution of this third-degree equation can be found analytically by the classical Cardano formulas (see e.g. [183]) and writes

$$R(x, t) = -\frac{a_2}{3} + S - \frac{Q}{S}, \quad (7.24)$$

where, for legibility, the following auxiliary quantities were introduced<sup>3</sup>

$$S = \sqrt[3]{P + \sqrt{D}}, \quad D = Q^3 + P^2, \quad (7.25)$$

$$Q = \frac{1}{9}(3a_1 - a_2^2), \quad P = \frac{9a_2 a_1 - 27a_0 - 2a_2^3}{54}. \quad (7.26)$$

We have seen in the previous section that the maximum thickness of the avalanche,  $R_{\max}$ , appears at the end of Stage I. What happens to this “crest” during Stage II? It is in fact easy to prove that after its appearance, the crest remains located on the downhill front  $x_{\text{dh}}$ , and thus travels downhill to the bottom of the cell (where it leaves the system). It can also be proven that the height of the crest remains constant (i.e.,  $R_{\max} = \text{const.}$ ) as it is swept away. Besides,  $x_{\text{dh}}$  now moves at constant speed (in contrast with Stage I where it had been accelerating): we have  $x_{\text{dh}}(t) = v_r t_1 - \Gamma(R_{\max} + d)(t - t_1)$ . An important episode of the avalanche evolution consists

<sup>3</sup> In these formulae, the determination of the cubic root of complex numbers shall be chosen in the following way: let  $z = r e^{i\theta}$  be a complex number ( $r \geq 0, -\pi < \theta \leq \pi$ ), then  $\sqrt[3]{z} = \sqrt[3]{r} e^{i\frac{\theta}{3}}$ .

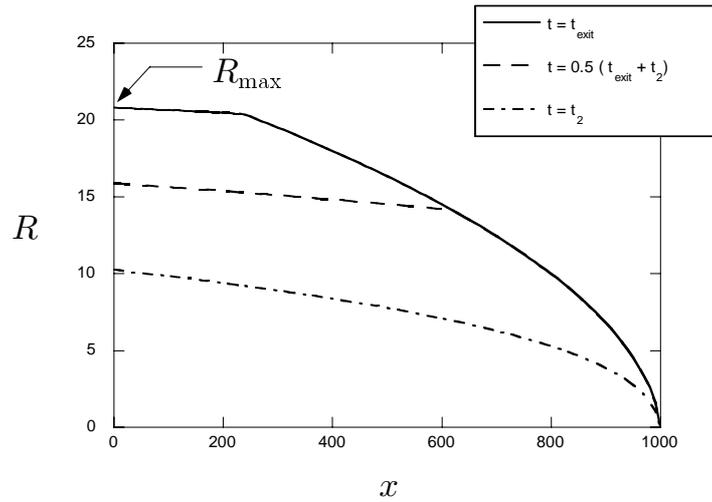


Figure 7.6 – Profile of the rolling thickness  $R$  during Stage II, at instants between  $t = t_{exit}$  and  $t = t_2$ . ( $R$  and  $x$  are given in grain diameters  $d$ ;  $v_r$ ,  $\alpha$  and  $L$  as in previous figures.) The amount of rolling grains globally decreases in the cell. Regions borders correspond to slope discontinuities. At  $t = t_{exit}$ , the peak amplitude  $R_{max}$  reaches the lower end of the cell. *Tracé du profil  $R$  durant l'étape II à différents instants entre  $t = t_{exit}$  and  $t = t_2$  ( $R$  et  $x$  sont donnés en diamètres de grains  $d$ , et les valeurs des paramètres  $v_r$ ,  $\alpha$  et  $L$  sont identiques à celles des figures précédentes). La quantité de grains roulants dans le système diminue. Les ruptures de pente indiquent les frontières entre les différentes régions de la cellule. Pour  $t = t_{exit}$ , le pic de l'avalanche atteint la frontière inférieure de la cellule.*

in this avalanche crest  $R_{max}$  reaching the bottom end and leaving the cell. This event occurs at a time  $t = t_{exit}$  whose value is obtained by solving  $x_{dh}(t) = 0$ :

$$t_{exit} = t_1 + \frac{v_r t_1}{\Gamma(R_{max} + d)} = t_1 \cdot \left[ 1 + \frac{v_r}{\Gamma(R_{max} + d)} \right]. \quad (7.27)$$

### Bottom region

The bottom region is defined as the spatial domain  $0 \leq x \leq x_{dh}(t)$ . The evolution equation for  $R$  is here the same as in the central region [i.e.  $\partial R/\partial t - \Gamma(R + d) \partial R/\partial x = 0$ ], and we again impose continuity at the border with the central region. We then find that  $R(x, t)$  in the bottom region is given by Eq. (7.19), as in Stage I.

The bottom region disappears when the downhill front reaches the lower end:  $x_{dh}(t) = 0$ , which by definition occurs at time  $t = t_{exit}$  [Eq. (7.27)]. To determine precisely the evolution of the avalanche after  $t_{exit}$ , we must discuss whether this disappearance of the bottom region occurs *before* or *after* the end of Stage II, or in other terms, whether we have  $t_{exit} \leq t_2$  or  $t_{exit} \geq t_2$ . Using Eq. (7.27), we form the ratio

$$\frac{t_{exit}}{t_2} = \frac{t_1}{t_2} \left[ 1 + \frac{v_r}{\Gamma(R_{max} + d)} \right]. \quad (7.28)$$

Provided that the cell dimension is much greater than the grain size (i.e.  $L \gtrsim 100d$ ) and that  $v_r \sim \Gamma d$  (these requirements being usually satisfied for common experiments), we have  $\Gamma R_{max} \gg v_r$ ,

and  $t_1/t_2 \ll 1$ . Hence we generally expect  $t_{\text{exit}} \ll t_2$ , and, consequently, as claimed earlier, in most cases the bottom region should disappear *before* the end of Stage II—after what there are only two regions left in the cell (central and top). The top region keeps shrinking, however, and finally also disappears, at the end of Stage II ( $t = t_2$ ). At this moment, the central region spans the entire cell, and the final profile of this stage  $R(x, t_2)$  is everywhere given by Eq. (7.24).

Successive “snapshots” of the rolling amount  $R$  during Stage II are shown in Fig. 7.6.

### 7.2.3 Stage III: The last grains are evacuated

This stage lasts from  $t = t_2$  until the end of the avalanche, at  $t = t_{\text{end}}$ . As discussed above, in most usual cases we have  $t_{\text{exit}} \ll t_2$ , so that both uphill and downhill fronts have reached the edges of the cell at the end of Stage II ( $x_{\text{dh}} = 0, x_{\text{uh}} = L$ ), and there is only one region left in the cell (see Fig. 7.7). Moreover, as now  $t > t_2$ , the slope of the static part is everywhere  $\theta_n$  and no amplification of the rolling grains can occur—the rolling phase is simply convected downwards. We now have to solve the evolution equation  $\partial R/\partial t - \Gamma(R + d) \partial R/\partial x = 0$ , together with the initial condition that Stage III evolves from what has been left by Stage II, i.e. from the profile  $R(x, t_2)$  as given by Eq. (7.24).

Solving with the method of characteristics gives the following implicit solution:

$$R(x, t) = R(\xi, t_2), \quad (7.29)$$

where

$$\xi = x + \Gamma [R(\xi, t_2) + d] (t - t_2) \quad (7.30)$$

(and  $0 \leq \xi \leq L$ ).

The physical interpretation of these equations is in fact very simple: Eq. (7.29) states that the quantity of rolling species found in  $x$  at time  $t$  was previously located in  $\xi$  at the beginning of Stage II ( $t = t_2$ ). Equation (7.30) gives a determination of this initial position  $\xi$ , by stating that from  $t_2$  until the considered instant  $t$ , the quantity of grains moved with a constant speed  $\Gamma [R(\xi, t_2) + d]$ , dependent on the local height  $R$ . In other words, during Stage III, the  $R$ -profile left by Stage II is convected downhill, but each vertical slice rolls with “its own velocity”. The grains near the top edge of the cell at the end of Stage II are the slowliest, since there  $R$  is close to zero. The profile inherited from Stage II thus “stretches” under the effect of velocity inhomogeneities (Fig. 7.8)<sup>4</sup>.

The last grains which roll out of the cell are those that started from the upper end of the cell at the beginning of Stage III (at  $t = t_2$ ). Since at this upper end, we have  $R = 0$ , these grains move with a constant speed  $v_0 = \Gamma d$ . At time  $t$ , they are located at  $x_{\text{last}}(t) = L - \Gamma d(t - t_2)$ , and the avalanche is extinct uphill:  $R = 0$  for  $x > x_{\text{last}}(t)$ . Finally, the avalanche ends when these last grains reach the bottom limit of the cell ( $x_{\text{last}} = 0$ ), at a time  $t_{\text{end}}$  given by  $t_{\text{end}} = t_2 + L/(\Gamma d)$ .

<sup>4</sup> In situations where  $t_{\text{exit}} \ll t_2$  is not fulfilled, the description of the avalanche is slightly modified: the bottom region still exists at the beginning of Stage III. Thus the  $R$ -profile left at the end of Stage II is given by Eq. (7.24) for  $x \geq x_{\text{dh}}(t_2)$ , and by Eq. (7.19) for  $x \leq x_{\text{dh}}(t_2)$ . Then, this profile is convected downhill much in the same way as described in the main text for the case  $t_{\text{exit}} \ll t_2$ .

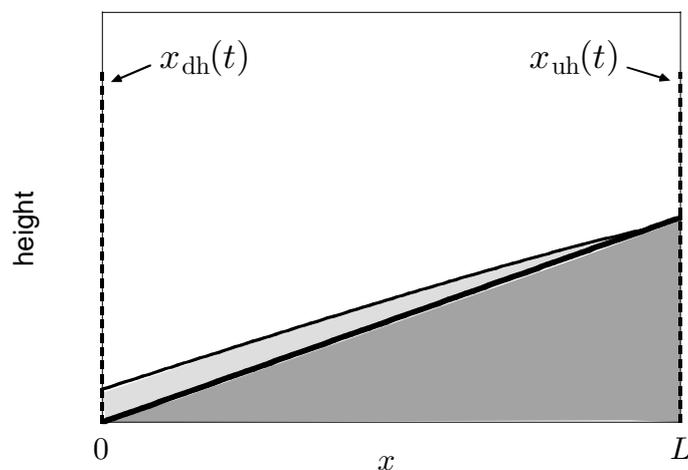


Figure 7.7 – In Stage III, both the uphill and downhill fronts have reached the cell borders (in most cases), and there is only one region in the cell. *Durant l'étape III, les deux fronts montant et descendant ont (en général) atteint les limites de la cellule, qui ne contient donc plus qu'une seule région.*

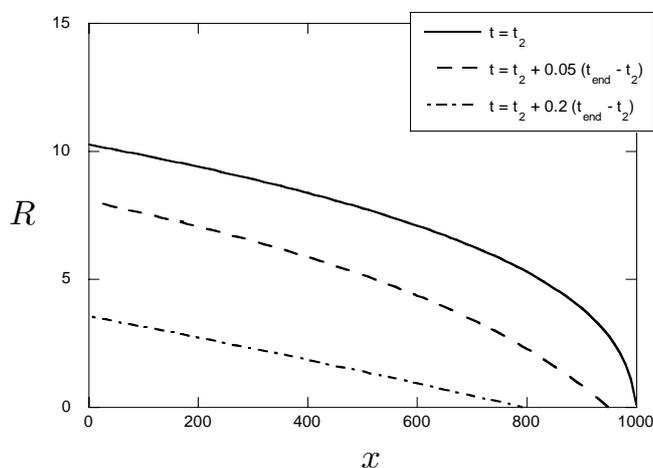


Figure 7.8 – Evolution of the rolling phase in the cell during Stage III. ( $R$  and  $x$  are given in grain diameters  $d$ ;  $v_r$ ,  $\alpha$  and  $L$  as in previous figures) The profile at the beginning of the stage ( $t = t_2$ ) is progressively convected downhill, but with a non-uniform velocity, and thus “stretches”. *Évolution de l'épaisseur roulante pendant l'étape III ( $R$  et  $x$  sont donnés en diamètres de grains  $d$ , et les valeurs des paramètres  $v_r$ ,  $\alpha$  et  $L$  sont identiques à celles des figures précédentes). Le profil présent au début de l'étape ( $t = t_2$ ) est convecté vers le bas, mais avec une vitesse inhomogène, ce qui entraîne sa dilatation progressive.*

## 7.3 Discussion and simple checks

### 7.3.1 Predictions for the maximum amplitude of the avalanche

#### Prediction in the case of a linear velocity profile

We have seen in Section 7.2.1 that the avalanche reaches its maximum amplitude  $R_{\max}$  at the end of Stage I, at time  $t = t_1$  [Eq. (7.20)]. We now give the exact analytical expression of  $R_{\max}$ . It is simply found by evaluating Eq. (7.18) at time  $t_1$  (since  $R_{\max}$  appears for the first time in the central region, at the very moment this region disappears, see Fig. 7.4):

$$R_{\max} = -d - \frac{v_r}{\Gamma} + \sqrt{\left(d + \frac{v_r}{\Gamma}\right)^2 + \frac{2L\alpha v_r}{\Gamma}}. \quad (7.31)$$

For large values of the system size  $L$ ,  $R_{\max}$  scales as

$$R_{\max} \sim \sqrt{2\alpha \frac{v_r}{\Gamma} L}, \quad (7.32)$$

that is, as the square root of the system size.

Let us give a couple of numerical applications of this last expression. In the case of a standard laboratory experiment, with  $L = 1$  m,  $d = 1$  mm,  $v_r/\Gamma = 3d$  and  $\alpha \sim 0.1$  rad, we find  $R_{\max} = 2.45$  cm. In the case of a system at the scale of a desert dune, made of fine sand, we take  $L = 10$  m,  $d = 0.2$  mm and, with others parameters unchanged, we get  $R_{\max} = 3.46$  cm. We thus observe that  $R_{\max}$  is quite small, even for large systems as a sand dune.

It is interesting to contrast this result with the work of Boutreux *et al.* [160], who carried the same calculation, but with a constant downhill convection velocity  $v_d = v_0$  (rather than  $v_d = \Gamma R$ ): they found  $R_{\max} \sim \alpha L$ . For the two above examples, their formula would lead to maximum amplitudes of respectively 10 cm and 1 m. The effect of the velocity gradient is thus to considerably limit the amplitude of avalanches, especially for large systems.

#### A simple argument for the maximum amplitude

We here present a simplified argument for the previous result (7.32) on the value of the maximum amplitude  $R_{\max}$ , which provides us with a more intuitive derivation and allows to avoid the tedious process of completely solving the avalanche equations.

Let us consider a point initially at the top edge of the cell. At  $t = 0$ , it starts being swept along by the granular flow and we assume that this point travels with the local surface velocity of the flow  $v(t) = \Gamma R(t)$ . We are now interested in the temporal evolution of the rolling height  $R$  at this traveling point, which shall be computed from the Lagrangian derivative  $dR/dt = \partial R/\partial t + v \partial R/\partial x$ . As long as the amplification process takes place, we have with the use of Eq. (7.14),  $dR/dt = \alpha v_r$ . This brings

$$R(t) = \alpha v_r t. \quad (7.33)$$

Hence,  $R(t)$  at the traveling point increases with time, as long as the amplification process lasts. After the amplification has stopped,  $R$  at the traveling point keeps constant ( $dR/dt = 0$ ). Thus,  $R$  reaches its maximum value  $R_{\max}$  at the end of the amplification. Let us call  $t_{\text{amp}}$  the duration

of this amplification. We can compute  $t_{\text{amp}}$  in the following way: the distance that the traveling point goes over during the amplification is of order  $L$ , so that  $t_{\text{amp}}$  must verify

$$L \simeq \int_0^{t_{\text{amp}}} v dt \quad (7.34)$$

i.e., with  $v \simeq \Gamma R(t) \simeq \Gamma \alpha v_r t$  [Eq. (7.33)],

$$L \simeq \int_0^{t_{\text{amp}}} \Gamma \alpha v_r t dt = \frac{1}{2} \Gamma \alpha v_r t_{\text{amp}}^2. \quad (7.35)$$

Inverting this relation, we finally find  $t_{\text{amp}} \simeq \sqrt{2L/(\Gamma \alpha v_r)}$ . Inserting this last expression into Eq. (7.33) gives the value of  $R_{\text{max}}$

$$R_{\text{max}} \simeq \sqrt{2\alpha \frac{v_r}{\Gamma} L}. \quad (7.36)$$

This is exactly similar to Eq. (7.32), found analytically, which was itself the limit of the complete expression (7.31) for large values of  $L$  (greater than a hundred  $d$ ).

The strongest assumption in the above simple derivation is that the amplification takes place over a distance of order  $L$ . Rigorously, this distance is equal to  $L - x_{\text{dh}}(t_1)$ , where  $x_{\text{dh}}(t_1)$  is the position of the downhill front at time  $t_1$ ; what makes our simple derivation successful is that  $x_{\text{dh}}(t_1)$  is generally quite close to zero (for  $L$  greater than a hundred  $d$ ).

### Generalization to power-law velocity profiles

The above result on  $R_{\text{max}}$  is valid for a linear velocity profile. One may wish to have similar predictions in other cases, for example if the velocity profile is of power-law type. Such an extension might be useful, because, even if power-law profiles seem to be encountered for flows on a *fixed* plane [176, 177] (rather than on a « free » pile as the one that is studied here), the situation is not fully clear as of today. We thus consider cases where the mean downhill velocity (across the flow) displays a dependence on the flowing thickness of the form  $v_d \sim \Gamma R^\beta$  (experimentally,  $\beta \simeq 3/2$  on rough planes [176, 177]).

As stated in the previous chapter (see p. 157 and p. 159), some changes are expected in the evolution equations (7.1) for  $R$  and  $h$ , when the velocity profile becomes power-law:

- (i) The form of the  $R$ -equation retains the same form, but with the minor change that the downhill convection velocity  $\Gamma R$  in front of the term  $\partial R/\partial x$  must be replaced by  $\Gamma R^\beta$  (within numerical factors).
- (ii) The  $h$ -equation on the other hand undergoes deep changes in its structure, with the introduction of new coupling terms involving  $R$ .

Under this changes, we have no proof that our simple argument yielding the expression of  $R_{\text{max}}$  can still be applied. But there are favorable clues, since this argument is mainly based on the (near-unchanged)  $R$ -equation, and not the  $h$ -equation. Of course, the exchange term in the  $R$ -equation does involve the local slope  $\theta = \partial h/\partial x$  [see eqs. (7.1)] and would thus require to know the new solution for  $h$  associated with the deeply modified  $h$ -equation; but the essence of the simplified argument is indeed to neglect the variations of the slope  $\theta$  and only retain its initial

value all along the cell (this hypothesis allowed us to consider that the distance over which the amplification of the traveling point occurred was of order  $L$ ). Thus, it seems plausible that the simplified argument on  $R_{\max}$  should still hold with power-law profiles.

Now, applying this argument is straightforward : we only need to go through the calculations of the previous section [*i.e.* from Eq. (7.34) to Eq. (7.36)], and replace the traveling point velocity with the new power-law form  $v(R) \simeq \Gamma R^\beta$ . This finally leads us to the following prediction for  $R_{\max}$  :

$$R_{\max} \simeq \left( \frac{\alpha v_r}{\Gamma} L \right)^{1/(\beta+1)} \quad (7.37)$$

Note that  $R_{\max}$  diminishes as  $\beta$  increases. In particular, for  $\beta = 3/2$ , Eq. (7.37) yields  $R_{\max} \simeq (\alpha L v_r / \Gamma)^{2/5}$ .

### 7.3.2 A possible experimental check

Beside direct checking of the avalanche profiles  $R$  and  $h$  predicted in our model, the *loss of material* at the bottom edge of the cell might also provide an alternative pathway for experimental tests. This loss  $Q_{\text{loss}}$  corresponds to the flow rate at the bottom of the cell:  $Q_{\text{loss}}(t) = \int_0^{R(x=0,t)} v(z) dz$ . In the case of a linear velocity profile  $v(z) = \Gamma(z+d)$ ,  $Q_{\text{loss}}$  is equal to

$$Q_{\text{loss}}(t) = \frac{\Gamma}{2} R(x=0,t)^2 + \Gamma d R(x=0,t), \quad (7.38)$$

where  $R(x=0,t)$  is given by Eq. (7.19) during Stages I and II, and by Eq. (7.29) during Stage III. Figure 7.9 shows the predicted shape of  $Q_{\text{loss}}$  as a function of time (solid curve). The curve displays a peak at time  $t = t_{\text{exit}}$ , corresponding to the moment when the maximum thickness  $R_{\max}$  rolls out of the cell. The value of this maximum flow rate is obtained by having  $R(x=0,t) = R_{\max}$  in Eq. (7.38), *i.e.*,

$$Q_{\text{loss}}^{\max} \simeq \frac{\Gamma}{2} R_{\max}^2. \quad (7.39)$$

The general shape of  $Q_{\text{loss}}(t)$  could be checked experimentally, and especially, the value of  $Q_{\text{loss}}^{\max}$  and  $t_{\text{exit}}$  could be compared to their theoretical value [see Eq. (7.27) for  $t_{\text{exit}}$ ].

It is of interest to compare our prediction for the loss of material with that of Boutreux *et al.* [160], who carried out similar calculations, but for an avalanche with a *constant* downhill velocity  $v$  in the rolling phase. This comparison, however, cannot be made without a further assumption: in our approach, the fundamental parameter is the constant velocity gradient  $\Gamma$ , whereas, in Boutreux *et al.*, the description is based on a typical velocity  $v$ . Hence, in order to make the comparison possible, one must arbitrarily choose how  $\Gamma$  and  $v$  are related. In Figure 7.9, we compare the predictions of both approaches for the loss of material on the basis of the numerical relation  $v \simeq 3\Gamma d$ .

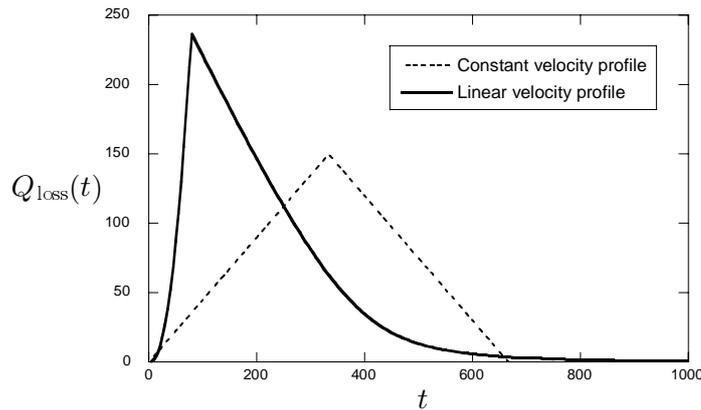


Figure 7.9 – Loss of material  $Q_{\text{loss}}(t)$  at the bottom edge of the cell as a function of time. ( $Q$  is in units of  $\Gamma d^2$ ,  $t$  in units of  $\Gamma^{-1}$ ;  $v_r$ ,  $\alpha$  and  $L$  as in previous figures.) Solid line, predicted shape with a linear velocity profile in the flow; dashed line, predicted shape in the case of a constant velocity profile in the flow, from [160], with the choice  $v = 3\Gamma d$  (see text). *Perte de matière  $Q_{\text{loss}}(t)$  au bas du système, en fonction du temps ( $Q$  est donné en unités  $\Gamma d^2$ ,  $t$  en unités  $\Gamma^{-1}$ ;  $v_r$ ,  $\alpha$  et  $L$  ont les mêmes valeurs que dans les figures précédentes). Courbe pleine : prédiction pour un écoulement présentant un profil de vitesse linéaire. Courbe pointillée : prédiction correspondante pour un profil de vitesse constant, tirée de [160], avec le choix  $v = 3\Gamma d$  (voir texte).*

### 7.3.3 Concluding remarks

#### Some experimental evidences in closely related systems

The system chosen here (a cell open at one end) is of course only one possibility among many others. The case of a *closed* rotating drum, for instance, would be very interesting to describe, both in the intermittent avalanching regime and in the permanent flow regime (for which experimental profiles are now available [154]).

Recently, Khakhar *et al.* have carried experiments on piles in cells either open or closed at the bottom, and studied the steady-state regimes obtained when the systems were continuously fed with rolling material at the top. Very interestingly, in the closed system, they find that the (steady-state) rolling thickness  $R$  has a parabolic profile which has exactly the same structure as our equation (7.16), and, in particular, agrees with our  $R \sim (L - x)^{1/2}$  prediction<sup>5</sup>.

#### Regions of small $R$

Our description of the avalanche exhibits, in different places, a rolling thickness which vanishes ( $R \ll d$ ): for example, at the top of the cell, we imposed the simple boundary condition  $R(x = L, t) = 0$  [Eq. (7.9)]. Obviously, very close to this boundary (and in other locations of small  $R$ ), the continuum description breaks down and our analytical predictions lose their meaning. However, this occurs only in very limited domains of the avalanche surface, and probably, does not affect the validity and the structure of our results on larger scales.

<sup>5</sup> It may at first seem strange that our theoretical prediction  $R \sim (L - x)^{1/2}$ , which corresponds to an *open* system, can fit the results of the above-mentioned experiment by Khakhar *et al.* on a *closed* system. However, this agreement is not fortuitous, and it is indeed possible to rigorously demonstrate why this specific prediction is, in fact, transposable to the closed system (but the other theoretical results presented in this chapter are not!).

### Effects of polydispersity

It is of common knowledge that real granular materials are generally intrinsically polydisperse. This may have drastic effects on the behavior of the flow, and capturing more precisely the physics of real avalanches would certainly suppose to take polydispersity into account. However, the treatment of full polydispersity is a difficult task and, to our knowledge, no general theoretical description is available at present. Yet, the BCRE equations have been extended to the case of binary mixtures [169–171], and it could be interesting to study the changes brought about in this case by a velocity gradient in the flow.

### Other scenarios for avalanche triggering

The description presented here is based on the assumption that the avalanche starts with the fluidization of an initial gliding layer on the surface of the pile, but, as was mentioned at the beginning of this chapter, the real situation is still unclear as of now. It would thus be interesting to study the opposite scenario of an avalanche growing from a few, localized, unstable points. In this respect, some modifications might be needed—for example, the details of the friction law for thin flows may become essential for a relevant modelization [151, 179]. We may also note that, in studying the early processes of initiation, the granular flow model by Aranson and Tsimring [155, 156] (mentioned on p. 146) might be better suited, as its very principle is to allow the description of *partially* fluidized states.

## Appendix: Detailed calculations for Stage I

In this Appendix, we give more details on the method of characteristics used to solve the non-linear equation (7.14) which governs the evolution of the rolling thickness  $R$  in our model.

### Method for solving the evolution equation of $R$

Equation (7.14) is a first-order partial differential equation of the quasi-linear class, that is, linear in the first derivatives: such equations can be solved by the well-known method of characteristics (see for example [181, 182]).

More specifically, the principle of the method is to solve Eq. (7.14) along characteristic curves given in the parametric form  $\{t(s), x(s), R(s)\}$ , with  $s$  the parameter. The idea is to write the variation  $dR/ds$  using the classical identity

$$\frac{dR}{ds} = \frac{\partial R}{\partial t} \frac{dt}{ds} + \frac{\partial R}{\partial x} \frac{dx}{ds}, \quad (7.40)$$

and to compare with the differential equation to be solved, in our case Eq. (7.14):

$$\alpha v_r \mathcal{H}(x - v_r t) = \frac{\partial R}{\partial t} - \Gamma(R + d) \frac{\partial R}{\partial x}. \quad (7.41)$$

By identification, we thus see that the functions  $t(s)$ ,  $x(s)$  and  $R(s)$  obey the set of coupled ordinary differential equations

$$\frac{dt}{ds} = 1, \quad \frac{dx}{ds} = -\Gamma(R + d), \quad \frac{dR}{ds} = \alpha v_r \mathcal{H}(x - v_r t). \quad (7.42)$$

Upon integration, we can find the equations for the characteristics, with unspecified integration constants which are further identified by imposition of the boundary and/or initial conditions. In general, one obtains a parametric solution  $\{t(s), x(s), R(s)\}$ , but it is sometimes possible to recombine these parametric forms together and find an *explicit* solution  $R(x, t)$ .

We hereafter give detailed calculations for the first stage of the avalanche only. These derivations are separated into the different spatial regions that were defined earlier, and we will show how these naturally emerge from the derivations.

### Top region

In this region, we have by definition  $x > v_r t$ , so that Eqs. (7.42) read

$$\frac{dt}{ds} = 1, \quad \frac{dx}{ds} = -\Gamma(R + d), \quad \frac{dR}{ds} = \alpha v_r. \quad (7.43)$$

We also use the boundary condition  $R(x = L, t) = 0$  for  $t \geq 0$ , which we parametrize with the parameter  $\xi$ . For simplicity's sake, on each characteristic crossing the boundary curve we arbitrarily choose the value of the parameter  $s$  to be zero at the crossing point. This determines the integration constants:

$$t(s = 0) = \xi, \quad x(s = 0) = L, \quad R(s = 0) = 0. \quad (7.44)$$

Note that  $\xi \geq 0$  since  $t(s=0) \geq 0$ . Solving for Eqs. (7.43) together with Eqs. (7.44) yields the following equations of the characteristic curves:

$$(i) \quad t(s) = s + \xi, \quad (ii) \quad x(s) = -\frac{1}{2}\Gamma\alpha v_r s^2 - \Gamma d s + L, \quad (iii) \quad R(s) = \alpha v_r s. \quad (7.45)$$

We now wish to write the solution  $R$  explicitly in terms of  $x$  and  $t$ , rather than in terms of the parameters  $\xi$  and  $s$ . To do so, we invert Eq. (7.45-ii), writing  $s$  as a function of  $x$ , and we replace into Eq. (7.45-iii), which yields the explicit solution

$$R(x, t) = -d + \sqrt{d^2 + 2(L - x)\frac{\alpha v_r}{\Gamma}}. \quad (7.46)$$

This is the result that was given, within the main text, in Eq. (7.16).

We now have to verify the condition that  $\xi \geq 0$  for the solution (7.46) to be valid. By combining Eq. (7.45-i) with (7.45-iii), this condition can be rewritten as  $t - R(x, t)/\alpha v_r \geq 0$ . By replacing  $R$  into this inequality [using (7.46)], we finally obtain a spatial condition for the validity of (7.46): this solution holds in the spatial region  $x \geq x_{\text{dh}}(t)$ , where

$$x_{\text{dh}}(t) = L + \frac{\Gamma}{2\alpha v_r} d^2 - \frac{1}{2}\Gamma\alpha v_r \left(t + \frac{d}{\alpha v_r}\right)^2. \quad (7.47)$$

This is the mathematical origin of the “downhill front” that was described intuitively in the main text as the limit of extension of the boundary effects originating in the upper edge of the cell.

### Central region

In the central region, the evolution equation for  $R$  is the same as in the top region, so that the differential equations giving the characteristics also are the same [Eqs. (7.43)]. But now we must impose the initial condition  $R(x, t=0) = 0$ , which translates into the following set of initial conditions for the characteristics:

$$t(s=0) = 0, \quad x(s=0) = \xi, \quad R(s=0) = 0 \quad (7.48)$$

(with the condition  $0 \leq \xi \leq L$ ). Integrating the characteristics equations (7.43), we obtain

$$(i) \quad t(s) = s, \quad (ii) \quad x(s) = -\frac{1}{2}\Gamma\alpha v_r s^2 - \Gamma d s + L, \quad (iii) \quad R(s) = \alpha v_r s. \quad (7.49)$$

Combining (7.49-i) and (7.49-iii) gives an explicit solution for  $R$ :  $R(x, t) = \alpha v_r t$ .

This solution also is valid only in a certain spatial domain. It is limited upwards by the top region [i.e.  $x \leq x_{\text{dh}}(t)$ ]. It is also limited downwards by  $x_{\text{uh}}(t)$ , because at this point the form of the evolution equation of  $R$  changes (the amplification term vanishes), and so does the form of the differential equations (7.42) determining the characteristics.

### Bottom region

In this region, we have  $x \leq v_r t$ , and Eqs. (7.42) become

$$dt/ds = 1, \quad dx/ds = -\Gamma(R + d) \quad dR/ds = 0. \quad (7.50)$$

Here, the boundary condition is given by the continuity of  $R$  at the border of the central and the bottom zones:  $R(x = x_{\text{uh}}(t), t) = \alpha v_r t$  for  $t \geq 0$ . This writes in a parametrized form:

$$t(s = 0) = \xi, \quad x(s = 0) = v_r \xi, \quad R(s = 0) = \alpha v_r \xi. \quad (7.51)$$

Solving (7.50) and rewriting  $R$  explicitly in terms of  $x$  and  $t$  leads to the solution

$$R(x, t) = -\frac{1}{2} \left( d + \frac{v_r}{\Gamma} - \alpha v_r t \right) + \frac{v_r}{2\Gamma} \sqrt{\left( \frac{\Gamma d}{v_r} + 1 - \Gamma \alpha t \right)^2 + 4 \frac{\Gamma \alpha}{v_r} (x + \Gamma d t)}, \quad (7.52)$$

valid for  $0 \leq x \leq x_{\text{uh}}(t)$ .



**Quatrième partie**

**Drainage des films de savon**



# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>189</b>
<b>8 Drainage des films de savon</b>	<b>191</b>
8.1 Le drainage des films rigides . . . . .	191
8.2 Le drainage des films mobiles et la régénération marginale . . . . .	195
8.3 Questions ouvertes sur la régénération marginale . . . . .	201
<b>9 Striction marginale d'un film de savon</b>	<b>203</b>
9.1 Approche qualitative du problème . . . . .	203
9.1.1 Description de l'état initial . . . . .	203
9.1.2 Formation d'une striction – Approche qualitative . . . . .	206
9.1.3 Problèmes de drainage apparentés et singularités hydrodynamiques . . . . .	207
9.2 Résolution complète du profil du film . . . . .	210
9.2.1 Équation d'évolution et hypothèses . . . . .	211
9.2.2 Profil du film dans la région de Plateau . . . . .	214
9.2.3 Profil du film dans la région centrale . . . . .	215
9.2.4 Profil du film dans la région de striction . . . . .	221
9.3 Discussion des résultats . . . . .	229
9.4 De la « striction marginale » à la régénération marginale? . . . . .	234



# Introduction

Bulles et films de savon sont des objets de fascination et de curiosité universelles. Enfants, nous avons tous soufflé des bulles de savon, et avons observé avec émerveillement leur envol, le chatoiement de leurs couleurs, puis leur éclatement. Il y a quatre mille ans, les Assyriens tentaient, à travers l'observation des figures complexes dessinées par certaines taches noires à la surface de films d'eau et d'huile, de deviner ce que réservait l'avenir (méthode divinatoire connue sous le nom de lécanomancie) [184].

Les scientifiques, et non des moindres, ont subi le même attrait et ont depuis longtemps étudié ces objets. Ainsi, parmi les contributeurs les plus célèbres, on recense Newton, Hooke, Young, Brewster, Plateau, Lord Kelvin, Dupré, Marangoni, Gibbs, Lord Rayleigh, Perrin, Langmuir, etc. Les films et bulles de savon se sont en effet avérés de très riches sources de questionnements : depuis Newton jusqu'aujourd'hui, on a cherché à décrire et à comprendre l'origine de la coloration des films et l'existence de films « noirs », les forces en jeu (tension superficielle, forces visqueuses de surface, forces de van der Waals, etc.), la stabilité des bulles et films, les formes géométriques « minimales » qu'ils adoptent, la thermodynamique des interfaces en présence, l'hydrodynamique de l'éclatement des films et des bulles, la turbulence à deux dimensions dans les films. . .

Parmi ces thèmes de recherche, l'étude du *drainage* des films de savon (c'est-à-dire comment un film se vide progressivement de son contenu sous l'effet de la gravité et s'amincit) a connu ses premières heures avec J. W. Gibbs vers 1870 [185], puis a progressé de manière décisive au xx<sup>e</sup> siècle avec les travaux de K. J. Mysels, K. Shinoda et S. Frankel [186]. Ces auteurs ont effectué une série d'expériences remarquables, assorties de modélisations théoriques, qui ont jeté les bases de la compréhension moderne du phénomène de drainage. Nous reviendrons sur certaines de ces expériences-clés dans le chapitre suivant. Dès cette époque, cependant, les auteurs reconnaissaient la complexité de certains des mécanismes observés, en premier lieu la *régénération marginale* à laquelle nous nous intéresserons particulièrement et que nous décrirons plus loin. Aujourd'hui encore, notre compréhension de ce processus reste qualitative et comporte de larges zones d'ombre.

Au-delà son intérêt en soi, la compréhension du drainage des films revêt une importance technologique, car elle pourrait (peut-être) contribuer à une meilleure compréhension du drainage des *mousses*, dont la maîtrise est capitale pour de nombreuses applications, de la qualité de la bière à la sécurité des usines chimiques (pour une présentation récente, voir la réf. [187]). Les mousses sont constituées d'un ensemble de films de savon de petite taille connectés par un réseau de « canaux ». En général, la plus grande partie du liquide présent dans les mousses est contenue dans ces canaux, et les modèles actuels [187] se concentrent sur la description des écoulements

dans ces canaux (ainsi qu'aux « nœuds » formés par la rencontre de plusieurs canaux). Certains résultats expérimentaux récents laissent cependant penser que le rôle des films n'est pas toujours négligeable [188], et de Gennes a proposé dernièrement une description alternative du drainage des mousses où les films, bien que peu importants en masse, sont cinétiquement limitants et contrôlent le drainage [189]. De ce point de vue, comprendre davantage le drainage des films de savon ne peut qu'être utile.

Le travail que nous présentons ici [190] a une portée beaucoup plus limitée : nous nous consacrons à décrire, dans le problème du drainage d'un film *seul*, la situation qui se met en place au début de son évolution ; nous montrons ainsi que le film se « pince » auprès de ses bordures, en formant un goulot d'étranglement localisé, et calculons comment ce pincement perturbe le profil du film sur des distances relativement grandes. Cet état pincé nous semble être le *préliminaire* à l'établissement du mécanisme de régénération marginale, essentiel au drainage. En ce sens, notre étude doit être considérée comme un premier pas dans une analyse plus complète de la régénération marginale – qui reste à accomplir.

Notre présentation s'organisera en deux chapitres. Dans le premier chapitre, nous détaillerons le contexte de notre étude : nous décrirons les expériences de Mysels *et al.* sur le drainage des films et exposerons les différents mécanismes (plus ou moins qualitatifs) proposés, dont le processus de régénération marginale. Dans le second chapitre, nous présenterons notre étude proprement dite, qui consiste en une description complète de la dynamique de striction progressive du film – avant la mise en place de la régénération marginale –, avec notamment le calcul du profil d'épaisseur du film et les différentes distances caractéristiques qui y sont associées. Nous concluerons ce chapitre en esquissant les liens qui peuvent exister entre ce phénomène de striction et la régénération marginale ; nous nous appuierons pour cela sur deux modèles récents qui discutent la nature et la formation des instabilités de la régénération marginale.

## Chapitre 8

# Drainage des films de savon

Ce chapitre est consacré à une brève revue des résultats « classiques » sur le drainage des films de savon, dus pour la plupart aux travaux de Mysels, Shinoda et Frankel dans les années cinquante [186]. La situation que nous considérons est extrêmement simple : on trempe un cadre (de verre ou de métal) dans une solution d'eau savonneuse, puis on le retire ; on emmène ainsi un film de savon, tendu à l'intérieur du cadre, dont on observe le drainage. Le film a une épaisseur initiale de quelques microns et arbore des franges d'interférences. C'est à l'aide de ces franges (dont on suit le déplacement avec le temps) que l'on peut connaître avec précision le profil du film de savon et la vitesse du drainage.

De nombreux auteurs ont remarqué qu'il existait deux catégories principales de films : certains films présentent un drainage *lent* (en plusieurs heures), tandis que d'autres subissent un drainage *rapide* (en quelques minutes). Miles *et al.* [191] associèrent l'existence de ces deux régimes de drainage à la nature de la couche recouvrant les surfaces libres du film : les films à surfaces « rigides » (c'est-à-dire de grande viscosité de surface) drainent lentement, tandis que les films à surfaces « mobiles » (de faible viscosité de surface) drainent rapidement. Epstein *et al.* [192] confirmèrent ce lien en montrant qu'avec le même surfactant, on pouvait à basse température obtenir un film rigide et à haute température un film mobile, avec une transition assez nette correspondant à la fluidisation de la couche de surfactant.

L'observation visuelle directe des deux types de film montre aussi de claires différences [186] : pour les films rigides, la surface du film est généralement calme, tandis que la surface des films mobiles montre dans les régions proches de la bordure du film une forte agitation avec des mouvements turbulents, sur lesquels nous reviendrons. Dans ce chapitre, nous décrivons ces deux types de drainages, en commençant par le drainage lent.

### 8.1 Le drainage des films rigides

Ce drainage se déroule sur une échelle de temps typique de plusieurs heures et est rencontré avec des tensio-actifs formant des surfaces rigides de forte viscosité de surface. Nous allons voir que l'on peut décrire ce drainage à l'aide d'un mécanisme tout à fait simple.

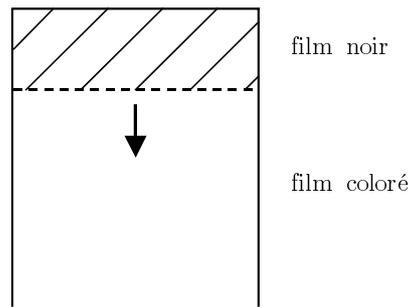


FIGURE 8.1 – Aspect d'un film rigide au cours du drainage. La zone du film noir s'étend progressivement.

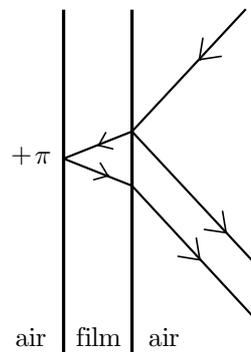


FIGURE 8.2 – Réflexion des rayons lumineux sur le film. Les rayons réfléchis sur la surface de gauche acquièrent un déphasage supplémentaire de  $\pi$ .

### Aspect visuel du film

L'aspect du film lors du drainage lent est le suivant : le film présente une zone colorée, comportant des franges d'interférences (franges d'égale épaisseur) à peu près horizontales, surmontée par une zone dite de « film noir », ainsi nommé car il ne reflète aucune couleur et apparaît ainsi noir lorsqu'il est observé contre un fond noir (figure 8.1). L'origine optique du film noir se comprend aisément en considérant l'interférence des deux rayons représentés sur la figure 8.2. Le premier de ces rayons est réfléchi directement par la surface de droite du film, tandis que le deuxième effectue un aller-retour à travers le film en se réfléchissant sur la surface de gauche. Lors de cette réflexion sur la surface de gauche, le second rayon subit un déphasage de  $\pi$  car le milieu contre lequel il se réfléchit (l'air) est moins réfringent que le milieu dans lequel il se propage (le film). Lorsque le film devient très mince (d'épaisseur nettement plus petite que les longueurs d'ondes du spectre visible), le chemin optique associé à la traversée de l'épaisseur du film devient négligeable, et le seul déphasage qui subsiste entre les deux rayons est celui dû à la réflexion à gauche (égal à  $\pi$ ). Par conséquent, les deux rayons sont exactement en *antiphase*, et ce pour toutes les longueurs d'ondes : l'interférence est donc destructive et il n'y a pas de rayon réfléchi. Dans ce cas, le film apparaît comme parfaitement transparent, c'est-à-dire parfaitement noir lorsqu'il est placé contre un fond noir. Ainsi, les « zones noires » dans les films

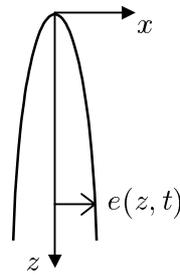


FIGURE 8.3 – Placement des axes pour le drainage lent d'un film rigide.

de savon sont des régions très minces (leur épaisseur varie de quelques dizaines à quelques centaines d'angstroms en fonction de la nature du surfactant et de la teneur en sels de la solution interstitielle).

### Drainage visqueux et profil parabolique

Nous cherchons maintenant à construire une solution analytique approchée du profil du film pendant le drainage [186]. L'idée est simplement de décrire ce dernier comme l'écoulement visqueux du liquide intralamellaire en considérant les deux couches de surfactant comme deux « murs » rigides.

Notons  $z$  la coordonnée verticale, et  $x$  la coordonnée horizontale (figure 8.3). L'origine  $z = 0$  est prise en haut du cadre. Nous supposons que le profil du film est symétrique vis-à-vis de l'axe  $x$ , et nous désignons par  $e(z, t)$  la demi-épaisseur du film. Enfin, nous travaillons dans l'approximation de lubrification, en supposant l'écoulement quasi-parallèle dans la direction  $z$ . D'après l'équation de Stokes, on a alors  $\eta \partial^2 v_z / \partial x^2 = -\rho g + \partial p / \partial z$ , où  $\eta$  et  $\rho$  désignent la viscosité et la densité du liquide entre les surfaces rigides,  $v_z$  la vitesse selon  $z$ ,  $g$  la gravité, et  $p$  la pression dans le film. Dans la mesure où les surfaces sont rigides, on peut dans un premier temps négliger le gradient de pression dû à la courbure des interfaces par rapport au terme gravitaire [186], de sorte que l'on ne garde qu'une forme simplifiée de l'équation  $\eta \partial^2 v_z / \partial x^2 = -\rho g$ . En intégrant cette expression deux fois, et en appliquant des conditions de non-glissement aux surfaces, on trouve un profil de vitesse parabolique :  $v_z = \frac{1}{2}(\rho g / \eta)(x^2 - e^2)$ . Le débit vertical dans le film  $Q = 2 \int_0^e v_z(x) dx$  prend alors la valeur  $Q = \frac{2}{3}(\rho g / \eta) e^3$ . En utilisant ensuite la relation de conservation du liquide  $2 \partial e / \partial t + \partial Q / \partial z = 0$ , on aboutit à l'équation suivante régissant l'évolution de l'épaisseur-moitié  $e$  :

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\rho g}{\eta} e^2 \frac{\partial e}{\partial z} = 0. \quad (8.1)$$

On reconnaît ici une équation des ondes du premier ordre, de nature non-linéaire, car la vitesse de propagation est proportionnelle à  $e^2$ , et dépend donc de l'amplitude locale de l'onde. Visuellement, cela se traduit par le fait que chaque frange d'égale épaisseur sur la surface du film descend au cours du drainage avec une vitesse qui lui est propre, d'autant plus petite que l'épaisseur locale est faible.

On peut proposer une solution auto-similaire à l'équation aux dérivées partielles (8.1), en posant  $e(z, t) = f(u)$  avec  $u = z/t^\beta$ . En substituant cette forme dans (8.1), on obtient

$$-\beta \frac{z}{t^{\beta+1}} f' + \frac{\rho g}{\eta} \frac{1}{t^\beta} f^2 f' = 0, \quad (8.2)$$

qui se révèle être en fait une équation purement *algébrique* sur  $f$  puisqu'on observe que les dérivées se simplifient. En réarrangeant, on parvient à

$$f(u) = \left( \frac{\eta}{\rho g} \right)^{1/2} \left( \frac{\beta z}{t} \right)^{1/2}. \quad (8.3)$$

Or,  $f$  est par définition une fonction de  $u = z/t^\beta$ ; pour que l'expression ci-dessus puisse se récrire en fonction de  $u$  seulement, on doit nécessairement choisir  $\beta = 1$ , et l'on obtient  $f(u) = (\eta/\rho g)^{1/2} \sqrt{u}$ . En retranscrivant ce résultat en termes de grandeurs physiques, on voit finalement que le film adopte un profil parabolique donné par

$$e(z, t) = \left( \frac{\eta}{\rho g} \right)^{1/2} \left( \frac{z}{t} \right)^{1/2}. \quad (8.4)$$

Nous pouvons énoncer plusieurs remarques quant à cette solution :

- Cette solution parabolique n'est pas valable pour  $t \rightarrow 0$ , (sauf à avoir initialement des épaisseurs très grandes, ce qui n'est pas notre cas). Elle ne devient donc pertinente qu'après un certain délai, durant lequel le film transite de son profil initial vers la forme parabolique proposée : Braun *et al.* [193] ont ainsi montré de manière rigoureuse que, partant d'un profil initialement linéaire, le film rejoint rapidement ce profil parabolique. La solution (8.4) joue en quelque sorte le rôle d'attracteur de la dynamique du film.
- Pour obtenir cette solution, nous avons négligé l'influence de la pression de Young-Laplace, proportionnelle à la courbure de la surface. Dans la réf. [193] l'effet de l'introduction de cette pression est étudié avec précision, et les résultats montrent que le haut et le bas du film dévient quelque peu du profil parabolique de l'éq. (8.4), tandis que la région intermédiaire s'y conforme bien.
- Enfin, cette solution ne tient pas réellement compte de l'existence du film noir dans la partie supérieure du film (figure 8.1). Mysels *et al.* [186] montrent en effet que la dynamique du film noir ne s'explique correctement qu'en faisant appel au processus de régénération marginale que nous décrirons dans la section 8.2, et que l'amincissement dû au drainage visqueux seul n'y suffit pas. Néanmoins, cette imperfection de la présente description prête peu à conséquence ici : la régénération marginale est peu active dans les films rigides, si bien que la progression du film noir reste lente; ainsi, c'est bien l'écoulement visqueux que nous avons décrit qui domine, globalement, le drainage du film. Expérimentalement, Mysels *et al.* [186] observent que la solution parabolique (8.4) rend en fait bien compte du profil de la partie *colorée* du film, à partir du moment où l'on *translate* la parabole vers le bas au fur et à mesure de la progression du film noir (voir figure 8.4).

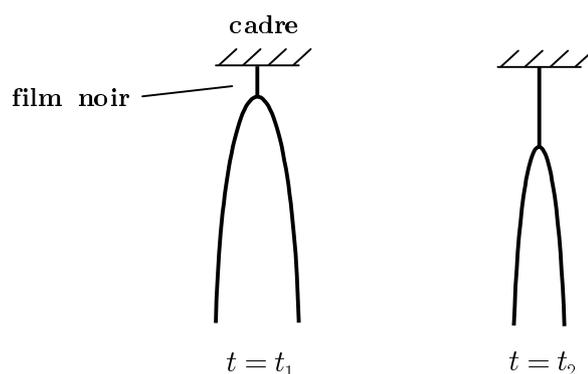


FIGURE 8.4 – Le profil réel d’un film rigide au cours de son drainage correspond à une translation progressive de la solution parabolique [éq. (8.4)] vers le bas au fur et à mesure que le film noir s’étend.

### Temps caractéristique du drainage

Il est facile de voir à partir de la solution (8.4) que le drainage est très lent : en la récrivant sous la forme  $t = (\eta/\rho g)z/e^2$ , on trouve que le temps caractéristique  $\tau$  pour qu’une tranche de film d’épaisseur typique  $e = 1 \mu\text{m}$  descende d’une hauteur  $z = 10 \text{ cm}$  vaut (avec  $\eta = 1 \text{ cP}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $g = 10 \text{ m/s}^2$ ) :  $\tau \simeq 3 \text{ heures}$ .

## 8.2 Le drainage des films mobiles et la régénération marginale

Nous nous intéressons maintenant au drainage rapide (une dizaine de minutes) se produisant avec les films dont la surface est relativement peu visqueuse et autorise des mouvements du tensio-actif (« films mobiles »). La phénoménologie de ce type de drainage est bien distincte du drainage des films rigides. Les écoulements complexes qu’on peut y observer en rendent la modélisation beaucoup plus difficile, si bien qu’à ce jour notre compréhension en reste parcellaire. Nous nous limitons ici à faire le descriptif des expériences fondamentales de Mysels *et al.* [186] qui permirent de mettre en évidence le mécanisme de régénération marginale qui est au cœur du drainage rapide.

### Aspect visuel du film

L’observation visuelle de la surface d’un film mobile montre la phénoménologie suivante [186] (schématisée sur la figure 8.5) : à l’instar d’un film rigide, le film mobile présente une partie « noire » surplombant une partie colorée ; mais la partie noire s’étend ici nettement plus rapidement. On observe en outre que la surface du film est agitée, tout particulièrement à proximité de trois des quatre bordures du film (les deux bordures latérales et la bordure inférieure), où se produisent des écoulements rapides et turbulents de direction globalement ascendante. Les deux parois latérales semblent plus actives que la paroi inférieure, et l’écoulement à leur voisinage ressemble de manière frappante aux figures engendrées par la convection de l’air au-dessus d’un radiateur.

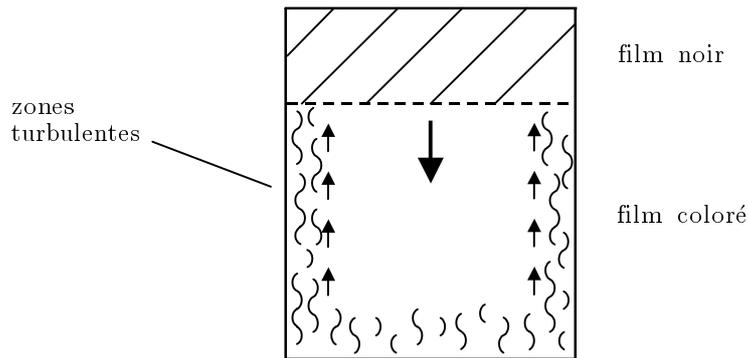


FIGURE 8.5 – Aspect schématique d'un film de savon mobile lors de son drainage. On observe des mouvements ascendants rapides près des bordures du film (flèches montantes), tandis que la frontière entre film noir et film coloré progresse vers la base du film (flèche descendante).

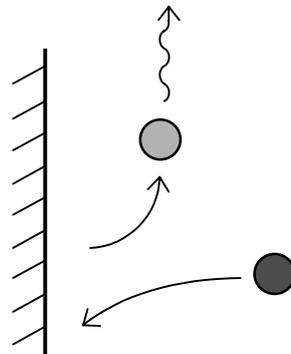


FIGURE 8.6 – Mécanisme de la régénération marginale selon Mysels *et al.* [186]. À proximité des parois verticales sont engendrées des portions de film mince qui s'élèvent ensuite comme des ballons d'air chaud (en gris clair), tandis que des portions de film plus épaisses sont absorbées (en gris foncé), de sorte que le nombre total de molécules de surfactant présentes à la surface du film est conservé.

### Mécanisme de régénération marginale

Mysels *et al.* ont baptisé ce phénomène de convection du nom de *régénération marginale*, en raison de sa localisation le long des bordures, et lui attribuent un rôle central pour expliquer l'amincissement beaucoup plus rapide des films mobiles comparativement aux films rigides. L'hypothèse fondamentale du mécanisme proposé par Mysels et ses collaborateurs est que l'aire par molécule de surfactant à la surface du film est en première approximation fixée dans le système, ce qui signifie que l'écoulement surfactant est incompressible [186]. Mysels *et al.* suggèrent alors que la régénération marginale procède en *engendrant des petites portions de film mince* près des bordures du cadre, qui sont injectées dans le film en même temps que la couche de surfactant qui les recouvre (voir figure 8.6). En raison de l'incompressibilité de l'écoulement de surface, il est nécessaire que dans le même temps, le phénomène inverse, *i.e.* l'absorption par les bordures d'autres portions de film (avec leurs surfaces) se produise. Pour que le bilan global de ce mécanisme aboutisse à un amincissement général du film, il faut que les

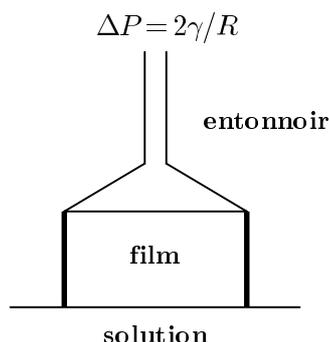


FIGURE 8.7 – Montage pour obtenir un film cylindrique (dessin en coupe). Le film est suspendu à une sorte d'entonnoir renversé, dans lequel on instaure une surpression  $\Delta P = 2\gamma/R$  (où  $R$  est le rayon du cylindre), de sorte que les parois du film soient bien verticales.

éléments de fluide injectés soient plus minces que la moyenne et les éléments absorbés plus épais. Au total, le processus de régénération marginale proposée par Mysels *et al.* consiste donc, de manière simultanée, en l'émission de zones fines et l'absorption de zones épaisses par les bordures du cadre : tout se passe finalement comme si les éléments de film épais disparaissaient près des bords et étaient « régénérés », par ces mêmes bords, sous forme de portions de film fin de même surface – ce qui explique la terminologie choisie par Mysels *et al.* pour désigner ce phénomène.

Dans la pratique, ce mécanisme de régénération marginale domine largement, pour les films mobiles, le drainage visqueux par gravité que nous avons invoqué pour les films rigides. Il permet aussi de comprendre l'origine des écoulements ascendants près des parois : les éléments de film mince qui y sont engendrés sont moins denses que le fluide environnant<sup>1</sup>, et subissent donc une force d'Archimède supérieure à leur poids qui les fait remonter le long des parois verticales – comme un courant d'air chaud (figure 8.6).

### Rôle des parois verticales et influence de la gravité

Nous décrivons ici deux expériences intéressantes de Mysels, Shinoda et Frankel [186]. La première de ces expériences visait à démontrer le rôle des parois *verticales* dans la régénération marginale, prépondérantes par rapport à la paroi inférieure. Pour ce faire, les auteurs utilisèrent un montage astucieux, schématisé sur la figure 8.7, et obtinrent ainsi un film cylindrique, d'axe de révolution vertical, qui ne présentait donc pas de bordures verticales. Seules les bordures horizontales étaient présentes, celle du bas étant constituée directement par le ménisque avec le bain de solution savonneuse dont le film a été extrait. Il apparut que le drainage du film était très nettement ralenti par rapport aux films possédant des parois verticales, ce qui montrait

<sup>1</sup> Nous parlons là en termes de densité « projetée » à deux dimensions, c'est-à-dire de *masse par unité de surface* : considérons une particule de fluide, d'aire  $S$  et d'épaisseur  $e$ , plus mince que le fluide environnant d'épaisseur  $e_0$  ( $e < e_0$ ). Le poids de la particule ( $\rho e S$ ) est plus petit que la poussée d'Archimède qu'elle subit (égale au poids de liquide environnant déplacé,  $\rho e_0 S$ ), de sorte que la particule suit un mouvement ascendant. Nous résumons cet état de fait en écrivant que la « densité à deux dimensions »  $\rho e$  de la particule est plus faible que la densité  $\rho e_0$  du fluide environnant.

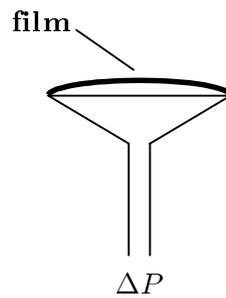


FIGURE 8.8 – Obtention d'un film quasi-horizontale de courbure variable. Le film est tendu au travers de l'embouchure d'un entonnoir à l'intérieur duquel la pression  $\Delta P$  est contrôlée. On voit ici qu'en appliquant une surpression (par rapport à la pression extérieure), le film forme une bosse (si l'entonnoir avait été en dépression, le film aurait formé un creux).

que l'activité de régénération marginale à la bordure inférieure était peu efficace vis-à-vis du drainage du film et que celui-ci était dominé par l'activité des bordures verticales. De plus, l'observation de la bordure supérieure (sous l'entonnoir) montra qu'il n'y avait quasiment aucune régénération à cet endroit. Mysels *et al.* proposèrent d'expliquer ce phénomène par le fait que le film était en général noir à cette hauteur, et qu'il n'était donc pas possible d'y engendrer facilement des zones plus minces.

La seconde expérience était destinée à montrer l'influence de la gravité, en prenant cette fois un film quasi-horizontale dont la courbure était contrôlée (voir figure 8.8). Pour un film sans courbure (purement horizontal), la régénération marginale était quasi-inexistante. Lorsque le film formait une bosse (comme sur la figure), les régions fines engendrées aux bords de l'entonnoir migraient vers le centre du film, qui devenait rapidement noir. En revanche, quand le film adoptait une forme creusée, c'était le centre qui s'épaississait et les régions minces se déplaçaient cette fois vers la périphérie<sup>2</sup>. Mysels *et al.* purent donc en conclure que c'est bien sous l'effet direct de la gravité que les régions minces se déplaçaient.

### Vitesse de descente d'une frange d'interférence

Une autre expérience instructive de Mysels, Shinoda et Frankel [186] fut d'étudier la vitesse de descente des franges d'interférences sur le film, c'est-à-dire la vitesse de descente des différentes tranches horizontales du film. Les auteurs montrèrent que cette vitesse était en fait proportionnelle à la hauteur de la tranche *par rapport à la base du film*, et ne dépendait pas de la hauteur de film *au-dessus* de la tranche (voir figure 8.9). En notant  $h$  la hauteur du film sous la tranche considérée, Mysels *et al.* proposèrent donc d'écrire  $dh/dt = -kh$ , avec  $k$  une « constante de descente ». La tranche devait donc descendre suivant une loi exponentielle

$$h(t) = h_0 \exp(-kt), \quad (8.5)$$

ce qui fut bien vérifié expérimentalement.

<sup>2</sup> Dans ce dernier cas, ces régions minces n'étaient plus créées aux bords de l'entonnoir, mais aux bords de la goutte de liquide qui s'était formée au centre du film.

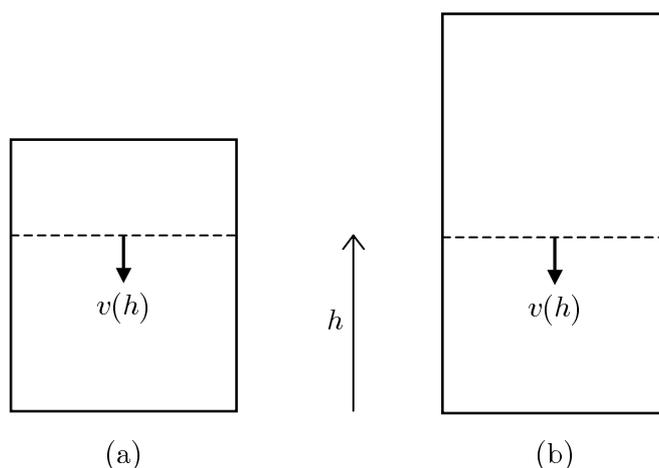


FIGURE 8.9 – Dans le drainage des films mobiles, la vitesse de descente  $v(h)$  d’une tranche horizontale donnée (indiquée en pointillés) ne dépend que de la hauteur  $h$  de film en-dessous d’elle, et non de la hauteur de film au-dessus. Par conséquent, dans les deux cadres (a) et (b), la vitesse de la tranche en pointillés est identique.

Cette expérience est tout à fait fondamentale, car riche en enseignements sur *l’organisation spatiale* du mécanisme de régénération marginale [186]. Nous avons en effet vu précédemment que, d’après Mysels *et al.*, ce mécanisme implique, simultanément, une injection d’éléments de film fin et une absorption d’éléments de film épais près des bords du cadre (cf. figure 8.6). On peut alors se demander comment ces deux processus antagonistes sont répartis dans l’espace : certaines régions du film sont-elles spécialisées dans la création de film, et d’autres dans l’absorption (par exemple, création des zones minces dans la moitié inférieure du film et absorption des zones épaisses dans la moitié supérieure) ? Ou bien ces échanges se produisent-ils plutôt à une échelle plus locale ?

Le point de départ pour répondre à cette question est de remarquer que la descente d’une tranche horizontale donnée d’un film mobile s’accompagne d’une augmentation de surface de la portion de film qui surmonte cette tranche. Par conséquent, la régénération marginale, qui est le mécanisme moteur de cette dynamique, doit continuellement apporter de la « surface neuve » à cette portion de film (que nous appellerons ci-après la « partie supérieure » du film).

Cet apport de surface provient de deux sources :

- (i) *Contribution des parois supérieures* : une part provient des parois situées à l’intérieur même de la partie supérieure du film. Celles-ci « créent » des éléments de film fin par régénération marginale, et augmentent ainsi la surface de la partie supérieure du film.
- (ii) *Contribution des parois inférieures* : une autre part de la surface fraîche est créée par la régénération marginale au niveau des parois situées dans la partie *inférieure* du film. Les éléments de film fin engendrés de cette façon migrent ensuite vers le haut grâce à la poussée d’Archimède, et « importent » ainsi de la surface dans la partie supérieure du film.

Or l’expérience que nous venons de décrire nous indique que la vitesse de descente d’une tranche ne dépend que de la hauteur de film *en-dessous* de celle-ci, c’est-à-dire ne dépend que des *parois inférieures* à la tranche. Nous devons en déduire que la contribution (i) des

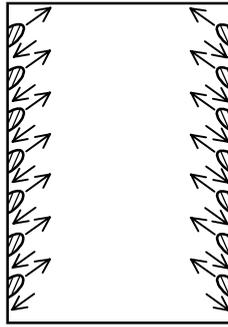


FIGURE 8.10 – L'échange d'éléments de fluide épais contre du fluide mince par le mécanisme de la régénération marginale est essentiellement local : tout au long des bordures du film, les sites où les portions de film mince sont émises (ces dernières sont schématisées par des petites zones hachurées, assorties d'une flèche montante indiquant leur déplacement) sont mitoyens des sites d'absorption de film épais (sites indiqués par les flèches descendantes).

parois supérieures, bien que présente, est en réalité inefficace. Nous pouvons tirer de cet état de fait des informations sur la structure spatiale de la régénération marginale : en effet, cette inefficacité de la contribution supérieure n'est possible que si la « création de surface » par les parois supérieures (grâce à l'injection d'éléments de film fin) est en fait *compensée* à chaque instant par la disparition d'une quantité équivalente de surface, due à l'absorption d'éléments de film épais par ces mêmes parois.

De plus, ce phénomène de compensation de l'injection et de l'absorption au-dessus d'une tranche horizontale donnée a lieu quelle que soit la position de celle-ci vis-à-vis du bas du cadre [puisque la loi (8.5) est vraie pour toute tranche] : quelques instants de réflexion permettent dès lors de se convaincre que les processus d'injection d'éléments de film mince et d'absorption de film épais de la régénération marginale doivent nécessairement se produire *en tout point* des bordures verticales, et non pas dans des parties distinctes et « spécialisées » du film.

L'argumentaire que nous avons développé amène ainsi une vision plus précise de l'organisation spatiale de la régénération marginale : celle-ci est un mécanisme *local* par rapport à l'échelle macroscopique du film, et les différents sites d'injection et d'absorption des éléments de film sont répartis tout au long des parois, comme indiqué sur la figure 8.10.

### Influence de la largeur du cadre

Enfin, Mysels et ses collègues ont mené des expériences de drainage avec des cadres de différentes largeurs  $W$  (et de hauteur constante), et se sont aperçus que la vitesse de descente des franges d'interférence variait comme l'inverse de  $W$ .

Cette observation vient confirmer le rôle prépondérant joué par les parois verticales dans la régénération marginale et la faible contribution de la paroi horizontale inférieure. Cette dépendance en  $1/W$  s'explique très facilement. Considérons le déplacement d'une tranche située à la hauteur  $h$  au-dessus du bord inférieur du film. En notant  $J$  le flux de surface neuve créée par unité de longueur de paroi verticale (amenée à la partie supérieure du film par migration des zones minces émises dans la partie inférieure), on voit que le film supérieur reçoit en un

temps  $dt$  une surface  $Jhdt$ . Cet apport se répartit sur la largeur  $W$  et fait descendre la tranche d'une distance  $dh$  donnée par  $Wdh \simeq -Jhdt$ ; on retrouve ainsi la dépendance de la vitesse de descente  $dh/dt \simeq -Jh/W \sim 1/W$ .

Nous concluons ainsi notre présentation des faits expérimentaux essentiels associés au drainage des films mobiles, et leur interprétation dans le cadre du mécanisme de régénération marginale de Mysels, Shinoda et Frankel. La section qui suit est destinée à expliciter le motif de notre étude [190], en énonçant quelques-unes des questions laissées ouvertes par la description de la régénération marginale « classique » à laquelle nous venons de procéder.

### 8.3 Questions ouvertes sur la régénération marginale

Le processus de la régénération marginale que nous avons présenté dans la section précédente permet de structurer et de regrouper un grand nombre des résultats expérimentaux sur le drainage des films de savon mobiles. Néanmoins, cette description laisse de nombreuses questions ouvertes, et nous souhaitons ici en énoncer quelques-unes.

Une fois admis le principe de l'existence d'un échange continu entre éléments de film fin engendrés aux parois et éléments de film épais qui y sont absorbés, les arguments avancés par Mysels *et al.* pour caractériser plus précisément ce processus et ses manifestations principales sont tout à fait convaincants. En revanche, les auteurs ne donnent aucune explication quant à l'*origine* du mécanisme et à son *établissement*. Les interrogations sont donc diverses :

- Comment faut-il expliquer la spéciation du film à ses bordures en deux catégories bien distinctes, éléments de film fin et éléments de film épais? À partir de quel « précurseur » ces éléments font-ils leur apparition, et pour quelles raisons?
- Pourquoi ce mécanisme prend-il place uniquement aux bordures du film, ou autrement dit, quelle est la caractéristique de ces bordures qui favorise l'émergence du phénomène? Corollairement, pourquoi y a-t-il une différence d'activité entre la bordure du haut (activité quasi-nulle), la bordure du bas (activité faible) et les bordures latérales (activité prépondérante)?
- Quel est le rôle exact joué par la gravité dans le processus de régénération marginale? On sait que la gravité permet aux portions de film fin de remonter dans le film. Mais a-t-elle une influence directe sur l'existence même de la régénération? De même, quel est le rôle joué par la tension de surface, et d'éventuels écoulements de Marangoni, dans le mécanisme?

À l'heure actuelle, la plupart de ces questions n'ont de réponse que partielle, et une théorie complète de la régénération marginale reste à établir. Récemment, plusieurs approches, sur lesquelles nous reviendrons à la fin du chapitre suivant, sont cependant apparues. Dans le langage modernisé de ces travaux, la structure spatiale de la régénération marginale (sites d'injection de film mince et d'absorption de film épais placés de manière alternée sur les parois, comme sur la figure 8.10) est décrite comme le résultat d'une *instabilité hydrodynamique* du système, naissant à partir de fluctuations d'épaisseur et/ou de tension de surface. Notre travail, que nous présentons en détail dans le chapitre qui suit, se situe légèrement en amont : nous tentons de décrire ce qui nous semble être l'*état précurseur* de ces instabilités.



## Chapitre 9

# Striction marginale d'un film de savon

Nous consacrons ce chapitre à décrire la dynamique du profil d'un film de savon au début de son évolution, et avant que la régénération marginale ne prenne place. Nous montrons [190] comment une zone de pincement (striction) se forme au voisinage des bordures du film – d'où le nom de *striction marginale*. Ce phénomène apparaît de manière relativement générique : les conditions sur le profil initial du film nécessaires à l'apparition de cette « striction marginale » sont peu nombreuses et *a priori* vérifiées dans la plupart des cas, et les détails du profil initial perdent vite leur pertinence. Notre étude montre ainsi qu'à partir du profil initial du film, l'atteinte de cet état pincé est « naturelle » dans le système ; et dans notre esprit, c'est celui-ci qui constitue probablement l'état de base sur lequel les instabilités propres à la régénération marginale se développent.

Dans la présente étude, nous ne décrivons que la première étape, c'est-à-dire la structure de l'état pincé et son évolution. La seconde étape (la naissance des instabilités) requiert un travail à part, qui reste devant nous. Naturellement, ce n'est que lorsque ce travail restant sera effectué que l'on pourra juger de la pertinence réelle de l'état pincé que nous étudions ici. Cependant, à la fin du chapitre, nous exposerons brièvement les conceptions récentes de plusieurs chercheurs sur ces instabilités et nous montrerons qu'elles laissent penser que notre état pincé pourrait effectivement former un bon candidat pour en être le précurseur.

Le plan du chapitre est le suivant. Dans un premier temps (sect. 9.1), nous approcherons le problème de manière qualitative. Ensuite (sect. 9.2), nous proposerons une résolution du problème fondée sur des méthodes asymptotiques. La section 9.3 sera consacrée à la discussion des hypothèses et de nos résultats. Enfin, la dernière section esquissera les liens entre la striction que nous décrivons et la régénération marginale.

### 9.1 Approche qualitative du problème

#### 9.1.1 Description de l'état initial

Nous cherchons donc à décrire l'évolution d'un film de savon suspendu dans un cadre tel que celui de la figure 9.1-a. Nous supposons que le film a été fraîchement formé, et nous considérons son profil dans le plan de coupe  $xy$ , schématisé sur la figure 9.1-b. De gauche à droite sur cette

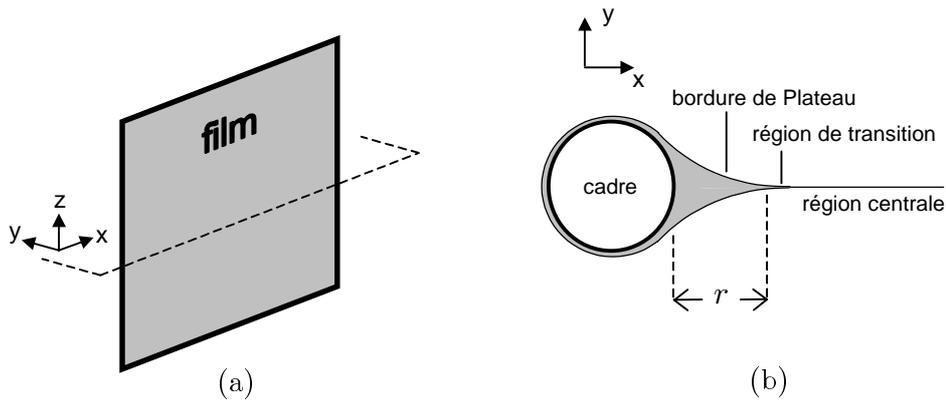


FIGURE 9.1 – État initial du film. (a) Film de savon suspendu dans un cadre, et plan de coupe  $xy$  horizontal. (b) Profil initial du film dans le plan de coupe. Nous représentons ici un cas où le liquide mouille totalement le matériau formant l'armature du cadre. La région centrale étant très fine par rapport aux autres régions, elle est ici représentée par une simple ligne.

figure, on peut observer qu'il existe trois régions distinctes [186]:

- *Bordure de Plateau* : cette région est celle où le film se raccorde avec l'armature du cadre, et est de dimensions macroscopiques. Son étendue longitudinale sera notée  $r$  et est de l'ordre du millimètre. Sa propriété caractéristique est d'avoir une courbure *constante*, que nous noterons  $c$ , ce qui entraîne que le profil du film se confond dans cette région avec un arc de cercle.
- *Région de transition* : cette région est d'étendue beaucoup plus faible que la bordure de Plateau, et la courbure du profil  $y$  décroît fortement depuis la valeur  $c$  jusqu'à zéro.
- *Région centrale* : le profil dans cette région est plat (*i.e.* sans courbure) et d'épaisseur constante  $2e_0$ . Cette région occupe la plus grande partie de la largeur du cadre, et est donc beaucoup plus étendue que les deux autres (typiquement 10 cm, ou même plus).

Si l'on continue plus loin vers la droite, on retrouve à l'approche de l'armature opposée du cadre, une autre région de transition, puis à nouveau un bord de Plateau (non représentés sur la fig. 9.1-b). Nous considérerons que le film est symétrique par rapport au milieu du cadre, de sorte que nous ne décrirons son évolution que dans une seule moitié du cadre.

La courbure constante dans la région de Plateau s'explique ainsi : à l'intérieur de la bordure de Plateau, un gradient de pression *vertical* prend place<sup>1</sup>, correspondant simplement à la pression hydrostatique [186, 194], *i.e.*  $p = p_0 - \rho gz$  (où  $p_0$  est la pression extérieure et  $z$  la cote du plan de coupe horizontal considéré, comptée à partir du bas du film). L'existence de ce gradient force alors l'interface entre le film et l'air à être courbée, car lorsqu'on la traverse (du film vers l'air), on doit revenir de la pression hydrostatique à la pression extérieure  $p_0$ . La courbure  $c$  de l'interface doit donc vérifier l'égalité  $\Delta p = \gamma c = \rho gz$ , c'est-à-dire

$$c = \frac{z}{\kappa^{-2}}, \quad (9.1)$$

<sup>1</sup> Nous supposons que ce gradient s'établit immédiatement après la création du film.

où  $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/(\rho g)}$  désigne la longueur capillaire (en général millimétrique).

La situation est différente dans la région centrale. Le profil  $y$  est plat quand on se déplace dans la direction horizontale (expérimentalement, les franges d'interférences sont horizontales dans la partie centrale), et très peu courbé dans la direction verticale, ce qui signifie que la pression de Laplace à la traversée de l'interface air/film est négligeable et que la pression intérieure au film est égale à la pression extérieure. L'équilibre vertical du fluide (qui n'est pas en chute libre!) est cette fois assuré par l'existence d'un gradient vertical de tension superficielle  $\partial\gamma/\partial z = \rho g e_0$ , ainsi que Gibbs [185] l'avait suggéré et que Lucassen [195] l'a montré<sup>2</sup>.

Ces caractéristiques (bordure de Plateau courbé, région centrale plate) sont tout à fait génériques dans les films de savon (elles résultent d'un rapide équilibrage des pressions, antérieur à tout drainage). D'un film à l'autre, des détails peuvent en revanche changer, et principalement l'allure exacte du profil du film au niveau de la région de transition entre bord de Plateau et film plat. Toutefois, nous verrons que, dès que la dynamique du film s'enclenche, ces détails initiaux perdent très vite leur influence et peuvent être oubliés. Les résultats de notre étude devraient dès lors rester relativement robustes et génériques.

Nous pouvons donner des estimations de la valeur de deux autres des paramètres caractérisant le profil initial du film, en commençant par la demi-épaisseur  $e_0$  (constante) dans la région centrale. Le film a été *a priori* créé en plongeant le cadre dans un bain de solution savonneuse, puis en l'extrayant, entraînant ainsi un film. Ce problème est l'exact équivalent du tirage d'une plaque hors d'un bain étudié par Landau et Levich (voir p. 35), mais avec cette fois *deux* surfaces libres au lieu d'une. Cette variante du problème a été résolue par Frankel [186] – qui n'avait pas connaissance des travaux des savants soviétiques –, et porte aujourd'hui le nom de loi de Frankel : la demi-épaisseur du film entraîné est donnée par

$$e_0 = 0,94 \kappa^{-1} Ca^{2/3} \quad (9.2)$$

(avec  $Ca = \gamma/\eta$  le nombre capillaire construit avec la tension superficielle  $\gamma$  et la viscosité  $\eta$  de la solution savonneuse)<sup>3</sup>. On peut donner un ordre de grandeur pour la demi-épaisseur centrale : avec  $\kappa^{-1} \simeq 1$  mm, et en prenant  $Ca \simeq 10^{-4}$ , on obtient  $e_0 \simeq 2$   $\mu$ m.

On peut aussi donner une estimation de la valeur de l'extension  $r$  de la bordure de Plateau (fig. 9.1-b), en fonction du rayon de l'armature du cadre  $R$  et de la courbure constante  $c$ , par un argument purement géométrique. Assimilons le profil à une parabole dans cette région ; la parabole, de courbure  $c$ , doit permettre de passer d'une épaisseur quasi-nulle (en négligeant l'épaisseur centrale  $e_0$  par rapport au rayon du cadre  $R \simeq 1$  mm) à une épaisseur de l'ordre de  $R$ , sur une distance  $r$ . On a donc la relation  $cr^2 \simeq R$ , c'est-à-dire que l'extension  $r$  est la

<sup>2</sup> On pourrait penser que ce même argument de gradient de tension superficielle soit transposable à la bordure de Plateau ; mais il est facile de se convaincre que le film devient trop épais dans cette région pour que le mécanisme de tension de surface  $y$  soit envisageable.

<sup>3</sup> On remarque que la demi-épaisseur  $e_0$  donnée par la loi de Frankel est égale à l'épaisseur *totale* du film de Landau-Levich [voir p. 39, éq. (2.14)], c'est-à-dire que le film de Frankel est en tout deux fois plus épais que celui de Landau-Levich. Ceci est parfaitement normal : dans le cas de Landau-Levich, on a un profil de vitesse semi-parabolique dans le film (avec une condition de non-glissement à la surface de la plaque et une condition de surface libre), tandis que dans le cas de Frankel, on a le profil parabolique complet (avec une condition de non-glissement à chacune des surfaces de tensio-actif), et donc un débit doublé.

moyenne géométrique du rayon du cadre et du rayon de courbure du bord de Plateau :

$$r \simeq \sqrt{Rc^{-1}}. \quad (9.3)$$

Si l'on utilise la relation  $c = z/\kappa^{-2}$  [éq. (9.1)] (où  $z$  est la hauteur du plan horizontal par rapport au bas du film), on trouve  $r \simeq \kappa^{-1}\sqrt{R/z}$ . Pour  $R \simeq 1$  mm et  $z \simeq 10$  cm, on obtient  $r \simeq 0,1 \kappa^{-1} \simeq 0,1$  mm.

On peut pour finir comparer l'épaisseur centrale et l'étendue de la bordure de Plateau : en utilisant les éqs. (9.2) et (9.3), on trouve

$$\varepsilon = \frac{e_0}{r} \simeq Ca^{2/3} \left( \frac{z}{R} \right)^{1/2}. \quad (9.4)$$

Ce rapport  $\varepsilon$  est en général petit : avec les valeurs numériques utilisées précédemment, on trouve  $\varepsilon \simeq 0,02$ . Cette remarque est fondamentale, car la petitesse de  $\varepsilon$  sera à la base des techniques asymptotiques que nous mettrons en pratique dans la section 9.2.

Nous avons décrit le profil du film initial (juste après sa création), dans un plan de coupe horizontal. Mais nous n'avons pas explicitement spécifié ce qu'il en était du profil dans un plan de coupe vertical : cette question est difficile à trancher, et nous n'avons pas connaissance de mesures expérimentales ayant eu lieu *tout de suite* après l'établissement du film. On sait en revanche qu'après quelques secondes, le profil adopté par le film prend une forme conique dont la base est évasée [186, 196]. Par défaut, nous supposons simplement que les variations du profil dans la direction verticale sont relativement lentes (à l'échelle de la dimension verticale du cadre), et que la formule de Frankel (9.2) (indépendante de  $z$ ) donne le bon ordre de grandeur de l'épaisseur centrale partout dans le film. Dans les développements ultérieurs, cette demi-épaisseur centrale  $e_0$  sera considérée comme un paramètre donné du problème *dans le plan de coupe considéré*, de même que la courbure  $c$  et l'extension  $r$  de la bordure de Plateau, toutes quantités qui peuvent être mesurées expérimentalement. Les formules (9.1)–(9.4) ne seront utilisées que pour des estimations d'ordres de grandeurs.

### 9.1.2 Formation d'une striction – Approche qualitative

Une fois faite la description du profil initial du film, il devient facile de voir, de manière qualitative, pourquoi ce profil doit nécessairement se mettre à évoluer et former une striction (un goulot d'étranglement). On s'aperçoit en effet que le liquide ne peut pas conserver un tel profil de manière permanente, et doit se mettre à évoluer : dans la région centrale, le film est plat et la pression interne est égale à la pression extérieure. En revanche, la bordure de Plateau est à courbure constante, et, comme nous l'avons vu, la pression intérieure y est plus faible que la pression extérieure. Par conséquent, la bordure est en dépression par rapport au reste du film, et elle exerce donc une force de succion sur le liquide dans la région centrale. Cependant, tout le liquide n'est pas mis en branle simultanément ; dans le profil initial, ce sont d'abord les régions où le gradient de pression se fait ressentir fortement qui sont mises en mouvement. Or la seule portion du fluide initialement soumise à un gradient de pression est la région que nous avons appelée *région de transition*, où la courbure passe de  $c$  à zéro, et par conséquent, c'est uniquement là que le liquide se met à s'écouler vers la bordure de Plateau. Puisque le liquide

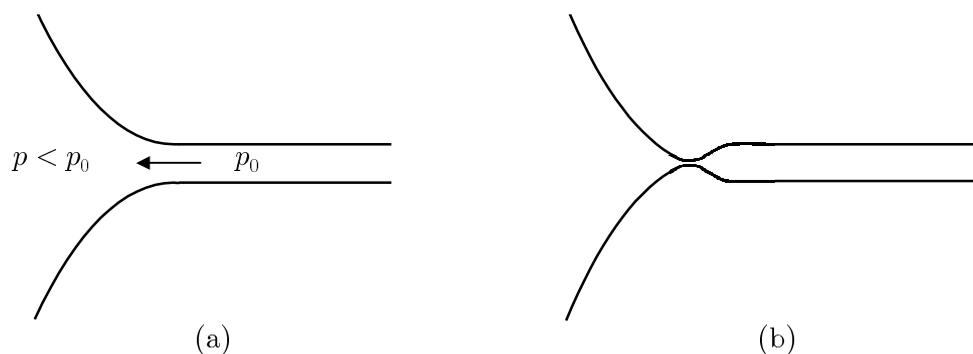


FIGURE 9.2 – Formation d’une striction à partir du profil initial. (a) Le bord de Plateau à gauche soumet le liquide à une aspiration, mais le courant reste initialement très localisé (flèche). (b) La région fournissant ce courant s’amincit très vite et forme un goulot d’étranglement, avant que le liquide des parties plus lointaines du film puisse affluer.

plus lointain ne se met en mouvement qu’avec retard, cette perte de fluide n’est pas compensée par un apport de fluide des régions adjacentes, et la région de transition se met donc à s’affiner. De cette manière se forme une striction du film, bien localisée spatialement (figure 9.2).

La formation d’une telle striction avait en fait déjà été envisagée de manière qualitative par Mysels *et al.* [186], qui argumentaient qu’elle se comportait ensuite comme un goulot d’étranglement ralentissant énormément l’écoulement du liquide venu de la région centrale, et que par conséquent, la succion des bords de Plateau ne suffisait pas à entraîner un drainage complet du film. Ils en concluaient qu’un autre mécanisme du drainage était donc nécessaire – en l’occurrence la régénération marginale –, et ne poussèrent pas plus avant l’étude de la striction. Nous sommes en accord sur la nécessité d’un autre mécanisme, mais nous nous démarquons quelque peu du point de vue de ces auteurs : comme nous l’avons déjà écrit plus haut, nous estimons que, justement, la description précise de cette striction est importante dans la mesure où c’est probablement elle qui constitue le précurseur du mécanisme de drainage.

C’est donc à cette description que nous nous attachons dans la suite. Une fois le goulot d’étranglement formé, l’ensemble du film continue d’évoluer : nous montrerons par une résolution détaillée que la striction continue de s’amincir, et que de plus, elle perturbe le film sur une distance de plus en plus grande (le pincement du film créant des courbures supplémentaires que le film cherche à relaxer en adaptant son profil).

Avant d’entrer dans le détail de cette résolution, nous consacrons le paragraphe suivant à la description de quelques situations apparentées à la nôtre, dans lesquelles des strictions analogues se forment.

### 9.1.3 Problèmes de drainage apparentés et singularités hydrodynamiques

#### Problèmes apparentés

Les problèmes de drainage des films fins ont été (et sont toujours) beaucoup étudiés dans le domaine des mathématiques appliquées et de la mécanique des fluides, car ils font leur apparition dans un certain nombre de situations technologiques d’importance : ce drainage peut en effet

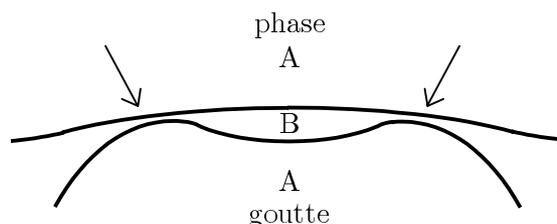


FIGURE 9.3 – Vue en coupe de la coalescence d'une goutte de liquide A avec sa phase-mère. La goutte se déforme en s'approchant de l'interface, et piège un fin film de liquide B. Un anneau d'étranglement se forme aux bords (flèches); celui-ci contrôle le drainage du film résiduel et la coalescence de la goutte par rupture de ce film.

constituer l'un des facteurs les plus limitants pour les procédés industriels concernés, soit vis-à-vis de la vitesse d'exécution, soit en altérant la qualité finale du produit. Une littérature très abondante est consacrée à ces problèmes, et nous citons ici quelques-uns des travaux qui nous ont le plus inspirés pour notre propre étude.

La situation où, par excellence, la cinétique de drainage d'un film fin est un enjeu d'importance est celle de la *coalescence* de gouttes ou de bulles. Le cas d'école est représenté sur la figure 9.3 : un fluide A surplombe un fluide B plus lourd que lui (les deux fluides sont immiscibles); une goutte de A est piégée dans la phase B et remonte jusqu'à l'interface afin de coalescer avec sa phase d'origine. Lorsque la goutte est très proche de l'interface, il ne reste qu'un fin film de liquide B qui la sépare de la phase A. C'est alors qu'on observe la formation d'un « anneau d'étranglement » (fig. 9.3) dans ce film résiduel, similaire à la striction que nous avons décrit précédemment. Connaître la structure et l'évolution du profil du film résiduel, avec son goulot d'étranglement, est primordial pour estimer le temps nécessaire à la coalescence de la goutte, car celle-ci se produit en général par la rupture du film résiduel lorsqu'il est devenu suffisamment mince. La striction devient alors doublement importante à ce stade : d'une part, l'amincissement du film est précisément contrôlée par le débit de fluide à travers la striction, et d'autre part, la rupture du film se produit souvent en son endroit le plus fin, c'est-à-dire à la striction même.

Ce problème est capital dans de nombreuses applications :

- les émulsions, où la durée de vie de l'émulsion dépend en partie de la vitesse de coalescence des gouttes ;
- le procédé d'extraction liquide-liquide (utilisé pour extraire un soluté dissous dans une phase aqueuse et le faire passer en phase organique), où c'est le temps de décantation dépend de la vitesse de coalescence des gouttes ;
- la fabrication des verres, où pour une bonne qualité du produit, il est nécessaire que les bulles d'air créées au cours du processus montent à la surface libre et y éclatent avant la sortie du fourneau. L'éclatement est là encore contrôlé par le drainage du film de verre fondu résiduel et l'évolution plus ou moins rapide de la striction ;
- etc.

Dans toutes ces situations, l'analyse de la formation du goulot d'étranglement montre que le mécanisme à l'œuvre est qualitativement le même que celui que nous avons décrit ci-dessus dans

le cas de la striction d'un film de savon : lorsque la surface de la goutte s'approche suffisamment près de la surface de la phase-mère, on observe que ces deux surfaces se déforment, créant ainsi des gradients de pression dans des zones localisées ; ces zones s'affinent alors rapidement et donnent naissance à une striction<sup>4</sup>.

Les premières observations de *dimples* (terme anglo-saxon consacré désignant la déformation de la surface de la goutte à l'approche de l'interface et la formation d'une poche de liquide interstitiel) est attribuée à Derjaguin et Kussakov [197] en 1939 (voir aussi les expériences classiques de Allan *et al.* [198], de Platikanov [199] et de Hartland [200]). Les chercheurs comparèrent leurs résultats, avec plus ou moins de succès, à un calcul ancien dû à Reynolds décrivant l'amincissement d'un film entre deux plaques planes soumises à une force constante [201]. La première théorie d'évolution des *dimples* tenant compte du fait que le film interstitiel n'est pas d'épaisseur constante et forme une striction, est donnée en 1962 par Frankel et Mysels [202]. Ces auteurs trouvent que l'épaisseur  $h(t)$  au niveau de la striction varie avec le temps  $t$  selon  $h(t) \sim t^{-1/2}$ , en assez bon accord avec les expériences [199, 200]. La théorie fut étendue pour inclure les fluides non-newtoniens [203], la circulation du liquide non seulement dans le film mais aussi dans la goutte et dans la phase s'appêtant à coalescer [204], le rôle des forces microscopiques dans la rupture [205, 206], les situations où le fluide dans le film résiduel est beaucoup plus visqueux que le fluide dans la goutte [207], etc. Signalons aussi l'étude de Hartland *et al.* [208] qui montre que la formation d'une striction est un attracteur naturel de la dynamique du système : en intégrant numériquement l'équation différentielle régissant le profil du film, ces auteurs prouvent qu'un *dimple* se forme de lui-même à partir de divers profils initiaux (profil plat, en forme de cloche, parabolique convexe ou concave, sphérique).

Une situation encore plus proche de celle que nous souhaitons étudier est celle des films de savon *horizontaux* suspendus à l'intérieur d'un anneau de taille millimétrique. Ces films ont des dimensions relativement proches de celles des films dans les mousses et, pour cette raison, leur drainage a fait l'objet d'un certain nombre d'études expérimentales et théoriques [199, 209–212]. La forme initiale du profil est tout à fait similaire à celle à laquelle nous nous intéressons : au centre de la cellule, une région quasi-plate, entourée par une bordure de Plateau en dépression par rapport à elle. Sous certaines conditions, un dimple avec un goulot d'étranglement se met là aussi à apparaître. Il y a cependant une différence importante entre cette situation et la nôtre : dans cette géométrie, bordure de Plateau et région centrale sont de dimensions similaires, si bien que le profil de l'ensemble du film est perturbé ; dans notre problème, la région centrale est beaucoup plus étendue que la bordure de Plateau, ce qui nous donnera une dynamique un peu différente (nous montrerons que la région centrale est perturbée sur une certaine distance caractéristique s'accroissant avec le temps). Le point le plus intéressant de ces études est que ces films horizontaux présentent une instabilité présentant des analogies frappantes avec la régénération marginale : lorsque les surfaces du film sont rigides, le drainage est à symétrie cylindrique ; mais lorsque les surfaces sont mobiles, le drainage, plus rapide, perd cette symétrie et le film développe sur son pourtour des régions fines et épaisses alternées. Joye *et al.* [211, 212] ont proposé une interprétation de cette instabilité, sur lequel nous reviendrons en fin de chapitre (sect. 9.4).

---

<sup>4</sup> Le mécanisme reste valable quand une des deux surfaces est solide, par exemple, quand on a une bille au lieu d'une goutte.

### Singularités hydrodynamiques

Nous avons vu au paragraphe précédent que la formation d'une striction était importante du point de vue pratique dans un certain nombre de systèmes. D'un point de vue plus formel, la formation de goulots d'étranglements rentre dans le cadre général des *singularités hydrodynamiques*, sujet de recherche très actif dans la dernière décennie.

Une superbe manifestation d'une singularité hydrodynamique peut être observé dans la structure d'une goutte de liquide se détachant d'un robinet à très faible débit [213, 214] : lorsque la goutte s'apprête à se détacher, l'ultime filament qui la retient s'affine jusqu'à ce que son épaisseur s'annule (ce qui constitue la singularité). Dans les situations de démouillage, la nucléation (en l'absence d'impuretés) et la croissance de trous résulte de la formation de singularités en un temps fini [215–217].

Ces singularités hydrodynamiques présentent des traits « universels » dans le sens où, comme un système au voisinage du point critique dans la théorie des transitions de phase, toutes les distances naturelles associées au système sont perdues à l'approche de la singularité : l'évolution du système peut alors se décrire à l'aide de solutions auto-similaires, pilotées par des distances caractéristiques dépendant du temps et qui s'annulent ou divergent à la singularité. Des questions intéressantes surgissent : peut-on prévoir si une équation donnée, contrôlant la dynamique d'un système, admet des singularités ? Si oui, se produisent-elles en un temps fini ou infini ? Existe-t-il des « classes d'universalité » pour ces singularités, ou sont-elles toutes spécifiques ? etc.

En particulier, Bertozzi, Brenner, Dupont et Kadanoff [218] ont publié une étude très fournie des différentes singularités admises par les équations de lubrification, régissant l'évolution des films fins, de la forme

$$e_t + (e^\beta e_{xxx})_x = 0, \quad (9.5)$$

où  $e(x, t)$  est la demi-épaisseur du film considéré,  $t$  le temps,  $x$  la coordonnée parallèlement au film, et  $\beta$  un exposant réel positif. Dans cette expression, nous avons adopté la notation (que nous conserverons pour la suite)  $e_t \equiv \partial e / \partial t$ ,  $e_{xxx} \equiv \partial^3 e / \partial x^3$ , etc. Différentes valeurs de  $\beta$  se rencontrent dans les problèmes pratiques. Les auteurs ont donc étudié les différentes singularités apparaissant en fonction de la valeur de  $\beta$  et des conditions aux limites, et ont montré que le profil dans la région singulière pouvait toujours se mettre sous la forme d'une solution auto-similaire. Comme nous le verrons, notre situation correspond en fait au cas (classique)  $\beta = 3$ , et se prête elle aussi à une résolution à l'aide de solutions auto-similaires.

Nous passons maintenant à la présentation de notre étude, c'est-à-dire à la résolution du profil du film en présence de la striction.

## 9.2 Résolution complète du profil du film

Dans la section précédente, nous avons montré de manière qualitative pourquoi une striction devait apparaître dans le profil du film, puis nous avons passé en revue quelques travaux consacrés à des situations analogues. Dans la présente section, nous nous consacrons à la résolution complète du profil du film en présence de cette striction [190]. La démarche que nous adoptons

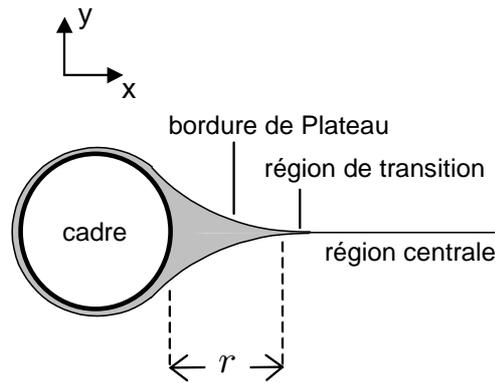


FIGURE 9.4 – Profil initial du film dans un plan de coupe horizontal, et disposition des axes  $x$  et  $y$ .

s’inspire principalement de deux des travaux précédemment cités : l’étude du drainage du film résiduel lors de la coalescence de gouttes par Jones et Wilson [204] et l’étude des singularités hydrodynamiques de l’équation de lubrification par Bertozzi *et al.* [218].

### 9.2.1 Équation d’évolution et hypothèses

#### Paramètre perturbatif et démarche asymptotique

Nous considérons donc le profil du film de savon dans un plan de coupe horizontal, que nous avons reproduit sur la figure 9.4, et nous cherchons à en décrire l’évolution. Rappelons les traits essentiels du profil initial du film (décrit en détail p. 203) : près de l’armature du cadre, on a d’abord la bordure de Plateau de dimensions macroscopiques, de courbure constante  $c$  et d’extension  $r$ , puis en s’éloignant de l’armature, la région de transition où la courbure passe de  $c$  à zéro, et finalement la région centrale, où le profil est plat avec une épaisseur constante  $2e_0$ .

Pour mener à bien la résolution du problème, nous mettons à profit la séparation naturelle des échelles spatiale qui apparaît dans cette description. Premièrement, nous utiliserons le fait que la largeur du cadre ( $\simeq 10$  cm) est beaucoup plus grande que l’extension du bord de Plateau ( $r \lesssim 1$  mm), ce qui nous autorisera à considérer que la partie centrale du film, qui occupe la plus grande part de la largeur du cadre, est semi-infinie vis-à-vis des autres régions. Deuxièmement, nous nous appuyerons sur le fait que le rapport d’aspect du film  $\varepsilon$ , défini comme le quotient entre la taille de la bordure de Plateau et la demi-épaisseur dans la région centrale, est petit [éq. (9.4)] :

$$\varepsilon = \frac{e_0}{r} \ll 1. \quad (9.6)$$

Ce rapport sera considéré comme un paramètre perturbatif, et nous proposons en conséquence de construire la solution du problème en nous fondant sur des méthodes de perturbation et des raccords asymptotiques. Cette approche asymptotique que nous suivrons a été inaugurée par Jones et Wilson [204] dans le cadre de leur étude de la coalescence.

### Équation d'évolution

Nous cherchons maintenant à établir l'équation régissant l'évolution du film. Le parti pris de l'étude sera de ne s'intéresser qu'à l'évolution du profil dans un plan horizontal, *en négligeant tout écoulement (drainage) dans la direction verticale*. Nous avons en effet vu dans le chapitre 1 (p. 191) qu'un tel drainage vertical se produit à travers deux mécanismes : soit un écoulement de Poiseuille du liquide intralamellaire, soit par régénération marginale (dans le cas des films mobiles). Le premier mécanisme est très lent (l'échelle de temps caractéristique étant de plusieurs heures), et peut-être négligé. Le deuxième mécanisme, beaucoup plus rapide, implique des instabilités ; mais le but de notre travail est précisément d'étudier l'état précurseur sur lequel ces instabilités se développent : il est donc naturel que nous nous placions avant leur naissance, *i.e.* avant que tout drainage significatif dans la direction verticale ne prenne place. C'est *a posteriori*, et une fois les détails de cet état précurseur bien connus, que l'étude complète des instabilités (encore à venir) devra pouvoir nous dire combien de temps le précurseur que nous décrivons peut effectivement se maintenir.

Nous disposons les axes  $x$  et  $y$  comme indiqué sur la figure 9.4. Nous supposons que le film est symétrique par rapport à l'axe  $x$ , placé le long de sa ligne médiane, et l'origine  $y = 0$  de l'axe  $y$  est prise sur cette ligne médiane (l'origine de l'axe  $x$  sera quant à elle précisée un peu plus loin). Une fois fixé le plan de coupe horizontal  $xy$  dans lequel nous travaillons, et étant entendu que nous négligeons tout courant vertical, nous ne considérons plus que la dynamique du profil à l'intérieur de ce plan ; l'altitude  $z$  du plan de coupe choisi devient ainsi un paramètre, qui n'apparaîtra pas explicitement dans nos équations<sup>5</sup>.

Notons  $e(x, t)$  l'épaisseur-*moitié* du film, et  $v(y)$  la vitesse du liquide intralamellaire dans la direction  $x$ . L'équation de Stokes s'écrit, dans l'approximation de lubrification,  $\eta v_{yy} = p_x$  où  $\eta$  désigne la viscosité du liquide (N.B. : Nous rappelons qu'une coordonnée placée en indice d'un symbole indique une dérivation). La pression  $p$  de Laplace-Young est donnée par la courbure du profil  $p = p_{\text{ext}} - \gamma e_{xx}$ . Nous supposons la tension de surface  $\gamma$  constante dans le plan  $xy$  ( $\gamma$  ne dépend ainsi que de  $z$ , voir note 5), de sorte que l'équation de Stokes devient  $v_{yy} = -V^* e_{xxx}$  avec  $V^*$  la vitesse capillaire ( $V^* = \gamma/\eta$ ). En imposant une condition de non-glisement sur chacune des couches de tensio-actif et en supposant ces dernières immobiles<sup>6</sup>, on obtient le classique profil de vitesse de Poiseuille  $v = \frac{1}{2}V^* e_{xxx}(e^2 - y^2)$ . Le débit (total) dans le film prend alors pour expression

$$Q = 2 \int_0^e v(y) dy = \frac{2}{3}V^* e^3 e_{xxx}. \quad (9.7)$$

Il ne reste plus qu'à insérer cette expression dans l'équation de continuité  $2e_t + Q_x = 0$ , qui

<sup>5</sup> L'influence de la coordonnée  $z$  sera « cachée » dans les paramètres  $e_0$  et  $r$ , qui dépendent *a priori* de  $z$ , ou encore dans la tension superficielle  $\gamma$  du film (on sait en effet que cette dernière présente un gradient vertical pour assurer l'équilibre du film dans la région centrale, voir p. 205).

<sup>6</sup> Il peut sembler *a priori* contradictoire de prendre la tension de surface  $\gamma$  constante dans le plan  $xy$  et de supposer en même temps que les parois de tensio-actif sont immobiles : en effet, puisque le liquide sous-jacent est en écoulement, il crée nécessairement des contraintes visqueuses sur le surfactant et celui-ci ne peut par suite rester immobile qu'en développant un gradient de tension superficielle s'opposant à ces contraintes. Nous vérifierons à la fin de la résolution que le gradient de tension requis n'est en fait que d'ordre  $\varepsilon^2$ , et peut donc, sans risques, être négligé dans une approche limitée au premier ordre comme la nôtre.

donne alors l'équation aux dérivées partielles gouvernant l'évolution du profil :

$$e_t + \frac{V^*}{3}(e^3 e_{xxx})_x = 0. \quad (9.8)$$

Nous n'avons pas inclus dans cette équation les forces microscopiques qui peuvent voir le jour dans les films de savon [219], comme les forces de van der Waals, ou les interactions électriques (type double-couche), dans la mesure où nous nous intéressons dans la plus grande partie du processus à des épaisseurs plus grandes que leur portée. Cependant, dans les dernières étapes de son évolution, la striction devient très mince ( $\simeq 100 \text{ \AA}$ ) et devient *a priori* sensible à leur action. L'inclusion de ces forces requerrait en soi une autre étude, et nous considérerons pour simplifier que la résultante de ces forces est globalement répulsive aux très petites tailles et bloque ainsi tout amincissement en-dessous d'une certaine épaisseur.

Il se révèle plus commode de travailler avec des variables réduites, qui seront notées en lettres majuscules. Nous définissons ainsi le jeu de variables

$$X = \frac{x}{r}, \quad E = \frac{e}{e_0}, \quad T = \frac{t}{t_{\text{relax}}}, \quad (9.9)$$

où  $t_{\text{relax}}$  est le temps de relaxation nécessaire pour qu'un monticule de liquide de hauteur  $e_0$  et de largeur  $r$  soit nivelé par un écoulement capillaire :

$$t_{\text{relax}} = \frac{3}{V^*} \frac{r^4}{e_0^3}. \quad (9.10)$$

La structure de ce temps est facile à comprendre : le courant capillaire s'écrit  $Q \simeq V^* e^3 e_{xxx}$  [éq. (9.7)], qui devient dans le monticule de dimensions  $e_0$  et  $r$ ,  $Q \sim V^* e_0^4 / r^3$ . Le temps  $t_{\text{relax}}$  est simplement égal au laps de temps requis pour que ce courant vidange le volume  $e_0 r$  contenu dans la bosse, c'est-à-dire  $t_{\text{relax}} \simeq e_0 r / Q \simeq r^4 / (V^* e_0^3)$ . Dans les variables réduites, l'équation-pilote du profil prend la forme

$$E_T + (E^3 E_{XXX})_X = 0. \quad (9.11)$$

### Séparation du profil en trois régions

Nous avons vu qualitativement pourquoi une striction se développe (p. 206), et nous avons vu qu'elle doit *a priori* se situer dans la région de transition du profil initial, là où le gradient de pression est initialement non-nul. Néanmoins, nous ignorons les détails du profil initial du film, et par conséquent, il ne nous est pas possible de décrire plus précisément la naissance de la striction à partir d'une telle condition initiale et de l'équation d'évolution (9.11). Mais nous postulons que le rôle des détails initiaux s'estompe rapidement, et que la dynamique de la striction et du film en général converge vers un comportement commun à tous les profils initiaux. Cette supposition est étayée par une étude de Hartland *et al.* déjà citée [208] (voir note<sup>7</sup>). C'est ce comportement commun que nous cherchons à décrire ici, et pour cela, il nous suffira de savoir

<sup>7</sup> Rappelons que cette étude montre par intégration numérique d'une équation d'évolution semblable à notre équation (9.11) que les profils du *dimple* et de la striction formés par des gouttes de formes initiales variées (profil plat, parabole convexe ou concave, courbe en cloche, sphère) perdent rapidement la mémoire de cet état initial et convergent vers un profil et un comportement communs.

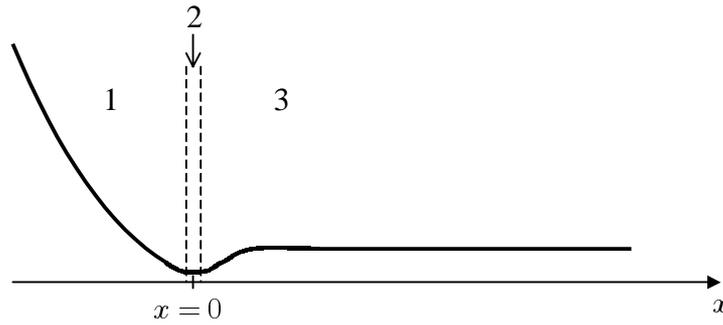


FIGURE 9.5 – Le découpage en trois zones utilisé lors de la résolution : (1) région de Plateau, (2) région de striction, (3) région centrale. L'origine de l'axe  $x$  est placé au point le plus fin de la striction.

qu'un *début de striction*, d'épaisseur plus petite que le reste du film, s'est formé dans le film à partir du profil initial – mais sans en connaître davantage les détails.

Il est alors commode pour la suite de placer l'origine de l'axe  $x$  au point d'épaisseur minimale dans la striction. Nous supposons enfin que la striction garde une position fixe au cours du temps, ou que du moins, son déplacement est très limité et reste subdominant vis-à-vis de la dynamique du film<sup>8</sup>.

Pour les besoins de la résolution, nous découperons le profil en trois zones (voir figure 9.5), héritées des trois régions du profil initial : la région de Plateau ( $X < 0$ ), la région de la striction (au voisinage de  $X = 0$ ) et la région centrale ( $X > 0$ ). Nous cherchons donc des solutions valables dans chacune des trois régions, puis nous les relieront les unes avec les autres par des raccords asymptotiques.

### 9.2.2 Profil du film dans la région de Plateau

Dans le cadre de notre résolution asymptotique, il est aisé de résoudre le profil dans la bordure de Plateau, car le volume de liquide contenu dans cette région est très grand par rapport à tous les déplacements de liquide qui se produiront au cours de l'évolution du film : en effet, l'extension longitudinale de la bordure est d'ordre  $x \simeq r$ , c'est-à-dire  $X = \mathcal{O}(1)$  en variables réduites, tandis que son épaisseur est d'ordre  $e \simeq R \simeq r$  [voir éq. (9.3)], soit une épaisseur typique  $E = \mathcal{O}(\varepsilon^{-1}) \gg 1$  en variables réduites. Le volume contenu  $V$  dans la bordure est donc aussi d'ordre  $V = \mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ , ce qui sera largement supérieur à tous les courants que nous rencontrerons par la suite. Par conséquent, la bordure de Plateau reste essentiellement *inchangée* pendant tout au long de l'évolution du film, et en particulier, sa courbure reste constante :  $e_{xx}|_{\text{Plateau}} = c$ , soumettant ainsi la striction à une force de succion constante. En variables réduites, cette courbure de la bordure de Plateau prend pour expression

$$E_{XX}|_{\text{Plateau}} = c \frac{r^2}{e_0} = \frac{cr}{\varepsilon} \gg 1. \quad (9.12)$$

<sup>8</sup> Cette hypothèse est ici encore confirmée par des travaux antérieurs sur les *dimples* (en particulier [210]) et les singularités [218]. Ces articles montrent que le résultat dépend de manière critique des conditions aux limites : lorsqu'on impose des conditions de pression fixée (ce qui est notre cas), la striction reste fixe ; en revanche, lorsque c'est le courant d'aspiration qui est fixé, la striction se déplace (vers le bord).

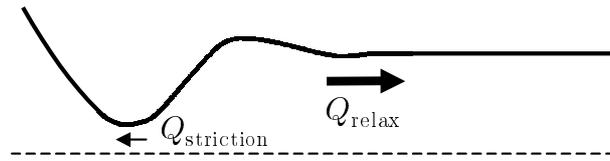


FIGURE 9.6 – Courants capillaires prenant place dans le film pour aplanir les courbures engendrées par la présence de la striction. Le courant  $Q_{\text{striction}}$  traversant la striction est asymptotiquement plus petit que le courant de relaxation  $Q_{\text{relax}}$  dans la région centrale.

Nous passons maintenant à la résolution du profil dans les deux régions restantes, en commençant par la région centrale.

### 9.2.3 Profil du film dans la région centrale

#### Hiérarchie des courants capillaires

Nous nous intéressons dans cette section au profil dans la région centrale du film ( $X > 0$ ). Cette région va être nécessairement perturbée du fait de l'existence de la striction au voisinage de l'origine  $X = 0$  : en effet, le brusque amincissement du film au niveau de la striction crée des courbures additionnelles que le profil dans la région centrale va chercher à relaxer par des écoulements capillaires. Mais comme nous le verrons plus loin, l'épaisseur du film dans la région de la striction est faible (d'ordre  $\varepsilon$ ) : la résistance visqueuse y est donc significativement renforcée, et le courant la traversant n'est que faible. En conséquence, le courant de relaxation sera plus important là où la résistance à l'écoulement est plus faible, c'est-à-dire en direction du « champ lointain », vers les grandes valeurs de  $X$  (*i.e.* vers le centre du cadre).

De manière plus formelle, on peut affirmer que le courant de relaxation  $Q_{\text{relax}}$ , dirigé vers le centre du cadre, est d'ordre unité, tandis que le courant traversant la striction  $Q_{\text{striction}}$  est d'ordre  $\varepsilon$ , ainsi que nous le verrons plus tard, et l'on a donc  $Q_{\text{relax}} \gg Q_{\text{striction}}$  (figure 9.6). Ainsi, pour reprendre la terminologie des techniques asymptotiques [11, 36–39], la région centrale apparaît comme la région « externe »<sup>9</sup> dans le problème (courant d'ordre unité), tandis que la striction apparaît comme la région « interne » (courant d'ordre  $\varepsilon$ ).

#### Conditions aux limites et condition initiale

Dans la région centrale, nous devons donc chercher une solution « externe », c'est-à-dire nous placer à l'ordre zéro dans le terme perturbatif, obtenu en posant  $\varepsilon = 0$ . À cet ordre, les conditions aux limites s'appliquant au profil dans la région centrale sont considérablement simplifiées :

- L'épaisseur dans la région de la striction étant d'ordre  $\varepsilon$ , elle doit être prise nulle à l'ordre zéro, ce qui donne comme condition pour le profil central  $E(X, T)$  :  $E|_{X \rightarrow 0} = 0$ .
- Le courant au niveau de la striction  $Q_{\text{striction}}$  étant aussi d'ordre  $\varepsilon$ , on doit aussi le prendre nul, ce qui donne la condition :  $Q|_{X \rightarrow 0} = 2E^3 E_{XXX}|_{X \rightarrow 0} = 0$  [en faisant appel à l'expression (9.7) du courant capillaire].

<sup>9</sup> Nous avons déjà utilisé ces termes p. 54 dans le problème de la plaque poreuse tirée hors d'un bain de liquide.

- Enfin, la dernière condition tient compte du fait que la région centrale est étendue, si bien que les effets dus à la striction doivent s'estomper quand on s'éloigne suffisamment et que l'on doit ainsi retrouver l'épaisseur non-perturbée  $e_0$  :  $E|_{X \gg 1} \rightarrow 1$ .

Nous regroupons ci-dessous les trois conditions aux limites que nous venons d'énoncer.

$$(i) \quad E|_{X \rightarrow 0} = 0, \quad (ii) \quad E^3 E_{XXX}|_{X \rightarrow 0} = 0, \quad (iii) \quad E|_{X \gg 1} \rightarrow 1. \quad (9.13)$$

Il nous faut enfin une condition initiale. À nouveau, les détails de l'état initial du film nous sont inconnus, mais nous savons d'après notre discussion qualitative de la striction (p. 206) qu'initialement l'écoulement ne se produit que dans une région restreinte, là où le gradient initial de pression est concentré ; ainsi, le liquide dans la région centrale n'est que peu mobilisé dans les premiers instants, et nous pouvons donc supposer que le profil du film n'y est que peu déformé et reste relativement plat. Nous choisissons donc de prendre la condition initiale (approximative, mais probablement suffisante pour nos besoins) :

$$E(X, T)|_{T \rightarrow 0} = 1 \quad \text{pour } X > 0. \quad (9.14)$$

### Recherche d'une solution auto-similaire

Il nous faut donc à présent résoudre notre équation-maîtresse (9.11) avec le jeu de conditions (9.13)–(9.14). Le caractère non-linéaire de l'équation (9.11), ajouté au fait qu'elle soit aux dérivées partielles, rend la tâche difficile. Nous pouvons pour nous simplifier la tâche essayer de regrouper les variables  $X$  et  $T$  dans une même variable  $U$  et rechercher une solution  $E$  auto-similaire :

$$E(X, T) = F(U) \quad \text{avec } U = K \cdot \frac{X}{T^\delta}, \quad (9.15)$$

où  $K$  et  $\delta$  sont des constantes. L'exposant  $\delta$  est déterminé en remplaçant la forme (9.15) proposée dans l'éq. (9.11), ce qui donne après réarrangement

$$\frac{\delta}{T} U F' = \frac{K^4}{T^{4\delta}} (F^3 F''')'. \quad (9.16)$$

On constate que pour éliminer la variable  $T$ , on doit nécessairement choisir  $\delta = 1/4$ . En prenant en outre  $K = \delta^{1/4} = 1/\sqrt{2}$ , on obtient l'équation différentielle suivante pour la fonction auto-similaire

$$U F' = (F^3 F''')' \quad \text{avec } U = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{X}{T^{1/4}}, \quad (9.17)$$

qu'il va nous falloir résoudre. Les conditions aux limites à appliquer à la fonction  $F$  sont obtenues par simple retranscription des conditions (9.13) :

$$(i) \quad F|_{U \rightarrow 0} = 0, \quad (ii) \quad F^3 F'''|_{U \rightarrow 0} = 0, \quad (iii) \quad F|_{U \gg 1} \rightarrow 1. \quad (9.18)$$

Avant de poursuivre plus avant la résolution, il est bon de s'interroger d'abord sur la validité de notre démarche : l'hypothèse d'auto-similarité nous limite d'emblée, dans notre résolution du problème, à une sous-classe très restreinte de l'ensemble des solutions admises par l'équation (9.11) originale, et ne nous garantit pas *a priori* de retenir la solution physiquement réalisée.

À ce titre, une rapide étude du problème *linéaire* équivalent au nôtre peut être utile, car il est possible dans ce cas de calculer une solution analytique complète sans rien présupposer sur la forme de la solution. Ce problème linéarisé analogue à notre équation-maîtresse (9.11) s'obtient en linéarisant celle-ci autour de  $E \simeq 1$ , ce qui donne :

$$\tilde{E}_T + \tilde{E}_{XXXX} = 0, \quad (9.19)$$

où nous avons rebaptisé  $\tilde{E}$  l'inconnue du problème linéaire pour éviter toute confusion ultérieure. Le jeu de conditions (9.13)–(9.14) se réécrit pour la solution  $\tilde{E}$  linéarisée sous la forme<sup>10</sup>

$$\tilde{E}|_{X \rightarrow 0} = 0, \quad \tilde{E}|_{X \gg 1} \rightarrow 1, \quad \tilde{E}|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 1. \quad (9.20)$$

Le problème différentiel constitué par les éqs. (9.19)–(9.20) se résout en utilisant les techniques classiques de la fonction de Green et de la méthode des images [220, 221], et permet d'aboutir à la solution analytique suivante (nous omettons ici les détails de ce calcul) :

$$\tilde{E}(X, T) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} \Gamma\left(\frac{2k+1}{4}\right) \cdot \left(\frac{X}{T^{1/4}}\right)^{2k+1}, \quad (9.21)$$

où la notation  $\Gamma$  désigne la fonction Gamma d'Euler, définie de manière usuelle par [183, 222] :  $\Gamma(u) = \int_0^{+\infty} u^{x-1} e^{-u} du$ .

L'équation (9.21) montre de manière rigoureuse que, dans le cas linéaire, le profil du film est bien une fonction de la variable auto-similaire  $U \simeq X/T^{1/4}$ . De plus, le détail de la résolution montre que cette propriété n'est vraie *que* pour un profil initial plat ; dans les autres situations, la solution  $\tilde{E}(X, T)$  présente une structure plus complexe.

Ainsi, la résolution du problème linéaire, dans des conditions « équivalentes » aux nôtres, donne de manière rigoureuse une solution auto-similaire. Ce résultat ne constitue pas une preuve que le même type de solution en  $X/T^{1/4}$  reste valable dans le cas non-linéaire qui nous intéresse, mais elle nous permet au moins de penser que ce n'est pas déraisonnable, du moins pour une condition initiale plate.

Forts de cette remarque, nous en revenons maintenant à la résolution (non-linéaire) du profil du film dans la région centrale, que nous cherchons donc sous la forme auto-similaire  $E(X, T) = F(U)$ , où  $F$  et  $U$  obéissent à l'éq. (9.17). La procédure que nous suivons est semblable à celle que nous avons employée pour le problème de la goutte posée sur un substrat poreux (p. 17 et suivantes) : nous explicitons analytiquement les développements asymptotiques de la

<sup>10</sup> Une petite subtilité se fait jour lors de la « traduction » en linéaire des conditions aux limites non-linéaires (9.13) : on peut en effet noter que la condition (9.13-ii) sur la nullité du courant en  $X = 0$  a été supprimée pour le problème linéarisé. La raison en est que cette condition n'a pas réellement d'équivalent dans le problème linéarisé : dans le problème non-linéaire, le courant  $E^3 E_{XXX}$  est pris nul à l'approche de la striction parce que l'épaisseur  $y$  devient très faible et que la résistance visqueuse devient considérable ; c'est-à-dire que, du point de vue mathématique,  $E^3 E_{XXX} \rightarrow 0$  parce que  $E \rightarrow 0$  (et *non* parce que  $E_{XXX} \rightarrow 0$ ). Dans le problème linéarisé autour de  $E \simeq 1$ , le courant s'écrit simplement  $\tilde{E}_{XXX}$ , de sorte que si l'on cherchait à annuler ce dernier, il n'y aurait pas d'autre moyen que de demander l'annulation de la dérivée troisième du profil ( $\tilde{E}_{XXX} \rightarrow 0$ ), ce qui ne représenterait donc pas la même « physique » que le cas non-linéaire. En fait, pour bien traduire la même situation physique dans les deux cas, il faut pour le cas linéaire laisser au contraire le courant « libre » ; et celui-ci s'annule en quelque sorte « de lui-même » en non-linéaire quand  $E \rightarrow 0$  (tant que  $E_{XXX}$  n'est pas trop singulier).

solution  $F(U)$ , pour  $U$  petit (près de la striction) et pour  $U$  grand (dans le champ lointain, vers le centre du cadre) ; puis à partir de ces expressions analytiques, nous amorçons des intégrations numériques pour obtenir la solution sur l'ensemble de la région centrale.

### Développement en champ lointain

Nous donnons ici le développement de la fonction  $F$ , solution de l'éq. (9.17), lorsque  $U$  devient très grand ( $U \gg 1$ ). Nous utilisons pour cela la méthode WKB [11], qui nous livre après calculs les quatre comportements asymptotiques fondamentaux  $F_j$  admis par l'éq. (9.17) :

$$F_j(U) = \frac{1}{U^{2/3}} \cdot \left[ 1 + \frac{31}{36} \omega_j^2 U^{-4/3} + \frac{3}{2} \omega_j U^{-8/3} + \dots \right] \cdot \exp\left(\frac{3}{4} \omega_j U^{4/3}\right) \quad (j = 1, 2, 3) \quad (9.22)$$

et

$$F_4(U) = 1, \quad (9.23)$$

où les  $\omega_j$  représentent les racines triples de l'unité :

$$\omega_1 = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i, \quad \omega_2 = -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i, \quad \omega_3 = 1. \quad (9.24)$$

Le comportement général de la fonction  $F(U)$  à l'infini s'exprime alors comme une combinaison linéaire de ces quatre comportements fondamentaux :

$$F(U) \sim a_1 F_1(U) + a_2 F_2(U) + a_3 F_3(U) + a_4 F_4(U) \quad (U \gg 1). \quad (9.25)$$

L'application de la condition aux limites  $F(U) \rightarrow 1$  pour  $U \gg 1$  [eq. (9.18-iii)] nous amène à poser  $a_3 = 0$  (solution divergente) et  $a_4 = 1$ . En ne retenant que les termes dominants dans l'expression, on peut réarranger la combinaison linéaire restante de sorte à faire apparaître une somme de termes oscillatoires multipliés par une exponentielle décroissante :

$$F(U) \sim 1 + \frac{1}{U^{2/3}} \cdot \left[ C \cos\left(\frac{3\sqrt{3}}{8} U^{4/3}\right) + D \sin\left(\frac{3\sqrt{3}}{8} U^{4/3}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{3}{8} U^{4/3}\right) \quad (U \gg 1) \quad (9.26)$$

où  $C$  et  $D$  sont deux constantes libres que nous devons déterminer par la suite.

Nous pouvons maintenant passer au développement au voisinage de la striction ( $U \ll 1$ ).

### Développement auprès de l'origine

Nous devons maintenant trouver la forme du développement de  $F$  pour  $U$  petit ( $U \ll 1$ ). Il n'est pas possible ici de suivre le même type de procédure que celle mise à profit pour le développement aux grands  $U$ , qui consistait à trouver la forme la plus générale du développement autorisée par l'éq. (9.17) puis à appliquer les conditions aux limites : nous ne disposons pas en  $U \rightarrow 0$  de méthode d'investigation systématique équivalente à la méthode WKB<sup>11</sup>. Nous en sommes par conséquent réduits à rechercher le développement dans cette région par essais-erreurs.

<sup>11</sup> Remarquons qu'un développement en série de Frobenius n'est pas directement envisageable car l'équation est non-linéaire.

Nous disposons heureusement pour nous aider d'informations supplémentaires : quand  $U \rightarrow 0$ , nous nous rapprochons de la striction, et il est donc nécessaire que le développement de  $F$  que nous recherchons soit raccordable au profil du film dans la région de striction (que nous étudierons dans la section 9.2.4, p. 221). Cette contrainte nous facilite grandement la tâche, car, comme nous le verrons plus tard, les possibilités de raccordements offertes par le profil dans la striction soit au nombre de deux seulement pour  $X > 0$  [voir éq. (9.39)] : comportement parabolique ou linéaire. Ainsi, pour la région centrale, nous pouvons (et nous devons) nous limiter à ces deux seules options dans nos investigations pour le développement de  $F$ .

Nous commençons par la première éventualité, c'est-à-dire un développement commençant par un terme parabolique :  $F(U) \sim kU^2$  (avec  $k > 0$ ). Nous pouvons montrer qu'un tel démarrage parabolique n'est en fait pas toléré par l'équation différentielle (9.17). En effet, si  $F(U) \sim kU^2$  est bien le début d'un développement, celui-ci doit pouvoir être poursuivi de manière cohérente : posons  $F(U) = kU^2 + \Phi(U)$  où le reste  $\Phi$  doit être tel que  $|\Phi(U)| \ll kU^2$  pour  $U \rightarrow 0$ . En insérant cette expression dans l'équation différentielle (9.17), et en ne gardant que les termes dominants de chaque côté de l'égalité, on obtient :  $2kU^2 \sim \frac{d}{dU}(k^3U^6\Phi''')$ . En intégrant cette relation quatre fois, on aboutit à l'expression suivante de  $\Phi$  :  $\Phi(U) = k^{-3}U^{-3} + (1/3)k^{-2}\log U + b + cU + dU^2 + o(U^2)$ , où  $a, b, c, d$  sont des constantes indéterminées. Pour que ce développement garde sa cohérence, il faut vérifier que l'on a bien  $|\Phi(U)| \ll kU^2$  pour  $U \rightarrow 0$ ; or on constate au contraire qu'on a *toujours*  $|\Phi(U)| \gg kU^2$  en raison du terme divergent en  $\log U$ . On a donc là une contradiction qui prouve qu'un démarrage parabolique n'est pas envisageable.

Il nous reste donc à explorer la deuxième possibilité, c'est-à-dire un comportement linéaire de  $F$  : on pose cette fois  $F(U) = AU + \Psi(U)$  où le reste  $\Psi$  doit vérifier  $|\Psi(U)| \ll AU$  pour  $U \rightarrow 0$ . En substituant cette forme dans (9.17), on trouve (au premier ordre significatif) :  $AU \sim \frac{d}{dU}(A^3U^3\Psi''')$ . En intégrant quatre fois, on arrive à  $\Psi(U) = a \log U + b + cU + (1/4)A^{-2}U^2 \log U + dU^2 + o(U^2)$  avec  $a, b, c, d$  des constantes libres. Il faut maintenant contrôler la cohérence du développement, c'est-à-dire vérifier  $|\Psi(U)| \ll AU$ . On voit que cette condition est bien respectée si  $a = b = c = 0$ , ce qui nous permet de conclure qu'un comportement linéaire de  $F$  aux petits  $U$  est admis. Il nous reste donc  $\Psi(U) = (1/4)A^{-2}U^2 \log U + dU^2$ . En insérant cette relation dans  $F(U) = AU + \Psi(U)$ , nous obtenons le développement de  $F$  aux petites valeurs de  $U$  que nous recherchions :

$$F(U) = AU + \frac{1}{4A^2}U^2 \log U + BU^2 \quad (U \rightarrow 0), \quad (9.27)$$

où  $A$  et  $B$  sont deux constantes que nous devons déterminer<sup>12</sup>. Ainsi, la fonction  $F$  démarre de manière linéaire ( $F \simeq AU$ ), ce qui donne pour l'épaisseur dans la région centrale :  $E(X, T) \simeq AU \sim X/T^{1/4}$ . On observe ainsi qu'au cours du temps, la pente au démarrage du profil central décroît : ceci signifie donc que le liquide initialement présent au voisinage de  $U = 0$  dans la région centrale se déplace peu à peu vers les plus grandes valeurs de  $X$ , c'est-à-dire que le profil « relaxe » vers le centre du cadre.

<sup>12</sup> Nous avons changé dans  $\Psi(U)$  la constante  $d$  en  $B$  pour homogénéiser nos notations.

### Construction numérique de la solution complète dans la région centrale

Nous sommes désormais en possession de deux développements asymptotiques, valable pour l'un aux grandes valeurs de  $U$  [éq. (9.26)] et pour l'autre aux petites valeurs de  $U$  [éq. (9.27)]. Chacun de ces développements fait intervenir deux paramètres libres, et nous devons donc à l'issue de la résolution déterminer les valeurs de ces quatre paramètres, que nous avons noté  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ .

Pour construire une solution complète (*i.e.* couvrant toutes les valeurs  $X > 0$ ), nous utilisons une procédure numérique de « tir bilatéral », tout à fait similaire à celle que nous avons déjà employée dans le problème de la goutte posée sur un substrat poreux. Nous renvoyons le lecteur à la page 22 pour une description détaillée de la méthode, dont nous résumons simplement le principe ici : on choisit un quadruplet de valeurs pour les quatre paramètres libres  $\{A, B, C, D\}$ . À partir des valeurs fournies par le développement asymptotique pour  $U$  grand, on intègre numériquement l'équation différentielle (9.17) en direction des valeurs décroissantes de  $U$ . On démarre de même une deuxième intégration numérique, mais amorcée à partir du développement à petit  $U$  et dirigée vers les valeurs croissantes de  $U$ . En un point donné (point de raccord), on compare le résultat des deux intégrations : puisque la véritable solution de l'équation différentielle doit être continue jusqu'à la dérivée troisième, les valeurs de  $F$ ,  $F'$ ,  $F''$  et  $F'''$  obtenues par la gauche ou par la droite du point de raccord doivent être égales. Si ces conditions ne sont pas remplies, il faut réitérer la procédure d'intégration numérique bilatérale et de comparaison avec de nouvelles valeurs de  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ , jusqu'à convergence.

La procédure a été implémentée avec le logiciel de calcul *Mathematica*. Remarquons que l'algorithme de tir est ici beaucoup plus gourmand en temps de calcul et plus difficile à faire converger que dans le cas de la goutte sur un support poreux, car l'équation différentielle est maintenant non-linéaire. Notamment, la convergence de l'algorithme devient très sensible au choix (fait par l'opérateur) des toutes premières valeurs des paramètres  $\{A, B, C, D\}$ .

En démarrant l'intégration numérique croissante en  $U = 10^{-2}$  et l'intégration décroissante en  $U = 10$ , avec un point de raccord en  $U = 1$ , on parvient à égaliser au point de raccord les valeurs « à droite » et « à gauche » de  $F$ ,  $F'$ ,  $F''$  et  $F'''$  à mieux que  $10^{-8}$ . Les valeurs numériques obtenues pour les paramètres  $A$  et  $B$  [éq. (9.27)] et  $C$  et  $D$  [éq. (9.26)] sont alors les suivantes :

$$A = 1,5912 \quad B = -0,6155 \quad C = -1,1517 \quad D = 1,0005. \quad (9.28)$$

On peut vérifier *a posteriori* que ces résultats ne dépendent pratiquement pas du choix du point de raccord<sup>13</sup>, ni du choix des bornes spatiales à partir desquelles les intégrations numériques sont initiées.

Le graphe de la solution  $F(U)$  complète ainsi obtenue a été tracé sur la figure 9.7. Nous pouvons à l'examen de cette figure faire une remarque importante : la fonction  $F(U)$  atteint son comportement-limite  $F = 1$  pour  $U$  de l'ordre de quelques unités, et comporte une zone amincie (correspondant à  $U \lesssim 1$ ) où  $F \lesssim 1$ . Du point de vue du profil « physique »,  $e(x, t) = e_0 E(X, T) =$

<sup>13</sup> Nous parlons ici de vérification *a posteriori*, car si l'on change le point de raccord et que l'on tente d'effectuer le tir avec un choix de valeurs initiales de  $\{A, B, C, D\}$  quelconque, la procédure ne converge souvent pas du tout. Mais si l'on s'aide du résultat en prenant pour  $\{A, B, C, D\}$  des valeurs de départ pas trop éloignées de celles de l'éq. (9.28), l'algorithme est capable ensuite de retrouver les valeurs correctes des paramètres pour des points de raccord allant de  $U \simeq 0,2$  à  $U \simeq 7$ .

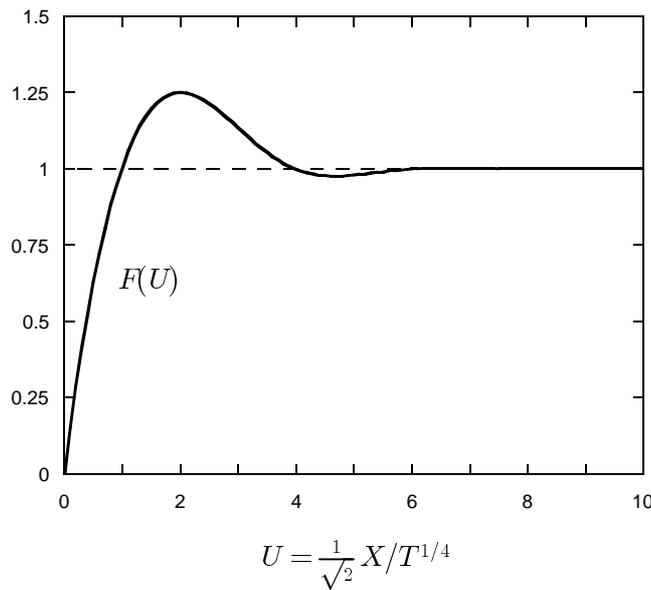


FIGURE 9.7 – Tracé de la fonction auto-similaire  $F(U)$  donnant le profil du film dans la région centrale. Pour rappel, le profil  $E(X, T)$  du film se déduit de cette courbe par la transformation  $E(X, T) = F(U)$  où  $U \sim X/T^{1/4}$ .

$e_0 F(U)$ , cela signifie que la présence de la striction, d'épaisseur très petite, en  $U \simeq 0$  perturbe le film dans la région centrale, en induisant notamment un amincissement relatif du profil sur une certaine distance  $\ell$ . Cette distance  $\ell$  s'exprime facilement : on a  $U \simeq X/T^{1/4} \simeq 1$ , c'est-à-dire en revenant aux variables physiques [éq. (9.9)],

$$\ell(t) \simeq r \left( \frac{t}{t_{\text{relax}}} \right)^{1/4} \simeq \left( \frac{V^* e_0^3}{3} \right)^{1/4} t^{1/4}. \quad (9.29)$$

La distance  $\ell(t)$  augmente avec le temps (la perturbation due à l'existence de la striction s'étend), et représente une des distances fondamentales décrivant le film en présence de la striction (nous en rencontrerons deux autres par la suite qui concerneront cette fois la région de la striction elle-même).

Connaissant désormais la fonction  $F(U)$  sur l'ensemble de la région centrale, nous avons achevé la résolution du profil du film dans cette région. Nous nous tournons donc maintenant vers la résolution dans la région de la striction.

#### 9.2.4 Profil du film dans la région de striction

Nous nous attaquons dans cette section à la description du profil du film dans la région de la striction. Nous rappelons que la striction représente dans notre problème la région « interne » (au sens des techniques asymptotiques), c'est-à-dire que c'est la région où les termes d'ordre  $\varepsilon$  ne peuvent plus être négligés sous peine de laisser de côté une partie essentielle de la physique.

##### Équation interne – Courant uniforme

Selon le principe des méthodes asymptotiques [11, 36–39], nous devons dans la région interne résoudre une « équation interne ». Cette équation est habituellement obtenue à partir de

l'équation générale gouvernant le système en tenant compte du fait que les dimensions caractéristiques deviennent asymptotiquement petites dans la région interne<sup>14</sup>.

Dans notre cas précis, nous nous attendons donc à ce que les dimensions de la striction soient petites, *i.e.* soient de l'ordre de grandeur d'une puissance de  $\varepsilon$ . Dès lors, puisque la striction est mince et peu étendue, il semble intuitif de considérer que le flux de liquide  $Q_{\text{striction}}$  qui s'y déverse reste quasiment inchangé à la traversée de la striction, c'est-à-dire que nous proposons (en suivant les réfs. [202,204,218]) de considérer  $Q_{\text{striction}}$  *spatialement uniforme*. Nous supposons donc

$$Q_{\text{striction}}(X, T) = Q_{\text{striction}}(T), \quad (9.30)$$

fonction du temps uniquement. Or la formule (9.7) nous donne l'expression du courant capillaire en fonction de l'épaisseur (et des ses dérivées), ce qui s'écrit en variables adimensionnées<sup>15</sup> :  $Q_{\text{striction}} = 2E^3 E_{XXX}$  (où, en général,  $Q_{\text{striction}}$  est une fonction à la fois de  $X$  et de  $T$ ). En utilisant notre hypothèse de courant uniforme (9.30), on obtient alors l'équation

$$Q_{\text{striction}}(T) = 2E^3 E_{XXX}. \quad (9.31)$$

Ainsi, en imposant que le produit  $E^3 E_{XXX}$  ne dépende pas de l'espace, cette expression traduit le fait que la région de la striction est de dimensions asymptotiquement petites (région interne du problème). L'équation (9.31) joue de ce fait le rôle d'« équation interne », et régit le profil dans la région de la striction [202, 204, 218].

Avant de poursuivre pour résoudre cette équation, il est utile d'exprimer de manière plus quantitative notre hypothèse de courant uniforme. Nous savons qu'en tout état de cause, le liquide dans la striction doit obéir à la relation de conservation de la masse, c'est-à-dire  $2E_T + (Q_{\text{striction}})_X = 0$  en tout point. Or nous voulons décrire l'amincissement de la striction avec le temps (*i.e.*  $E_T \neq 0$ ) : la relation de conservation nous indique donc que  $Q_{\text{striction}}$  doit nécessairement varier spatialement, ce qui semble en contradiction avec l'hypothèse d'uniformité (9.30). Pour lever ce paradoxe, qui n'est qu'apparent, intégrons la relation de conservation de la masse sur toute l'étendue de la striction : nous obtenons  $\frac{d}{dT} \left( \int_{\text{stric.}} E \, dX \right) + \delta Q_{\text{striction}} = 0$ , où  $\delta Q_{\text{striction}}$  désigne la variation (spatiale) de  $Q_{\text{striction}}$  entre l'« entrée » et la « sortie » de la striction. Notre hypothèse d'uniformité (9.30) doit être comprise comme valable *au premier ordre significatif* : de manière plus quantitative, nous supposons en fait

$$|\delta Q_{\text{striction}}| = \left| \frac{d}{dT} \int_{\text{stric.}} E \, dX \right| \ll |Q_{\text{striction}}|, \quad (9.32)$$

<sup>14</sup> Plus précisément, on doit effectuer dans l'équation-maîtresse un changement d'échelle des différentes variables du problème, en y faisant intervenir des puissances du paramètre perturbatif  $\varepsilon$ . C'est précisément ce que nous avons fait pour le problème de la plaque poreuse (voir p. 55). Ici, nous n'appliquerons pas cette procédure à la lettre (ce qui surchargerait les calculs et les notations), et nous adopterons une formulation un peu plus intuitive – mais exactement équivalente. On pourra toutefois se référer à [204] pour une approche plus formelle, appliquée au problème apparenté de la coalescence de gouttes.

<sup>15</sup> Le courant adimensionné  $Q_{\text{striction}}$  correspondant au courant « physique »  $q_{\text{striction}}$  est obtenu posant  $Q_{\text{striction}} = q_{\text{striction}}/q_0$ , où le courant caractéristique  $q_0$  est construit à partir des grandeurs caractéristiques  $e_0$ ,  $r$  et  $t_{\text{relax}}$  déjà définies pour les autres variables du problème [éq. (9.9)] :  $q_0 = e_0 r / t_{\text{relax}} = (V^*/3)(e_0^4/r^3)$ . L'éq. (9.7) nous fournit, pour le courant « physique », l'expression  $q_{\text{striction}} = \frac{2}{3} V^* (e_0^4/r^3) e^3 e_{xxx}$ , ce qui donne alors, pour le courant adimensionné :  $Q_{\text{striction}} = 2E^3 E_{XXX}$ .

c'est-à-dire que nous supposons que la variation spatiale  $\delta Q_{\text{striction}}$  est d'ordre plus élevé en  $\varepsilon$  (donc asymptotiquement plus petite) que  $Q_{\text{striction}}$  lui-même. Ainsi, le profil  $E(X, T)$  dans la striction peut effectivement varier, mais les répercussions de ces variations sont supposées négligeables sur le courant qui traverse la striction, qui est donc pris uniforme. Nous devons bien sûr vérifier cette condition à la fin de notre résolution.

### Recherche d'une solution auto-similaire

Nous cherchons maintenant à résoudre l'équation (9.31) gouvernant la dynamique de la striction. Pour décrire le profil  $E(X, T)$  dans cette région, nous proposons de rechercher ici aussi une solution auto-similaire, de la forme suivante :

$$E(X, T) = H(T) \cdot S(\xi) \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{X}{W(T)}, \quad (9.33)$$

où  $\xi$  est la variable auto-similaire et  $S(\xi)$  la fonction associée. Dans cette expression,  $H(T)$  et  $W(T)$  sont deux fonctions du temps (inconnues pour l'instant) qui apparaissent respectivement comme l'épaisseur et la largeur caractéristiques (en variables adimensionnées) de la striction au temps  $T$  considéré. Notons que l'utilisation de ce type de formes auto-similaires est classique pour décrire les singularités hydrodynamiques [214, 218], et a aussi été employé par Jones et Wilson dans leur étude de la coalescence [204].

Substituons la forme auto-similaire (9.33) dans l'équation du profil (9.31). Nous obtenons

$$Q_{\text{striction}}(T) = 2 \frac{H(T)^4}{W(T)^3} S^3 S'''. \quad (9.34)$$

L'examen de cette équation nous fournit une information précieuse : nous voyons que son membre de gauche ne dépend que du temps (ce qui correspond au fait que la striction constitue la « région interne » de notre problème physique, voir plus haut), de même que la fraction  $H(T)^4/W(T)^3$  dans le membre de droite. En revanche, le terme  $S^3 S'''$  dépend de la variable auto-similaire  $\xi = X/W(T)$ . Force est alors de constater que  $S^3 S'''$  ne doit pas avoir de dépendance effective en  $\xi$ , car cela introduirait une dépendance en  $X$  dans le membre de droite de (9.34), qui ne peut pas être balancée par le membre de gauche. Nous devons donc en conclure que  $S^3 S'''$  est constant :

$$S^3 S''' = -\alpha \quad (\alpha > 0), \quad (9.35)$$

où  $\alpha$  est une constante positive<sup>16</sup> dont nous déterminerons la valeur plus loin.

La substitution de (9.33) dans (9.31) nous permis d'identifier l'équation différentielle à laquelle doit obéir la fonction auto-similaire  $S(\xi)$ , mais n'impose aucune condition sur la structure de  $H(T)$  et  $W(T)$  qui restent ainsi complètement indéterminés : dans le langage de la réf. [223], il s'agit là d'une propriété typique d'une *auto-similarité de seconde espèce*. Remarquons que nous n'avons pas rencontré cette particularité lors de la résolution du profil dans la région centrale : dans ce cas, la substitution dans l'équation du profil de la forme auto-similaire (9.15) avait suffi à la fois à déterminer l'équation différentielle auto-similaire et la forme de la variable

<sup>16</sup> Le choix du signe  $\alpha$  découle du fait que  $Q_{\text{striction}} = 2 S^3 S''' \cdot H(T)^4/W(T)^3 = -2\alpha H(T)^4/W(T)^3$  est négatif, car dirigé dans la direction des  $X$  décroissants.

auto-similaire [voir l'éq. (9.16)]; nous avons alors à faire à une auto-similarité dite *de première espèce*.

Pour compléter notre résolution du profil dans la région centrale, nous devons donc d'une part trouver les expressions de  $H(T)$  et  $W(T)$ , et d'autre part résoudre l'équation différentielle (9.35), équation pour laquelle nous n'avons pas déterminé non plus les conditions aux limites à appliquer. Comme nous allons maintenant le montrer, toutes ces informations manquantes vont nous être fournies en effectuant les *raccords asymptotiques* du profil du film dans la striction avec les profils dans les deux régions qui encadrent la striction (bordure de Plateau et région centrale).

Du point de vue de la striction, où les dimensions typiques sont petites (« région interne » du problème), il faut pour atteindre la région centrale et la bordure de Plateau faire tendre la « variable interne »  $\xi$  respectivement vers  $+\infty$  ou  $-\infty$ . Ainsi, les raccords asymptotiques d'un côté et de l'autre feront intervenir – comme leur nom l'indique –, les comportements-limites de la fonction  $S$ . À l'inverse, dans la région centrale ou dans la région de Plateau, les dimensions caractéristiques sont d'ordre unité, et les raccords seront obtenus, du point de vue du profil dans ces régions, en faisant tendre  $X$  (ou  $U$ ) vers 0.

Dans la mesure où les raccords asymptotiques font intervenir les comportements asymptotiques de  $S$  pour  $\xi \rightarrow \pm\infty$ , il nous faut à présent étudier ces comportements et déterminer les différentes possibilités admises par l'éq. (9.35)<sup>17</sup>.

### Comportements asymptotiques admis dans la striction

Nous cherchons donc à établir ici les divers comportements asymptotiques autorisés en  $\pm\infty$  par la fonction  $S(\xi)$ , solution de  $S^3 S''' = -\alpha$ , avec  $\alpha > 0$  [eq. (9.35)].

Nous commençons par les comportements autorisés pour  $\xi \rightarrow +\infty$ . L'équation différentielle (9.35) n'étant pas équidimensionnelle en  $S$ , nous pouvons *a priori* exclure les comportements de type exponentiel et nous concentrer sur les comportements en loi de puissance [11] : posons  $S(\xi) \sim k\xi^\nu$  (avec  $k$  une constante), et remplaçons dans l'équation différentielle. On obtient l'égalité asymptotique  $k^4 \nu(\nu - 1)(\nu - 2) \xi^{4\nu-3} \sim -\alpha$ , ce qui nous impose

$$\nu = \frac{4}{3} \quad \text{et} \quad k^4 = -\frac{64}{15} \alpha. \quad (9.36)$$

En raison du signe négatif qui y apparaît, l'équation sur  $k$  n'admet aucune solution réelle, et nous devons donc abandonner cette éventualité.

Il nous faut aussi considérer les cas particuliers  $\nu = 2, 1$ , ou 0 (parabolique, linéaire, constant) pour lesquelles la dérivée  $S'''$  est nulle. Nous pouvons d'abord essayer le comportement parabolique  $S(\xi) \sim a\xi^2 + \Phi(\xi)$ , où  $a$  est une constante non-nulle, et où  $\Phi$  est tel que  $\Phi(\xi) \ll a\xi^2$  et représente les termes d'ordres plus élevés. Remplaçons l'expression de  $S(\xi)$  proposée dans l'équation différentielle pour déterminer si ce comportement est admissible : on obtient (au premier ordre significatif)  $S^3 S''' \sim a^3 \xi^6 \Phi''' \sim -\alpha$ . En intégrant cette expression trois fois, on

<sup>17</sup> Ceci nous permettra de justifier que les raccords asymptotiques que nous ferons ensuite sont cohérents du point de vue mathématique. Si c'est le cas, cela confirmera la pertinence de nos hypothèses, notamment l'*ansatz* (9.33) d'auto-similarité de la striction. Si au contraire, les raccords asymptotiques nécessitent des comportements asymptotiques que la fonction  $S$  ne peut pas adopter, nous devons remettre en cause une partie de nos hypothèses (dont l'auto-similarité).

arrive à  $\Phi \sim a' \xi^2 + b \xi + c + \frac{1}{60}(\alpha/a^3) \xi^{-3}$ , avec  $a', b, c$  des constantes. En imposant  $\Phi(\xi) \ll a \xi^2$ , on trouve  $a' = 0$ , et on a donc finalement

$$S(\xi) = a \xi^2 + b \xi + c + \frac{\alpha}{60 a^3} \frac{1}{\xi^3} + \dots \quad (\xi \rightarrow +\infty). \quad (9.37)$$

Nous en concluons qu'un comportement parabolique est autorisé.

Nous pouvons ensuite tenter un comportement linéaire  $S(\xi) \sim b \xi + \Phi(\xi)$  avec  $\Phi \ll b \xi$ . En substituant dans l'équation différentielle, on trouve  $S^3 S''' \sim b^3 \xi^3 \Phi''' \sim -\alpha$ , ce qui donne après intégrations :  $\Phi \sim a \xi^2 + b' \xi - \frac{1}{2}(\alpha/b^3) \log \xi + c$ . En requérant  $\Phi \ll b \xi$ , on peut annuler les constantes  $a'$  et  $b'$ , ce qui donne au total

$$S(\xi) = b \xi - \frac{\alpha}{2b^3} \log \xi + c + \dots \quad (\xi \rightarrow +\infty). \quad (9.38)$$

On peut enfin facilement montrer qu'un comportement asymptotiquement constant est inacceptable : posons  $S(\xi) \sim c + \Phi(\xi)$  avec  $\Phi \ll c$ , et remplaçons dans l'équation. En intégrant trois fois, on obtient  $\Phi \sim -\frac{1}{6}(\alpha/c) \xi^3 + a \xi^2 + b \xi + c'$ . On voit alors que le terme en  $\xi^3$  empêche de respecter la condition  $\Phi \ll c$ , ce qui invalide donc ce comportement.

Nous avons ainsi montré que pour  $\xi \rightarrow +\infty$ ,  $S(\xi)$  admet deux comportements asymptotiques (parabolique et linéaire). Il faut ensuite faire le même travail pour  $\xi \rightarrow -\infty$ . Sans entrer dans les détails des calculs (similaires aux précédents), on peut montrer que  $S(\xi)$  admet dans cette limite trois comportements : parabolique et linéaire comme ci-dessus, auquel s'ajoute le comportement  $S(\xi) \sim k|\xi|^{3/4}$  avec  $k = (64\alpha/15)^{1/4}$ .

Nous résumons ci-dessous tous les comportements asymptotiques possibles pour  $S$  (lorsque  $\xi \rightarrow \pm\infty$ ) :

$$\begin{aligned} S(\xi) &= a \xi^2 + b |\xi| + c + \lambda \frac{\alpha}{60 a^3} |\xi|^{-3} + \dots & (\xi \rightarrow \pm\infty), \\ S(\xi) &= b |\xi| - \lambda \frac{\alpha}{2 b^3} \log |\xi| + c + \dots & (\xi \rightarrow \pm\infty), \\ S(\xi) &= \left( \frac{64 \alpha}{15} \right)^{1/4} |\xi|^{3/4} & (\xi \rightarrow -\infty \text{ uniquement}), \end{aligned} \quad (9.39)$$

où  $a, b, c$  sont des constantes libres, et  $\lambda = \pm 1$  selon que  $\xi \rightarrow \pm\infty$ .

Nous avons maintenant connaissance des différents comportements asymptotiques autorisés à la fonction  $S$  par l'équation différentielle (9.35). Nous pouvons donc à présent procéder aux raccords asymptotiques du profil de la striction avec le profil dans les deux autres régions constituant le film.

### Raccords asymptotiques

Nous nous préoccupons maintenant de raccorder le profil de la striction avec le profil dans la bordure de Plateau et dans la région centrale.

Nous entreprenons tout d'abord le raccord avec la bordure de Plateau. Le profil dans la bordure nous est connu (voir p. 214) : nous avons montré qu'il restait inchangé durant l'évolution de la striction, et gardait une courbure constante et égale à  $E_{XX}|_{\text{Plateau}} = cr/\varepsilon$  [éq. (9.12)]. Dans la région de Plateau, on a donc à l'approche de la striction un profil parabolique avec la courbure asymptotique

$$E_{XX}|_{\text{Plateau}} \sim \frac{cr}{\varepsilon} \quad (X \rightarrow 0). \quad (9.40)$$

Du côté de la striction, le raccord asymptotique avec la bordure de Plateau s'obtient dans la limite  $\xi \rightarrow -\infty$ . En consultant les comportements possibles pour  $S(\xi)$  dans cette limite [éq. (9.39)], on constate qu'un comportement parabolique est admissible, de sorte que le profil dans la région de la striction peut aussi atteindre une courbure asymptotiquement constante. L'expression de la courbure du profil  $E_{XX}|_{\text{striction}}$  s'obtient en dérivant la relation  $E(X, T) = H(T)S(\xi)$  [éq. (9.33)], où  $\xi = X/W(T)$ , par rapport à  $X$  : on parvient ainsi à  $E_{XX}|_{\text{striction}} = S'' \cdot H(T)/W(T)^2$ . Dans la limite asymptotique  $\xi \rightarrow -\infty$ , on trouve

$$E_{XX}|_{\text{striction}} \sim \frac{H(T)}{W(T)^2} \cdot \lim_{\xi \rightarrow -\infty} S'' \quad (\xi \rightarrow -\infty). \quad (9.41)$$

Le raccord asymptotique entre bordure de Plateau et striction est assuré en égalant les relations (9.40) et (9.41) ; on obtient ainsi deux conditions :

$$(i) \quad \frac{H(T)}{W(T)^2} = rc/\varepsilon, \quad (ii) \quad \lim_{\xi \rightarrow -\infty} S''(\xi) = 1. \quad (9.42)$$

Nous poursuivons en raccordant maintenant avec le profil dans la région centrale. Du point de vue de la région centrale, ce raccord asymptotique se produit dans la limite  $X \rightarrow 0$ . Du point de vue de la striction, le raccord a lieu dans la limite  $\xi \rightarrow +\infty$ , pour laquelle l'éq. (9.39) nous indique que  $S(\xi)$  peut *a priori* adopter soit un comportement parabolique soit un comportement linéaire. Or nous avons montré (p. 218) que parmi ces deux possibilités, seul le comportement linéaire était possible pour le profil central : pour que le raccord soit possible, le profil de la striction doit donc lui aussi être asymptotiquement linéaire. Pour le profil central, nous avons obtenu  $E(X, T) = F(U) \sim AU$  pour  $U \rightarrow 0$ , avec  $A = 1,5912$  et  $U = \frac{1}{\sqrt{2}}X/T^{1/4}$ . Nous avons donc, du côté de la région centrale, le comportement asymptotique suivant :

$$E(X, T)|_{\text{centrale}} \sim \frac{A}{\sqrt{2}} \frac{X}{T^{1/4}} \quad (X \rightarrow 0). \quad (9.43)$$

Pour la striction, la forme asymptotique linéaire de la fonction auto-similaire  $S(\xi)$  s'écrit  $S(\xi) \sim a\xi \sim aX/W(T)$  où  $a = \lim_{\xi \rightarrow +\infty} S'$ . En insérant cette expression dans la relation  $E(X, T) = H(T)S(\xi)$  [éq. (9.33)], on trouve l'expression asymptotique suivante du profil dans la striction :

$$E(X, T)|_{\text{striction}} \sim \xi \cdot H(T) \lim_{\xi \rightarrow +\infty} S' \sim X \frac{H(T)}{W(T)} \cdot \lim_{\xi \rightarrow +\infty} S' \quad (\xi \rightarrow +\infty). \quad (9.44)$$

Le raccord asymptotique entre région centrale et striction s'obtient en égalant les éqs. (9.43) et (9.44), ce qui nous fournit deux conditions supplémentaires à respecter :

$$(i) \quad \frac{H(T)}{W(T)} = \frac{A}{\sqrt{2}} T^{-1/4}, \quad (ii) \quad \lim_{\xi \rightarrow +\infty} S'(\xi) = 1. \quad (9.45)$$

Avec les conditions (9.42) et (9.45), nous sommes assurés que le profil dans la striction se raccorde de manière cohérente avec le profil dans les autres régions. Ces deux relations nous permettent de compléter la résolution : nous allons pouvoir trouver l'expression des deux distances  $H(T)$  et  $W(T)$ , caractéristiques de la striction, et ensuite passer à la construction complète de la fonction  $S(\xi)$ .

### Dimensions caractéristiques de la striction

Il nous suffit à présent de résoudre le système constitué par les deux équations (9.42-i) et (9.45-i) pour extraire l'expression de  $H(T)$  et  $W(T)$ . On trouve alors

$$H(T) = \varepsilon \frac{A^2}{2rc} T^{-1/2} \quad \text{et} \quad W(T) = \varepsilon \frac{A}{\sqrt{2}rc} T^{-1/4}. \quad (9.46)$$

Ces expressions correspondent bien aux hypothèses formulées précédemment. En particulier, nous avons confirmation du fait que  $H$  comme  $W$  sont des distances asymptotiquement petites, d'ordre  $\varepsilon$ . D'autre part, nous constatons que ces distances font intervenir des puissances inverses du temps, ce qui signifie que la striction se resserre et s'amincit indéfiniment au cours de l'évolution du film. Nous pouvons en déduire que cette striction engendre, à terme, une singularité hydrodynamique (en un temps infini) [218]. Nous remarquons enfin que les dépendances temporelles  $H(T) \sim T^{-1/2}$  pour l'épaisseur et  $W(T) \sim T^{-1/4}$  sont exactement les mêmes que celles qui ont été trouvées dans les problèmes de *dimples* [202, 204, 218], ce qui est guère surprenant étant donné la parenté proche de ces problèmes avec le nôtre.

Il peut être utile à ce point de donner les expressions de  $H$  et de  $W$  en variables non-réduites, que l'on notera  $h$  et  $w$  ( $h = e_0 H$  et  $w = rW$ ). En utilisant  $\varepsilon = e_0/r$ , et  $T = t/t_{\text{relax}}$  avec  $t_{\text{relax}} = 3r^4/(V^*e_0^3)$ , on obtient

$$h(t) = \frac{\sqrt{3}A^2}{2} \frac{1}{c} \left(\frac{e_0}{V^*}\right)^{1/2} t^{-1/2} \quad \text{et} \quad w(t) = \frac{3^{1/4}A}{\sqrt{2}} \frac{1}{c} \left(\frac{e_0}{V^*}\right)^{1/4} t^{-1/4}, \quad (9.47)$$

où nous rappelons que  $c$  représente la courbure dans la bordure de Plateau,  $r$  la largeur de cette bordure,  $e_0$  l'épaisseur-moitié du film au centre du cadre,  $V^* = \gamma/\eta$  la vitesse capillaire (quotient de la tension de surface et de la viscosité du liquide), et où  $A = 1,5912$  est une constante purement numérique. Notons que  $r$  et  $c$  sont aussi reliés au rayon de l'armature du cadre [éq. (9.3)].

La connaissance de ces dimensions  $h(t) \sim t^{-1/2}$  et  $w(t) \sim t^{-1/4}$  de la striction vient ainsi compléter, dans notre description du profil du film, la première distance caractéristique  $\ell(t) \sim t^{1/4}$  [éq. (9.29)] que nous avons obtenue dans la région centrale. Ces trois distances forment l'ensemble des distances fondamentales de notre problème.

### Construction du profil complet dans la striction

Pour achever la résolution du problème, il nous reste à construire une fonction auto-similaire  $S(\xi)$  respectant les conditions aux limites apparues dans les éqs. (9.42-ii) et (9.45-ii). Nous cherchons donc la solution  $S(\xi)$  au problème différentiel suivant :

$$S^3 S''' = -\alpha, \quad (9.48)$$

avec

$$(i) \quad \lim_{\xi \rightarrow -\infty} S''(\xi) = 1, \quad (ii) \quad \lim_{\xi \rightarrow +\infty} S'(\xi) = 1, \quad (iii) \quad S'(\xi)|_{\xi=0} = 0, \quad (9.49)$$

et où  $\alpha > 0$  est une inconnue à déterminer. La dernière condition (9.49-iii) exprime simplement le fait que, par hypothèse, nous avons dans notre description du problème placé l'origine de l'axe

$X$  au minimum de la striction. La résolution du problème différentiel (9.48)–(9.49) a déjà été effectuée dans le cas des *dimples* [202, 204], et nous suivons ici la démarche de la réf. [204].

À nouveau, la construction de la solution complète se fait grâce à une procédure d'intégration numérique. La méthode la plus précise consiste, plutôt qu'à travailler sur la fonction  $S$  elle-même, à mettre l'équation différentielle sous une forme « canonique » dans lequel le paramètre  $\alpha$  n'apparaît pas explicitement. Nous définissons pour cela les variables canoniques  $\tilde{S} = S/\alpha$  et  $\tilde{\xi} = \xi/\alpha$ . L'équation différentielle sur  $\tilde{S}$  s'écrit alors

$$\tilde{S}^3 \tilde{S}''' = -1, \quad (9.50)$$

où l'on voit que  $\alpha$  a disparu du second membre.

Nous souhaitons initier l'intégration numérique de l'éq. (9.50) depuis les grandes valeurs de  $\tilde{\xi}$ . Il est facile de voir que, dans cette région,  $\tilde{S}$  devient asymptotiquement linéaire avec une pente unité, puisque nous avons  $\lim_{\tilde{\xi} \rightarrow +\infty} (d\tilde{S}/d\tilde{\xi}) = (\alpha/\alpha) \cdot \lim_{\xi \rightarrow +\infty} (dS/d\xi) = 1$  [en utilisant l'éq. (9.49-ii)]. On recherche ensuite le développement analytique de  $\tilde{S}$  autour de ce profil asymptotiquement linéaire, et on trouve après calculs :

$$\tilde{S}(\tilde{\xi}) = \tilde{\xi} - \frac{1}{2} \log \tilde{\xi} + c + \frac{1}{4} \frac{\log \tilde{\xi}}{\tilde{\xi}} + \frac{11 - 12c}{24} \frac{1}{\tilde{\xi}} + \dots \quad (\tilde{\xi} \rightarrow +\infty), \quad (9.51)$$

où  $c$  est une constante dont l'effet est de translater globalement la solution le long de l'axe  $\tilde{\xi}$ . La condition (9.49-iii) stipule que le minimum de  $S$  (et donc de  $\tilde{S}$ ) se situe à l'origine, ce qui fixe la constante  $c$  à la valeur suivante, déterminée numériquement :  $c = 0,2393$ . Enfin, on peut calculer numériquement la courbure asymptotique  $\lim_{\tilde{\xi} \rightarrow -\infty} \tilde{S}''$  atteinte pour les valeurs fortement négatives de  $\tilde{\xi}$  : on obtient  $\tilde{S}''(-\infty) = 1,2107$ . Cette valeur numérique nous permet alors de déduire la valeur de la constante indéterminée  $\alpha$  de l'éq. (9.48), grâce à la relation

$$\tilde{S}''(-\infty) = \lim_{\tilde{\xi} \rightarrow -\infty} \frac{d^2 \tilde{S}}{d\tilde{\xi}^2} = \alpha \cdot \lim_{\xi \rightarrow -\infty} \frac{d^2 S}{d\xi^2} = \alpha \quad (9.52)$$

[en utilisant l'éq. (9.49-i)]. On aboutit ainsi à la valeur

$$\alpha = 1,2107. \quad (9.53)$$

Ayant complètement construit la fonction canonique  $\tilde{S}(\tilde{\xi})$ , il est facile de revenir à la fonction  $S(\xi)$  qui nous intéresse par de simples changements d'échelle ( $S = \alpha \tilde{S}$  et  $\xi = \alpha \tilde{\xi}$ ). La solution  $S$  que l'on obtient alors est tracée sur la figure 9.8, et gouverne le profil du film dans la striction. Cette solution possède bien les caractéristiques attendues : parabolique vers les  $X$  négatifs, pour se raccorder au profil de Plateau, et linéaire vers les  $X$  positifs pour se raccorder au profil dans la région centrale. Enfin, nous pouvons préciser la valeur de  $S$  au minimum d'épaisseur de la striction :

$$S_{\min} = S(\xi)|_{\xi=0} = 1,5239. \quad (9.54)$$

Avec la connaissance de la fonction auto-similaire  $S(\xi)$ , nous sommes désormais en possession du profil complet dans la région de la striction.

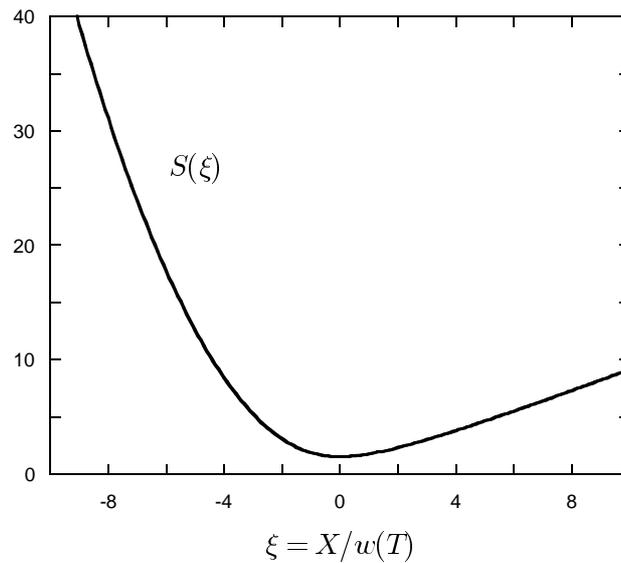


FIGURE 9.8 – Graphe de la fonction auto-similaire  $S(\xi)$  gouvernant le profil du film dans la striction. Pour rappel, le profil  $E(X, T)$  du film se déduit de cette courbe par la transformation  $E(X, T) = H(T)S(\xi)$ , où  $H(T) \sim T^{-1/2}$  et  $\xi = X/W(T) \sim X/T^{-1/4}$ .

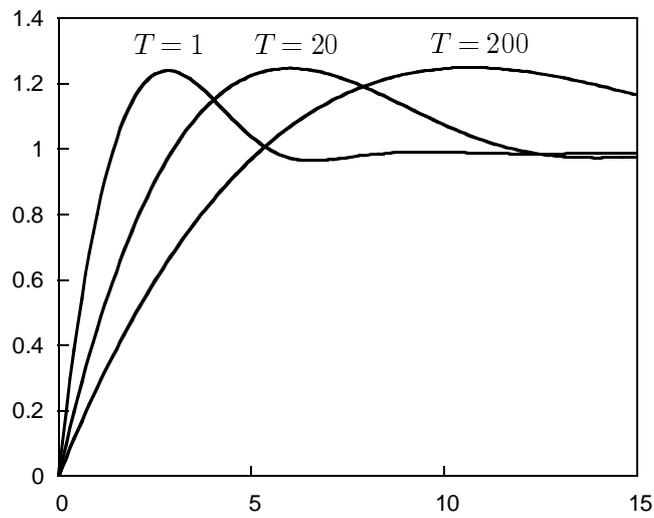
### 9.3 Discussion des résultats

#### Allure globale du film

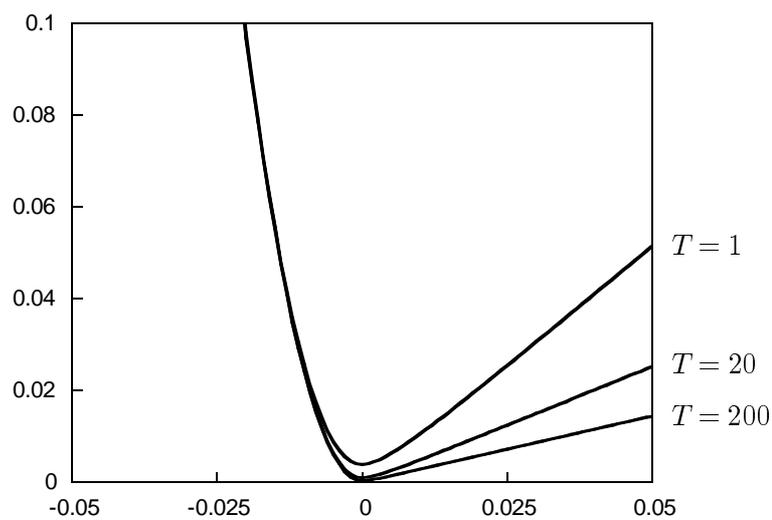
Dans les sections précédentes, nous avons construit une solution complète du profil du film, en étudiant tour à tour trois régions :

- *Bordure de Plateau* : nous avons montré que le profil restait inchangé pendant tout le processus de pincement du film. Notamment, la courbure en reste constante, ce qui soumet le reste du film à une force d’aspiration constante.
- *Région de striction* : la striction est caractérisée par une épaisseur  $h(t) \sim t^{-1/2}$  et une largeur  $w(t) \sim t^{-1/4}$  [éq. (9.47)] qui décroissent avec le temps. Elle exhibe un profil dissymétrique, parabolique du côté de la bordure de Plateau et linéaire à l’approche de la région centrale (fig. 9.8).
- *Région centrale* : le profil dans la région centrale est perturbé par le creusement de la striction, et tente d’aplanir les courbures ainsi engendrées en relaxant vers le champ lointain. Il présente, près de la striction, une région amincie de taille caractéristique  $\ell(t) \simeq (V^* e_0^3/3)^{1/4} t^{1/4}$ , qui s’étend au cours du temps.

Nous donnons sur la figure 9.9 un aperçu de l’évolution du profil du film à trois instants successifs, où s’illustrent les caractéristiques que nous venons de décrire. La figure a été construite sur la base des valeurs numériques suivantes pour les paramètres géométriques du problème :  $r^2 c \simeq R = 1$  mm [éq. (9.3)] et  $e_0 \simeq 2$   $\mu$ m [obtenu à partir de (9.2) avec  $\kappa^{-1} \simeq 1$  mm et  $Ca \simeq 10^{-4}$ ]. En prenant  $r = 0,1$  mm, on a alors  $\varepsilon = 0,02$  et le paramètre  $\varepsilon/(rc) = e_0/(r^2 c)$  intervenant dans les expressions (9.46) de  $H$  et  $W$  prend alors la valeur  $\varepsilon/(rc) \simeq 2 \cdot 10^{-3}$ .



(a)



(b)

FIGURE 9.9 – Dynamique du film au cours du temps ( $T = 1$ ,  $T = 20$ ,  $T = 200$ ). Les axes sont gradués en unités réduites  $X = x/r$  et  $E = e/e_0$  (pour les valeurs numériques attribuées aux différents paramètres du problème, voir texte). (a) Relaxation du profil dans la région centrale et zone amincie de taille  $\ell(t)$  croissante. (b) Agrandissement au voisinage de l'origine (région de striction). Le profil dans la bordure de Plateau n'a pas été représenté, car il constitue le simple prolongement de la branche parabolique du côté gauche de la striction.

Nous rappelons que la seule inconnue qui demeure dans le problème est la position réelle de la striction vis-à-vis de l'armature. Nous savons que la striction se développe à partir de la « région de transition » dans le profil initial, c'est-à-dire qu'elle se situe à une distance de l'ordre de  $r$  de l'armature. Pour connaître la position de la striction avec davantage de précision, il faudrait connaître le profil initial avec suffisamment de détail, puis résoudre l'équation d'évolution (9.8) à partir de cette donnée initiale.

### Hiérarchie des courants

Nous pouvons maintenant vérifier la cohérence de la solution que nous proposons avec les hypothèses fondamentales qui ont permis de la construire.

Tout d'abord, lors de la résolution du profil dans la région centrale, nous avons supposé qu'on pouvait, au premier ordre, négliger le courant  $Q_{\text{striction}}$  traversant la striction au regard du courant de relaxation  $Q_{\text{relax}}$  prenant place dans la région centrale [nous avons par conséquent pris une condition aux limites de courant nul au voisinage de la striction, voir éq. (9.13-ii)]. Il nous est maintenant possible de confirmer cet état de fait. Dans la région centrale, on a  $E(X, T) = F(U) = F(\frac{1}{\sqrt{2}}X/T^{1/4})$ , et le courant  $Q_{\text{relax}}$  s'écrit :  $Q_{\text{relax}} \simeq E^3 E_{XXX} \simeq F^3 F''' T^{-3/4}$ . Il n'apparaît donc pas de puissance de  $\varepsilon$ , et par conséquent, ce courant est d'ordre unité :  $Q_{\text{relax}} = \mathcal{O}(1)$ . En revanche, dans la région de striction, nous avons  $E(X, T) = HS(X/W)$ , et le courant a pour expression  $Q_{\text{striction}} \simeq E^3 E''' \simeq S^3 S''' \cdot (H^4/W^3)$ . Or  $H$  et  $W$  sont d'ordre  $\varepsilon$  [éq. (9.46)], ce qui nous prouve que  $Q_{\text{striction}} = \mathcal{O}(\varepsilon) \ll Q_{\text{relax}}$ , comme nous l'avions supposé.

La résolution du profil dans la région de striction s'est elle fondée sur l'hypothèse que l'on pouvait y prendre le courant spatialement uniforme. Nous avons discuté cette hypothèse, et avons montré qu'elle était valable si l'inégalité  $\delta Q_{\text{striction}} \ll Q_{\text{striction}}$  [éq. (9.32)] était bien vérifiée, où  $\delta Q_{\text{striction}} = \frac{d}{dT} (\int_{\text{stric.}} E dX)$  mesurait la variation du volume de liquide contenu dans la striction. Cette inégalité signifiait simplement que le *surplus* de courant créé par l'aminçissement du profil dans la striction est négligeable vis-à-vis du courant qui est injecté dans la striction par la région centrale. Nous pouvons facilement estimer l'ordre de grandeur de la variation du courant : à partir de la définition ci-dessus, on a  $\delta Q_{\text{striction}} \simeq \frac{d}{dT}(WH) = \mathcal{O}(\varepsilon^2)$ . Or nous venons de voir que  $Q_{\text{striction}}$  est d'ordre  $\varepsilon$ , et nous avons donc bien  $\delta Q_{\text{striction}} \ll Q_{\text{striction}}$ .

### Gradient de tension superficielle

Nous abordons ici une deuxième hypothèse fondamentale de notre description : nous avons supposé pour établir notre équation d'évolution que les couches de surfactant recouvrant le film étaient immobiles, et nous en avons en même temps écarté tout gradient de tension superficielle. Or, comme nous l'avons signalé (voir note 6, p. 212), un gradient de tension doit *nécessairement* exister : l'écoulement de fluide crée des contraintes visqueuses sur le surfactant, et celui-ci ne peut donc rester immobile qu'en développant un gradient de tension superficielle pour contrecarrer ces contraintes. Pour que notre construction analytique soit cohérente, il nous faut donc contrôler que le gradient de tension superficielle ainsi créé est bien négligeable.

Le gradient  $\gamma_x$  qui se développe doit compenser les forces visqueuses à la surface, et doit donc vérifier :

$$\gamma_x = \eta v_y|_{y=e} \quad (9.55)$$

(nous rappelons qu'une coordonnée en indice indique une dérivation). Dans cette formule,  $\eta$  désigne la viscosité du liquide,  $v$  la composante longitudinale de la vitesse, et  $y$  la coordonnée transverse au film. En faisant appel à l'expression du profil de vitesse de Poiseuille  $v = \frac{1}{2}V^*(e^2 - y^2)e_{xxx}$ , où  $V^* = \gamma/\eta$ , on obtient  $\gamma_x = -\gamma ee_{xxx}$ . La valeur *relative* du gradient est ainsi donnée (en omettant les signes) par

$$\frac{\gamma_x}{\gamma} = ee_{xxx} = \frac{\varepsilon^2}{r} EE_{XXX}, \quad (9.56)$$

où nous avons fait intervenir les variables réduites ainsi que  $\varepsilon = e_0/r$ .

Nous commençons par évaluer l'ordre de grandeur du gradient dans la région de la striction. En utilisant la relation  $E(X, T) = H \cdot S(X/W)$ , on obtient  $\gamma_x/\gamma \simeq (\varepsilon^2/r) \cdot H^2/W^3$ . Intégrons maintenant ce gradient pour obtenir la variation relative  $\delta\gamma/\gamma$  de la tension superficielle sur l'ensemble de la striction :

$$\left. \frac{\delta\gamma}{\gamma} \right|_{\text{striction}} = \int_{\text{stric.}} \frac{\gamma_x}{\gamma} dx \sim rW \cdot \frac{\varepsilon^2}{r} \frac{H^2}{W^3} \sim \varepsilon^2, \quad (9.57)$$

où  $rW$  est la dimension de la striction (en variables physiques). Il apparaît donc que la variation relative de tension superficielle entre les deux extrémités de la striction n'est que d'ordre  $\varepsilon^2$ , et est donc négligeable à l'ordre  $\varepsilon$  auquel nous avons travaillé dans cette région.

Nous pouvons de la même manière évaluer l'importance de la variation de  $\gamma$  dans la région centrale. Dans cette région, nous avons  $E(X, T) = F(U)$ , de sorte que l'application de la formule (9.56) nous donne  $\gamma_x/\gamma \simeq (\varepsilon^2/r) \cdot FF''' \sim \varepsilon^2/r$ . La variation de tension correspondant à ce gradient sur la distance typique  $r$  (qui donne l'échelle longitudinale caractéristique dans la région centrale) est donc simplement égale à

$$\left. \frac{\delta\gamma}{\gamma} \right|_{\text{centr.}} = \int_{\text{centr.}} \frac{\gamma_x}{\gamma} dx \simeq r \cdot \frac{\varepsilon^2}{r} \sim \varepsilon^2. \quad (9.58)$$

La variation de  $\gamma$  est donc aussi négligeable dans la région centrale.

Nous concluons ainsi de ces évaluations qu'il était tout à fait raisonnable de prendre la tension de surface constante, en tout cas à l'ordre auquel notre résolution a été effectuée. Une résolution à un ordre plus élevé en  $\varepsilon$  devrait en revanche inclure ces effets.

Il nous faut cependant insister sur le fait que, comme nous l'avons expliqué, la solution que nous avons trouvée pour le profil du film présente de manière *inhérente* un gradient de tension superficielle  $\gamma_x$ . Nous venons certes de montrer que, par rapport à la valeur de la tension superficielle elle-même, la valeur *relative*  $\gamma_x/\gamma$  du gradient est faible (ce qui nous a permis de prendre  $\gamma = C^{\text{ste}}$  lors de la construction du profil du film) ; mais ce gradient n'est pas pour autant négligeable en valeur *absolue*, en particulier dans la région de striction, et de ce fait, il est donc tout à fait envisageable qu'un tel gradient puisse être ultérieurement le moteur d'écoulements de type Marangoni. Cette remarque prendra toute son ampleur lorsque nous discuterons des scénarios expliquant l'émergence de la régénération marginale (sect. 9.4, p. 234), car nous verrons alors qu'ils sont précisément fondés sur des écoulements Marangoni.

### Stabilisation de la striction aux épaisseurs petites

Notre solution ne tient pas compte des forces microscopiques, de van der Waals ou de double-couche électrostatique, susceptibles de faire ressentir leurs effets pour des épaisseurs faibles. C'est en particulier dans la striction (la région la plus mince du profil) qu'il faudrait en tenir compte : il est probable que l'introduction de ces forces modifie significativement sa cinétique d'amincissement en fin de parcours (voir la réf. [210] pour une étude numérique des différents scénarii envisageables en fonction de la concentration en électrolyte de la solution).

Nous simplifions (fortement) le rôle des interactions microscopiques en considérant que leur effet consiste principalement à *stabiliser* la striction à une épaisseur  $e_{\text{arrêt}}$  de l'ordre d'une épaisseur de film noir, c'est-à-dire  $\simeq 100 \text{ \AA}$ . Dans le cadre de cette hypothèse, on peut obtenir un ordre d'idée du temps nécessaire  $t_{\text{arrêt}}$  pour que la striction s'amincisse jusqu'à  $e_{\text{arrêt}}$  et s'y stabilise : il suffit d'inverser la relation (9.47) donnant l'épaisseur  $h(t)$  de la striction en fonction du temps (en admettant que cette relation soit valable pendant tout le processus d'amincissement). On obtient ainsi

$$t_{\text{arrêt}} = \frac{3A^4}{4} \frac{e_0}{V^* c^2 e_{\text{arrêt}}^2}. \quad (9.59)$$

Les applications numériques de cette formule montrent que les résultats dépendent fortement de la valeur choisie pour la courbure  $c$  de la région de Plateau (c'est-à-dire l'intensité de la suction que cette région exerce sur le reste du film). Cette courbure peut être estimée à l'aide de la relation (9.1), qui s'écrit  $c = z/\kappa^{-2}$ , et augmente donc avec l'altitude  $z$  du plan de coupe horizontal dans lequel on étudie le profil. Ainsi, pour une altitude  $z = 10 \text{ cm}$ , et avec  $\kappa^{-1} = 1 \text{ mm}$ , la courbure de Plateau vaut  $c \simeq 100 \text{ mm}^{-1}$ . On trouve alors que, pour une épaisseur initiale  $e_0 \simeq 2 \text{ }\mu\text{m}$ , une épaisseur de stabilisation  $e_{\text{arrêt}} \simeq 100 \text{ \AA}$ , et une vitesse capillaire  $V^* \simeq 30 \text{ m/s}$ , le temps d'arrêt de l'amincissement donné par la formule (9.59) est relativement court :  $t_{\text{arrêt}} \simeq 0,3 \text{ s}$ . En revanche, toutes choses étant égales par ailleurs, si l'on prend une altitude beaucoup plus faible  $z \simeq 2 \text{ mm}$ , la courbure diminue à  $c \simeq 2 \text{ mm}^{-1}$ , et l'application de la formule (9.59) fait alors apparaître un temps d'arrêt beaucoup plus long :  $t_{\text{arrêt}} \simeq 800 \text{ s}$ . Par rapport au temps de vie habituel d'un film de savon mobile, cette dernière durée est relativement importante, et on s'attend donc dans ce cas à ce que l'émergence des instabilités de la régénération marginale interrompe prématurément le processus d'amincissement.

Pour les deux exemples numériques ci-dessus, il est instructif de donner une estimation de la distance  $\ell(t)|_{t=t_{\text{arrêt}}}$  sur laquelle la région centrale a été perturbée au moment où la striction se stabilise [voir éq. (9.29)]. On obtient dans le premier cas une distance  $\ell \simeq 70 \text{ }\mu\text{m}$ , et dans le deuxième cas  $\ell \simeq 0,5 \text{ mm}$ . Notons cependant que cette distance n'est qu'indicative, dans la mesure où elle continue à grandir par la suite ; le processus de relaxation du film se poursuit en effet après  $t_{\text{arrêt}}$ , malgré le blocage de l'amincissement dans la région de la striction.

### Observation expérimentale de la striction

À ce jour et à notre connaissance, l'« état pincé » que nous avons décrit tout au long de ce chapitre n'a pas été observé expérimentalement dans les films à surfaces mobiles, et seules les instabilités caractéristiques de la régénération marginale ont été vues. Ce fait n'est peut-être pas

si surprenant : si, comme on peut l'imaginer, l'état pincé constitue le précurseur des instabilités de la régénération marginale (auxquelles il donnerait naissance en se déstabilisant), il semblerait logique qu'il soit inobservable quand les instabilités sont présentes.

Toutefois, pour une éventuelle confirmation expérimentale de l'existence réelle de la striction marginale du film (localisée près de ses bordures), on pourrait penser à se tourner vers les films à surfaces *rigides*. En effet, dans notre résolution, rien n'interdit à une striction de se former si le film est rigide. Or ces films ne présentent pas (ou peu) de régénération marginale, si bien que l'on peut s'attendre à ce que la striction ne se déstabilise pas comme elle le fait dans les films mobiles : on peut ainsi espérer que la présence d'un état pincé le long des bords pourrait être observée plus aisément grâce à une durée de vie allongée<sup>18</sup>.

C'est sur ces remarques que nous concluons la présentation de notre étude de la striction d'un film de savon.

La section qui suit aborde les perspectives qui prolongent ce travail. Comme nous l'avons déjà affirmé, de notre point de vue, l'étude de cette striction n'est pas une fin en soi et représente la première étape d'une meilleure compréhension du mécanisme de régénération marginale des films de savon mobiles. Dans la section qui suit, nous tenterons d'exposer les arguments qui nous laissent penser qu'il doit exister un lien – pour l'heure hypothétique – entre la « striction marginale » que nous avons décrite et la régénération marginale. Nous nous appuyerons pour cela sur plusieurs propositions théoriques récentes concernant la régénération marginale.

## 9.4 De la « striction marginale » à la régénération marginale ?

Notre objectif dans cette section sera d'esquisser les perspectives du travail que nous avons présenté dans ce chapitre sur la striction marginale d'un film de savon, en essayant de montrer comment cette striction pourrait se replacer dans le contexte plus large de la régénération marginale.

Nous avons exposé dans le chapitre 8 la phénoménologie du mécanisme de régénération marginale tel que Mysels, Shinoda et Frankel l'ont décrite initialement dans leur ouvrage [186]. Dans les quinze dernières années, plusieurs auteurs ont consacré des travaux à la régénération marginale : Stein et Hudales [194, 196, 224, 225], Joye, Hirasaki et Miller [210–212], Bruinsma [226], et Nierstrasz et Frens [227–229]. Le point de vue « modernisé » qui émerge de ces études est la description de la régénération marginale dans les termes d'une instabilité hydrodynamique.

À nos yeux, ce sont les descriptions de Joye *et al.* et de Bruinsma qui constituent présentement les propositions théoriques les plus complètes et convaincantes pour décrire ces instabilités (nous remarquerons de fait qu'elles présentent de fortes similarités). Notre démarche, qualitative, sera donc la suivante : nous donnerons un (très) rapide aperçu des principes de ces deux modèles, et nous tenterons, sur cette base, de justifier en quoi le « profil pincé » que nous avons étudié constitue (selon nous) un bon candidat pour être le précurseur des instabilités que ces auteurs décrivent.

---

<sup>18</sup> Naturellement, cet état pincé n'aurait dans ce cas que peu d'importance physique vis-à-vis du drainage du film en lui-même (dominé, comme on le sait, par un simple écoulement gravitaire de Poiseuille).

### Modèle de Joye, Hirasaki et Miller

Joye *et al.* se sont principalement intéressés à la dynamique du drainage de films de savon horizontaux suspendus dans des anneaux capillaires (*i.e.* de taille millimétrique) [210–212], système expérimental conçu pour se rapprocher de la situation des films de savon dans les mousses. Nous avons déjà cité ces travaux à propos des *dimples* : lors du drainage de ces films, il est courant qu'un goulot d'étranglement se forme à la périphérie du film. Ces auteurs ont remarqué en particulier que leurs films de savons présentaient des comportements ressemblant étrangement à ceux des films verticaux, de plus grande taille, de Mysels *et al.* : ainsi, lorsque le surfactant recouvrant les films forme des couches rigides, le drainage est lent et se fait de manière axisymétrique dans l'anneau ; en revanche, lorsque le surfactant est mobile, le drainage est nettement plus rapide et devient *asymétrique*, avec la formation de zones minces et épaisses en bordure du film (le long de la paroi de l'anneau). Joye *et al.* en ont déduit que le même mécanisme de déstabilisation devait probablement être à l'origine à la fois de la régénération marginale des films verticaux et du drainage asymétrique des films dans les anneaux capillaires.

S'inspirant des idées de Stein et Hudales [196, 224], Joye *et al.* ont publié en 1994 une théorie modélisant la formation des instabilités marginales dans ces systèmes [211, 212]. Nous ne décrirons pas ici le mécanisme de l'instabilité en détail, et nous nous contenterons d'en souligner les éléments qui nous semblent essentiels. L'état de base (état « précurseur ») à partir duquel l'instabilité marginale se développe est donné par le profil du *dimple*, avec sa striction périphérique, et c'est précisément dans cette striction que naît l'instabilité. Les auteurs écrivent les équations hydrodynamiques régissant l'écoulement du liquide et l'écoulement du surfactant, qui sont couplées entre elles par l'intermédiaire des contraintes visqueuses exercées par le fluide sur les couches de surfactant, ainsi que par les contraintes dues aux gradients de tension superficielle engendrés lors des déplacements du surfactant. Par une analyse linéaire de l'ensemble des équations [211], Joye *et al.* montrent alors que, lors d'une fluctuation initiale d'épaisseur, une corrélation s'établit localement entre l'épaisseur et la tension superficielle : les zones minces voient leur tension superficielle diminuer tandis que la tension des zones plus épaisses augmente. Du fait de ces variations de la tension superficielle, des écoulements Marangoni s'établissent, entraînant le liquide des zones fines (de faible tension) vers les zones épaisses (de forte tension). Ainsi, la fluctuation initiale d'épaisseur se met à croître (les zones minces s'amincissent et les zones épaisses s'épaississent), et une instabilité se développe : on retrouve bien là l'image décrite par Mysels *et al.* d'éléments de film mince et d'éléments de film épais engendrés près des bordures du film par la régénération marginale.

Le point important pour nous réside dans le fait que, dans ce modèle (et sans entrer dans les détails), la corrélation entre fluctuation d'épaisseur et fluctuation de tension de surface, qui est nécessaire à l'installation de l'instabilité, est rendue possible parce qu'un gradient initial de tension superficielle existe dans la striction ; or, nous avons précisément montré que la *striction marginale*, telle que nous l'avons étudiée et décrite dans les pages précédentes, présente intrinsèquement un tel gradient (voir p. 231). Notre solution nous semble donc, de ce point de vue, constituer un état précurseur cohérent, et, par rapport à la description essentiellement numérique de Joye *et al.*, présente l'avantage d'être en grande partie analytique (notamment en ce qui concerne les distances caractéristiques qui apparaissent dans le profil).

### Modèle de Bruinsma

Indépendamment de Joye *et al.*, Bruinsma a proposé en 1995 un modèle fonctionnant sur un principe proche [226]. Le système décrit par Bruinsma est un film de savon vertical, comme le nôtre, mais cylindrique, c'est-à-dire sans parois latérales (voir fig. 8.7, p. 197) : dans ce cas, la seule paroi active du point de vue de la régénération marginale est la paroi du bas, et c'est aux processus prenant place dans le voisinage de cette dernière que l'on s'intéresse. Comme les auteurs précédents, Bruinsma écrit des équations couplées d'écoulement pour le liquide et le surfactant, les résout en linéarisant autour d'un certain état précurseur, et montre alors qu'une instabilité se développe à partir de celui-ci. C'est dans le choix de cet état précurseur que réside une des principales différences avec le modèle de Joye *et al.* : Bruinsma choisit comme point de départ le profil qu'adopte un film qui tomberait à vitesse constante vers la bordure de Plateau de la paroi inférieure (un processus que l'on pourrait qualifier d'« anti-tirage » du film, puisque c'est l'inverse du tirage d'un film de savon hors d'un bain). Ce profil a été étudié par Frankel [186], qui avait mis en évidence l'existence d'un creux (c'est-à-dire une zone d'amincissement) dans le profil, juste au-dessus de la bordure de Plateau. Par un calcul très élégant (faisant appel à une analogie avec l'équation de Schrödinger), Bruinsma montre alors que ce profil précurseur est instable vis-à-vis de fluctuations d'épaisseur ; plus précisément, il montre que c'est le *creux* du profil qui constitue la région instable, et que c'est donc en ce lieu qu'émerge l'instabilité de régénération marginale.

Outre ce calcul d'instabilité linéaire, l'auteur trace une analogie extrêmement séduisante entre l'instabilité de la régénération marginale et l'instabilité convective de Rayleigh-Bénard, qui se manifeste dans un fluide chauffé par-dessous [230] : dans ce parallèle, c'est l'épaisseur locale du film de savon qui joue le rôle de la température. Comme dans la théorie classique de l'instabilité de Rayleigh-Bénard, Bruinsma suggère alors de caractériser la régénération marginale à partir de trois nombres sans dimensions : le nombre de Reynolds, le nombre de Prandtl et le nombre de Mysels. Le nombre de Reynolds se révèle toujours petit dans les systèmes considérés, ce qui nous place dans des régimes purement visqueux. Le nombre de Prandtl compare la vitesse de diffusion de la quantité de mouvement et la vitesse de diffusion de la « chaleur » (*i.e.* de l'épaisseur), et apparaît largement supérieur à l'unité. Par conséquent [230], les zones fines (ou épaisses) créées lors du processus de régénération marginale ont une longue durée de vie, et peuvent parcourir de grandes distances dans le film tout en gardant leur intégrité (ce qui correspond bien aux observations visuelles). Enfin, le nombre de Mysels est l'équivalent du nombre de Rayleigh : il mesure le rapport entre la force motrice de l'instabilité qui permettra aux régions fines de s'élever dans le film (ici, la poussée d'Archimède) avec la force de freinage de Stokes (à deux dimensions). Le nombre de Mysels précise ainsi le critère d'instabilité, et doit en pratique être beaucoup plus grand que l'unité pour que l'instabilité puisse démarrer.

Notre seule réserve quant à ce modèle porte sur le choix de l'état de base sur lequel l'instabilité se développe, c'est-à-dire un film « s'engloutissant » dans la bordure de Plateau inférieure, car un tel processus ne nous semble pas correspondre à une dynamique réaliste du film. Or il est important dans la théorie que ce précurseur soit bien décrit, et en particulier la taille caractéristique de la zone creuse (instable), qui intervient par exemple dans l'expression du nombre

de Mysels donnant le seuil d'instabilité. De ce point de vue, la striction marginale que nous avons étudié dans le présent chapitre semble reposer sur des bases physiques plus convaincantes et possède bien les caractéristiques requises pour remplir ce rôle de précurseur dans le modèle de Bruinsma : le profil que nous avons calculé présente effectivement une zone amincie, et les diverses dimensions de cette dernière, connues analytiquement, semblent *a priori* se trouver dans la bonne gamme de taille pour que l'instabilité puisse se développer.

### Perspectives et conclusion

Sur la base des arguments que nous avons présentés lors des descriptions de modèles précédentes, il semble que nous disposions d'un certain nombre d'éléments concordants qui plaident pour l'utilisation de la striction marginale, telle qu'elle a été décrite tout au long de ce chapitre, comme l'état précurseur de l'instabilité de régénération marginale. L'utilisation de nos résultats pourrait ainsi apporter plusieurs avantages :

- (i) Le précurseur du modèle de Joye *et al.* est extrêmement proche de notre « état pincé », qui apparaît donc directement utilisable dans le modèle. Alors que la description de l'état de base de Joye *et al.* est entièrement numérique, nous disposons d'une description en grande partie analytique qui permettrait peut-être de simplifier quelque peu les prédictions de ce modèle en terme, par exemple, de seuil d'instabilité.
- (ii) Pour le modèle de Bruinsma, l'état de base que nous proposons semble mieux correspondre à la dynamique réelle du film. De plus, dans ce modèle, la taille caractéristique de la zone amincie du précurseur joue un rôle capital, et il est donc nécessaire d'en avoir une connaissance précise : nous disposons, pour le profil de striction marginale, de l'expression analytique de toutes les dimensions importantes.
- (iii) Enfin, la striction marginale telle que nous l'avons décrite possède un caractère relativement générique pour les films de savon, puisque, théoriquement, elle apparaît pour tout profil possédant (en coupe horizontale) une bordure de Plateau courbée et une région centrale plate.

Ces éléments, bien que préliminaires, nous semblent tout à fait encourageants, et l'étape suivante du travail consisterait, à partir du profil de striction que nous avons calculé, à démontrer réellement comment les instabilités peuvent naître, dans un modèle ou dans l'autre.

En conclusion, il ne semble pas déraisonnable de penser qu'étant donné les très nombreuses similarités entre l'approche de Joye *et al.* et celle de Bruinsma, on puisse dans un avenir proche proposer une théorie unifiée de la régénération marginale, faisant le pont entre ces deux modèles<sup>19</sup>. Ce travail de synthèse, qui s'avère nécessaire, sera alors probablement facilité en fondant les calculs théoriques sur un seul et même état précurseur générique.

---

<sup>19</sup> Nous notons à ce propos que Nierstrasz et Frens [229] ont récemment proposé un amendement du modèle de Bruinsma, en introduisant comme force motrice de l'instabilité une force issue d'un gradient de tension superficielle plutôt que de la poussée d'Archimède. Cette modification rapproche encore les deux modèles, puisque pour Joye *et al.*, c'est précisément le gradient initial de tension superficielle dans la striction qui permet l'existence des instabilités.



# **Bibliographie**



# Bibliographie

- [1] P.-G. de GENNES. « Démouillage entre un solide *poreux* et un caoutchouc », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **318**, 1033 (1994).
- [2] L. LANDAU et B. LEVICH. « Dragging of a liquid by a moving plate », *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **17**, 42 (1942).
- [3] B. LEVICH. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (New Jersey, États-Unis), 1978.
- [4] D. QUÉRÉ et A. de RYCK. « Le mouillage dynamique des fibres », *Ann. Phys. Fr.*, **23**, N° 1, 1 (1998).
- [5] P.-G. de GENNES. « Wetting: statics and dynamics », *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 827 (1985).
- [6] L. LÉGER et J.-F. JOANNY. « Liquid spreading », *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 431 (1992).
- [7] F. BROCHARD-WYART et P.-G. de GENNES. « Dynamics of partial wetting », *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39**, 1 (1992).
- [8] A. ARADIAN, É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Dewetting on porous media with aspiration », *Eur. Phys. J. E*, **2**, 367 (2000).
- [9] H. BOUASSE. *Capillarité et phénomènes superficiels*. Delagrave, Paris, 1924.
- [10] L. BACRI et F. BROCHARD-WYART. « Droplet suction on porous media », *Eur. Phys. J. E*, **3**, 87 (2000).
- [11] C. BENDER et S. ORSZAG. *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers*. McGraw-Hill, Singapore, 1978.
- [12] R. DEEGAN, O. BAKAJIN, T. DUPONT, G. HUBER, S. NAGEL et T. WITTEN. « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops », *Nature*, **389**, 827 (1997).
- [13] R. DEEGAN, O. BAKAJIN, T. DUPONT, G. HUBER, S. NAGEL et T. WITTEN. « Contact line deposits in an evaporating drop », *Phys. Rev. E*, **62**, 756 (2000).
- [14] E. W. WASHBURN. « The dynamics of capillary flow », *Phys. Rev.*, **17**, 273 (1921).
- [15] F. BROCHARD-WYART, H. HERVET, C. REDON et F. RONDELEZ. « Spreading of “Heavy” Droplets », *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 518 (1991).
- [16] F. S. GOUCHER et H. WARD. « The thickness of liquid films formed on solid surfaces under dynamic conditions », *Phil. Mag.*, **44**, 1002 (1922).
- [17] F. P. BRETHERTON. « The motion of long bubbles in tubes », *J. Fluid Mech.*, **10**, 166 (1961).

- [18] S. MIDDLEMAN. « Free coating of viscous and viscoelastic liquids onto a partially submerged rotating roll », *Polymer Eng. Sci.*, **18**, 734 (1978).
- [19] S. THARMALINGAM et W. L. WILKINSON. « The coating of Newtonian liquids onto a roll rotating at low speeds », *Polymer Eng. Sci.*, **18**, 1155 (1978).
- [20] R. BRUINSMA, J.-M. di MEGLIO, D. QUÉRÉ et S. COHEN-ADDAD. « Formation of Soap Films from Polymer Solutions », *Langmuir*, **8**, 3161 (1992).
- [21] P.-G. de GENNES. « Deposition of Langmuir-Blodgett layers », *Colloid Polymer Sci.*, **264**, 463 (1986).
- [22] D. QUÉRÉ. « Sur la vitesse minimale d'étalement forcé en mouillage partiel », *C. R. Acad. Sci. Paris*, **313**, 313 (1991).
- [23] D. QUÉRÉ et É. ARCHER. « The trail of the drops », *Europhys. Lett.*, **24**, 761 (1993).
- [24] S. D. R. WILSON. « The drag-out problem in film coating theory », *J. Engng. Math.*, **16**, 209 (1982).
- [25] É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Imprégnation d'un ruban poreux », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II-b*, **327**, 685 (1999).
- [26] J.-M. FREY, M. PRAT et P. SCHMITZ. « Sur l'écoulement à proximité d'une paroi poreuse avec aspiration », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II-b*, **327**, 241 (1999).
- [27] B. V. DERJAGUIN, N. V. CHURAEV et V. M. MULLER. *Surface Forces*. Consultants Bureau, New York, 1987.
- [28] B. V. DERJAGUIN. *Theory of Stability of Colloids and Thin Films*. Consultants Bureau, New York, 1989.
- [29] J. N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1992.
- [30] J. LYKLEMA. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol. 1. Academic Press, London, 1991.
- [31] P.-G. de GENNES. « Dynamique d'étalement d'une goutte », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **298**, 111 (1984).
- [32] H. HERVET et P.-G. de GENNES. « Dynamique du mouillage : films précurseurs sur solide "sec" », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **299**, 499 (1984).
- [33] J.-F. JOANNY. « Dynamics of wetting: Interface profile of a spreading liquid », *J. Méc. Théor. Appliquée*, **5**, 249 (1986). Numéro spécial.
- [34] P.-G. de GENNES, X. HUA et P. LEVINSON. « Dynamics of wetting: local contact angles », *J. Fluid Mech.*, **212**, 55 (1990).
- [35] J.-F. JOANNY. « *Le mouillage. Quelques problèmes statiques et dynamiques* ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1985.
- [36] A. H. NAYFEH. *Perturbation Methods*. Wiley & Sons, New York, 1973.
- [37] J. KEVORKIAN et J. D. COLE. *Multiple Scale and Singular Perturbation Methods*. Springer Verlag, New York, 1996.

- [38] M. VAN DYKE. *Perturbation Methods in Fluid Mechanics*. Academic Press, New York, 1964.
- [39] P. A. LAGERSTROM. *Matched Asymptotic Expansions. Ideas and Techniques*. Springer Verlag, New York, 1988.
- [40] J.-F. JOANNY et P.-G. de GENNES. « Structure statique des films de mouillage et des lignes de contact », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **299**, 279 (1984).
- [41] R. GOLESTANIAN et É. RAPHAËL. « Relaxation of a moving contact line and the Landau-Levich effect », *Europhys. Lett.*, **55**, 228 (2001).
- [42] H. A. STONE, L. LIMAT, S. K. WILSON, J.-M. FLESSELLES et T. PODGORSKI. « “Corner” singularity of a contact line moving on a poorly wetting substrate ». Soumis à *C. R. Acad. Sci. Paris*, 2001.
- [43] T. D. BLAKE et K. J. RUSCHAK. « A maximum speed of wetting », *Nature*, **282**, 489 (1979).
- [44] E. B. DUSSAN et S. H. DAVIS. « On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface », *J. Fluid Mech.*, **65**, 71 (1974).
- [45] É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Dynamics of wetting with nonideal surfaces. The single defect problem », *J. Chem. Phys.*, **90**, 7577 (1989).
- [46] J.-F. JOANNY et M. O. ROBBINS. « Motion of a contact line on a heterogeneous surface », *J. Chem. Phys.*, **92**, 3206 (1990).
- [47] F. BROCHARD-WYART et J. DAILLANT. « Drying of solids wetted by thin liquid films », *Can. J. Phys.*, **68**, 1084 (1990).
- [48] A. ARADIAN, É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Strengthening of a Polymer Interface: Interdiffusion and Cross-Linking », *Macromolecules*, **33**, 9444 (2000).
- [49] A. ARADIAN, É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Interdiffusion and Cross-Linking at Polymer Interfaces ». Accepté dans *Macromolecules*, 2001.
- [50] J.-C. DANIEL. « Les latex synthétiques », *Pour la Science*, N° 125, 54 (1988).
- [51] M. A. WINNIK. « Latex film formation », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 192 (1997).
- [52] P. A. STEWARD. « *Modification of the Permeability of Polymer Latex Films* ». Thèse de doctorat, Nottingham Trent University, 1995. Disponible sur Internet à l’adresse <http://www.initium.demon.co.uk/filmform.htm>.
- [53] M. A. WINNIK. « The formation and properties of latex films ». Dans : P. A. LOVELL et M. S. EL-AASSER (éditeurs), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, page 468. Wiley & Sons, New York, 1997.
- [54] F. DOBLER et Y. HOLL. « Mechanisms of Latex Film Formation », *Trend Polym. Sci.*, **4**, 145 (1996).
- [55] Y. WANG et M. A. WINNIK. « Polymer Diffusion across Interfaces in Latex Films », *J. Phys. Chem.*, **97**, 2507 (1993).

- [56] V. S. THIAGARAJAN, Z. HUANG, L. E. SCRIVEN, J. L. SCHOTTEL et M. C. FLICKINGER. « Microstructure of a Biocatalytic Latex Coating Containing Viable *Escherichia coli* Cells », *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 244 (1999).
- [57] S. S. VOYUTSKII. *Autohesion and adhesion of high polymers*. Interscience, New York, 1963.
- [58] K. HAHN, G. LEY, H. SCHULLER et R. OBERTHUR. « On particle coalescence in latex films », *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 1092 (1986).
- [59] C. L. ZHAO, Y. WANG, Z. HRUSKA et M. A. WINNIK. « Molecular aspects of latex film formation. An energy transfer study », *Macromolecules*, **23**, 4082 (1990).
- [60] B. G. BUFKIN et J. R. GRAWE. « Survey of the Applications, Properties, and Technology of Crosslinking Emulsions: Part I », *J. Coatings Technol.*, **50**, N° 641, 41 (1978).
- [61] J. W. TAYLOR et M. A. WINNIK. « Functional Latex and Thermoset Latex Films ». Dans : A. GUYOT (éditeur), *Functional Colloids and Fine Particles*. Citus Books, London, 2000.
- [62] P.-G. de GENNES. « Sur la soudure des polymères amorphes », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **291**, 219 (1980).
- [63] S. PRAGER et M. TIRRELL. « The healing process at polymer-polymer interfaces », *J. Chem. Phys.*, **75**, 5194 (1981).
- [64] Y. H. KIM et R. P. WOOL. « A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface », *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
- [65] D. ADOLF, M. TIRRELL et S. PRAGER. « Molecular Weight Dependence of Healing and Brittle Fracture in Amorphous Polymers above the Entanglement Molecular Weight », *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 413 (1985).
- [66] H. ZHANG et R. P. WOOL. « Concentration Profile for a Polymer-Polymer Interface. 1. Identical Chemical Composition and Molecular Weight », *Macromolecules*, **22**, 3018 (1989).
- [67] R. P. WOOL. *Polymer Interfaces: Structure and Strength*. Hanser Publications, Cincinnati, 1995.
- [68] R. A. L. JONES et R. W. RICHARDS. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [69] P.-G. de GENNES. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca (New York, États-Unis), 1979.
- [70] M. DOI et S. F. EDWARDS. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [71] P.-G. de GENNES. « Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles », *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- [72] E. HELFAND et Y. TAGAMI. « Theory of the Interface between Immiscible Polymers. I », *Polymer Letters*, **9**, 741 (1971).
- [73] E. HELFAND et Y. TAGAMI. « Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II », *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1972).

- [74] E. HELFAND et Y. TAGAMI. « Theory of the Interface between Immiscible Polymers », *J. Chem. Phys.*, **57**, 1812 (1972). Erratum portant sur des points de détail des deux références précédentes.
- [75] P.-G. de GENNES. « Formation d'une interface diffuse entre deux polymères », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **308**, 13 (1989).
- [76] P.-G. de GENNES. « Couple de polymères compatibles : propriétés spéciales en diffusion et en adhésion », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **292**, 1505 (1981).
- [77] F. SAULNIER, É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. En préparation.
- [78] F. BROCHARD et P.-G. de GENNES. « Polymer-Polymer Interdiffusion », *Europhys. Lett.*, **1**, 221 (1986).
- [79] F. BROCHARD et P.-G. de GENNES. « Hindered interdiffusion in asymmetric polymer-polymer junctions », *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **40**, 167 (1990).
- [80] A. J. KINLOCH et R. J. YOUNG. *Fracture Behaviour of Polymers*. Applied Science Publishers, London, 1983.
- [81] H. H. KAUSCH. *Polymer Fracture*. Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- [82] J. G. WILLIAMS. *Fracture Mechanics of Polymers*. Ellis Horwood, Chichester (Royaume-Uni), 1984.
- [83] T. L. ANDERSON. *Fracture Mechanics. Fundamentals and Applications*. CRC Press, Boca Raton (Floride, États-Unis), 1991.
- [84] H. R. BROWN. « The Adhesion between Polymers », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 463 (1991).
- [85] C. CRETON. « Micromécanismes de rupture des polymères » et « Mécanique de la rupture ». Dans : *Session de formation JADH'99*. Société Française du Vide, 1999.
- [86] G. J. LAKE et A. G. THOMAS. « The strength of highly elastic materials », *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **300**, 108 (1967).
- [87] É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Rubber-Rubber Adhesion with Connector Molecules », *J. Phys. Chem.*, **96**, 4002 (1992).
- [88] É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « The adhesion between elastomers ». Dans : Y. RABIN et R. BRUINSMA (éditeurs), *Soft Order in Physical Systems*. Plenum Press, New York, 1994.
- [89] H. JI et P.-G. de GENNES. « Adhesion via Connector Molecules: The Many-Stitch Problem », *Macromolecules*, **26**, 520 (1993).
- [90] A. N. GENT et J. SCHULTZ. « Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Materials », *J. Adhesion.*, **3**, 281 (1972).
- [91] H. CHUN et A. N. GENT. « Effect of Length and Number of Interlinking Molecules on the Strength of Adhesion », *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2223 (1996).
- [92] D. MAUGIS. « On the additivity of losses at propagating cracks in polymer adhesion and tearing », *J. Adhesion Sci. Technol.*, **9**, 1005 (1995).

- [93] P.-G. de GENNES. « Weak adhesive junctions », *J. Phys. France*, **50**, 2551 (1989).
- [94] P.-G. de GENNES. « Fracture d'un adhésif faiblement réticulé », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **307**, 1949 (1988).
- [95] P.-G. de GENNES. « Soft Adhesives », *Langmuir*, **12**, 4497 (1996).
- [96] Y. MARCIANO et É. RAPHAËL. « Weak adhesive junctions in the presence of intermolecular interactions », *Int. Journ. Fracture*, **67**, R23 (1994).
- [97] P.-G. de GENNES. « Kinetics of diffusion-controlled processes in dense polymer systems. I. Nonentangled regimes », *J. Chem. Phys.*, **76**, 3316 (1982).
- [98] P.-G. de GENNES. « Kinetics of diffusion-controlled processes in dense polymer systems. II. Effects of entanglements », *J. Chem. Phys.*, **76**, 3322 (1982).
- [99] B. O'SHAUGHNESSY et D. VAVYLONIS. « Interfacial reaction kinetics », *Eur. Phys. J. E*, **1**, 159 (2000).
- [100] B. O'SHAUGHNESSY. « Effect of Concentration on Reaction Kinetics in Polymer Solutions », *Macromolecules*, **27**, 3875 (1994).
- [101] B. O'SHAUGHNESSY. « Bulk and Interfacial Polymer Reaction Kinetics ». Dans : A. GROSSBERG (éditeur), *Theoretical and Mathematical Models in Polymer Research*. Academic Press, New York, 1998.
- [102] E. T. DENISOV. *Liquid-Phase Reaction Rate Constants*. IFI – Plenum Press, New York, 1974.
- [103] C. L. BERNASCONI (éditeur). *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, vol. VI: Techniques of Chemistry. Wiley & Sons, New York, 1986.
- [104] B. FRIEDMAN et B. O'SHAUGHNESSY. « Kinetics of Intermolecular Reactions in Dilute Polymer Solutions and Unentangled Melts », *Macromolecules*, **26**, 5726 (1993).
- [105] B. O'SHAUGHNESSY. « From Mean Field to Diffusion-Controlled Kinetics: Concentration-Induced Transition in Reacting Polymer Solutions », *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3331 (1993).
- [106] B. O'SHAUGHNESSY et U. SAWHNEY. « Polymer Reaction Kinetics at Interfaces », *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3444 (1996).
- [107] B. O'SHAUGHNESSY et U. SAWHNEY. « Reaction Kinetics at Polymer-Polymer Interfaces », *Macromolecules*, **29**, 7230 (1996).
- [108] G. H. FREDRICKSON. « Diffusion-Controlled Reactions at Polymer-Polymer Interfaces », *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3440 (1996).
- [109] G. H. FREDRICKSON et S. T. MILNER. « Time-Dependent Reactive Coupling at Polymer-Polymer Interfaces », *Macromolecules*, **29**, 7386 (1996).
- [110] B. O'SHAUGHNESSY et D. VAVYLONIS. « Interfacial Reactions: Mixed Order Kinetics and Segregation Effects », *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3193 (2000).
- [111] B. O'SHAUGHNESSY et D. VAVYLONIS. « Reactions at polymer interfaces: Transitions from chemical to diffusion-control and mixed order kinetics », *Europhys. Lett.*, **45**, 638 (1999).

- [112] B. O'SHAUGHNESSY et D. VAVYLONIS. « Reactive Polymer Interfaces: How Reaction Kinetics Depend on Reactivity and Density of Chemical Groups », *Macromolecules*, **32**, 1785 (1999).
- [113] L. GÁLFI et Z. RÁCZ. « Properties of the reaction front in an  $A + B \rightarrow C$  type reaction-diffusion process », *Phys. Rev. A*, **38**, 3151 (1988).
- [114] B. P. LEE et J. CARDY. « Scaling of reaction zones in the  $A + B \rightarrow 0$  diffusion-limited reaction », *Phys. Rev. E*, **50**, R3287 (1994).
- [115] P.-G. de GENNES. « Reptation of stars », *J. Phys. France*, **36**, 1199 (1975).
- [116] A. N. GENT et S.-M. LAI. « Interfacial Bonding, Energy Dissipation, and Adhesion », *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1543 (1994).
- [117] R.-J. CHANG et A. N. GENT. « Effect of Interfacial Bonding on the Strength of Adhesion of Elastomers. I. Self-Adhesion », *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1619 (1981).
- [118] W. T. BROWN. « Effect of Crosslinker Reaction Rate on Film Properties for Thermoset Coatings », *J. Coatings Technol.*, **72**, N° 904, 63 (2000).
- [119] M. A. WINNIK, P. PINENQ, C. KRÜGER et J. ZHANG. « Crosslinking vs. Interdiffusion Rates in Melamine-Formaldehyde Cured Latex Coatings: A Model for Waterborne Automotive Basecoat », *J. Coatings Technol.*, **71**, N° 892, 47 (1999).
- [120] R. LIU, M. A. WINNIK, F. di STEFANO et J. VANKETESSAN. « Interdiffusion vs. Cross-Linking Rates in Isobutoxyacrylamide-Containing Latex Coatings », *Macromolecules*, **34**, 7306 (2001).
- [121] H.-B. KIM et M. A. WINNIK. « Factors Affecting Interdiffusion Rates in Films Prepared from Latex Particles with a Surface Rich in Acid Groups and Their Salts », *Macromolecules*, **28**, 2033 (1995).
- [122] M. JOANICOT, K. WONG et B. CABANE. « Interdiffusion in Cellular Latex Films », *Macromolecules*, **29**, 4976 (1996).
- [123] M. F. VALLAT, 2001. Communication privée.
- [124] L. MAHADEVAN, 2001. Communication privée.
- [125] C. A. COULOMB. « Essai sur une application de règles des Maximis et Minimis à quelques problèmes de statique, relatifs l'architecture », *Mémoires de mathématiques et de physique présentés à l'Académie royale des sciences par divers savants et lus dans les Assemblées*, **7**, 343 (1773).
- [126] R. L. BROWN et J. C. RICHARDS. *Principles of Powder Mechanics*. Pergamon Press, Oxford, 1970.
- [127] R. A. BAGNOLD. *The Physics of Blown Sands and Desert Dunes*. Methuen, London, 1941.
- [128] R. M. NEDDERMAN. *Statics and Kinematics of Granular Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [129] J. DURAN. *Sables, poudres et grains. Introduction à la physique des milieux granulaires*. Eyrolles, Paris, 1997.

- [130] J. DURAN. *Sands, Powders, and Grains :An Introduction to the Physics of Granular Materials*. Springer Verlag, New York, 2000.
- [131] H. M. JAEGER, S. R. NAGEL et R. P. BEHRINGER. « Granular solids, liquids and gases », *Rev. Mod. Phys.*, **68**, 1259 (1996).
- [132] H. M. JAEGER et S. R. NAGEL. « Physics of the Granular State », *Science*, **255**, 1523 (1992).
- [133] H. M. JAEGER, S. R. NAGEL et R. P. BEHRINGER. « The Physics of Granular Materials », *Physics Today*, **49**, 32 (1996).
- [134] J. DURAN. « La physique du tas de sable », *Revue du Palais de la découverte*, N° 224, 21 (1995).
- [135] J. RAJCHENBACH. « Granular flows », *Adv. Phys.*, **49**, 229 (2000).
- [136] P.-G. de GENNES. « Reflections on the mechanics of granular matter », *Physica A*, **261**, 267 (1998).
- [137] P.-G. de GENNES. « Granular matter: a tentative view », *Rev. Mod. Phys.*, **71**, S374 (1999).
- [138] L. P. KADANOFF. « Built upon sand: Theoretical ideas inspired by granular flows », *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 435 (1999).
- [139] A. ARADIAN, É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Thick surface flows of granular materials: Effect of the velocity profile on the avalanche amplitude », *Phys. Rev. E*, **60**, 2009 (1999).
- [140] R. A. BAGNOLD. « Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear », *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **225**, 49 (1954).
- [141] S. B. SAVAGE et K. HUTTER. « The motion of a finite mass of granular material down a rough incline », *J. Fluid. Mech.*, **199**, 177 (1989).
- [142] A. J. C. de BARR SAINT-VENANT. « Mémoire sur des formules nouvelles pour la solution des problèmes relatifs aux eaux courantes », *C. R. Acad. Sci. Paris*, **31**, 283 (1850).
- [143] P. BAK, C. TANG et K. WIESENFELD. « Self-organized criticality: an explanation of  $1/f$  noise », *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 381 (1987).
- [144] P. BAK, C. TANG et K. WIESENFELD. « Self-organized criticality », *Phys. Rev. A*, **38**, 364 (1988).
- [145] J. RAJCHENBACH et P. EVESQUE. « Instabilité convective dans un tas de sable », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **307**, 223 (1988).
- [146] H. M. JAEGER, C.-H. LIU et S. R. NAGEL. « Relaxation at the Angle of Repose », *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 40 (1989).
- [147] A. MEHTA. « Relaxational Dynamics, Avalanches, and Disorder in Real Sandpiles ». Dans : A. MEHTA (éditeur), *Granular Matter. An Interdisciplinary Approach*. Springer Verlag, New York, 1994.
- [148] A. MEHTA, J. M. LUCK et R. J. NEEDS. « Dynamics of sandpiles: Physical mechanisms, coupled stochastic equations, and alternative universality classes », *Phys. Rev. E*, **53**, 92 (1996).

- [149] J.-P. BOUCHAUD, M. E. CATES, J. RAVI PRAKASH et S. F. EDWARDS. « Hysteresis and Metastability in a Continuum Sandpile Model », *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1982 (1995).
- [150] J.-P. BOUCHAUD, M. E. CATES, J. RAVI PRAKASH et S. F. EDWARDS. « A model for the dynamics of sandpile surfaces », *J. Phys. I France*, **4**, 1383 (1994).
- [151] S. DOUADY, B. ANDREOTTI et A. DAERR. « On granular surface flow equations », *Eur. Phys. J. B*, **11**, 131 (1999).
- [152] D. V. KHAKHAR, A. V. ORPE, P. ANDRESÉN et J. M. OTTINO. « Surface flow of granular materials: model and experiments in heap formation », *J. Fluid. Mech.*, **441**, 255 (2001).
- [153] J. M. N. T. GRAY. « Granular flow in partially filled slowly rotating drums », *J. Fluid. Mech.*, **441**, 1 (2001).
- [154] D. BONAMY, F. DAVIAUD et L. LAURENT. « Experimental study of granular surface flows via a fast camera: a continuous description ». Preprint disponible sur Internet à l'adresse <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0109046> , soumis à *Phys. Fluids*, 2001.
- [155] I. S. ARANSON et L. S. TSIMRING. « Continuum description of avalanches in granular media », *Phys. Rev. E*, **64**, 020301 (2001).
- [156] I. S. ARANSON et L. S. TSIMRING. « Continuum theory of partially fluidized granular flows ». Preprint disponible sur Internet à l'adresse <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0109358> , soumis à *Phys. Rev. E*, 2001.
- [157] A. DAERR et S. DOUADY. « Two types of avalanche behaviour in granular media », *Nature*, **399**, 241 (1999).
- [158] P.-G. de GENNES. « Avalanches of granular materials ». Dans : R. P. BEHRINGER et J. T. JENKINS (éditeurs), *Powders & Grains 97*. A. A. Balkema, Rotterdam, 1997.
- [159] T. BOUTREUX. « *Écoulement de surface et compaction des milieux granulaires* ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1998.
- [160] T. BOUTREUX, É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « Surface flows of granular materials: A modified picture for thick avalanches », *Phys. Rev. E*, **58**, 4692 (1998).
- [161] J. RAJCHENBACH, É. CLÉMENT et J. DURAN. « Experiments in model granular media: A study of gravity flows ». Dans : F. FAMILY, P. MEAKIN, B. SAPOVAL et R. WOOL (éditeurs), *Fractal Aspects of Materials*, MRS Symposia Proceedings N° 367. Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- [162] T. S. KOMATSU, S. INAGAKI, N. NAKAGAWA et S. NASUNO. « Creep Motion in a Granular Pile Exhibiting Steady Surface Flow », *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1757 (2001).
- [163] P. A. THOMPSON et G. S. GREST. « Granular Flow: Friction and the Dilatancy Transition », *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1751 (1991).
- [164] B. ANDREOTTI et S. DOUADY. « Selection of velocity profile and flow depth in granular flows », *Phys. Rev. E*, **63**, 031305 (2001).
- [165] P.-G. de GENNES. « Dynamique superficielle d'un matériau granulaire », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II-b*, **321**, 501 (1995).

- [166] T. BOUTREUX et P.-G. de GENNES. « Arrêt d'un écoulement granulaire sur une pente faible », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II-b*, **326**, 257 (1998).
- [167] T. BOUTREUX et É. RAPHAËL. « From thin to thick granular surface flows: The stop flow problem », *Phys. Rev. E*, **58**, 7645 (1998).
- [168] T. BOUTREUX et P.-G. de GENNES. « Étalement d'une marche de sable : le problème du Sinaï », *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II-b*, **325**, 85 (1997).
- [169] T. BOUTREUX et P.-G. de GENNES. « Surface Flows of Granular Mixtures: I. General Principles and Minimal Model », *J. Phys. I France*, **6**, 1295 (1996).
- [170] T. BOUTREUX. « Surface flows of granular mixtures: II. Segregation with grains of different size », *Eur. Phys. J. B*, **6**, 419 (1998).
- [171] T. BOUTREUX, H. A. MAKSE et P.-G. de GENNES. « Surface flows of granular mixtures: III. Canonical model », *Eur. Phys. J. B*, **9**, 105 (1999).
- [172] J.-P. BOUCHAUD et M. E. CATES. « Triangular and uphill avalanches of a tilted sandpile », *Granular Matter*, **1**, 101 (1998).
- [173] S. N. DOROGVTSEV et J. F. F. MENDES. « How Sandpiles Spill: Sandpile Problem in a Thick Flow Regime », *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2946 (1999).
- [174] S. N. DOROGVTSEV et J. F. F. MENDES. « Evolution of a sandpile in a thick-flow regime », *Phys. Rev. E*, **61**, 2909 (2000).
- [175] O. TERZIDIS, P. CLAUDIN et J.-P. BOUCHAUD. « A model for ripples instabilities in granular media », *Eur. Phys. J. B*, **5**, 245 (1998).
- [176] O. POULIQUEN. « Scaling laws in granular flows down rough inclined planes », *Phys. Fluids*, **11**, 542 (1999).
- [177] E. AZANZA. « *Écoulements granulaires bidimensionnels sur un plan incliné* ». Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
- [178] D. BONAMY, F. DAVIAUD, L. LAURENT, M. BONETTI et J.-P. BOUCHAUD. « Multi-scale clustering in granular surface flows ». Preprint disponible sur Internet à l'adresse <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0109375> , soumis à *Phys. Rev. Lett.*, 2001.
- [179] S. DOUADY, B. ANDREOTTI, A. DAERR et P. CLADÉ. « The four fronts and the two avalanches ». Dans : Y. KISHINO (éditeur), *Powders & Grains 2001*. A. A. Balkema, Rotterdam, 2001.
- [180] J. RAJCHENBACH. « Continuous flows and avalanches of grains ». Dans : H. J. HERRMANN, J.-P. HOVI et S. LUDING (éditeurs), *Physics of Dry Granular Media*, NATO ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 350. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Pays-Bas), 1998.
- [181] D. ZWILLINGER. *Handbook of Differential Equations*. Academic Press, New York, 1992.
- [182] P. R. GARABEDIAN. *Partial Differential Equations*. Wiley and Sons, New York, 1964.
- [183] I. BRONSHTEIN et K. SEMENDYAYEV. *Handbook of Mathematics*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1998.
- [184] P.-G. de GENNES et J. BADOZ. *Les objets fragiles*. Librairie Plon, Paris, 1994.

- [185] J. W. GIBBS. *The Scientific Papers of J. W. Gibbs*, vol. 1. Dover, New York, 1961.
- [186] K. J. MYSELS, K. SHINODA et S. FRANKEL. *Soap Films. Studies of Their Thinning and a Bibliography*. Pergamon Press, New York, 1959.
- [187] D. WEAIRE et S. HUTZLER. *The Physics of Foams*. Clarendon Press, Oxford, 1999.
- [188] V. CARRIER, S. DESTOUESSE et A. COLIN. « Foam drainage: the role of films ». Preprint, 2001.
- [189] P.-G. de GENNES. *Cours du Collège de France*, année 2000–2001. Non publié.
- [190] A. ARADIAN, É. RAPHAËL et P.-G. de GENNES. « “Marginal pinching” in soap films », *Europhys. Lett.*, **55**, 834 (2001).
- [191] G. D. MILES, J. ROSS et L. SHEDLOVSKY. « Film Drainage: A Study of the Flow Properties of Films of Solutions of Detergents and the Effect of Added Materials », *J. Am. Oil. Chemists’ Soc.*, **27**, 268 (1950).
- [192] M. B. EPSTEIN, J. ROSS et C. W. JACOB. « The Observation of Foam-Drainage Transitions », *J. Colloid Sci.*, **9**, 50 (1954).
- [193] R. J. BRAUN, S. A. SNOW et U. C. PERNISZ. « Gravitational Drainage of a Tangentially-Immobile Thick Film », *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 225 (1999).
- [194] J. B M. HUDALES et H. N. STEIN. « Profile of the Plateau Border in a Vertical Free Liquid Film », *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 512 (1990).
- [195] J. LUCASSEN. « Dynamic Properties of Free Liquid Films and Foams ». Dans : E. H. LUCASSEN-REIJNDERS (éditeur), *Anionic Surfactants – Physical Chemistry of Surfactant Action*, Surfactant Science Series 11. Marcel Dekker, New York, 1981.
- [196] J. B M. HUDALES et H. N. STEIN. « Marginal Regeneration of a Mobile Vertical Free Liquid Film », *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 354 (1990).
- [197] B. V. DERJAGUIN et M. KUSSAKOV. « Anomalous properties of thin polymolecular films », *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **10**, 25 (1939).
- [198] R. S. ALLAN, G. E. CHARLES et S. G. MASON. « The approach of gas bubbles to a gas/liquid interface », *J. Colloid Sci.*, **16**, 150 (1961).
- [199] D. PLATIKANOV. « Experimental Investigation on the “Dimpling” of Thin Liquid Films », *J. Phys. Chem.*, **68**, 3619 (1964).
- [200] S. HARTLAND. « The profile of the draining film beneath a liquid drop approaching a plane interface », *Chem. Engng. Prog. Symp. Ser.*, **65**, N° 91, 82 (1969).
- [201] O. REYNOLDS. « On the theory of lubrication and its application to Mr. Beauchamp Tower’s experiments, including an experimental determination of the viscosity of olive oil », *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **177**, 157 (1886).
- [202] S. P. FRANKEL et K. J. MYSELS. « On the “dimpling” during the approach of two interfaces », *J. Phys. Chem.*, **66**, 190 (1962).
- [203] S. HARTLAND et S. A. K. JEELANI. « Drainage of Thin Dimpled Non-Newtonian Fluid Films », *J. Phys. Chem.*, **90**, 6054 (1986).

- [204] A. F. JONES et S. D. R. WILSON. « The film drainage problem in droplet coalescence », *J. Fluid Mech.*, **87**, 263 (1978).
- [205] R. K. JAIN et I. B. IVANOV. « Thinning and Rupture of Ring-shaped Films », *J. C. S. Faraday II*, **76**, 250 (1980).
- [206] P.-S. HAHN, J.-D. CHEN et J. C. SLATTERY. « Effects of London-van der Waals forces on the thinning and rupture of a dimpled liquid film as a small drop or bubble approaches a fluid-fluid interface », *AIChE J.*, **31**, 2026 (1985).
- [207] P. D. HOWELL. « The draining of a two-dimensional bubble », *J. Engng. Math.*, **35**, 251 (1999).
- [208] S. HARTLAND, B. YANG et S. A. K. JEELANI. « Dimple formation in the thin film beneath a drop or a bubble approaching a plane surface », *Chem. Engng. Sci.*, **49**, 1313 (1994).
- [209] R. TSEKOV et E. RUCKENSTEIN. « Dimple formation and its effect on the rate of drainage in thin liquid films », *Coll. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, **82**, 255 (1994).
- [210] J.-L. JOYE, C. A. MILLER et G. J. HIRASAKI. « Dimple Formation and Behavior during Axisymmetrical Foam Film Drainage », *Langmuir*, **8**, 3083 (1992).
- [211] J.-L. JOYE, G. J. HIRASAKI et C. A. MILLER. « Asymmetric Drainage in Foam Films », *Langmuir*, **10**, 3174 (1994).
- [212] J.-L. JOYE, G. J. HIRASAKI et C. A. MILLER. « Numerical Simulation of Instability Causing Asymmetric Drainage in Foam Films », *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 542 (1996).
- [213] X. D. SHI, M. P. BRENNER et S. R. NAGEL. « A cascade of structure in a drop falling from a faucet », *Science*, **265**, 157 (1994).
- [214] J. EGGERS. « Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows », *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 865 (1997).
- [215] T. P. WITELSKI et A. J. BERNOFF. « Dynamics of three-dimensional thin film rupture », *Physica D*, **147**, 155 (2000).
- [216] W. W. ZHANG et J. R. LISTER. « Similarity solutions for van der Waals rupture of a thin film on a solid substrate », *Phys. Fluids*, **11**, 2454 (1999).
- [217] T. P. WITELSKI et A. J. BERNOFF. « Stability of self-similar solutions for van der Waals driven thin film rupture », *Phys. Fluids*, **11**, 2443 (1999).
- [218] A. L. BERTOZZI, M. P. BRENNER, T. F. DUPONT et L. P. KADANOFF. « Singularities and Similarities in Interface Flows ». Dans : L. SIROVICH (éditeur), *Trends and Perspectives in Applied Mathematics*, Applied Mathematical Sciences vol. 100. Springer-Verlag, New York, 1994.
- [219] V. BERGERON. « Forces and structure in thin liquid soap films », *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, R215 (1999).
- [220] K. F. RILEY, M. P. HOBSON et S. J. BENICE. *Mathematical Methods for Physics and Engineering*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [221] P. M. MORSE et H. FESHBACH. *Methods of Theoretical Physics*. McGraw-Hill, New York, 1953.

- [222] M. ABRAMOWITZ et I. A. STEGUN (éditeurs). *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1965.
- [223] G. I. BARENBLATT. *Scaling, Self-Similarity and Intermediate Asymptotics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [224] H. N. STEIN. « On marginal regeneration », *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**, 175 (1991).
- [225] H. N. STEIN. « The drainage of free liquid films », *Coll. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, **79**, 71 (1993).
- [226] R. BRUINSMA. « Theory of hydrodynamic convection in soap films », *Physica A*, **216**, 59 (1995).
- [227] V. A. NIERSTRASZ et G. FRENS. « Marginal Regeneration in Thin Vertical Liquid Films », *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 209 (1998).
- [228] V. A. NIERSTRASZ et G. FRENS. « Marginal Regeneration and the Marangoni Effect », *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 28 (1999).
- [229] V. A. NIERSTRASZ et G. FRENS. « Marangoni Flow Driven Instabilities and Marginal Regeneration », *J. Colloid Interface Sci.*, **234**, 162 (2001).
- [230] E. GUYON, J.-P. HULIN et L. PETIT. *Hydrodynamique physique*. InterÉditions/CNRS Éditions, Paris, 1991.





## Résumé

Ce travail de thèse, de nature théorique, présente quatre axes de recherche portant sur la dynamique d'interfaces molles. **1) Gouttes et films de liquide sur substrats poreux :** Nous avons étudié la déformation d'une goutte soumise simultanément à une aspiration de liquide et à un ancrage de sa ligne de contact avec le substrat. Nous nous sommes aussi intéressés au problème de l'entraînement d'un film de liquide sur une surface poreuse tirée hors d'un bain : le film a une hauteur finie, que nous avons calculée, et présente une structure non-triviale à l'approche de la ligne de contact. **2) Réticulation et interdiffusion à l'interface entre deux polymères :** La formation de joints entre deux pièces de polymère nécessite une bonne interdiffusion des chaînes, qui peut cependant être considérablement contrariée lorsqu'un agent réticulant est introduit (dans le but de renforcer le matériau final). Nous avons modélisé la compétition qui s'installe, en montrant qu'il existait un paramètre de contrôle simple permettant d'optimiser le système et en donnant des prédictions sur l'énergie d'adhésion attendue dans deux régimes-limites. **3) Écoulements granulaires :** Nous donnons le scénario analytique complet du déroulement d'une avalanche sur un tas de sable, en tenant compte de l'effet d'un profil de vitesse linéaire dans la couche roulante. Parmi les prédictions, nous avons trouvé que l'épaisseur maximale devait varier comme la racine carrée de la taille de l'empilement. **4) Dynamique de films de savon verticaux :** Les propositions actuelles concernant le mécanisme du drainage de ces films font appel à des instabilités hydrodynamiques se développant au bord du film (« régénération marginale »). Nous avons cherché à en déterminer précisément l'état précurseur : de manière générique, le profil forme une zone de striction, dont nous avons calculé analytiquement les dimensions typiques ; celle-ci pourrait rassembler les caractéristiques nécessaires à l'émergence des instabilités.

## Abstract

This theoretical work presents four topics of research which deal with the dynamics of various soft interfaces. **1) Drops and films over a porous substrate:** We studied the deformation of a drop under the combined action of liquid suction and contact line pinning on the substrate. We also considered the situation of a film entrained on a porous plate withdrawn from a pool: the film has a finite height, which we computed, and presents a non-trivial structure in the vicinity of the contact line. **2) Interdiffusion and cross-linking at polymer interfaces:** The formation of a strong joint between two polymeric pieces requires that a good amount of chain interdiffusion is attained. This process is however hindered by the introduction of a cross-linker (added to reinforce the bulk of the material). We modeled the competition that thus takes place, and we were able to extract a simple parameter controlling the final state of the system and to give predictions for the adhesion strength in two limiting regimes. **3) Granular flows:** We computed a complete analytical description of an avalanche on a sandpile, when the flow displays a linear velocity profile. Among the predictions, it was found that the maximum thickness reached in the avalanche is proportional to the square root of the pile extension. **4) Dynamics of vertical soap films:** The recent theories explaining the drainage of these films are based on hydrodynamic instabilities ("marginal regeneration"). We tried to precisely determine their precursor state: in a generic fashion, the film forms a pinched region, whose dimensions were derived analytically; this region may gather the features required for the emergence of the instabilities.